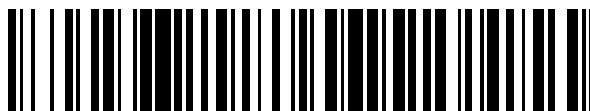


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 490**

51 Int. Cl.:

**C09B 67/02** (2006.01)

**C09B 67/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2009** **E 09719567 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013** **EP 2262863**

54 Título: **Microcápsulas, su producción y empleo**

30 Prioridad:

**03.03.2008 EP 08152194**

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

**17.01.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JUNG, MARC RUDOLF y  
REICHERT, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 438 490 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

Microcápsulas, su producción y empleo

La presente invención se refiere a microcápsulas, como se definen en la reivindicación 1.

5 Además la presente invención se refiere a un método para la producción de las microcápsulas acordes con la invención. Además la presente invención se refiere al empleo de las microcápsulas acordes con la invención para el equipamiento de sustratos. Finalmente, la presente invención se refiere a sustratos que están equipados con las microcápsulas acordes con la invención.

10 Los reservorios de calor latente microencapsulado, que pueden también ser denominados como "material de cambio de fase " o en forma abreviada PCM, encuentran siempre amplia aplicación por ejemplo en materiales de construcción o en textiles. El efecto de los reservorios de calor latente microencapsulados consiste esencialmente en que ellos exhiben en el núcleo un material que exhibe una transición de fases, preferiblemente una transición de fases sólido/líquido en un rango de temperatura de -20 a 120°C. A temperaturas que están por encima de la temperatura de transición de fases, se almacena la energía de transición de fase (entalpía de transición de fases). Si  
15 baja la temperatura del ambiente, por ejemplo en el caso de un edificio, la temperatura exterior o - condicionado por ella - la temperatura interior, por debajo de la temperatura de transición de fases entonces tiene lugar la transición de fases y se libera la energía de transición de fases (entalpía de transición de fases) y puede emplearse por ejemplo para atemperar el edificio o - en el caso de piezas de vestir - para el calentamiento del cuerpo. Este procedimiento es reversible y puede ser repetido con cualquier frecuencia.

20 Para equipar sustratos coloreados con reservorios microencapsulados de calor latente, se aconseja por regla general mezclar íntimamente en el equipamiento un colorante, en particular un pigmento. Se observa sin embargo que en muchos casos las propiedades no son satisfactorias. De allí que se observa que los materiales coloreados que están equipados con reservorios microencapsulados de calor latente, exhiben muy pronto una coloración brillante.

25 En los documentos US,A,3 919 110, US,A,5 585 051, WO,A,02/090445 como también WO,A,021064246 se describen así mismo mezclas encapsuladas que contienen por ejemplo colorantes en el núcleo.

30 Por consiguiente el objetivo consistió en poner a disposición un método mediante el cual pudiesen equiparse sustratos que usen las propiedades de un reservorio de calor latente y que simultáneamente exhiban una coloración brillante con excelentes propiedades. Además fue objetivo poner a disposición materiales que sean adecuados para equipar sustratos que empleen las propiedades de un reservorio de calor latente y que simultáneamente exhiban una coloración brillante con excelente pureza.

Por consiguiente se encontraron las microcápsulas definidas al principio.

En el sentido de la presente invención, las microcápsulas pueden exhibir un diámetro en el rango de fracciones de micrómetros hasta un milímetro.

35 En una forma de operar de la presente invención, el diámetro promedio de las microcápsulas acordes con la invención (promedio Z, determinado por medio de dispersión de luz) está en el rango de 0,5 a 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente a 50  $\mu\text{m}$  y de modo particular preferiblemente a 30  $\mu\text{m}$ .

40 El material de núcleo (A) de las microcápsulas acordes con la invención es un material reservorio de calor latente, también conocido bajo el nombre PCM (material de cambio de fase). Los materiales reservorio de calor latente son sustratos que exhiben una transición de fases en el rango de temperatura en el cual debiera llevar a cabo una transferencia de calor. De acuerdo con la invención, los materiales núcleo (A) son una sustancia lipófila que exhibe una transición de fases sólido/líquido en un rango de temperatura de -20 a 120°C.

En el sentido de la presente invención, son lipófilas aquellas sustancias que exhiben coeficientes de agua-octanol

(coeficiente de distribución octanol-agua) mayor a 1 o bien un coeficiente de reparto mayor a cero.

A modo de ejemplo se mencionan como materiales núcleo (A):

45 - compuestos hidrocarburos alifáticos como hidrocarburos C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> saturados o insaturados, que son ramificados o preferiblemente lineales, por ejemplo n-tetradecano, n-pentadecano, n-hexadecano, n-heptadecano, n-octadecano, n-nonadecano, n-eicosano, n-heneicosano, n-docosano, n-tricosano, n-tetracosano, n-pentacosano, n-hexacosano, n-heptacosano, n-octacosano, así como hidrocarburos cíclicos, por ejemplo ciclohexano, ciclooctano, ciclodecano;

- compuestos hidrocarburos aromáticos como naftaleno, bifenilos, orto o meta-terfenilo, hidrocarburos aromáticos sustituidos una o varias veces con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> y preferiblemente sustituidos con alquilo n-C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> como para-xileno, n-dodecilbenceno, n-tetradecilbenceno, n-hexadecilbenceno, además n-hexilnaftaleno y n-decilnaftateno;
  - 5 - ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> saturados o insaturados como ácido láurico, ácido esteárico, ácido oleico o ácido behénico, preferiblemente mezclas eutécticas de ácido decanoico con por ejemplo ácido mirístico, ácido palmítico o ácido láurico;
  - alcoholes grasos como laurilalcohol, estearilalcohol, oleilalcohol, miristilalcohol, cetilalcohol, mezclas como alcohol graso de coco así como los denominados oxoalcoholes, que se obtienen mediante hidroformilación de α-olefinas y otras reacciones;
  - 10 - aminas grasas C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, como decilamina, dodecilamina, tetradecilamina o hexadecilamina;
  - ésteres como alquilésteres C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> de ácidos grasos como propilpalmitato, metilstearato o metilpalmitato así como preferiblemente sus mezclas eutécticas, o metilcinamato;
  - ceras naturales y sintéticas como cera de ácido montánico, cera de ésteres de montana, cera carnauba, cera de polietileno, ceras oxidadas, ceras de poliviniléter, ceras de etilvinilacetato o ceras endurecidas según el método de Fischer-Tropsch;
  - 15 - hidrocarburos halogenados como cloroparafina, bromoctadecano, bromopentadecano, bromononadecano, bromoeicosano, bromodocosano.
- Además son adecuadas mezclas de sustancias previamente mencionadas, en tanto no ocurra una reducción del punto de fusión por fuera del rango deseado o el calor de fusión de la mezcla sea muy pequeño para una aplicación útil.
- 20 Por ejemplo es ventajoso el empleo de n-alcanos puros, n-alcanos con una pureza superior a 80% o de mezclas de alcanos, como surgen como destilado industrial y son comunes en el mercado como tales.
- Además puede ser ventajoso añadir como núcleo de cristalización las sustancias lipófilas previamente mencionadas en sus compuestos solubles, para impedir de ese modo el ocasional retardo de la cristalización que ocurre por sustancias particularmente apolares lipófilas. De modo ventajoso se emplean, como se describe en la US 5,456,852, compuestos con un punto de fusión superior en 20 a 110°C al de la verdadera sustancia núcleo. Son compuestos adecuados los ácidos grasos, alcoholes grasos, amidas grasas así como compuestos de hidrocarburos alifáticos mencionados arriba como sustancias lipófilas. Ellos son añadidos en cantidades de 0,1 a 10 % en peso referidas al núcleo de cápsula.
- 25
- 30 Los materiales núcleo lipófilos (A) son elegidos dependiendo del rango de temperatura en el cual se desea la aplicación del reservorio de calor latente. Por ejemplo en climas moderados se emplean para la aplicación en material de construcción preferiblemente materiales núcleo (A), cuya transición de fase sólido/líquido está en el rango de temperatura de 0 a 60°C. Para aplicaciones en espacios interiores pueden elegirse materiales núcleo lipófilos con una transición de fase sólido/líquido con temperaturas de transformación de 15 a 30°C. Para
- 35 aplicaciones en el sector textil son ventajosas sobre todo temperaturas de transformación de 0 a 40 °C.
- Son materiales núcleo lipófilos (A) preferidos los hidrocarburos alifáticos, de modo particular preferiblemente los enumerados arriba a modo de ejemplo. De modo muy particular se prefieren hidrocarburos alifáticos con 14 a 20 átomos de carbono así como sus mezclas.
- 40 Las microcápsulas acordes con la invención exhiben además una pared de cápsula (B). La pared de cápsula es preferiblemente un polímero orgánico o una resina orgánica. Son ejemplos de resinas orgánicas las resinas de aminoplástico como resinas de melamina-formaldehído. Sin embargo, preferiblemente la pared de cápsula es un polímero orgánico, el cual está formado por polimerización de uno o varios (co)monómeros etilénicamente insaturados.
- En la invención la pared de cápsula (B) es un (co)polomero, que está construido de
- 45 30 a 100 % en peso, preferiblemente a 90 % en peso, por lo menos un monómero I, elegido de entre ácido (met)acrílico, ácido maleico, alquilésteres C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> del ácido (met)acrílico, preferiblemente por lo menos 2 monómeros I diferentes uno de otro,

0 a 70 % en peso, preferiblemente por lo menos 10 % en peso de uno o varios monómeros bi- o polifuncionales (monómero II), el(los) cual(es) no es(son) solubles o son difícilmente solubles en agua y

0 a 40 % en peso de uno o varios otros monómeros (monómero III).

En ello los datos en % en peso se refieren al peso total de la pared de cápsula (B).

