

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 520**

51 Int. Cl.:

C08G 18/02 (2006.01)

D21H 21/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2007** **E 07848054 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **02.12.2009** **EP 2125922**

54 Título: **Microcápsulas que contienen compuestos con grupos carbodiimida**

30 Prioridad:

22.12.2006 EP 06126994

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.02.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**BURGHARDT, ANDRE;
HECHAVARRIA FONSECA, MARIA TERESA;
HÄBERLE, KARL;
HARTZ, OLIVER;
JUNG, MARC RUDOLF;
SCHUMACHER, KARL-HEINZ;
PREYSING, DENISE VON y
HENTZE, HANS-PETER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 394 520 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).

DESCRIPCION

Microcápsulas que contienen compuestos con grupos carbodiimida

La invención se refiere a microcápsulas con una pared capsular constituida por un polímero orgánico (llamado polímero de pared capsular de manera abreviada), conteniendo las microcápsulas en el núcleo compuestos con grupos carbodiimida (llamados compuesto de carbodiimida en abreviatura).

Como pegamento se emplean frecuentemente dispersiones acuosas de polímero. También es de uso común generalmente añadir a la dispersión un reticulante para garantizar una suficiente resistencia térmica de la unión por pegado. Como reticulante son conocidos compuestos de carbodiimida, por ejemplo por la WO 03/068703 y la DE-A 10 2004 063 380. Los propios compuestos de carbodiimida se presentan como dispersiones acuosas y se añaden, por ejemplo, a pegamentos u otras masas de revestimiento como reticulantes. Las mezclas conocidas son estables al almacenaje de manera limitada. Es deseable prolongar la estabilidad al almacenaje para posibilitar tiempos de almacenaje largos a voluntad.

Además, las propiedades técnicas de aplicación de las mezclas serán lo mejor posible. Es de especial significado el empleo como pegamento, por ejemplo como pegamento de forrado, como se describe, por ejemplo, también en la DE-A 103 30 748. Las propiedades técnicas de aplicación de los pegamentos empleados en el forrado se mejorarán adicionalmente. Además de una buena adherencia sobre los sustratos a pegar, es necesaria una resistencia elevada de la unión obtenida, en especial también a temperaturas elevadas (resistencia térmica).

Por la DE-A 199 60 864 es conocido el empleo de compuestos de carbodiimida como reticulante en polímeros en emulsión, los compuestos de carbodiimida se emplean ya en la polimerización en emulsión, de modo que se forman polímeros en emulsión que contienen compuestos de carbodiimida en forma disuelta.

Microcápsulas son conocidas en sí, y se emplean para el encapsulado de las más diversas sustancias, a modo de ejemplo remítase a la WO 2006/053714.

Era tarea de la invención la mejora de la estabilidad al almacenaje de mezclas, en especial pegamentos, que contienen compuestos de carbodiimida, también era tarea de la misma una mejora, o al menos un mantenimiento de las propiedades técnicas de aplicación de estos pegamentos.

Por consiguiente, se encontraron las microcápsulas definidas al inicio, pero también se hallaron pegamentos, en especial pegamentos de forrado, que contienen estas microcápsulas.

Respecto a las microcápsulas

Las microcápsulas según la invención están constituidas esencialmente por la pared capsular y el producto activo incluido en el núcleo de la microcápsula, en este caso al menos un compuesto con grupos carbodiimida (llamado compuesto de carbodiimida en abreviatura).

Microcápsulas con un polímero orgánico como pared capsular y un producto activo encerrado son conocidas como tal, por ejemplo por la WO 2006/053714.

Respecto a la pared capsular

Como polímero para la pared capsular se pueden emplear los polímeros habituales a tal efecto.

El polímero de la pared capsular está constituido preferentemente por un polímero obtenible mediante polimerización a través de radicales. La pared capsular, o bien el polímero de pared capsular, es obtenible correspondientemente mediante polimerización a través de radicales de compuestos con insaturación etilénica (monómeros).

De modo especialmente preferente, el polímero de pared capsular está constituido en más de un 30 % en peso, en especial en más de un 50 % en peso, de modo especialmente preferente en más de un 80 % en peso, por monómeros con un grupo acrílico o metacrilo, en especial (met)acrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono.

El polímero de pared capsular puede contener también monómeros con dos o más grupos copolimerizables con insaturación etilénica (monómeros reticulantes). Estos monómeros conducen a un reticulado. En el presente caso no son estrictamente necesarios, pero tampoco molestan los monómeros reticulantes, o bien un reticulado; por lo tanto, la fracción de monómeros reticulante en el polímero de pared capsular es un 0 a un 30 % en peso, en especial un 0 a un 20 % en peso, y de modo especialmente preferente un 0 a un 10 % en peso, referido al polímero de pared capsular.

La temperatura de transición vítrea del polímero de pared capsular puede ascender a -60 hasta 150°C, preferentemente -40 a 100°C, en una forma de ejecución preferente 0 a 100°C, en especial 0 a 80°C, y de modo muy especialmente preferente 40 a 80°C; en el caso de la anterior temperatura de transición vítrea se trata de la temperatura de transición vítrea calculada según Fox (véase también Handbook of Polymer Science and Technology, 1989 o T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (ser II) 1, 123, 1956) a partir de la fracción ponderal de monómeros y la temperatura de transición vítrea de homopolímeros, en el cálculo no se consideran monómeros con dos o más de dos grupos copolimerizables con insaturación etilénica, es decir, la suma de todos los demás monómeros corresponde a un 100 % en peso.

La pared capsular está constituida preferentemente por un polímero formado por

un 30 a un 100 % en peso de al menos dos monómeros diferentes entre sí (monómeros I) del grupo que comprende ésteres de alquilo con 1 a 24 átomos de carbono de ácido acrílico y/o metacrílico, un 0 a un 30 % en peso de uno o varios monómeros bi- o polifuncionales (monómeros II), que son insolubles o poco solubles en agua, y

un 0 a un 30 % en peso de un o varios monómeros diferentes (monómeros III),

referido respectivamente al peso de monómeros, comprendiendo los monómeros I un 10 a un 90 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros I, de al menos un monómero Ia, cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítrea $\leq 60^\circ\text{C}$.

Los polímeros de la pared capsular contienen en general al menos un 30 % en peso, de forma preferente al menos un 40 % en peso, de forma especialmente preferente al menos un 50 % en peso, en especial al menos un 60 % en peso, de modo muy especialmente preferente al menos un 70 % en peso, así como hasta un 100 % en peso de al menos dos monómeros I diferentes entre sí del grupo que comprende ésteres de alquilo con 1 a 24 átomos de carbono de ácido acrílico y/o metacrílico incorporados por polimerización, referido al peso total de los monómeros. Estos monómeros I comprenden un 10 a un 90 % en peso, preferentemente un 10 a un 70 % en peso, en especial un 15 a un 50 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros I, de al menos un monómero Ia, que es apto para formar un homopolímero con una temperatura de transición vítrea (T_g) de $\leq 60^\circ\text{C}$, preferentemente $\leq 50^\circ\text{C}$, de modo especialmente preferente $\leq 40^\circ\text{C}$.

La temperatura de transición vítrea (T_g) de un polímero se define en la Encyclopedia of Chemical Technology, volumen 19, 4ª edición, página 891, como la temperatura por debajo de la cual están congelados los movimientos moleculares de Brownschen de segmentos de cadena más largos (20-50 átomos de cadena) de los polímeros. Un polímero no muestra comportamiento de fluidez ni elasticidad de goma por debajo de su temperatura de transición vítrea. La temperatura de transición vítrea se determina por medio de DSC según DIN 53765: 1994-03.

Además, los polímeros de la pared capsular pueden contener en general hasta un 30 % en peso, preferentemente a lo sumo un 25 % en peso, y de forma especialmente preferente a lo sumo un 20 % en peso de un monómero bi- o polifuncional como monómero II, que es insoluble o poco soluble en agua, incorporado por polimerización.

Además, los polímeros pueden contener hasta un 30 % en peso, preferentemente hasta un 20 % en peso de otros monómeros III incorporados por polimerización.

La pared capsular está constituida preferentemente sólo por monómeros del grupo I y III. De modo especialmente preferente, las paredes capsulares están constituidas esencialmente, de modo preferente exclusivamente, por monómeros del grupo I.

Como monómeros I son apropiados los ésteres de alquilo con 1 a 24 átomos de carbono de ácido acrílico y/o metacrílico. A modo de ejemplo cítense acrilato de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, y acrilato de 2-etilhexilo, así como metacrilato de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo.

Monómeros Ia apropiados, cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) de $\leq 60^\circ\text{C}$, son, a modo de ejemplo, los ésteres de alquilo con 1 a 24 átomos de carbono de ácido acrílico y metacrilato de butilo. A modo de ejemplo cítense acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de 2-metilbutilo, acrilato de 3-metilbutilo, acrilato de hexilo, acrilato de etilhexilo y acrilato de propilheptilo. Es preferente acrilato de n-butilo.