- 5 La pared de cápsula (B) contiene copolimerizado general por lo menos 30 % en peso, de manera preferida por lo menos 40 % en peso, de manera preferida de modo particular por lo menos 50 % en peso, en particular por lo menos 60 % en peso, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 70 % en peso así como hasta 100 % en peso, preferiblemente como máximo 90 % en peso, en particular como máximo 85 % en peso y de modo muy particular preferiblemente como máximo 80 % en peso de por lo menos un monómero I.

- 10 Preferiblemente para la producción de la pared de cápsula (B) se emplean por lo menos 2 diferentes monómeros I.

Además la pared de cápsula (B) contiene copolimerizado preferiblemente por lo menos 10 % en peso, preferiblemente por lo menos 15 % en peso, preferiblemente por lo menos 20 % en peso así como en general como máximo 70 % en peso, preferiblemente como máximo 60 % en peso y en forma preferida de modo particular como máximo 50 % en peso de uno o varios monómeros bi- o polifuncionales, los cuales no son solubles en agua o lo son sólo difícilmente (monómero II), referidos al peso total de la pared de cápsula (B).

- 15

Aparte de ello, la pared de cápsula (B) puede contener copolimerizado hasta 40 % en peso, preferiblemente hasta 30 % en peso, en particular hasta 20 % en peso de otro monómero III.

Preferiblemente la pared de cápsula (B) es un copolímero, que está construido sólo de monómeros de los grupos I y II.

- 20 Como monómeros I son adecuados alquilésteres C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> del ácido acrílico y/o ácido metacrílico (monómeros I a). Además son adecuados los ácidos carboxílicos insaturados C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> como ácido acrílico, ácido metacrílico así como ácido maleico (monómeros I b). Son monómeros I preferidos de modo particular metil-, etil-, n-propil- y n-butilacrilato y/o los correspondientes metacrilatos. Son preferidos iso-propil-, iso-butil-, sec.-butil- y tert.-butilacrilato y los correspondientes metacrilatos. Generalmente se prefieren los metacrilatos en cuestión y ácido metacrílico.

- 25 Según una forma preferida de operar la pared de cápsula (B) es un copolímero, que está construido de 25 % en peso a 75 % en peso de ácido maleico y/o ácido acrílico, en particular ácido metacrílico.

Son monómeros II adecuados los monómeros bi- o polifuncionales que no son solubles en agua o lo son difícilmente, que tienen sin embargo una mejor solubilidad en las sustancias lipófilas. Se entiende por difícil solubilidad en agua una solubilidad inferior a 60 g/l a 20°C. Se entiende por monómeros bi- o polifuncionales los compuestos que tienen por lo menos dos dobles enlaces etilénicos no conjugados. Entran en consideración especialmente monómeros de divinilo y polivinilo. Ellos provocan un entrelazamiento de la pared de cápsula durante la polimerización. Pueden estar copolimerizados uno o varios monómeros de divinilo así como uno o varios monómeros de polivinilo.

- 30

- 35 Según una forma preferida de operar se elige como monómero II una mezcla de monómeros de divinilo y polivinilo, donde la proporción de los monómeros de polivinilo es de 2 a 90 % en peso, referida a la suma de los monómeros de divinilo y polivinilo. Preferiblemente la proporción de los monómeros de polivinilo es de 5 a 80 % en peso, preferiblemente 10 a 60 % en peso, referida a la suma de los monómeros de divinilo y polivinilo. Para microcápsulas con un diámetro promedio < 2,5 µm, la fracción de polivinilo es preferiblemente 20 a 80 % en peso, en particular 30 a 60 % en peso referida a la suma de monómeros de divinilo y polivinilo. Para microcápsulas con un diámetro promedio ≥ 2,5 µm la fracción de polivinilo es preferiblemente de 5 a 40 % en peso, en particular 10 a 30 % en peso referida a la suma de monómeros de divinilo y polivinilo.

- 40

Son monómeros de divinilo adecuados divinilbenceno y divinilciclohexano. Son monómeros preferidos de divinilo los diésteres de dioles con ácido acrílico o ácido metacrílico, además los dialil- y diviniléteres de estos dioles. Como ejemplos se mencionan etandioldiacrilato, etilenglicoldimetacrilato, 1,3-butilenglicoldimetacrilato, metalilmetacrilamida, alilacrilato y alilmetacrilato. Se prefieren de modo particular etanodiol-, propanodiol-, butanodiol-, pentanodiol- y hexanodioldiacrilato y los correspondientes metacrilatos.

- 45

Son monómeros preferidos de polivinilo trivinilbenceno, trivinilciclohexano y de modo particular preferiblemente los poliésteres de polioles con ácido acrílico y/o ácido metacrílico, además los polialil- y poliviniléteres de estos polioles. De modo muy particular se prefieren trimetilolpropantriacrilato y -metacrilato, pentaeritroltrialiléter, pentaeritrol-tetraaliléter, pentaeritroltriacrilato y pentaeritroltetraacrilato así como sus mezclas industriales.

- 50

Se prefieren las combinaciones de monómeros de divinilo y polivinilo como de 1,4-butandioldiacrilato y pentaeritritoltetraacrilato, 1,6-hexandioldiacrilato y pentaeritritoltetraacrilato, 1,4-butanodioldiacrilato y trimetilolpropanotriacrilato así como 1,6-hexandioldiacrilato y trimetilolpropanotriacrilato.

- 5 Como monómeros III entran en consideración otros monómeros que son diferentes de los monómeros I y II, como vinilacetato, vinilpropionato, vinilpiridina y estireno o  $\alpha$ -metil estireno. De modo particular se prefieren monómeros IIIa que portan carga o que portan grupos que pueden ser ionizados, como ácido itacónico, 2-hidroxietil-acrilato y -metacrilato, ácido acrilamido-2-metilpropansulfónico, metacrilamida, N-vinilpirrolidona, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N,N-dimetil-aminoetilmetacrilato y dietilaminoetilmetacrilato y además anhídrido maleico.

En una forma de operar la pared de cápsula (B) es un copolímero que está construido de

- 10 30 a 90 % en peso de uno o varios monómeros I,  
 10 a 70 % en peso de uno o varios monómeros II, así como  
 0 a 30 % en peso uno o varios monómeros III,  
 referidos en cada caso al peso total de la pared de cápsula (B).

De modo particularmente preferido la pared de cápsula (B) es un copolímero que está construido de

- 15 30 a 90 % en peso de una mezcla de monómeros I a y I b, donde la proporción de los monómeros I b es < 25 % en peso,  
 10 a 70 % en peso de una mezcla de monómeros de divinilo y polivinilo (monómeros II), donde la fracción de los monómeros de polivinilo es 2 a 90 % en peso, referida a los monómeros II, así como  
 0 a 30 % en peso de otros monómeros III,  
 20 referidas en cada caso al peso total de la pared de cápsula (B), cuando no se indique expresamente otro modo.

En otra forma particularmente preferida de operar la pared de cápsula (B) es un copolímero que está construido de

- 30 a 90 % en peso de una mezcla de monómeros I a y I b, donde la proporción de los monómeros I b es  $\geq$  25 % en peso,  
 25 10 a 70 % en peso una mezcla de monómeros de divinilo y polivinilo (monómeros II), donde la fracción de los monómeros de polivinilo es 2 a 90 % en peso, referida a los monómeros II, así como  
 0 a 30 % en peso otros monómeros III,  
 referidos en cada caso al peso total de la pared de cápsula (B), cuando no se indique expresamente otro modo.

En una forma de operar de la presente invención la relación en peso de material lipófilo de núcleo (A) a pared de cápsula (B) está en el rango de 50:50 a 95:5, preferiblemente de 70:30 a 93:7.

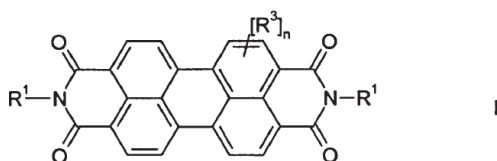
- 30 Las microcápsulas acordes con la invención incluyen además por lo menos una sustancia coloreada o que aporta color (C), elegida de entre colorantes solubles en aceite y aclaradores solubles en aceite, los cuales en el marco de la presente invención se denominan brevemente como colorante (C) o bien aclarador (C).

Son ejemplos de colorantes (C):

- |    |              |   |
|----|--------------|---|
| 35 | Fluorol 7GA  | Lambdachrome No. 5550 (pigmentos Lambda Chrom Laser de Lambda Physik GmbH, Hans-Böckler-Str. 12, Göttingen) |
|    | Cumarina 47  | CAS Reg. No. 99-44-1  |
|    | Cumarina 102 | CAS Reg. No. 41267-76-9   |
|    | Cumarina 6H  | CAS Reg. No. 58336-35-9   |

	Cumarina 30	CAS Reg. No. 41044-12-6
	Fluoresceina 27	CAS Reg. No. 76-54-0
	Uranina	CAS Reg. No. 518-47-8
	Bis-MSB	CAS Reg. No. 13280-61-0
5	DCM	CAS Reg. No. 51325-91-8
	Violeta de cresilo	CAS Reg. No. 41830-80-2
	Fenoxazona 9	CAS Reg. No. 7385-67-3
	HITCI	CAS Reg. No. 19764-96-6
	I R 125	CAS Reg. No. 3599-32-4
10	I R 144	CAS Reg. No. 54849-69-3
	HDITCI	CAS Reg. No. 23178-67-8
	Carbostirilo 7	Lambdachrome® No. 4220 (Lambda Physik GmbH)
	Carbostirilo 3	Lambdachrome No. 4350 (Lambda Physik GmbH)

Otros colorantes (C) adecuados son los colorantes de perileno de la fórmula general I



15

en la cual las variables se definen como sigue:

20 R¹ son diferentes y preferiblemente iguales se eligen de alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> ramificado o lineal en los cuales un átomo de carbono puede estar reemplazado por un átomo de oxígeno, o fenilo que puede estar sustituido una o varias veces con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>, por ejemplo n-pentilo, iso-amilo, n-hexilo, isohexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, iso-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, iso-hexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo, 2-n-propoxietilo, 2-isopropoxietilo, 2-n-butoxietilo, 2- o 3-etoxi-n-propilo, 2- o 3-n-propoxi-n-propilo, 2- o 3-isopropoxi-n-propilo, 2- o 3-n-butoxi-n-propilo, 2- o 3-metoxi-n-propilo, 2-o 4-metoxibutilo, 2- o 4-etoxibutilo, 2- o 4-(2-etilhexiloxi)butilo, 2-, 3- o 4-metilfenilo, 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4-dietilfenilo, 2,5-dietilfenilo, 2,6-dietilfenilo, 2,4-diisopropilfenilo, 2,5-diisopropilfenilo, 2,6-diisopropilfenilo, 2-, 3- o 4-etilfenilo, 2,6-dietil-4-metilfenilo, 2,6-dietil-4-metoxifenilo, 2,5-dietil-4-metilfenilo, 2,5-dietil-4-metoxifenilo, 2-n-hexilfenilo, 2-etil-6-isopropilfenilo, 2-(2-metilpentil)-fenilo, 2-isopropil-6-isobutilfenilo, 2-isopropil-2-sec.-butilfenilo, 2-etil-6-isobutilfenilo, 2-etil-6-sec.-butilfenilo, 2-n-octilfenilo, 2-metoxifenilo, 2-etoxifenilo, 2,3-dimetoxifenilo, 2,3-dietoxifenilo, 2,4-dimetoxifenilo, 2,4-dietoxifenilo.

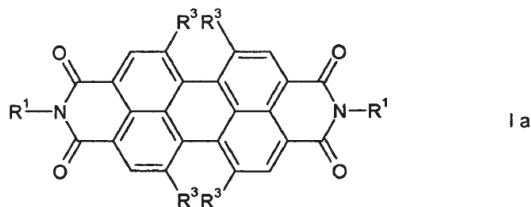
30 En una forma de operar de la presente invención los radicales R¹ son en cada caso iguales y elegidos de entre -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-R², donde R² es elegido de entre alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>.

35 R³ son diferentes y en particular iguales y elegidos de entre hidrógeno, cloro, fenoxi o de entre fenoxi sustituido por halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particular 2-, 3- o 4-fluorofenoxi, 2-, 3- o 4-clorofenoxi, 2-, 3- o 4-bromofenoxi, 2-, 3- o 4-tert.-butilfenoxi, 2-, 3- o 4-n-butilfenoxi, 2-, 3- o 4-isobutilfenoxi, 2-, 3- o 4-n-butoxifenoxi, 2-isopropil-4-metilfenoxi, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 2,6-diclorofenoxi, 2,4,5- o 2,4,6-triclorofenoxi, 2-, 3- o 4-metilfenoxi, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 2,6-dimetilfenoxi, 2,4,5- o 2,4,6-trimetilfenoxi, 2-metil-4-clorofenoxi, 2-isopropilfenoxi, 2-, 3- o 4-n- o isopropoxifenoxi, 2,4-dimetoxifenoxi.

En EP 0 692 517 A1 en la página 5, fila 39 y siguientes se manifiestan otros radicales adecuados.

n es un número entero y elegido de entre cero a 4.

Se prefieren colorantes de perileno de la fórmula general I a



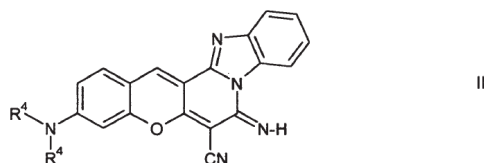
en la cual las variables se definen como anteriormente.

- 5 Muchos colorantes de perileno de la fórmula general I son obtenibles comercialmente bajo los nombres Lumogen® de la BASF SE. Son ejemplos Lumogen® F -rojo 305, Lumogen® F -rojo 300, Lumogen® F -amarillo 083.

Por ejemplo en US 4,618,694, DE 24 51 782 A1, US 4,379,934 y US 4,446,324 se describen otros colorantes de perileno adecuados.

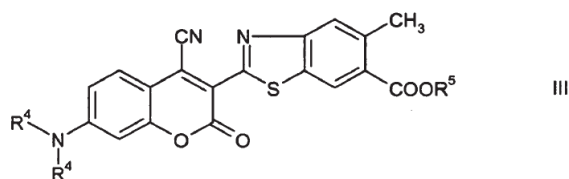
- 10 Otros colorantes (C) adecuados son colorantes azo solubles en aceite de la serie de Sudan, por ejemplo Sudan® rojo, en particular Sudan® III y Sudan® IV, además Sudan® negro, Sudan® amarillo (C.I. Amarillo solvente 124) y Sudan® naranja.

Otros ejemplos adecuados son colorantes de cumarina según US 3,880,869, en particular aquellos según la fórmula general II



- 15 en la cual R<sup>4</sup> son diferentes o preferiblemente iguales y elegidos de entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal y en particular en cada caso etilo.

Además son adecuados colorantes de cumarina de la fórmula general III,



en la cual R<sup>5</sup> es elegido de entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub> y R<sup>4</sup> es definido como anteriormente.

- 20 En WO 99/40123 se encuentran otros colorantes solubles en aceite adecuados.

- 25 En el Colour Index se citan aclaradores adecuados, en particular aclaradores ópticos por ejemplo abrillantador fluorescente C.I. 1, 9, 14, 17, 20, 22, 24, 28, 28:1, 30, 32, 37, 46, 47, 49, 52, 54, 59, 61, 71, 79, 84, 85, 86, 87, 90, 90:1, 91, 104, 113, 114, 117, 119, 121, 123, 124, 130, 132, 134, 135, 136, 140, 144, 145, 146, 147, 148, 152, 153, 154, 162:1, 166, 167, 169, 170, 171, 173, 175, 176, 177, 179, 184, 184:1, 184:2, 185, 185:1, 185:2, 190, 191, 192, 194, 195, 196, 199, 200, 205, 210, 216,217, 217:1, 218, 219, 219:1, 220, 222, 223, 224, 225, 226, 228, 229, 230, 231, 232, 234, 235, 236, 238, 239, 241, 242, 251, 252, 254, 257, 258, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 269, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 289, 290, 291, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 318, 321, 322, 326, 327, 328, 330, 332, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 351, 352, 353, 354, 355, 357, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 374:1, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387 y 388.

Los ejemplos previamente mencionados de aclaradores ópticos, que están presentes en forma de sales, pueden ser transformados en aclaradores ópticos solubles en aceite, en lo cual ellos cambian de estado salino, en lo cual por ejemplo se transforman aclaradores ópticos catiónicos en las sales de ácido esteárico.

Se prefieren microcápsulas acordes con la invención de forma de esferas por consiguiente, en forma de esferas.

- 5 De modo particular son bien adecuadas microcápsulas acordes con la invención, para dotar superficialmente sustratos.

- 10 Otro objetivo de la presente invención es un método para la producción de microcápsulas acordes con la invención. Pueden producirse microcápsulas acordes con la invención de manera ventajosa de manera que el o los monómero(s) a partir del o bien de los cuales quisiera producirse pared de cápsula (B), son polimerizados en presencia de materiales núcleo (A) lipófilos y sustancias (C) coloreadas o que aportan color.

Es objetivo de la presente invención un método para la producción de microcápsulas caracterizado porque en presencia de

(A) en el rango de 50 a 95 partes en peso de material núcleo lipófilo, que exhibe una transición de fases sólido/líquido en el rango de temperatura de -20 a 120°C,

- 15 (C) en el rango de 0,01 a 10 partes en peso de por lo menos una sustancia coloreada o que aporta color elegida de entre colorantes solubles en aceite y aclaradores solubles en aceite,

en el rango de 4 a 50 partes en peso de un monómero o una mezcla de monómeros se (co)polimeriza:

- 20 30 a 100 % en peso de por lo menos un monómero (monómero I), elegido de entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> del ácido (met)acrílico,  
 0 a 70 % en peso de uno o varios monómeros (monómero II) bi- o polifuncionales, que no son solubles en agua o lo son difícilmente y  
 0 a 40 % en peso de uno o varios otros monómeros (monómero III),

donde los datos en % en peso se refieren al peso total de los monómeros I, II y III,

- 25 y donde los datos en partes en peso se refieren al peso total de las microcápsulas listas.

En ello los monómeros I a III son como se definió anteriormente.

En una forma de operar del método de producción acorde con la invención se procede de modo que se elige la temperatura de (co)polimerización por encima de la temperatura en la cual el material núcleo (A) lipófilo tiene su transición de fases sólido/líquido.

- 30 En una forma de operar, las microcápsulas acordes con la invención se producen mediante una denominada polimerización in-situ. En ello el principio de formación de la microcápsula se basa en que a partir del o de los monómeros, por lo menos un iniciador de radicales, por lo menos un coloide protector y el material de núcleo (A) lipófilo que va a ser encapsulado se produce una emulsión estable aceite en agua. A continuación se desencadena la polimerización de los monómeros mediante calentamiento y se la controla dado el caso mediante elevación  
 35 subsiguiente de temperatura, donde los polímeros que surgen forman la pared de cápsula, la cual incluye la sustancia lipófila. Este principio general es descrito por ejemplo en la DE-A-10 139 171.

- 40 En muchas formas de operar se producen microcápsulas acordes con la invención en presencia de por lo menos un coloide protector orgánico o inorgánico. Tanto los coloides protectores orgánicos como también los inorgánicos pueden ser iónicos o neutros. En ello los coloides protectores pueden ser empleados tanto individualmente como también en mezclas de varios coloides protectores con carga igual o diferente.

Dependiendo del método de producción y del coloide protector elegido para ello, puede así mismo ser éste componente de las microcápsulas acordes con la invención. Así el coloide protector puede ser hasta 10 % en peso, referido al peso total de las microcápsulas acordes con la invención. Según esta forma de operar, las microcápsulas acordes con la invención exhiben coloide protector sobre la superficie del polímero.