Monómeros II apropiados son monómeros bi- o polifuncionales, que son insolubles o poco solubles en agua, pero tienen una solubilidad limitada en la substancia lipófila. Se debe entender por baja solubilidad una solubilidad menor que 60 g/l a 20°C . Se entiende por monómeros bi- o polifuncionales compuestos que tienen al menos dos dobles enlaces etilénicos no conjugados. Particularmente entran en consideración monómeros divinílicos y polivinílicos, que ocasionan un reticulado de la pared capsular durante la polimerización.

Los monómeros divinílicos apropiados son divinilbenceno, trivinilbenceno y divinilciclohexano y trivinilciclohexano. Monómeros divinílicos preferentes son los diésteres de dioles con ácido acrílico o ácido metacrílico, además de los éteres dialílicos y divinílicos de estos dioles. A modo de ejemplo cítense diacrilato de etanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, metalilmetacrilamida, acrilato de alilo y metacrilato de alilo. Son especialmente preferentes diacrilato de propanodiol, butanodiol, pentanodiol y hexanodiol, y los correspondientes metacrilatos.

Monómeros polivinílicos preferentes son los poliésteres de polioles con ácido acrílico y/o ácido metacrílico, además de los éteres polialílicos y polivinílicos de estos polioles. Son preferentes triacrilato y metacrilato de trimetilolpropano, trialiléter de pentaeritrita, tetraaliléter de pentaeritrita, triacrilato de pentaeritrita y tetraacrilato de pentaeritrita, así como sus mezclas técnicas.

Como monómeros III entran en consideración otros monómeros con insaturación monoetilénica, distintos a los monómeros (I), son preferentes monómeros IIIa como acetato de vinilo, propionato de vinilo y vinilpiridina.

Son especialmente preferentes los monómeros hidrosolubles IIIb, por ejemplo acrilonitrilo, metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, N-vinilpirrolidona, acrilato y metacrilato de 2-hidroxietilo, y ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Además se deben citar en especial N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, metacrilato de dimetilaminoetilo y metacrilato de dietilaminoetilo.

El polímero de pared capsular contiene grupos funcionales, en especial grupos ácidos, por ejemplo grupos ácido carboxílico que se pueden reticular con grupos carbodiimida, sólo en cantidades reducidas o en absoluto; el contenido en monómeros con grupos ácidos, en especial ácidos carboxílicos, es preferentemente menor que un 20 % en peso, de modo especialmente preferente menor que un 10 % en peso, en especial menor que un 5 % en peso, y de modo muy especialmente preferente menor que un 2 % en peso, o bien un 0 %.

Respecto al material del núcleo

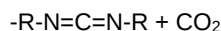
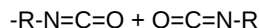
Las microcápsulas contienen como producto activo al menos un compuesto con grupos carbodiimida.

Compuestos apropiados con grupos carbodiimida contienen en general una media de 1 a 20, preferentemente 1 a 15, de modo especialmente preferente 2 a 10 grupos carbodiimida.

El peso molecular promedio en número M_n de compuestos de carbodiimida asciende preferentemente a 100 hasta 10000, de modo especialmente preferente 200 a 5000, y muy especialmente 500 a 2000 g/mol.

El peso molecular promedio en número se determina mediante análisis de grupos terminales de diisocianatos (es decir, consumo de grupos isocianato por formación de carbodiimida, véase a continuación), o si el análisis de grupos terminales no es posible, mediante cromatografía de permeación en gel (patrón de poliestireno, THF como agente eluyente).

Los grupos carbodiimida son obtenibles de manera sencilla a partir de dos grupos isocianato, bajo eliminación de dióxido de carbono:



Partiendo de poliisocianatos, o bien diisocianatos, de este modo son obtenibles carbodiimidias con varios grupos carbodiimida, y en caso dado grupos isocianato, en especial grupos isocianato terminales.

Como diisocianatos entran en consideración, por ejemplo, diisocianatos $X(NCO)_2$, representando X un resto hidrocarburo alifático con 4 a 12 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático o aromático con 6 a 15 átomos de carbono, o un resto hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Son ejemplos de tales diisocianatos diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, diisocianato de trimetilhexano, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianato-difenilmetano, diisocianato de p-xileno, diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI), los isómeros de bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI), como los isómeros trans/trans, cis/cis y cis/trans, así como mezclas constituidas por estos compuestos.

Es especialmente preferente TMXDI.

Mediante los grupos isocianato terminales, las carbodiimidas se pueden modificar fácilmente por vía hidrófila, por ejemplo mediante reacción con aminas o hidroxácidos. Las carbodiimidas modificadas por vía hidrófila se pueden mezclar naturalmente con facilidad con pegamentos acuosos, o bien pegamentos a base de polímeros hidrófilos.

5 Con la misma facilidad, las carbodiimidas se pueden enlazar a polímeros haciéndose reaccionar el grupo isocianato con un grupo reactivo del polímero, por ejemplo un grupo amino o grupo hidroxilo.

10 Para el empleo en microcápsulas no es necesaria una modificación hidrófila de compuestos de carbodiimida. No obstante, en caso dado es ventajoso bloquear los grupos isocianato terminales, de modo que los compuestos de carbodiimida no tienen grupos terminales reactivos. De modo especialmente preferente, a tal efecto los isocianatos terminales se hacen reaccionar con compuestos que no tienen grupos reactivos con isocianato, por ejemplo con alcoholes polivalentes.

General

15 De modo preferente, la microcápsula está constituida esencialmente por la pared capsular y el compuesto de carbodiimida incluido en el núcleo. La pared capsular puede contener otros componentes, además del polímero de pared capsular. En especial coloides de protección, que se emplearon en la obtención de microcápsulas, pueden ser componente de la pared capsular, y encontrarse en la superficie externa.

La proporción ponderal de compuesto de carbodiimida incluido respecto a pared capsular (en caso dado incluyendo coloide de protección y otros componentes) asciende en general a 50 : 50 hasta 95 : 5. Es preferente una proporción núcleo/pared de 70 : 30 a 93 : 7.

20 El tamaño de partícula promedio en peso de las cápsulas (media Z por medio de dispersión lumínica) asciende preferentemente al menos a 0,5, en especial al menos 1 μm ; tamaños de partícula apropiados se sitúan, por ejemplo, en el intervalo de 0,5 a 50 μm , preferentemente 1 a 30 μm , de modo especialmente preferente 5 a 30 μm .

Obtención de cápsulas

25 Las microcápsulas se pueden obtener mediante una denominada polimerización in situ. El principio de formación de microcápsulas se basa en que a partir de los monómeros, un iniciador de reacciones a través de radicales, un coloide de protección y la sustancia lipófila a encapsular (en este caso el compuesto de carbodiimida), se obtiene una emulsión de aceite en agua. A continuación se desencadena la polimerización de monómeros mediante calentamiento, y en caso dado se controla la misma mediante aumento de temperatura adicional, formando los polímeros producidos la pared capsular, que encierra la sustancia lipófila. Este principio general se describe, a modo de ejemplo, en la DE-A 101 39 171, a cuyo contenido se hace referencia expresamente.

30 Por regla general se obtienen las microcápsulas en presencia de al menos un coloide de protección orgánico o inorgánico. Tanto coloides de protección orgánicos, como también inorgánicos, pueden ser iónicos o neutros. En este caso, los coloides de protección se pueden emplear tanto aislados, como también en mezclas de varios coloides de protección de carga igual o diferente.

35 Coloides de protección orgánicos son preferentemente polímeros hidrosolubles, que reducen la tensión superficial de agua de 73 mN/m como máximo a 45 hasta 70 mN/m, y por consiguiente garantizan la formación de paredes capsulares cerradas, así como microcápsulas con tamaños de partícula preferentes en el intervalo de 0,5 a 50 μm , preferentemente 0,5 a 30 μm , en especial 0,5 a 10 μm .

40 Coloides de protección orgánicos neutros son, a modo de ejemplo, derivados de celulosa, como hidroxietilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, metilcelulosa y carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona, gelatina, goma arábiga, xantano, caseína, polietilenglicoles, alcohol polivinílico y acetatos de polivinilo hidrolizados, así como metilhidroxipropilcelulosa. Coloides de protección orgánicos neutros preferentes son alcohol polivinílico y acetatos de polivinilo hidrolizados parcialmente, así como metilhidroxipropilcelulosa.

45 En general se emplea alcohol polivinílico o acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado en una cantidad total de al menos un 3 % en peso, preferentemente de un 6 a un 8 % en peso, referido a las microcápsulas (sin coloide de protección). En este caso es posible añadir coloides de protección citados anteriormente de modo adicional a las cantidades preferentes de alcohol polivinílico o acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado. Las microcápsulas se obtienen preferentemente sólo con alcohol polivinílico y/o acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, y sin adición de otros coloides de protección.

50 Alcohol polivinílico es obtenible mediante polimerización de acetato de vinilo, en caso dado en presencia de comonómeros, e hidrólisis de acetato de polivinilo bajo eliminación de grupos acetileno, bajo formación de grupos hidroxilo. El grado de hidrólisis de polímeros puede ascender, a modo de ejemplo, a un 1 hasta un 100 %, y se sitúa

preferentemente en el intervalo de un 50 a un 100 %, en especial de un 65 a un 95 %. En el ámbito de esta solicitud se debe entender por acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados un grado de hidrólisis de < 50 %, y por alcohol polivinílico ≥ 50 a 100 %. La obtención de homo- y copolímeros de acetato de vinilo, así como la hidrólisis de estos polímeros bajo formación de polímeros que contienen unidades alcohol vinílico es conocida generalmente. Polímeros que contienen unidades alcohol vinílico se distribuyen, a modo de ejemplo, como marcas Mowiol® de Kuraray Specialities Europe (KSE).

Son preferentes alcoholes polivinílicos o acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, cuya viscosidad de una disolución acuosa al 4 % en peso a 20°C, según DIN 53015, presenta un valor en el intervalo de 3 a 56 mPa.s, preferentemente un valor de 14 a 45 mPa.s, en especial de 22 a 41 mPa.s. Son preferentes alcoholes polivinílicos con un grado de hidrólisis de ≥ 65 %, preferentemente ≥ 70 %, en especial ≥ 75 %.

Coloides de protección orgánicos aniónicos son alginato sódico, ácido polimetacrílico y sus copolímeros, los copolímeros de acrilato y metacrilato de sulfoetilo, acrilato y metacrilato de sulfopropilo, de N-(sulfoetil)-maleinimida, de ácidos 2-acrilamido-2-alquilsulfónicos, ácido estirenosulfónico, así como de ácido vinilsulfónico. Los coloides de protección orgánicos aniónicos preferentes son ácido naftalinsulfónico y condensados de ácido naftalinsulfónico-formaldehído, así como, sobre todo, ácidos poliacrílicos y condensados de ácido fenolsulfónico-formaldehído.

Como coloides de protección inorgánicos se deben citar los denominados sistemas de Pickering, que posibilitan una estabilización mediante partículas sólidas muy finas, y son insolubles, pero dispersables en agua, o son insolubles y no dispersables en agua, pero son humectables por la sustancia lipófila. El modo de acción y su empleo se describen en la EP-A 1 029 018, así como la EP-A 1 321 182, a cuyos contenidos se hace referencia expresamente.

En este caso, un sistema de Pickering puede estar constituido por las partículas sólidas únicamente, o de modo adicional por sustancias auxiliares, que mejoran la dispersabilidad de partículas en agua, o la humectabilidad de partículas a través de la fase lipófila.

Las partículas sólidas inorgánicas pueden ser sales metálicas, como sales, óxidos e hidróxidos de calcio, magnesio, hierro, cinc, níquel, titanio, aluminio, silicio, bario y manganeso. Se deben citar hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio, óxido de magnesio, oxalato de calcio, carbonato de calcio, carbonato de bario, sulfato de bario, dióxido de titanio, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio y sulfuro de cinc. Del mismo modo cítense silicatos, bentonita, hidroxiapatita e hidrotalcitas. Son especialmente preferentes ácidos silícicos altamente dispersos, pirofosfato de magnesio y fosfato tricálcico.

Los sistemas de Pickering se pueden añadir tanto en primer lugar a la fase gaseosa, como también a la emulsión agitada de aceite en agua. Algunas partículas finas, sólidas, se obtienen mediante una precipitación, como se describe en la EP-A 1 029 018, así como la EP-A 1 321 182.

Los ácidos silícicos altamente dispersos se pueden dispersar en agua como partículas finas, sólidas. No obstante, también es posible emplear las denominadas dispersiones coloidales de ácido silícico en agua. Tales dispersiones coloidales son mezclas acuosas alcalinas de ácido silícico. En el intervalo de pH alcalino, las partículas están hinchadas y son estables en agua. Para un empleo de estas dispersiones como sistema de Pickering es ventajoso ajustar el valor de pH de la emulsión de aceite en agua a pH 2 hasta 7 con un ácido.

En general, los coloides de protección se emplean en cantidades de un 0,1 a un 15 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 10 % en peso, referido a la fase acuosa. En este caso, para coloides de protección inorgánicos se seleccionan preferentemente cantidades de un 0,5 a un 15 % en peso, referido a la fase acuosa. Los coloides de protección orgánicos se emplean preferentemente en cantidades de un 0,1 a un 10 % en peso, referido a la fase acuosa de la emulsión.

Según una forma de ejecución son preferentes coloides de protección inorgánicos, así como sus mezclas con coloides de protección orgánicos.

Según otra forma de ejecución son preferentes coloides de protección orgánicos neutros.

Son preferentes coloides de protección que portan grupos OH, como alcoholes polivinílicos y acetatos de polivinilo hidrolizados parcialmente.

Además es posible añadir agentes tensioactivos, preferentemente agentes tensioactivos no iónicos, para la co-estabilización. Se pueden extraer agentes tensioactivos apropiados del "Handbook of Industrial Surfactants", a cuyo contenido se hace referencia expresamente. Los agentes tensioactivos se pueden emplear en una cantidad de un 0,01 a un 10 % en peso, referido a la fase acuosa de la emulsión.

Como iniciadores de radicales para la reacción de polimerización de desarrollo radicalario se pueden emplear los habituales compuestos peroxídicos y azoicos, convenientemente en cantidades de un 0,2 a un 5 % en peso, referido al peso de monómeros.

5 Según estado de agregación del iniciador de radicales y su comportamiento de solubilidad, éste se puede alimentar como tal, pero preferentemente como disolución, emulsión o suspensión, mediante lo cual se pueden dosificar de manera precisa en especial cantidades materiales reducidas de iniciador de reacciones a través de radicales.

10 Como iniciador de reacciones a través de radicales preferente se deben citar peroxoneodecanoato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-amilo, peróxido de dilauroilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, 2,2'-azobis-(2,4-dimetil)valeronitrilo, 2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo), peróxido de dibenzoilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano e hidroperóxido de cumol.

Iniciadores de reacciones a través de radicales especialmente preferentes son peróxido de di-(3,5,5-trimetilhexanoilo), 4,4'-azobisisobutironitrilo, perpivalato de terc-butilo y 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo. Estos presentan un período de vida medio de 10 horas en un intervalo de temperaturas de 30 a 100°C.

15 Además es posible añadir reguladores conocidos por el especialista en cantidades habituales para la polimerización, como terc-dodecilmercaptano o tioglicolato de etilhexilo.

Preferentemente se seleccionan las condiciones de dispersión para la obtención de la emulsión de aceite en agua estable de modo conocido en sí, de manera que las gotitas de aceite tienen el tamaño de las microcápsulas deseadas.

20 Por regla general, la polimerización se lleva a cabo a 40 hasta 150°C, preferentemente a 60 hasta 120°C. Naturalmente, la temperatura de dispersión y polimerización se situará por encima de la temperatura de fusión de sustancias lipófilas.

25 Por regla general, la polimerización se lleva a cabo a 20 hasta 100°C, preferentemente a 40 hasta 95°C. Dependiendo de la sustancia lipófila deseada, la emulsión de aceite en agua se puede formar a una temperatura a la que el material nuclear es líquido/oleaginoso. Correspondientemente se debe seleccionar un iniciador de reacciones a través de radicales, cuya temperatura de descomposición se selecciona por encima de esta temperatura, y la polimerización se lleva a cabo igualmente 2 a 50°C por encima de esta temperatura, de modo que, en caso dado, se seleccionan iniciadores de reacciones a través de radicales cuya temperatura de descomposición se sitúa por encima del punto de fusión de la sustancia lipófila.

30 Una variante de procedimiento común para sustancias lipófilas con un punto de fusión hasta aproximadamente 60°C es una temperatura de reacción comenzando a 60°C, que se aumenta a 85°C en el transcurso de la reacción. Iniciadores de reacciones a través de radicales ventajosos tienen un período de vida medio de 10 horas en el intervalo de 45 a 65°C, como perpivalato de t-butilo.

35 Según otra variante de procedimiento para sustancias lipófilas con un punto de fusión por encima de 60°C se selecciona un programa de temperaturas que comienza con temperaturas de reacción correspondientemente más elevadas. Para temperaturas iniciales alrededor de 85°C son preferentes iniciadores de reacciones a través de radicales con un período de vida medio en el intervalo de 70 a 90°C, como per-2-etilhexanoato de t-butilo.

40 Convenientemente, la polimerización se efectúa a presión normal, pero también se puede trabajar a presión reducida o ligeramente elevada, por ejemplo a una temperatura de polimerización por encima de 100°C, es decir, aproximadamente en el intervalo de 0,5 a 5 bar.

Los tiempos de reacción de polimerización ascienden normalmente a 1 hasta 10 horas, en la mayor parte de los casos 2 a 5 horas.

45 Una variante de procedimiento según la invención, bajo empleo de alcohol polivinílico y/o acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, posibilita un tipo de procedimiento ventajoso, según el cual se dispersa y polimeriza directamente a temperatura elevada.

50 A continuación de la verdadera reacción de polimerización con una conversión de un 90 a un 99 % en peso, por regla general es ventajoso configurar las dispersiones de microcápsulas acuosas sensiblemente sin soportes de olor, como monómeros restantes u otros componentes orgánicos volátiles. Esto se puede conseguir de modo conocido en sí por vía física, mediante eliminación por destilación (en especial a través de destilación por vapor de agua), o mediante rectificación con un gas inerte. Además, se puede conseguir por vía química, como se describe

en la WO 99/24525, ventajosamente mediante polimerización con iniciación redox, como se describe en la DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 y la DE-A 44 35 422.