- Los coloides protectores orgánicos son preferiblemente polímeros solubles en agua, que reducen la tensión superficial del agua de 73 mN/m máximo a 45 a 70 mN/m y con ello garantizan la formación de paredes de cápsula (B) cerradas y en ello forman microcápsulas acordes con la invención con tamaños preferidos de partícula en el rango de 0,5 a 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente a 50  $\mu\text{m}$ , de modo particular preferiblemente 0,5 a 30  $\mu\text{m}$  y de modo muy particular preferiblemente 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente los coloides protectores orgánicos son coloides protectores orgánicos neutros, es decir no iónicos.
- Según otra forma de operar se prefieren coloides protectores orgánicos neutros. Se prefieren de modo particular coloides protectores que portan grupos OH como polivinilalcoholes y polivinilacetatos parcialmente hidrolizados.
- Son coloides protectores orgánicos neutros por ejemplo derivados de celulosa como hidroxietilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, metilcelulosa y carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona, gelatina, goma arábiga, xantan, caseína, polietilenglicoles, polivinilalcohol y polivinilacetatos parcialmente hidrolizados así como metilhidroxipropilcelulosa. Son coloides protectores orgánicos neutros preferidos polivinilalcohol y polivinilacetatos parcialmente hidrolizados así como metilhidroxipropilcelulosa.
- Según una forma preferida de operar, se emplean mezclas de coloides protectores orgánicos neutros como polivinilalcoholes junto con derivados de celulosa.
- El empleo de polivinilalcohol y/o polivinilacetato parcialmente hidrolizados conduce a emulsiones estables también para diámetros promedio de gotitas pequeños como 1,5 a 2,5  $\mu\text{m}$ . En ello el diámetro de las gotitas de aceite corresponde aproximadamente al diámetro de las microcápsulas presentes después de la polimerización.
- En general se emplea coloide protector, en particular polivinilalcohol o polivinilacetato parcialmente hidrolizado en una cantidad total de por lo menos 3 % en peso, preferiblemente de 6 a 8 % en peso, referido a las microcápsulas acordes con la invención que van a ser producidas (sin coloide protector). En ello, es posible añadir otros coloides protectores arriba mencionados adicionalmente a las cantidades preferidas de polivinilalcohol o polivinilacetato parcialmente hidrolizados.
- En una forma de operar se producen microcápsulas acordes con la invención solamente con polivinilalcohol y/o polivinilacetato parcialmente hidrolizado y sin adición de otros coloides protectores.
- El polivinilalcohol es obtenible mediante polimerización de vinilacetato, dado el caso en presencia de comonomeros, e hidrólisis del polivinilacetato con escisión de los grupos acetilo y formación de grupos hidroxilo. El grado de hidrólisis de los polivinilacetatos puede ser por ejemplo 1 a 100 % y está preferiblemente en el rango de 50 a 100 % en particular de 65 a 95 %. En el marco de esta inscripción, se entiende por polivinilacetatos parcialmente hidrolizados un grado de hidrólisis de < 50% y para polivinilalcohol de  $\geq 50$  a 100 %. La producción de homo- y copolimerizados de vinilacetato así como la hidrólisis de este polimerizado con formación de polímeros que contienen unidades de vinilalcohol es de por sí conocida. Los polímeros que contienen unidades de vinilalcohol son distribuidos por ejemplo como marcas Mowiol® de Kuraray Specialities Europe (KSE).
- Preferiblemente se emplean polivinilalcoholes o polivinilacetatos parcialmente hidrolizados, cuya viscosidad en una solución acuosa al 4 % en peso a 20 °C según DIN 53015 exhibe un valor en el rango de 3 a 56 mPa·s, preferiblemente un valor de 14 a 45 mPa·s. Preferiblemente se emplean polivinilalcoholes con un grado de hidrólisis de  $\geq 65\%$ , preferiblemente  $\geq 70\%$  en particular  $\geq 75\%$ .
- Son coloides protectores orgánicos aniónicos alginato de sodio, ácido polimetacrílico y sus copolimerizados, los copolimerizados de sulfoetilacrilato y -metacrilato, sulfopropilacrilato y -metacrilato, la N-(sulfoetil)-maleinimida, el ácido 2-acrilamido-2-alquilsulfónico, ácido estirenosulfónico así como el ácido vinilsulfónico. Son coloides protectores orgánicos aniónicos preferidos ácido naftalensulfónico y condensados de ácido naftalensulfónico-formaldehído así como sobre todo ácidos poliacrílicos y condensados de ácido fenolsulfónico-formaldehído.
- Como coloides protectores inorgánicos son de mencionar los denominados sistemas Pickering, que hacen posible una estabilización mediante partículas sólidas muy finas y que son insolubles pero pueden dispersarse en agua o son insolubles y no pueden dispersarse en agua pero pueden ser humedecidas con material núcleo (A) lipófilo. El modo de acción y su empleo son descritos en EP 1 029 018 A así como EP 1 321 182 A.
- En ello un sistema Pickering puede consistir en las partículas sólidas solas o adicionalmente en sustancias auxiliares que mejoran la capacidad para dispersarse de la partícula en agua o la capacidad para humedecer la partícula mediante la fase lipófila.
- Las partículas sólidas inorgánicas pueden ser sales metálicas como sales, óxidos e hidróxidos de calcio, magnesio, hierro, zinc, níquel, titanio, aluminio, silicio, bario y manganeso. Son de mencionar 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 zinc. Se mencionan además silicatos, bentonita, hidroxilapatita e hidrotalcita. De modo particular se prefieren ácidos silícicos, pirofosfato de magnesio y fosfato tricálcico altamente dispersos.

- 5 Los sistemas Pickering pueden ser añadidos primero a la fase acuosa o a la emulsión agitada aceite en agua. Algunas partículas finas sólidas son producidas mediante una precipitación, como se describe en la EP-A-1 029 018, así como en la EP-A-1 321 182.

- 10 Pueden dispersarse en agua ácidos silícicos altamente dispersos como finas partículas sólidas. Sin embargo también es posible emplear las denominadas dispersiones con unidades de ácido silícico en agua. Tales dispersiones coloidales son mezclas acuosas alcalinas de ácido silícico. En el rango alcalino de pH se hinchan las partículas de ácido silícico y son estables en agua. Para el empleo de estas dispersiones como sistemas Pickering es ventajoso cuando se ajusta el valor de pH de la emulsión aceite en agua con un ácido a un valor de pH de en el rango de 2 a 7.

- 15 En general se emplean coloides protectores en cantidades de en total 0,1 a 15 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 10 % en peso, referidas a la fase acuosa. Para coloides protectores inorgánicos se eligen en ello preferiblemente cantidades de 0,5 a 15 % en peso, referidas a la fase acuosa. Los coloides protectores orgánicos son empleados preferiblemente en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, referidas a la fase acuosa de la emulsión.

Según una forma de operar, se prefieren coloides protectores inorgánicos así como sus mezclas con coloides protectores orgánicos.

- 20 Además, para la co-estabilización es posible añadir surfactantes, preferiblemente surfactantes no iónicos. Del "Handbook of Industrial Surfactants" se toman surfactantes adecuados, de cuyo contenido se hace referencia expresa. El o los surfactante(s) puede(n) ser empleados en una cantidad de 0,01 a 10 % en peso, referida a la fase acuosa de la emulsión.

- 25 Como iniciadores de radicales para la reacción de polimerización que transcurre por radicales libres pueden emplearse los compuestos peroxo y azo, preferiblemente en cantidades de 0,2 a 5 % en peso, referidas al peso del o de los monómeros.

Dependiendo del estado de agregación del iniciador por radicales y su comportamiento de solubilidad, pueden añadirse como tal, sin embargo preferiblemente como solución, emulsión o suspensión, con lo que se dosifican de manera precisa en particular pequeñas cantidades de iniciador por radicales.

- 30 Como iniciadores preferidos por radicales se mencionan tert.-butilperoxoneodecanoato, tert.-amilperoxipivalato, dilauroilperóxido, tert.-amilperoxi-2-etilhexanoato, 2,2'-azobis-(2,4-dimetil)valeronitrilo, 2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo), dibenzoilperóxido, tert.-butilper2-etilhexanoato, di-tert.-butilperóxido, tert.-butilhidroperóxido, 2,5-dimetil-2,5-di(tert.-butilperoxi)hexano y cumolhidroperóxido.

- 35 Son iniciadores por radicales preferidos de modo particular di-(3,5,5-trimetilhexanoil)-peróxido, 4,4'-azobisisobutironitrilo, tert.-butilperpivalato y dimetil-2,2-azobisisobutirato. Estos exhiben un tiempo de vida media de 10 horas en un rango de temperatura de 30 a 100°C.

Además es posible añadir para la (co)polimerización reguladores de por sí conocidos en cantidades corrientes, como tert.-dodecilmercaptano o etilhexilthioglicolato.

- 40 Por regla general se conduce la polimerización a temperaturas en el rango de 20 a 122°C y preferiblemente de 40 a 95°C. Dependiendo del material núcleo (A) lipófilo empleado se forma la emulsión aceite en agua a una temperatura a la cual el material núcleo (A) lipófilo es líquido/oleoso. De modo correspondiente se elige un iniciador por radicales cuya temperatura de descomposición está por encima de esta temperatura, y se ejecuta la polimerización a 2 a 50 K por encima de esta temperatura, de modo que dado el caso se eligen iniciadores por radicales cuya temperatura de descomposición está por encima de la transición de fase sólido/líquido del material núcleo (A) lipófilo.

Una variante del método que se elige preferiblemente para el empleo de material núcleo lipófilo con un punto de fusión de máximo 60°C es iniciar la (co)polimerización a una temperatura a 60°C y aumentar la temperatura en el curso de la reacción hasta 85°C. Para esta variante los iniciadores por radicales tienen ventajosamente un periodo de vida media de 10 horas en el rango de 45 a 65°C, por ejemplo tert.-butilperpivalato.