- 5 De este modo se pueden obtener microcápsulas con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,5 a 100 μm , pudiéndose ajustar el tamaño de partícula de modo conocido en sí a través de la fuerza de cizallamiento, la velocidad de agitación, el coloide de protección y su concentración. Son preferentes microcápsulas con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 0,5 a 50 μm , preferentemente 0,5 a 30 μm (media Z por medio de dispersión lumínica).

Las microcápsulas se pueden elaborar preferentemente de modo directo como dispersión acuosa. Generalmente es posible un secado por pulverizado para dar un polvo de microcápsula, pero se debe efectuar de manera cuidadosa.

10 Empleo como reticulante

Las microcápsulas son apropiadas en especial como reticulante para sistemas polímeros, en especial como reticulante para polímeros acuosos, preferentemente para dispersiones de polímero.

Los polímeros a reticular contienen preferentemente grupos ácidos, de modo especialmente preferente grupos ácido carboxílico. Estos grupos ácidos reticular con los grupos carbodiimida.

- 15 Las microcápsulas son apropiadas, por ejemplo, como reticulante para dispersiones acuosas de poliuretano o dispersiones acuosas de polímeros obtenibles mediante polimerización a través de radicales (preferentemente mediante polimerización en emulsión), en especial también sus mezclas.

Las microcápsulas son apropiadas como reticulante en pegamentos, pinturas, esmaltes, masas de estucado de papel u otros agentes de revestimiento o impreñado.

- 20 De modo especialmente preferente, las microcápsulas se emplean como reticulante en pegamentos, de modo especialmente preferente pegamentos acuosos. Tales pegamentos contienen al menos un agente aglutinante polímero, y en caso dado aditivos, como cargas, espesantes, antiespumantes, colorantes, pigmentos, etc.

- 25 En el caso del agente aglutinante polímero se trata preferentemente de un poliuretano, un polímero polimerizado a través de radicales, o sus mezclas. Los agentes aglutinantes polímeros se sitúan preferentemente en forma de dispersiones acuosas.

Como poliuretano o polímero polimerizado a través de radicales entran en consideración especialmente las dispersiones de poliuretano o polímeros en emulsión descritos en la WO 03/068703 y la DE 10 2004 063 380.

De modo preferente, los poliuretanos están constituidos predominantemente por poliisocianatos, en especial diisocianatos y polieterdioles, polieterdioles, o sus mezclas.

- 30 Preferentemente, el poliuretano está constituido por diisocianatos, polieterdioles y/o poliesterdioles en al menos un 40 % en peso, de modo especialmente preferente en al menos un 60 % en peso, y de modo muy especialmente preferente en al menos un 80 % en peso.

El poliuretano tiene preferentemente un punto de reblandecimiento o punto de fusión en el intervalo de -50 a 150°C, de modo especialmente preferente de 0 a 100, y de modo muy especialmente preferente de 10 a 90°C.

- 35 De modo especialmente preferente, el poliuretano tiene un punto de fusión en el anterior intervalo de temperaturas.

A tal efecto, el poliuretano contiene preferentemente poliesterdioles en una cantidad de más de un 10 % en peso, referido al poliuretano.

Preferentemente, el poliuretano está constituido en suma por:

a) diisocianatos,

- 40 b) dioles, de los cuales

b₁) un 10 a un 100 % en moles, referido a la cantidad total de dioles (b), presenta un peso molecular de 500 a 5000 g/mol,

b₂) un 0 a un 90 % en moles, referido a la cantidad total de dioles (b), presenta un peso molecular de 60 a 5000 g/mol,

c) monómeros distintos de los monómeros (a) y (b), con al menos un grupo isocianato, o al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato, que portan además al menos un grupo hidrófilo o un grupo potencialmente hidrófilo, mediante lo cual se ocasiona la dispersabilidad en agua de poliuretanos,

d) en caso dado otros compuestos polivalentes distintos de los monómeros (a) a (c) con grupos reactivos, en cuyo caso se trata de grupos hidroxilo alcohólicos de grupos amino primarios o secundarios, o grupos isocianato, y

e) compuestos monovalentes, en caso dado distintos de los monómeros (a) a (d), con un grupo reactivo, en cuyo caso se trata de un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo amino primario o secundario, o un grupo isocianato.

En especial se deben citar como monómeros (a) diisocianatos $X(NCO)_2$, representando X un resto hidrocarburo alifático con 4 a 15 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático o aromático con 6 a 15 átomos de carbono, o un resto hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Son ejemplos de tales diisocianatos diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, diisocianato de trimetilhexano, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianato-difenilmetano, diisocianato de p-xileno, diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI), los isómeros de bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI), como los isómeros trans/trans, cis/cis y cis/trans, así como mezclas constituidas por estos compuestos.

Tales diisocianatos son adquiribles en el comercio.

Como mezclas de estos isocianatos son significativas especialmente las mezclas de respectivos isómeros estructurales de diisocianatotolueno y diisocianato-difenilmetano, en especial es apropiada la mezcla constituida por un 80 % en moles de 2,4-diisocianato tolueno y un 20 % en moles de 2,6-diisocianatotolueno. Además son especialmente ventajosas las mezclas de isocianatos aromáticos, como 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos, como diisocianato de hexametileno o IPDI, ascendiendo la proporción de mezcla preferente de isocianatos alifáticos respecto a aromáticos a 4 : 1 hasta 1 : 4.

En el caso de dioles (b₁) se puede tratar de poliesterpolioles, que son conocidos, por ejemplo, por Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, páginas 62 a 65. Preferentemente se emplean poliesterpolioles que se obtienen mediante reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también se pueden emplear los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o correspondientes policarboxilatos de alcoholes inferiores, o sus mezclas, para la obtención de poliesterpolioles. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos, y estar substituidos, en caso dado, por ejemplo, por átomos de halógeno, y/o ser insaturados. Como ejemplos a tal efecto cítense: ácido subérico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidróftálico, anhídrido de ácido hexahidróftálico, anhídrido de ácido tetracloro-ftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidróftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros. Son preferentes ácidos dicarboxílicos de la fórmula general $HOOC-(CH_2)_y-COOH$, siendo y un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20, por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido dodecanodicarboxílico.

Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos, como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metilpropano-1,3-diol, metilpentanodioles, además de dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Son preferentes alcoholes de la fórmula general $HO-(CH_2)_x-OH$, siendo x un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Son ejemplos a tal efecto etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol y 1,12-dodecanodiol. Además es preferente neopentilglicol.

Además, en caso dado también entran en consideración dioles de policarbonato, como se pueden obtener, por ejemplo, mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular citados como componentes estructurales para los poliesterpolioles.

En caso dado, también se pueden emplear concomitantemente poliesterdioles a base de lactona, tratándose de homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas, preferentemente de productos de adición de lactonas, que presentan grupos hidroxilo terminales, en moléculas iniciadoras difuncionales apropiadas. Como lactonas entran en consideración preferentemente aquellas que se derivan de compuestos de la fórmula general $HO-(CH_2)_z-COOH$,

- siendo z un número de 1 a 20, y pudiendo estar substituido un átomo de H de una unidad metileno también por un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. Son ejemplos ϵ -caprolactona, β -propiolactona, γ -butirolactona y/o metil- γ -caprolactona, así como sus mezclas. Componentes iniciadores apropiados son, por ejemplo, los alcoholes divalentes de bajo peso molecular citados anteriormente como componente estructural para los poliesterpolioles. Los correspondientes polímeros de ϵ -caprolactona son especialmente preferentes. También se pueden emplear poliesterdioles o polieterdioles inferiores como iniciador para la obtención de polímeros de lactona. En lugar de polímeros de lactonas, también se pueden emplear los correspondientes policondensados, equivalentes químicamente, de ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a lactonas.
- 10 Políeterdioles son accesibles en especial mediante polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorhidrina consigo misma, por ejemplo en presencia de BF_3 o mediante adición de estos compuestos, en caso dado en mezcla o sucesivamente, en componentes iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos, como alcoholes o aminas, por ejemplo agua, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano o anilina. Son especialmente preferentes óxido de polipropileno, politetrahidrofurano de un peso molecular de 240 a 5000, y sobre todo 500 a 4500.
- 15 Corresponden a b_1) únicamente polieterdioles que están constituidos por óxido de etileno en menos de un 20 % en peso. Polieterdioles con al menos un 20 % en peso son polieterdioles hidrófilos, que cuentan entre los monómeros c).
- 20 En caso dado, también se pueden emplear concomitantemente polihidroxiolfinas, preferentemente aquellas con 2 grupos hidroxilo terminales, por ejemplo α,ω -dihidroxipolibutadieno, α,ω -dihidroxipolimetacrilato o α,ω -dihidroxipoliacrilato como monómeros (c_1). Tales compuestos son conocidos, a modo de ejemplo, por la EP-A 622 378. Otros polioles apropiados son poliacetales, polisiloxanos y resinas alquídicas.
- En el caso de al menos un 95 % en moles de dioles b_1) se trata preferentemente de poliesterdioles. De modo especialmente preferente se emplean como dioles b_1) exclusivamente poliesterdioles.
- 25 La dureza y el módulo de elasticidad de poliuretanos se pueden aumentar si como dioles (b), además de los dioles (b_1), se emplean aún dioles de bajo peso molecular (b_2), con un peso molecular de aproximadamente 60 a 500, preferentemente de 62 a 200 g/mol.
- Como monómeros (b_2) se emplean sobre todo los componentes estructurales de alcanodiolos de cadena corta citados para la obtención de poliesterpolioles, siendo preferentes los dioles no ramificados con 2 a 12 átomos de carbono y un índice par de átomos de carbono, así como 1,5-pentanodiol y neopentilglicol.
- 30 Como dioles b_2) entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos, como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metilpropano-1,3-diol, metilpentanodiolos, además de dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Son preferentes alcoholes de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, siendo x un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Son ejemplos a tal efecto etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol y 1,12-dodecanodiol. Además es preferente neopentilglicol.
- 35 La fracción de dioles (b_1), referida a la cantidad total de dioles (b), asciende preferentemente a un 10 hasta un 100 % en moles, y la fracción de monómeros (b_2), referida a la cantidad total de dioles (b), asciende a un 0 hasta un 90 % en moles. La proporción de dioles (b_1) respecto a los monómeros (b_2) asciende de modo especialmente preferente a 0,1 : 1 hasta 5 : 1, de modo especialmente preferente 0,2 : 1 a 2 : 1.
- 40 Para conseguir la dispersabilidad en agua de poliuretanos, los poliuretanos contienen monómeros (c) distintos de los componentes (a), (b) y (d), que portan al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato, y además al menos un grupo lipófilo o un grupo que se puede transformar en un grupo hidrófilo, como componente estructural. En el siguiente texto, el concepto "grupos hidrófilos o grupos potencialmente hidrófilos" se abrevia con "grupos (potencialmente) hidrófilos". Los grupos (potencialmente) hidrófilos reaccionan con isocianatos de manera sensiblemente más lenta que los grupos funcionales de los monómeros, que sirven para la síntesis de la cadena principal de polímero.
- 45 La fracción de componentes con grupos (potencialmente) hidrófilos en la cantidad total de componentes (a), (b), (c), (d) y (e) se dimensiona en general de modo que la cantidad molar de grupos (potencialmente) hidrófilos, referida a la cantidad total de todos los monómeros (a) a (e), asciende a 30 hasta 1000, preferentemente 50 a 500, y de modo especialmente preferente 80 a 300 mmol/kg.
- 50 En el caso de grupos (potencialmente) hidrófilos se puede tratar de grupos hidrófilos no iónicos, o preferentemente grupos (potencialmente) iónicos.

Como grupos hidrófilos no iónicos entran en consideración en especial éteres de polietilenglicol, constituidos preferentemente por 5 a 100, particularmente 10 a 80 unidades recurrentes óxido de etileno. El contenido en unidades óxido de polietileno asciende en general a 0 hasta 10, preferentemente 0 a 6 % en peso, referido a la cantidad ponderal de todos los monómeros (a) a (e).

- 5 Monómeros preferentes con grupos hidrófilos no iónicos son dioles de óxido de polietileno con al menos un 20 % en peso de óxido de etileno, monooles de óxido de polietileno, así como los productos de reacción de un polietilenglicol y un diisocianato, que portan un resto polietilenglicol eterificado en posición terminal. Tales diisocianatos, así como procedimientos para su obtención, se indican en las solicitudes de patente US-A 3 905 929 y US-A 3 920 598.

- 10 Grupos hidrófilos iónicos son sobre todo grupos aniónicos, como el grupo sulfonato, carboxilato y fosfato, en forma de sus sales metálicas alcalinas o amónicas, así como grupos catiónicos, como grupos amonio, en especial grupos amino terciarios protonados, o grupos amonio cuaternarios.

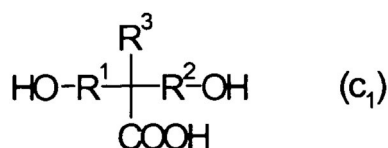
Grupos hidrófilos potencialmente iónicos son sobre todo aquellos que se pueden transformar mediante reacciones simples de neutralización, hidrólisis o cuaternización, en los grupos hidrófilos iónicos citados anteriormente, es decir, por ejemplo grupos ácido carboxílico o grupos amino terciarios.

- 15 Monómeros (potencialmente) iónicos (c) se describen, por ejemplo, en Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, páginas 311-313, y a modo de ejemplo en la DE-A 1 495 745.

- 20 Como monómeros (potencialmente) catiónicos (c) son de especial significado práctico sobre todo monómeros con grupos amino terciarios, a modo de ejemplo: tris-(hidroxialquil)-aminas, N,N'-bis(hidroxialquil)-alquilaminas, N-hidroxialquildialquilaminas, tris-(aminoalquil)-aminas, N,N'-bis(aminoalquil)-alquilaminas, N-aminoalquidialquilaminas, estando constituidos los restos alquilo y las unidades alcanodiilo de estas aminas terciarias por 1 a 6 átomos de carbono independientemente entre sí. Además entran en consideración poliéteres que presentan átomos de nitrógeno terciarios, preferentemente con dos grupos hidroxilo terminales, como son accesibles, por ejemplo, mediante alcoxilado de dos aminas que presentan átomos de hidrógeno unidos al nitrógeno de amina, por ejemplo metilamina, anilina o N,N'-dimetilhidrazina, de modo habitual en sí. Tales poliéteres presentan en general un peso molecular situado entre 500 y 6000 g/mol.

Estas aminas terciarias se transforman en las sales amónicas con ácidos, preferentemente ácidos minerales fuertes, como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, hidrácidos halogenados o ácidos orgánicos fuertes, o mediante reacción con agentes de cuaternización apropiados, como halogenuros de alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, o halogenuros de bencilo, por ejemplo bromuros o cloruros.

- 30 Como monómeros con grupos (potencialmente) aniónicos entran en consideración habitualmente ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, que portan al menos un grupo hidroxilo alcohólico, o al menos un grupo amino primario o secundario. Son preferentes ácidos dihidroxialquilcarboxílicos, sobre todo con 3 a 10 átomos de carbono, como se describen también en la US 3 412 054. En especial son preferentes compuestos de la fórmula general (c₁)



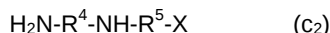
- 35 en la que R¹ y R² representan una unidad alcanodiilo con 1 a 4 átomos de carbono, y R³ representa una unidad alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y sobre todo ácido dimetilolpropiónico (DMPA).

Además son apropiados correspondientes ácidos dihidroxisulfónicos y ácidos dihidroxifosfónicos, como ácido 2,3-dihidroxipropanofosfónico.

- 40 Por lo demás, son apropiados compuestos dihidroxílicos con un peso molecular por encima de 500 a 10000 g/mol con al menos 2 grupos carboxilato, que son conocidos por la DE-A 39 11 827. Estos son accesibles mediante reacción de compuestos dihidroxílicos con dianhídridos de ácido tetracarboxílico, como dianhídrido de ácido piromelítico o dianhídrido de ácido ciclopentanotetracarboxílico en proporción molar 2 : 1 a 1,05 : 1 en una reacción de poliadición. Como compuestos dihidroxílicos son apropiados en especial los monómeros (b2), así como los dioles (b1), indicados como agentes de prolongación de cadenas.

Como monómeros (c) con grupos amino reactivos frente a isocianatos entran en consideración ácidos aminocarboxílicos, como lisina, β-alanina, o los aductos de diaminas alifáticas diprimarias en ácidos carboxílicos o sulfónicos α,β-insaturados, citados en la DE-A 20 34 479.

Tales compuestos obedecen, a modo de ejemplo, a la fórmula (c₂)



en la que

- R⁴ y R⁵, independientemente entre sí, representan una unidad alcanodiilo con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente etileno, y

- X representa COOH o SO₃H.

Compuestos de la fórmula (c₂) especialmente preferentes son el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanocarboxílico, así como el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico, o bien las correspondientes sales alcalinas, siendo especialmente preferente Na como contraión.

Además son especialmente preferentes los aductos de las diaminas alifáticas diprimarias en ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico citados anteriormente, como se describen, por ejemplo, en la DE-B 1 954 090.

En tanto se empleen monómeros con grupos potencialmente iónicos, su transformación en la forma iónica se puede efectuar antes, durante, pero preferentemente tras la poliadición de isocianato, ya que frecuentemente los monómeros iónicos se disuelven apenas con dificultad en la mezcla de reacción. De modo especialmente preferente, los grupos sulfonato o carboxilato se presentan en forma de sus sales con un ion alcalino o un ion amonio como contraión.

Los monómeros (d), que son distintos de los monómeros (a) a (c), y que son, en caso dado, también componentes de poliuretano, sirven en general para el reticulado o la prolongación de cadenas. En general son alcoholes no fenólicos de valencia mayor que dos, aminas con dos o más grupos amino primarios y/o secundarios, así como compuestos que, además de uno o varios grupos hidroxilo alcohólicos, portan uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios.