- 50 Una variante del método que se elige preferiblemente en el empleo de materiales núcleo lipófilos con un punto de fusión por encima de 60°C es un programa de temperatura que inicia a temperaturas de reacción

correspondientemente mayores. Para temperaturas de inicio en los 85°C se eligen iniciadores por radicales libres con un tiempo de vida media de 10 horas en el rango de 70 a 90°C, se prefiere tert.-butilper-2-etilhexanoato.

De modo conveniente se realiza la (co)polimerización a presión normal, sin embargo puede trabajarse también a presión reducida o ligeramente elevada, por ejemplo a una temperatura de polimerización por encima de 100°C, por consiguiente en el rango de 0,5 a 5 bar.

Los tiempos de reacción de la (co)polimerización son normalmente de 1 a 10 horas, mayormente 2 a 5 horas.

Una variante ventajosa del método con empleo de polivinilalcohol y/o polivinilacetato parcialmente hidrolizado hace posible una aproximación ventajosa según la cual se dispersa y se polimeriza directamente a temperatura elevada.

Mediante el método acorde con invención se obtiene una dispersión acuosa de las microcápsulas acordes con la invención.

Por regla general, a continuación de la verdadera polimerización es ventajoso dar a la dispersión acuosa de microcápsulas acordes con la invención un carácter ampliamente libre de portadores de olores como monómeros residuales y otros componentes orgánicos volátiles. Esto puede alcanzarse físicamente mediante eliminación por destilación (en particular por destilación con vapor de agua) o mediante separación (arrastre con vapor) con un gas inerte. Además puede ocurrir como se describe en la WO 99/24525, ventajosamente mediante polimerización iniciada por redox, como se describe en las DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 y DE-A 44 35 422.

De esta manera pueden producirse microcápsulas acordes con la invención con un diámetro promedio de partícula en el rango de 0,5 a 100 µm, donde puede ajustarse el diámetro de las partículas de manera de por sí conocida mediante las fuerzas de corte, la velocidad de agitación, elección del o de los coloides protectores y su o bien sus concentraciones. Se prefieren microcápsulas acordes con la invención con un diámetro promedio de partícula en el rango de 0,5 a 50 µm, preferiblemente 0,5 a 30 µm, en particular 3 a 7 µm (promedio Z, determinado por medio de dispersión de luz).

Es posible tratar microcápsulas acordes con la invención con polielectrolitos, lo cual dado el caso puede mejorar aún la hermeticidad de las cápsulas. En el marco de la presente invención se entiende por polielectrolitos polímeros con grupos que pueden ionizarse o grupos que pueden disociarse de manera iónica, que pueden ser componentes o sustituyentes de la cadena de polímero. Comúnmente el número de estos grupos que pueden ionizarse o grupos que pueden disociarse de manera iónica en el polielectrolito, es tan grande que los polímeros en la forma iónica (también denominados poliiones) son solubles en agua. Se prefieren polielectrolitos que exhiben una solubilidad en agua a 25 °C de  $\geq 4$  g/l, en particular polielectrolitos con solubilidad ilimitada o bien capacidad para hincharse en agua. Se prefieren polielectrolitos que portan un grupo funcional electrolito en toda unidad de repetición. En contraste con los coloides protectores, los polielectrolitos por regla general no tienen o tienen sólo un bajo efecto emulsificante, pero en lugar de ello los polielectrolitos tienen predominantemente efecto espesante. En el marco de la presente invención, los polielectrolitos pueden tener un peso molecular promedio  $M_w$  de 500 a 10.000.000 g/mol, preferiblemente 1.000 a 100.000 g/mol, en particular 1.000 a 10.000 g/mol. Pueden emplearse polielectrolitos lineales o ramificados.

Dependiendo del tipo de grupos que pueden disociarse, se diferencian polielectrolitos catiónicos y aniónicos (también denominados como poliiones). En ello se trata de la carga del poliion (sin ion contrario). Los polielectrolitos catiónicos surgen de polímeros que contienen grupos básicos (polibases) mediante almacenamiento de protones o transformación en cuaternarios.

Los polielectrolitos aniónicos surgen de polímeros que contienen grupos ácido (poliácidos) por escisión de protones.

La clasificación del polielectrolito ocurre en ello según la carga total resultante del poliion (es decir sin ion contrario). Si el polielectrolito exhibe predominantemente grupos disociados con carga positiva, entonces es un polielectrolito catiónico. Si por el contrario exhibe predominantemente grupos con carga negativa, entonces es un polielectrolito aniónico. Preferiblemente se emplean uno o varios polielectrolitos catiónicos o uno o varios polielectrolitos aniónicos.

De modo particularmente preferido se eligen uno o varios polielectrolitos catiónicos. Se supone que por adición sucesiva de varios polielectrolitos con diferente carga ocurre la construcción de varias capas, en tanto la cantidad de polielectrolito sea suficiente en cada caso para la construcción de una capa. Por regla general, una cantidad de polielectrolito de por lo menos 1 % en peso de polielectrolito referido al peso total de las microcápsulas que portan polielectrolito conduce a un revestimiento. Sin embargo, preferiblemente se aplica solo una capa de polielectrolito. Esta capa puede ser uno o una mezcla de varios polielectrolitos con la misma carga.

Los polielectrolitos aniónicos son obtenibles por ejemplo mediante polimerización por radicales libres de monómeros aniónicos etilénicamente insaturados en medio acuoso. Como monómeros aniónicos etilénicamente insaturados

entran en consideración por ejemplo ácidos carboxílicos C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> monoetilénicamente insaturados como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, ácidos sulfónicos como ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico y ácido acrilamidometilpropanosulfónico y ácidos fosfónicos como ácido vinilfosfónico, y/o en cada caso las sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos y/o de amonio de estos ácidos.

A los monómeros aniónicos preferiblemente empleados pertenecen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Son particularmente preferidas las dispersiones acuosas de polimerizados a base de ácido acrílico. Los monómeros aniónicos pueden ser polimerizados bien sea solos para dar homopolimerizados o también en mezcla hasta copolimerizados. Son ejemplos de ellos los homopolimerizados de ácido acrílico, homopolimerizados de ácido metacrílico o copolimerizados de ácido acrílico y ácido maleico, copolimerizados de ácido acrílico y ácido metacrílico así como copolimerizados de ácido metacrílico y ácido maleico.

Sin embargo, la polimerización de monómeros aniónicos puede ser ejecutada en presencia de por lo menos otro monómero etilénicamente insaturado. Éstos monómeros pueden ser no iónicos o también portar una carga catiónica.

Son ejemplos de comonómeros no iónicos acrilamida, metacrilamida, C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> N-alquilacrilamidas, N-vinilformamida, ésteres de ácido acrílico de alcoholes monovalentes con 1 a 20 átomos de C como en particular metilacrilato, etilacrilato, isobutilacrilato y n-butilacrilato, ésteres de ácido metacrílico de alcoholes monovalentes con 1 a 20 átomos de C, por ejemplo metilmetacrilato y etilmetacrilato, así como vinilacetato y vinilpropionato.

Son monómeros catiónicos adecuados que puede ser copolimerizados con monómeros aniónicos los dialquilaminoetilacrilatos, dialquilaminoetilmetacrilatos, dialquilaminopropilacrilatos, dialquilaminopropilmetacrilatos, dialquilaminoetilacrilamidas, dialquilaminoetilmetacrilamidas, dialquilaminopropilacrilamidas, dialquilaminopropilmetacrilamidas, cloruro de dialildimetilamonio, vinilimidazol así como los monómeros catiónicos neutralizados y/o transformados en cuaternarios en cada caso con ácidos minerales. Son ejemplos individuales de monómeros catiónicos dimetilaminoetilacrilato, dimetilaminoetilmetacrilato, dietilaminoetilacrilato, dietilaminoetilmetacrilato, dimetilaminopropilacrilato, dimetilaminopropilmetacrilato, dietilaminopropilacrilato y dietilaminopropilmetacrilato, dimetilaminoetilacrilamida, dimetilaminoetilmetacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, dietilaminoetilacrilamida y dietilaminopropilacrilamida.

Los monómeros catiónicos pueden ser completamente o también sólo parcialmente neutralizados o bien transformados en cuaternarios, por ejemplo en cada caso en 1 a 99 %. El agente de transformación en cuaternario empleado preferiblemente para los monómeros catiónicos es sulfato de dimetilo. Sin embargo puede ejecutarse la transformación en cuaternario de los monómeros también con sulfato de dietilo o con halogenuros de alquilo como cloruro de metilo, cloruro de etilo o cloruro de bencilo. Los comonómeros son empleados para la producción de los polielectrolitos aniónicos por ejemplo en tales cantidades que las dispersiones de polímeros que surgen en la dilución con agua y a valores de pH por encima de 7,0 y una temperatura de 20°C, son solubles en agua y exhiben una carga aniónica. Referido a los monómeros empleados en total para la polimerización, la cantidad de comonómeros no iónicos y/o catiónicos es por ejemplo de 0 a 99, preferiblemente 5 a 75 % en peso y está mayormente en el rango de 5 a 25 % en peso. En ello, los monómeros catiónicos son empleados como máximo en una cantidad tal que los polielectrolitos que surgen en total a valores de pH < 6,0 y una temperatura de 20°C, portan una carga aniónica. El exceso de carga aniónica en los polímeros anfóteros que surge es por ejemplo de por lo menos 5 % molar, preferiblemente por lo menos 10 % molar, en particular por lo menos 30 % molar, de modo muy particularmente preferido por lo menos 50 % molar.

Son ejemplos de copolímeros preferidos los polimerizados de 25 a 90 % en peso de ácido acrílico y 75 a 10 % en peso de acrilamida. Preferiblemente se polimeriza por lo menos un ácido carboxílico C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> etilénicamente insaturado en presencia de otros monómeros monoetilénicamente insaturados. De modo particular se prefieren homopolimerizados de ácido acrílico que son obtenibles mediante polimerización por radicales libres de ácido acrílico en presencia de otros monómeros.