Alcoholes con una valencia superior a 2, que pueden servir para el ajuste de un cierto grado de ramificación o reticulado son, por ejemplo, trimetilolpropano, glicerina o azúcares.

Además entran en consideración monoalcoholes que, además del grupo hidroxilo, portan otro grupo reactivo frente a isocianatos, como monoalcoholes con uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios, por ejemplo monoetanolamina.

Poliaminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios se emplean sobre todo si la prolongación de cadenas, o bien el reticulado, debe tener lugar en presencia de agua, ya que, por regla general, las aminas reaccionan con isocianatos más rápido que alcoholes o agua. Esto es frecuentemente necesario si se desean dispersiones acuosas de poliuretanos reticulados o poliuretanos con peso molecular elevado. En tales casos, se procede de modo que se obtienen prepolímeros con grupos isocianato, se dispersan éstos rápidamente en agua, y a continuación se prolongan sus cadenas o se reticulan mediante adición de compuestos con varios grupos amino reactivos frente a isocianatos.

Aminas apropiadas a tal efecto son en general aminas polifuncionales del intervalo de peso molecular de 32 a 500 g/mol, preferentemente de 60 a 300 g/mol, que contienen al menos dos grupos amino, seleccionados a partir del grupo de constituido por grupos amino primarios y secundarios. Son ejemplos a tal efecto diaminas, como diaminoetano, diaminopropanos, diaminobutanos, diaminohexanos, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiamina, IPDA), 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, aminoetiletanolamina, hidrazina, hidrato de hidrazina, o triaminas, como dietilentriamina o 1,8-diamino-4-aminometiloctano.

Las aminas se pueden emplear también en forma bloqueada, por ejemplo en forma de las correspondientes ketiminas (véase, por ejemplo, la CA-A 1 129 128), ketacinas (véase, por ejemplo, la US-A 4 269 748), o sales de amina (véase la US-A 4 292 226). También oxazolidinas, como se emplean, a modo de ejemplo, en la US-A 4 192 937, constituyen poliaminas bloqueadas, que se pueden emplear para la obtención de poliuretanos según la invención, para la prolongación de cadenas de prepolímeros. En el caso de empleo de tales poliaminas bloqueadas, éstas se mezclan en general con los prepolímeros en ausencia de agua, y esta mezcla se combina a continuación con el agua de dispersión, o una parte del agua de dispersión, de modo que las correspondientes poliaminas se liberan por vía hidrolítica.

Preferentemente se emplean mezclas de di- y triaminas, de modo especialmente preferente mezclas de isoforondiamina (IPDA) y dietilentriamina (DETA).

Los poliuretanos contienen preferentemente un 1 a un 30, de modo especialmente preferente un 4 a un 25 % en moles, referido a la cantidad total de componentes (b) y (d) de una poliamina con al menos 2 grupos amino reactivos frente a isocianatos como monómeros (d).

5 Para el mismo fin se pueden emplear también isocianatos de valencia superior a dos como monómeros (d). Los compuestos comerciales son, a modo de ejemplo, el isocianurato, o el biuret de diisocianato de hexametileno.

10 Monómeros (e), que se emplean concomitantemente en caso dado, son monoisocianatos, monoalcoholes y aminas monoprimeras y secundarias. En general, su fracción asciende como máximo a un 10 % en moles, referido a la cantidad molar total de monómeros. Estos compuestos monofuncionales portan habitualmente otros grupos funcionales, como grupos olefinicos o grupos carbonilo, y sirven para la introducción de grupos funcionales en el poliuretano, que posibilitan la dispersión, o bien el reticulado, o reacción de poliuretano adicional, análoga a polimerización. A tal efecto entran en consideración monómeros, como isocianato de isopropenil-a,a-dimetilbencilo (TMI), y ésteres de ácido acrílico o metacrílico, como acrilato de hidroxietilo o metacrilato de hidroxietilo.

Se obtienen revestimientos con un perfil de propiedades especialmente conveniente sobre todo si se emplean como monómeros (a) esencialmente sólo diisocianatos alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos, o diisocianatos aralifáticos.

15 Esta combinación de monómeros se complementa de manera extraordinaria como componente (c) mediante sales alcalinas de ácido diaminosulfónico; muy especialmente mediante el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico, o bien sus correspondientes sales alcalinas, siendo apropiada sobre todo la sal sódica, y una mezcla de DETA e IPDA como componente (d).

20 En el campo de la química de poliuretanos se sabe generalmente como se puede ajustar el peso molecular de poliuretanos mediante selección de fracciones de monómeros reactivos entre sí, así como de la media aritmética del número de grupos funcionales reactivos por molécula.

Normalmente se seleccionan los componentes (a) a (e), así como sus respectivas cantidades molares, de modo que la proporción A : B, con

A la cantidad molar de grupos isocianato, y

25 B la suma de la cantidad molar de grupos hidroxilo y la cantidad molar de grupos funcionales, que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición,

asciende a 0,5 : 1 hasta 2 : 1, preferentemente 0,8 : 1 a 1,5, de modo especialmente preferente 0,9 : 1 a 1,2 : 1. De modo muy especialmente preferente, la proporción A : B se sitúa lo más próxima posible a 1 : 1.

30 Los monómeros (a) a (e) empleados portan en media habitualmente 1,5 a 2,5, preferentemente 1,9 a 2,1, de modo especialmente preferente 2,0 grupos isocianato, o bien grupos funcionales, que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición.

La poliadición de los componentes (a) a (e) para la obtención de poliuretano se efectúa preferentemente a temperaturas de reacción de hasta 180°C, preferentemente hasta 150°C, bajo presión normal o bajo presión autógena.

35 La obtención de poliuretanos, o bien de dispersiones de poliuretano acuosas, es conocida por el especialista.

En el caso del agente aglutinante polímero se puede tratar también de un polímero accesible mediante polimerización a través de radicales de compuestos con insaturación etilénica (monómeros), preferentemente un polímero en emulsión.

40 El polímero está constituido preferentemente por al menos un 40 % en peso, preferentemente en al menos un 60 % en peso, de modo especialmente preferente en al menos un 80 % en peso de los denominados monómeros principales.

45 Los monómeros principales son seleccionados a partir de (met)acrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos vinílicos con hasta 20 átomos de carbono, nitrilos con insaturación etilénica, halogenuros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono, y uno o dos dobles enlaces, o mezclas de estos monómeros.

Se deben citar, por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo con un resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo.

En especial son apropiadas mezclas de (met)acrilatos de alquilo.

- 5 Esteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de carbono son, por ejemplo, laurato, estearato de vinilo, propionato de vinilo, versatato de vinilo y acetato de vinilo.

Como compuestos aromáticos vinílicos entran en consideración viniltolueno, a- y p-metilestireno, a-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, y preferentemente estireno. Son ejemplos de nitrilos acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Los halogenuros de vinilo son compuestos con insaturación etilénica substituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

- 10 Como éteres vinílicos se deben citar, por ejemplo, vinilmetiléter o vinilisobutiléter. Es preferente viniléter de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de carbono.

Como hidrocarburos con 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces olefínicos cítense etileno, propileno, butadieno, isopreno y cloropreno.

- 15 Como monómeros principales son preferentes los acrilatos y metacrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, en especial acrilatos y metacrilatos de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, en especial estireno, y sus mezclas.

Como monómeros principales son igualmente preferentes ésteres vinílicos, hidrocarburos alifáticos, y sus mezclas, por ejemplo acetato de vinilo, etileno y sus mezclas.

Son muy especialmente preferentes acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, estireno, así como mezclas de estos monómeros.

- 20 Además de los monómeros principales, el polímero puede contener otros monómeros, por ejemplo monómeros con grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Son preferentes grupos ácido carboxílico. Por ejemplo cítense ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico.

Otros monómeros son, por ejemplo, también monómeros que contienen grupos hidroxilo, en especial (met)acrilatos de hidroxialquilo con 1 a 10 átomos de carbono, (met)acrilamida.

- 25 Como otros monómeros cítense además mono(met)acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, amino(met)acrilatos, como (met)acrilato de 2-aminoetilo.

Como monómeros adicionales cítense también monómeros reticulantes.

- 30 De modo especialmente preferente, el polímero está constituido al menos por un 40 % en peso, en especial al menos un 60 % en peso, y de modo muy especialmente preferente en al menos un 80 % en peso por (met)acrilatos de alquilo con 1 a 20, en especial con 1 a 10 átomos de carbono.

La obtención de los polímeros en una forma de ejecución preferente se efectúa mediante polimerización en emulsión, por lo tanto se trata de un polímero en emulsión.

No obstante, la obtención se puede efectuar también mediante polimerización en disolución y subsiguiente dispersión en agua.

- 35 Respecto al pegamento

El pegamento contiene el agente aglutinante polímero y las microcápsulas. El agente aglutinante polímero se presenta preferentemente en forma de una dispersión acuosa. Otros aditivos, también las microcápsulas, se pueden añadir fácilmente a la dispersión acuosa de agente aglutinante polímero.

- 40 El contenido en microcápsulas asciende preferentemente a 0,1 hasta 40 partes en peso, de modo especialmente preferente 0,2 a 20 partes en peso de microcápsulas, de modo muy especialmente preferente 0,5 a 10 partes en peso, referido a un 100 % en peso de pegamento (sólido, sin agua u otros componentes líquidos a 21°C, 1 bar).

La cantidad de microcápsulas se selecciona en especial de modo que el pegamento contiene 0,0001 a 0,1 moles, preferentemente de 0,0005 a 0,1 moles, de modo especialmente preferente 0,001 a 0,1 moles de grupos

carbodiimida respecto a 100 g de pegamento (sólido), agua u otros disolventes orgánicos con un punto de ebullición por debajo de 150°C a 1 bar no se consideran en la cantidad total de pegamento. En especial, el contenido en grupos carbodiimida no es más elevado que 0,05 moles/100 g de pegamento (sólido).

Otros aditivos son, por ejemplo, espesantes, agentes auxiliares eluyentes, antiespumantes y pigmentos.

- 5 En el caso del pegamento se trata preferentemente de un pegamento de revestimiento. El pegamento de revestimiento se puede emplear para la unión por pegado de cualquier sustrato.

Se pueden pegar entre sí varios sustratos flexibles, por ejemplo láminas de polímero, papel, láminas metálicas; en especial se pueden pegar tales sustratos flexibles con sustratos no flexibles, por ejemplo placas u otras piezas de moldeo.

- 10 De modo especialmente preferente, el procedimiento según la invención es un procedimiento de revestimiento, en el que el sustrato no flexible se pega (recubre) con un sustrato flexible, plano.

En este caso se entiende por un sustrato flexible un sustrato plano, que se curva debido al peso propio con una superficie de sustrato de 50 x 50 cm, fijado paralelamente a la superficie de la tierra en un lado.

Preferentemente se trata de un sustrato que se puede arrollar sobre tambores con un diámetro externo de 80 cm.

- 15 En el caso del sustrato flexible se trata preferentemente de sustratos planos con un grosor menor que 10 mm, en especial menor que 5 mm, de modo especialmente preferente menor que 0,5 mm, de modo muy especialmente preferente menor que 0,3 mm.

En especial se puede tratar de láminas de polímero, láminas metálicas, vellones de fibras sintéticas o naturales, papel revestido o no revestido, o también chapas de madera o imitación de madera.

- 20 Son especialmente preferentes láminas de polímero, por ejemplo láminas de poliéster, como tereftalato de polietileno, poliolefinas, como polietileno, polipropileno o cloruro de polivinilo, poliacetato, poliestireno o copolímeros de estireno.

- 25 El sustrato flexible puede estar tratado previamente, por ejemplo puede estar revestido con agentes adhesivos. El sustrato flexible puede estar constituido también por varias capas; por ejemplo entra en consideración una capa soporte constituida por los anteriores polímeros, y revestimientos protectores o revestimientos decorativos aplicados por uno o ambos lados sobre esta capa soporte, en especial entra en consideración también un sustrato multicapa, que contiene una capa de polímeros espumados.

- 30 En el caso de un sustrato no flexible se puede tratar de un cuerpo moldeado, cuya forma externa permanece constante, también cuando este cuerpo moldeado se carga con su peso propio, por ejemplo manteniéndose el cuerpo moldeado suspendido sólo en un único punto arbitrario.

Los anteriores datos se refieren a condiciones normales (21°C, 1 bar). Por ejemplo, el sustrato no flexible puede estar constituido por madera o material sintético, por ejemplo ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno). Se puede tratar, por ejemplo, de madera maciza o madera contrachapada, placas de fibras duras o placas de fibras de densidad media (placas MDF).

- 35 En especial se puede tratar piezas moldeadas, que están constituidas por fibras o virutas naturales o sintéticas. Las piezas de moldeo pueden tener cualquier forma.

Para el pegado se puede revestir en primer lugar el sustrato no flexible con el pegamento, y en caso dado se puede forrar el sustrato flexible.

- 40 No obstante, en el caso del procedimiento de unión por pegado se puede revestir en especial también el sustrato flexible con pegamento. El revestimiento se puede efectuar también según procedimientos de aplicación habituales. Tras el revestimiento se efectúa un secado, preferentemente a temperatura ambiente o a temperaturas hasta 80°C, para eliminar agua u otros disolventes, después se puede forrar el sustrato flexible revestido.

La cantidad de pegamento aplicada (sobre el sustrato flexible o no flexible) asciende preferentemente a 0,5 hasta 100 g/m², de modo especialmente preferente 2 a 80 g/m², de modo muy especialmente preferente 10 a 70 g/m².

- 45 El sustrato revestido con pegamento se puede almacenar durante un tiempo casi arbitrariamente prolongado, por ejemplo durante semanas y meses.

El sustrato flexible revestido se puede arrollar tras secado, efectuado en caso dado. Antes de la elaboración subsiguiente se efectúa en general un almacenaje o también un transporte, de modo que hasta la elaboración subsiguiente transcurre un tiempo de más de una semana, o bien más de 3 semanas, en especial también más de 6 semanas, o bien más de 10 semanas.

- 5 El sustrato revestido es estable al almacenaje, es decir, también después de varias semanas de tiempo de almacenaje se puede elaborar el sustrato revestido con resultados invariablemente buenos.

Para la unión por pegado se ensamblan las piezas a pegar. La temperatura en la capa de pegamento asciende preferentemente a 20 hasta 200°C, de modo especialmente preferente 30 a 180°C. De modo apropiado, a tal efecto se puede calentar el sustrato flexible revestido a temperaturas correspondientes.

- 10 La unión por pegado se efectúa preferentemente bajo presión, a tal efecto se pueden prensar también, por ejemplo, las piezas a unir por pegado con una presión de 0,05 a 50 N/mm².

Las uniones obtenidas se distinguen por resistencia mecánica elevada también a temperaturas elevadas (estabilidad térmica) o bajo condiciones climáticas muy cambiantes (estabilidad climática). Estos buenos resultados se consiguen también cuando el sustrato flexible revestido se almacenó antes del pegado durante un tiempo prolongado, por ejemplo más de 3 meses.

15

También son buenas la estabilidad a plastificantes, resistencia al rayado y estabilidad de adherencia.

Las microcápsulas con el compuesto de carbodiimida es estable al almacenaje en forma pura, en agua y en la dispersión acuosa, y se puede emulsionar fácilmente en agua.

- 20 A partir de los pegamentos que contienen las microcápsulas se pueden obtener películas estables al almacenaje. También estas películas son estables al almacenaje y se pueden revestir en cualquier momento posterior (véase anteriormente).

Es de un significado especial el empleo como pegamento de revestimiento en la industria automovilística o del mueble, por ejemplo en la unión por pegado de sustratos flexibles sobre piezas internas de automóviles, como tableros de mandos, revestimientos internos de automóviles, o para la fabricación de zapatos.

25 Ejemplos

1. Obtención de carbodiimidas encapsuladas

1.1 Obtención de un diisocianato de carbodiimida

- 30 Se calentaron a 180°C 500 partes en peso de 1,3-bis-(1-metil-1-isocianato-etil)-benceno (TMXDI) con un contenido en NCO de un 34,4 % en peso en presencia de 1,0 parte en peso, referida al isocianato, de 1-óxido de 1-metil-2-fosfoleno, y se condensó a esta temperatura bajo desprendimiento de dióxido de carbono. Una vez el contenido en NCO ascendía aproximadamente a un 11 % en peso, se destilaron restos de TMXDI no transformado a una temperatura de 180°C bajo presión reducida.

Se obtuvo una policarbodiimida con un contenido en NCO de un 8-7 % en peso, que presentaba un contenido en grupos -N=C=N- de aproximadamente un 15 % en peso.

- 35 1.1 Obtención de un diuretano de carbodiimida con etanol

En un matraz de agitación se agitaron durante 300 minutos 800 g de policarbodiimida del ejemplo 1.1, 57 g de etanol y 0,1 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL) a 90°C durante 300 minutos. El contenido en NCO del aceite viscoso obtenido se determinó en un 0 % en peso mediante titrimetría.

1.1.2 Obtención de un diuretano de carbodiimida con 2-etilhexanol

- 40 En un matraz de agitación se agitaron durante 300 minutos 800 g de policarbodiimida del ejemplo 1.1, 161 g de 2-etilhexanol y 0,1 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL) a 90°C. El contenido en NCO del aceite viscoso obtenido se determinó en un 0 % en peso mediante titrimetría.

1.2 Encapsulado de carbodiimidas

1.2.1 Encapsulado de carbodiimida del ejemplo 1.1.1

ES 2 394 520 T3

Fase acuosa

- 235 g de agua,
- 95 g de una dispersión acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (Culminal® MHPC 100),
- 23,8 g de una disolución acuosa de alcohol polivinílico al 10 % en peso (Mowiol 15-79),
- 5 1,1 g de una disolución acuosa de nitrito sódico al 2,5 % en peso.

Fase oleaginosa

- 220 g de carbodiimida del ejemplo 1.1.1,
- 12,6 g de metacrilato de metilo,
- 5,4 g de acrilato de n-butilo,
- 10 0,38 g de tioglicolato de etilhexilo,
- 0,7 g de una disolución al 75 % en peso de perpivalato de terc-butilo en hidrocarburos alifáticos.

Adición 1

- 2,69 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo.