Como agente entrelazador para la producción de polielectrolitos ramificados pueden emplearse todos los compuestos que disponen de por lo menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados en la molécula. Tales compuestos son empleados como polímeros que son superabsorbentes por ejemplo en la producción de ácido poliacrílico entrelazado, ver EPA 0 858 478, página 4, fila 30 a página 5, fila 43. Son ejemplos de entrelazadores trialilamina, pentaeritritoltrialiléter, pentaeritritoltetraaliléter, metilbisacrilamida, N,N'-diviniletilenurea, aliléteres que contienen por lo menos dos grupos alilo o viniléteres que exhiben por lo menos dos grupos vinilo, de alcoholes polivalentes como por ejemplo sorbitol, 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, glicerina, dietilenglicol y de azúcares como sacarosa, glucosa, manosa, alcoholes con 2 a 4 átomos de C, divalentes esterificados completamente con ácido acrílico o ácido metacrílico como etilenglicoldimetacrilato, etilenglicoldiacrilato, butanodioldimetacrilato, butanodioldiacrilato, diacrilatos o dimetacrilatos de polietilenglicoles con pesos moleculares de 300 a 600, trimetilenpropanotriacrilatos etoxilados o trimetilenpropanotrimetacrilatos etoxilados, 2,2-bis(hidroximetil)butanoltrimetacrilato, pentaeritritoltrialiléter, pentaeritritoltetraacrilato y cloruro de trialilmetilamonio.

5 En caso de que para la producción de las dispersiones acordes con la invención se empleen entrelazadores, entonces las cantidades empleadas en cada caso de entrelazador son por ejemplo 0,0005 a 5,0, preferiblemente 0,001 a 1,0 % en peso, referidas a los monómeros empleados en total de la polimerización. Son entrelazadores empleados preferiblemente pentaeritritoltrialiléter, pentaeritritoltetraaliléter, N,N'-diviniletilenurea, aliléteres que contienen por lo menos dos grupos alilo, de azúcares como sacarosa, glucosa o manosa y trialilamina así como mezclas de estos compuestos.

10 Como polielectrolitos aniónicos pueden emplearse además policondensados como por ejemplo resinas de ácido fenolsulfónico. Son adecuados condensados de aldehído, de modo particular a base de formaldehído, acetaldehído, isobutiraldehído, propionaldehído, glutaraldehído y glioxal, de modo muy particular condensados de formaldehído a base de ácido fenolsulfónico. Como otros compuestos que reaccionan, para la producción de la resina de ácido fenolsulfónico pueden emplearse por ejemplo aminas o amidas, en particular aquellas de ácido carbónico como por ejemplo urea, melamina o diciandiamida.

15 Las resinas de ácido fenolsulfónico están presentes preferiblemente como sales. Preferiblemente los productos de condensación exhiben un grado de condensación de 5 a 100 y un peso molecular promedio Mw de 500 a 10 000 g/mol. La producción de la resina de ácido fenolsulfónico ocurre preferiblemente de manera análoga a la forma indicada en la EP-A 816 406.

Como polielectrolitos catiónicos entran en consideración por ejemplo polímeros del grupo de los

- (a) polímeros que contienen unidades de vinilimidazolio,
- (b) halogenuros de polidialildimetilamonio,
- 20 (c) polímeros que contienen unidades de vinilamina,
- (d) polímeros que contienen unidades de etilenimina,
- (e) polímeros que contienen unidades de dialquilaminoalquilacrilato y/o dialquilaminoalquilmetacrilato y
- (f) polímeros que contienen unidades de dialquilaminoalquilacrilamida y/o dialquilaminoalquilmetacrilamida

25 Tales polímeros son conocidos y obtenibles en el mercado. Los monómeros que se basan en los polielectrolitos catiónicos de los grupos (a) a (f) pueden en ello ser empleados para la polimerización en forma de base libre, sin embargo preferiblemente en forma de su sal con ácidos minerales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico así como en forma transformada en cuaternaria. Como agentes para la transformación en cuaternario entran en consideración por ejemplo sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de cetilo o cloruro de bencilo.

30 En una variante del método acorde con la invención pueden aislarse microcápsulas acordes con la invención después de la (co)polimerización, por ejemplo mediante separación por filtración o en particular mediante secado por atomización.

35 Otro objetivo de la presente invención es el empleo de microcápsulas acordes con la invención para el equipamiento de sustratos bidimensionales. Otro objetivo de la presente invención es un método para el tratamiento de sustratos bidimensionales empleando microcápsulas acordes con la invención. Otro objetivo de la presente invención son sustratos bidimensionales equipados con microcápsulas acordes con la invención.

Los sustratos bidimensionales acordes con la invención exhiben no sólo un buen comportamiento térmico en la forma por la cual ellos pueden almacenar el calor, que les permite ajustar muy bien su temperatura. Ellos exhiben también un color brillante con una muy buena autenticidad.

40 En una forma preferida de la presente invención se eligen sustratos bidimensionales de entre materiales de construcción y sustratos fibrosos. Son materiales de construcción por ejemplo cemento, hormigón, mortero, materiales en espuma como por ejemplo poliestireno en espuma o poliuretano en espuma, adhesivos para el campo de la construcción como por ejemplo adhesivos de baldosas, además plásticos, en particular plásticos industriales como copolímeros de estireno, cloruro de polivinilo, poliolefinas, poliésteres o poliamidas, por ejemplo como

45 elementos de construcción o en forma de láminas.

Los sustratos fibrosos pueden ser por ejemplo: textiles, papel, cartulina, embalaje de cartón, papel de colgadura, en particular papel de fibra gruesa, madera, tablas de madera aglomerada, tableros aglomerados, fibras minerales. Lanas, fieltros y tejidos como por ejemplo de vidrio. Son textiles en el sentido de la presente invención: fibras textiles,

telas textiles semi-elaboradas y listas y productos manufacturados producidos a partir de ellos que, aparte de textiles para la industria del vestido incluyen por ejemplo también alfombras y otros textiles de uso doméstico, además también colchones así como objetos textiles que sirven para propósitos industriales. A ellos pertenecen también objetos amorfos como por ejemplo copos, objetos lineales como cordones, hilos, cuerdas, linos, cordeles, sogas así como objetos del cuerpo como por ejemplo fieltros, tejidos, géneros de punto, telas no tejidas y algodones. Los textiles pueden ser de origen natural, por ejemplo algodón, lana o lino, o sintéticos, por ejemplo poliamida, poliéster, poliéster modificado, tejidos de mezclas de poliéster, tejidos de mezclas de poliamida, poliacrilonitrilo, triacetato, acetato, policarbonato, polipropileno, cloruro de polivinilo, microfibras poliéster y tejidos de fibra de vidrio.

Otros sustratos bidimensionales particularmente adecuados son cuero y en particular cuero artificial.

10 Para el equipamiento de textiles con microcápsulas acordes con la invención es posible por ejemplo incorporar microcápsulas acordes con la invención en las fibras, por ejemplo en el hilado.

En otra variante es posible revestir o impregnar sustratos bidimensionales con microcápsulas acordes con la invención, atomizar, imprimir o aplicar microcápsulas acordes con la invención sobre sustratos bidimensionales mediante estampado en foulard.

15 Entonces, en otra variante es posible incorporar microcápsulas acordes con la invención en una formulación, en particular en una formulación acuosa, y revestir con ella el sustrato bidimensional. Asimismo, tales formulaciones y en particular formulaciones acuosas son objetivo de la presente invención y son denominadas también como formulaciones de microcápsulas acordes con la invención.

20 Son ejemplos de formulaciones acuosas adecuadas de microcápsulas las masas de estampación y licores colorantes, además agentes de revestimiento.

Las formulaciones acuosas preferidas de microcápsulas contienen además un agente ligante.

25 En el sentido de la presente invención son agentes ligantes polímeros que forman película emulsificados o dispersos, que también incluyen copolímeros. Como agentes ligantes pueden también emplearse tanto dispersiones, emulsiones como también organosoles de (co)polímeros como por ejemplo poliacrilatos, poliuretanos, polibutadieno, poliolefinas como polietileno o polipropileno y sus copolímeros. Se prefieren dispersiones o emulsiones de poliacrilatos o poliuretano.

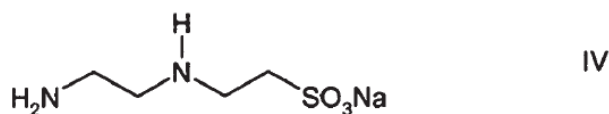
30 Poliacrilatos adecuados, que en el sentido de la presente invención se mencionan preferiblemente como agentes ligantes son aquellos copolimerizados, en particular copolimerizados en emulsión de por lo menos un ácido carboxílico o dicarboxílico etilénicamente monoinsaturado como por ejemplo ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido itacónico o preferiblemente ácido (met)acrílico con por lo menos un comonomero como por ejemplo por lo menos un alquiléster C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> de por lo menos un ácido carboxílico o dicarboxílico etilénicamente monoinsaturado, en particular se mencionan metil(met)acrilato, etilacrilato, n-butilacrilato y 2-etilhexilacrilato, y/o por lo menos otro comonomero, elegido de entre por ejemplo compuestos de vinilaromáticos, por ejemplo para-

35 (met)acrilato, α-metilestireno y en particular estireno, y comonomeros que contienen nitrógeno como (met)acrilamida o (met)acrilonitrilo.

En una forma de operar de la presente invención de los poliacrilatos que son adecuados como agente ligante, contienen copolimerizado por lo menos un comonomero reactivo, elegido de entre glicidil(met)acrilato, acetoacetil(met)acrilato y N-metilol-(met)acrilamida.