Alimentación 1

- 15 14,15 g de una disolución acuosa al 1,1 % en peso de ácido ascórbico.

Alimentación 2

- 0,73 g de una disolución al 25 % en peso de NaOH en agua,
- 0,72 g de agua.

Alimentación 3

- 20 3,35 g de una dispersión al 30 % en peso de Viscalex HV 30 en agua.

a) A 40°C se dispuso la anterior fase acuosa. Tras adición de la fase oleaginosa se dispersó con un agitador Dissolver de funcionamiento rápido a 3500 rpm. Tras 40 minutos de dispersión se obtuvo una emulsión estable.

- 25 b) La emulsión se calentó a 70°C bajo agitación con un agitador de ancla durante un intervalo de tiempo de 60 minutos, se calentó a una temperatura de 85°C en el intervalo de 60 minutos más, y se mantuvo una hora a esta temperatura. Se introdujo la adición 1 y se añadió con dosificación la dispersión de microcápsulas producida bajo agitación en el intervalo de 30 minutos a 20°C, mientras que se añadió con dosificación la alimentación 1.

c) A temperatura ambiente se añadieron sucesivamente alimentación 2 y 3 bajo agitación.

- 30 Se obtiene una dispersión con un contenido sólido de un 40,5 % en peso con un tamaño medio de cápsula de 15 µm.

1.2.2 Encapsulado de carbodiimida del ejemplo 1.1.2

ES 2 394 520 T3

Fase acuosa

- 235 g de agua,
- 95 g de una dispersión acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (Culminal® MHPC 100),
- 23,8 g de una disolución acuosa de alcohol polivinílico al 10 % en peso (Mowiol 15-79),
- 5 1,1 g de una disolución acuosa de nitrito sódico al 2,5 % en peso.

Fase oleaginosa

- 220 g de carbodiimida del ejemplo 1.1.2,
- 12,6 g de metacrilato de metilo,
- 5,4 g de acrilato de n-butilo,
- 10 0,38 g de tioglicolato de etilhexilo,
- 0,7 g de una disolución al 75 % en peso de perpivalato de terc-butilo en hidrocarburos alifáticos.

Adición 1

- 2,69 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo.

Alimentación 1

- 15 14,15 g de una disolución acuosa al 1,1 % en peso de ácido ascórbico.

Alimentación 2

- 0,73 g de una disolución al 25 % en peso de NaOH en agua,
- 0,72 g de agua.

Alimentación 3

- 20 3,35 g de una dispersión al 30 % en peso de Viscalex HV 30 en agua.

a) A 40°C se dispuso la anterior fase acuosa. Tras adición de la fase oleaginosa se dispersó con un agitador Dissolver de funcionamiento rápido a 3500 rpm. Tras 40 minutos de dispersión se obtuvo una emulsión estable.

- 25 b) La emulsión se calentó a 70°C bajo agitación con un agitador de ancla durante un intervalo de tiempo de 60 minutos, se calentó a una temperatura de 85°C en el intervalo de 60 minutos más, y se mantuvo una hora a esta temperatura. Se introdujo la adición 1 y se añadió con dosificación la dispersión de microcápsulas producida bajo agitación en el intervalo de 30 minutos a 20°C, mientras que se añadió con dosificación la alimentación 1.

c) A temperatura ambiente se añadieron sucesivamente alimentación 2 y 3 bajo agitación.

- 30 Se obtiene una dispersión con un contenido sólido de un 39,2 % en peso con un tamaño medio de cápsula de 20 µm.

2. Obtención de una dispersión de PUR

- 35 En un matraz de agitación con termómetro y refrigerante de reflujo se disponen 600 g (0,30 moles) de politetrahidrofurano de índice de OH 56, 40,2 g (0,30 moles) de ácido dimetilpropiónico, 100 g de acetona y 0,1 g de dilaurato de dibutilestano, y se calentó a 60°C. A tal efecto se añadieron 133,4 (0,60 moles) de diisocianato de isoforona y se agitó tres horas a 100°C. En el intervalo de 20 minutos se diluyó con 900 g de acetona y se enfrió a 30°C. El contenido en NCO de la disolución se determinó en un 0,1 % en peso. Después se mezcló con 10,1 g (0,10

moles) de trietilamina; mediante adición de 790 g de agua se dispersó y se destiló la acetona bajo presión reducida. Se obtuvo una dispersión finamente dividida con un contenido sólido de un 50 % en peso.

3. Control

3.1.

- 5 A 100 partes en peso de dispersión del ejemplo 2 se añadieron 12 partes de dispersión de cápsulas del ejemplo 1.2.1, y se introdujeron con agitación durante un minuto con un agitador propulsor.

3.2.

A 100 partes en peso de dispersión del ejemplo 2 se añadieron 12 partes de dispersión de cápsulas del ejemplo 1.2.2, y se introdujeron con agitación durante un minuto con un agitador propulsor.

- 10 3.3. (como comparación)

A 100 partes en peso de dispersión del ejemplo 2 se añadieron 5 partes de una carbodiimida, que se había obtenido según el ejemplo 1 de la DE 10 2004 063 380 (carbodiimida a base de TMXDI), y se introdujo con agitación durante un minuto con un agitador propulsor.

- 15 Las mezclas se aplicaron por medio de una pistola pulverizadora sobre placas de MDF de dimensiones 290 x 280 mm con un peso de aplicación de 90 a 100 g/m² (húmedo), y se ventilaron 60 minutos a temperatura ambiente. En una prensa de embutición profunda de la firma Bürkle, Multipress tipo LAMP se aplicaron sobre las placas de MDF revestidas láminas de PVC para muebles de la firma Roxan tipo 531744 Buche Taunus 350 µm.

Condiciones de forrado

- 20 Tiempo de calentamiento previo: 80 segundos,
tiempo de vacío: seis segundos,
tiempo de prensado: 45 segundos,
temperatura de prensado: 121°C,
presión de moldeo: 4,5 bar.

Estabilidad térmica

- 25 Las placas de MDF forradas se colocaron en un armario secador de aire circulante precalentado a 60°C, y después de una hora se valoró ópticamente la unión por pegado de la lámina sobre la placa de MDF respecto a contracción de lámina en el borde, o bien desprendimiento de la lámina. Si no se ha mostrado aún una contracción o desprendimientos significativos, se aumenta la temperatura en 5°C, y tras una hora más se valora de nuevo la unión por pegado. Se indica la temperatura máxima a la que la contracción de lámina es aún < = 0,3 mm.

- 30 Resultados

3.1: 75°C

3.2: 70°C

3.3 (comparación): 70°C

Estabilidad al almacenaje de mezclas

- 35 Las mezclas de los ejemplos 3.1, 3.2 y 3.3 se almacenaron durante doce semanas a temperatura ambiente. Las mezclas de los ejemplos 3.1 y 3.2 se pudieron elaborar aún sin problema tras este tiempo, y mostraban una estabilidad térmica de 75°C en cada caso.

La mezcla del ejemplo 3.3. estaba coagulada ya después de seis semanas, y ya no se pudo analizar.

REIVINDICACIONES

- 1.- Microcápsulas, caracterizadas porque
- la pared capsular está formada por un polímero orgánico (llamado polímero de pared capsular en abreviatura), y
- 5 - las microcápsulas en el núcleo contienen compuestos con grupos carbodiimida (llamado compuesto de carbodiimida en abreviatura).
- 2.- Microcápsulas según la reivindicación 1, caracterizado porque en el caso del polímero de pared capsular se trata de un polímero accesible mediante polimerización a través de radicales.
- 3.- Microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizadas porque el polímero de pared capsular está constituido en más de un 50 % en peso por monómeros con un grupo acrílico o metacrílico.
- 10 4.- Microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque las microcápsulas tienen un tamaño de partícula promedio en peso de al menos 1 µm.
- 5.- Microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque el compuesto de carbodiimida contiene en media 2 a 30 grupos carbodiimida por molécula.
- 6.- Empleo de microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 5 como reticulante.
- 15 7.- Empleo de microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 5 como reticulante para polímeros acuosos, en especial para dispersiones de polímeros.
- 8.- Empleo de microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 5 como reticulante para dispersiones de poliuretano acuosas, o dispersiones acuosas de polímeros accesibles mediante polimerización a través de radicales, preferentemente de polímeros en emulsión.
- 20 9.- Empleo de microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 5 como reticulante en pegamentos, pinturas, esmaltes, masas de estucado de papel u otros agentes de revestimiento o impregnado.
- 10.- Pegamentos que contienen microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 5.
- 11.- Pegamentos según la reivindicación 10, que contienen un poliuretano como agente aglutinante.
- 25 12.- Pegamentos según la reivindicación 10 u 11, caracterizados porque contienen 0,1 partes en peso a 40 partes en peso de microcápsulas respecto a 100 partes en peso de pegamento (todos componentes no líquidos a 21°C, 1 bar).
- 13.- Empleo de los pegamentos según una de las reivindicaciones 10 a 12 como pegamentos de revestimiento.
- 14.- Empleo según la reivindicación 13, caracterizado porque se unen por pegado sustratos planos, por ejemplo láminas de polímero, papel o chapas de madera, con sustratos no flexibles.