40 Son poliuretanos adecuados, que en el sentido de la presente invención se mencionan preferiblemente como agentes ligantes, poliuretanos terminados en hidroxilo, que pueden ser producidos mediante reacción de por lo menos un poliesterol, por ejemplo un producto de condensación de un ácido dicarboxílico alifático como ácido succínico, ácido glutárico y en particular ácido adípico con por lo menos un diol alifático, por ejemplo 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, etilenglicol o dietilenglicol, y un diisocianato o poliisocianato y dado el caso otros asociados de reacción. Son diisocianatos adecuados los diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, en particular hexametilendiisocianato (HDI), dodecametilendiisocianato, 4,4'-diisocianatociclohexilmetano (MDI), ciclohexano-1,4-diisocianato, isoforondiisocianato (IPDI) y diisocianatos aromáticos como por ejemplo toluilendiisocianato (TDI).

50 Como otros asociados de reacción se mencionan por ejemplo dioles, en particular 1,4-butanodiol, y moléculas que contienen grupos ácido, en particular dioles que contienen grupos ácido y diaminas que contienen grupos ácido, por ejemplo ácido 3,3-dihidroxitometilolpropiónico y el compuesto de la fórmula IV.



5 En una forma de operar de la presente invención, las masas para empastar acordes con la invención son aquellas que contienen por lo menos un surfactante no iónico. Son surfactantes no iónicos adecuados por ejemplo mono-, di- y trialquilfenoles C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> etoxilados (grado de etoxilación: 3 a 50) así como alcoholes grasos C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub> etoxilados (grado de etoxilación: 3 a 80). Los surfactantes no iónicos convencionales son disponibles comercialmente por ejemplo como las marcas Lutensol® de BASF SE.

10 Las masas para empastar acordes con la invención son preferiblemente preparaciones acuosas que tienen una consistencia viscosa. La viscosidad dinámica de las masas para empastar acordes con la invención a 20°C puede estar por ejemplo en el rango de 50 a 150 dPa-s, preferiblemente 60 a 100 dPa-s, en otra forma preferida de operar en el rango de 10 a 55 dPa-s, determinado por ejemplo según DIN ISO 2555. Las formulaciones acuosas de microcápsulas acordes con la invención, en particular agentes de revestimiento o masas para empastar, pueden contener uno o varios espesantes (agentes espesantes). Previamente se han mencionado ejemplos de agentes espesantes adecuados. Otros ejemplos de agentes espesantes adecuados son polimerizados solubles en agua de monómeros etilénicamente insaturados como se describen en WO 05/12378.

15 En una forma de operar de la presente invención las formulaciones acuosas de microcápsulas acordes con la invención, en particular masas para empastar, contienen uno o varios surfactantes no iónicos. Previamente se han mencionado ejemplos de surfactantes no iónico son adecuados.

20 En una forma de operar de la presente invención las formulaciones acuosas de microcápsulas acordes con la invención y en particular masas para empastar acordes con la invención están libres de alquilésteres de ácidos dicarboxílicos.

25 Las formulaciones acuosas de microcápsulas acordes con la invención, en particular masas para empastar acordes con la invención, pueden contener, aparte de los componentes previamente mencionados, una o varias adiciones, por ejemplo mejoradores de autenticidad, mejoradores de sensación al tacto, antiespumantes, humectantes, igualadores, ablandadores de agua como por ejemplo formadores de complejos, fijadores (agentes fijadores), emulsificantes, agentes para retención de agua como por ejemplo glicerina o urea, principios activos como por ejemplo biocidas o agentes ignífugos.

Son por ejemplo agentes mejoradores de la autenticidad aceites de silicona y polisiloxanos líquidos a temperatura ambiente. En una variante preferida de la presente invención puede obverse el empleo de mejoradores de la autenticidad x.

30 Son antiespumantes adecuados por ejemplo antiespumantes que contienen silicona como por ejemplo aquellos de la fórmula HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)[OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, no alcoxilados o alcoxilados con hasta 20 equivalentes de óxido de alquileo y en particular óxido de etileno. También son adecuados antiespumantes libres de silicona como por ejemplo alcoholes polialcoxilados, por ejemplo alcoxilatos de alcoholes grasos, preferiblemente alcanoles C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> preferiblemente no ramificados etoxilados 2 a 50 veces, alcanoles C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> no ramificados y 2-etilhexano-1-ol. Otros antiespumantes son alquilésteres C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> de ácidos grasos, preferiblemente alquilésteres C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> de ácido esteárico, en los cuales alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>, alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> pueden ser preferiblemente ramificados o no ramificados.

35 Son agentes humectantes adecuados por ejemplo surfactantes no iónicos, aniónicos o catiónicos, en particular productos de etoxilación y/o de propoxilación de alcoholes grasos o copolímeros de bloque de óxido de propileno-óxido de etileno, alcoholes grasos u oxoalcoholes etoxilados o propoxilados, además etoxilatos de ácido oleico o alquilfenoles, sulfatos de alquilfenoléter, alquilpoliglicósidos, alquilfosfonatos, alquilfenilfosfonatos, alquilfosfatos o alquilfenilfosfatos.

40 Son por ejemplo igualadores adecuados copolimerizados de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno con pesos moleculares Mn en el rango de 500 a 5000 g/mol, preferiblemente 800 a 2000 g/mol. De modo muy particular se prefieren copolimerizados de bloque de óxido de propileno/óxido de etileno por ejemplo de la fórmula EO<sub>8</sub>PO<sub>7</sub>EO<sub>8</sub>, donde EO representa óxido de etileno y PO representa óxido de propileno.

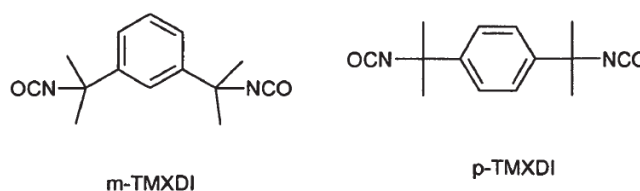
45 Son formadores adecuados de complejos por ejemplo la sal de tetrasodio del ácido etilendiaminotetraacético y la sal de trisodio del ácido nitrilotriacético, además fosfonatos, fosfatos y polifosfatos de metales alcalinos.

Son ejemplos de fijadores adecuados los derivados de melamina, que pueden estar alcoxilados, alcoxialquilados o reaccionar hasta dar semiaminales, isocianuratos transformados en hidrófilos, poliglicidiléteres con 2 a 5 grupos glicidilo por molécula, carbodiimidas, urea o derivados de urea que dado el caso pueden reaccionar hasta semiaminales o aminales.

- 5 Son fijadores preferidos de modo muy particular carbodiimidas, en particular carbodiimidas poliméricas. Ejemplos de carbodiimidas poliméricas son obtenibles mediante condensación o bien policondensación de por lo menos un diisocianato aromático, por ejemplo 2,4-toluilendiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato o 1,7-naftilendiisocianato o por lo menos una carbodiimida alifática o cicloalifática como por ejemplo isoforondiisocianato, trimetilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, 2,4-hexahidrotoluilendiisocianato, 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato y 4,4'-dicrolohexilmetandiisocianato.

- 15 Son carbodiimidas poliméricas preferidas copolicarbodiimidas, obtenibles mediante condensación o bien policondensación de por lo menos un diisocianato aromático, por ejemplo 2,4-toluilendiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato o 1,7-naftilendiisocianato, con por lo menos una carbodiimida alifática o cicloalifática como por ejemplo isoforondiisocianato, trimetilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, 2,4-hexahidrotoluilendiisocianato, 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato y 4,4'-dicrolohexilmetandiisocianato.

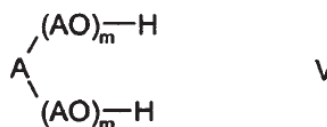
Las carbodiimidas poliméricas preferidas de modo muy particular son obtenibles mediante policondensación de m-TMXDI o p-TMXDI



- 20 o mezclas de m-TMXDI y p-TMXDI con 2 a 20, preferiblemente a 15 y de modo particular preferiblemente a 10 grupos -N=C=N por mol.

- 25 Las carbodiimidas poliméricas previamente mencionadas actúan bien de modo particular en combinación con uno o varios dioles, por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexanodiol, 1,5-pentanodiol, polietilenglicol con un peso molecular promedio Mn en el rango de 200 a 5.000 g/mol, polipropilenglicol con un peso molecular promedio Mn en el rango de 200 a 5.000 g/mol, politetrahidrofurano con un peso molecular promedio Mn en el rango de 200 a 5.000 g/mol, copolímeros de óxido de etileno- óxido de propileno, en particular copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno.

- 30 Además son adecuados dioles aromáticos como por ejemplo resorcinol, hidroquinona, 4,4'-difenioldiol, hidroquinon-di-(para-hidroxibenzoato), bisfenol A así como productos de alcoxilación, en particular productos de etoxilación y productos de propoxilación de los dioles aromáticos previamente mencionados, como por ejemplo compuestos de la fórmula general V



donde las variables son definidas como sigue:

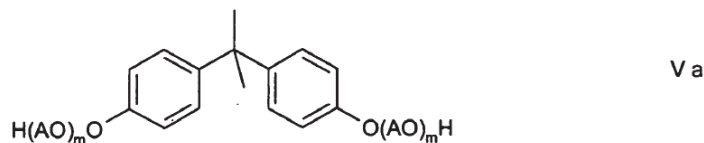
- 35 A es un radical orgánico divalente con hasta 40 átomos de C, preferiblemente 2 a 30 átomos de C, preferiblemente un diol, en particular un radical orgánico con por lo menos uno, preferiblemente por lo menos dos anillos fenilo que pueden estar sustituidos, por ejemplo para-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-, para, para'-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-, para, para'-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-,

- 40 AO es elegido de entre óxido de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, por ejemplo óxido de butileno, en particular óxido de etileno CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O ("EO") y óxido de propileno CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)O ("PO")

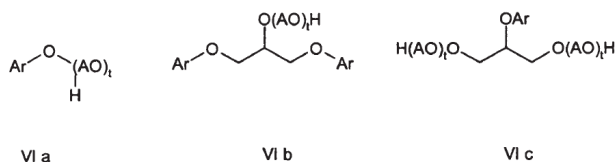


m es diferente o preferiblemente igual y elegido de entre números en el rango de cero a 50, preferiblemente 2 a 20 y de modo particular preferiblemente 3 a 15.

Se prefieren compuestos de la fórmula V a



- 5 Las masas para empastar acordes con la invención pueden contener uno o varios emulsificantes. Los emulsificantes adecuados son preferiblemente no iónicos. Son ejemplos de emulsificante no iónicos por ejemplo alcoholes grasos con uno o varios grupos alcoxi, preferiblemente grupos propoxilo y en particular alcoholes grasos con varios, por ejemplo 3 a 100 grupos etoxilo, oxoalcoholes y en particular arilpoliglicoléteres, por ejemplo de las fórmulas VI a a VI c:



10

En ello, se definen las variables como sigue:

Ar: diferente o dado el caso igual, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, por ejemplo fenilo, naftilo o fenantrilo, no sustituido o sustituido una o varias veces, en particular con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ramificado o no ramificado, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, o con alquilarilo, por ejemplo estirilo; son radicales fenilo sustituidos preferidos en cada caso sustituidos en posición 2,6 o en posición 2,4,6 con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

15

t diferentes o preferiblemente iguales y elegidos de entre números en el rango de 1 a 100, preferiblemente 2 a 50 y de modo particular preferiblemente 3 a 20.

20

En una forma de operar de la presente invención, las formulaciones acuosas de microcápsulas acordes con la invención, en particular masas para empastar acordes con la invención contienen 0,01 a 45 % en peso, preferiblemente 0,11 a 30 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,5 a 20 % en peso de microcápsulas acordes con la invención.

25

En una forma especial de operar de la presente invención las masas para empastar acordes con la invención contienen

0,01 a 45 % en peso, preferiblemente 0,11 a 30 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,5 a 20 % en peso de microcápsulas acordes con la invención,

hasta 10 % en peso, preferiblemente 0,001 a 8 % en peso de agente espesante,

1 a 30 % en peso preferiblemente 2 a 20 % en peso de agente ligante y

30

en total 0,1 a 6 % en peso, preferiblemente 0,5 a 3 % en peso de otras adiciones, donde los datos en % en peso se refieren en cada caso a la totalidad de las masas para empastar acordes con la invención. Preferiblemente el resto es agua.

35

En una forma de operar de la presente invención las formulaciones acuosas de microcápsulas acordes con la invención, en particular las masas para empastar acordes con la invención exhiben un contenido de materia seca en el rango de 3 a 50 % en peso, preferiblemente de 5 a 40 % en peso.

En una forma de operar de la presente invención las formulaciones acuosas de microcápsulas acordes con la invención, en particular masas para empastar acordes con la invención exhiben un valor de pH en el rango de 7 a 11, preferiblemente a 9.

Las masas para empastar acordes con la invención son adecuadas para estampar diferentes sustratos, por ejemplo madera, papel, láminas de polímero, por ejemplo de polietileno o poliéster, además cuero, cuero artificial, cartulina y embalajes de cartón y en particular textiles.

5 En una forma preferida de operar de la presente invención las masas para empastar acordes con la invención son masas para empastar para la impresión de textiles. El concepto de textil fue definido previamente. En el sentido de la presente invención, preferiblemente un textil es un textil decorado bidimensionalmente, previamente mencionado como textil bidimensional.

10 Si se emplean las masas para empastar acordes con la invención para estampar sustratos, en particular textiles, se obtiene entonces un sustrato estampado sin manchas con preferible sensación al tacto y buenas propiedades, por ejemplo resistencia a la fricción.

15 Otro objetivo de la presente invención son combinaciones de varias, por ejemplo por lo menos dos masas para empastar acordes con la invención, que contienen preferiblemente cada otro tipo de microcápsulas acordes con la invención con diferentes sustancias (C) coloreadas o que aportan color. Con combinaciones acordes con la invención de masas para empastar acordes con la invención se manufacturan por ejemplo impresiones de varios colores.

Otro objetivo de la presente invención es un método para el tratamiento de sustratos, en particular de textiles, empleando por lo menos una formulación acuosa de microcápsulas acordes con la invención, en lo que sigue también denominado método de tratamiento acorde con la invención. Los detalles para la ejecución de formas de operar del método de tratamiento acorde con la invención son mencionados previamente.

20 Otro objetivo es un método para la estampación de sustratos, en particular de textiles, empleando por lo menos una masa para empastar acorde con la invención. El método acorde con la invención para la estampación de sustratos es denominado en lo que sigue también método de impresión acorde con la invención.

Para el propósito de la estampación puede servirse también de métodos de por sí conocidos, por ejemplo un método de serigrafía.

25 A continuación se describe una forma de operación del método de impresión acorde con la invención.

El método de impresión acorde con la invención parte de sustrato, que puede ser no tratado o puede estar tratado por métodos de por sí conocidos. Por ejemplo pueden tratarse previamente sustratos de algodón, en particular ser blanqueados.

30 Después de ello se imprimen las masas para empastar acordes con la invención, por ejemplo con ayuda de un patrón. Puede imprimirse de manera extensiva o imprimirse sustratos con un patrón o varios patrones. Preferiblemente se imprime de manera extensiva.

35 En una forma de operar de la presente invención se trata térmicamente después de la verdadera impresión del sustrato con masas para empastar, y concretamente en una o varias etapas de tratamiento. Por ejemplo puede secarse térmicamente y/o fijarse térmicamente, preferiblemente secarse a temperaturas de 70 a 120°C sobre un periodo de tiempo de 30 segundos a 30 minutos, y/o fijarse dado el caso a continuación del secado, a temperaturas de 140°C a 200°C por un periodo de tiempo de 30 segundos a 15 minutos. La duración y temperatura del tratamiento térmico son ajustadas en ello en cada caso al sustrato impreso. Como temperaturas se mencionan previamente en cada caso las temperaturas del agente de calentamiento, por ejemplo de la corriente de aire.

Después del tratamiento térmico puede aún lavarse o plancharse.

40 Se obtienen sustratos impresos que exhiben buenas propiedades de termoregulación, una agradable sensación al tacto buenas propiedades como por ejemplo resistencia contra la fricción y que así mismo son objetivo de la presente invención. Preferiblemente son sustratos impresos acordes con la invención los textiles impresos. Por ejemplo se emplean de manera sobresaliente textiles acordes con la invención en el ámbito del vestuario y como banderas o gallardetes, además como materiales decorativos en el ámbito textil doméstico o en el ámbito de textiles  
45 industriales.

Otro objetivo de la presente invención es un método para la producción de formulaciones acuosas de microcápsulas acordes con la invención, en particular masas para empastar acordes con la invención, definido también en el marco de la presente invención como método de producción acorde con la invención. El método de producción acorde con la invención ocurre mediante mezcla, en particular agitación de las microcápsulas acordes con la invención, de por lo

menos un agente ligante, dado el caso con agente espesante y dado el caso con por lo menos un aditivo y dado el caso completando con agua.

5 El orden de adición de los componentes previamente mencionados de las masas para empastar acordes con la invención puede ser elegido libremente. Si se desea emplear uno o varios agentes espesantes entonces se prefiere añadir por último el o los agentes espesantes o inmediatamente antes de completar con agua.

Puede ejecutarse el método de producción acorde con la invención en cualquier recipiente, por ejemplo en recipientes con agitación.

En caso de desearse emplear uno o varios agentes espesantes, entonces se prefiere mezclar con ayuda de un agitador rápido, por ejemplo un Ultra-Thurrax.

10 Se aclara la invención mediante ejemplos de trabajo.

Observaciones preliminares generales: todos los datos en % están en % en peso, cuando no se indique expresamente de otro modo.

I producción de microcápsulas acordes con la invención

I.1 producción de microcápsulas MK.1 acordes con la invención

15 Se produjeron una fase acuosa y una fase oleosa.

Fase acuosa:

381 g agua

190 g una solución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (obtenible comercialmente como Culminal® MHPC 100)

20 47,5 g una solución acuosa al 10 % en peso de polivinilalcohol (grado de hidrólisis: 79 % molar), obtenible comercialmente como Mowiol® 15-79

2,1 g una solución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio

Fase oleosa

431 g n-octadecano (A.1)

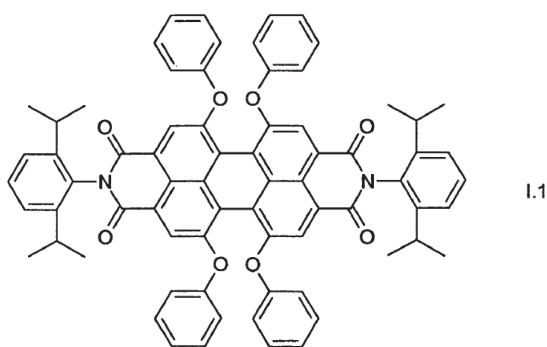
25 9 g una parafina industrial con punto de fusión de 65 °C (A.2)

19,6 g metilmetacrilato (monómero i.1)

19,6 g 1,4-butandiolacrilato (monómero ii.1)

9,8 g ácido metacrílico (monómero i.2)

4,4 g colorante soluble en aceite de la fórmula i.1



0,7 g de solución al 75% de tert.-butilperivalato en hidrocarburos alifáticos

Adición 1.1:

5,38 g de una solución acuosa al 10 % en peso de tert.-butilhidroperóxido

5 Adición 1.2:

28,3 g de una solución acuosa al 1 % en peso de ácido ascórbico

10 Se colocó a temperatura ambiente la fase acuosa de arriba. Después de la adición de la fase oleosa se dispersó con un agitador de disolución a 3500 rpm (revoluciones por minuto). Después de dispersar por 40 minutos se obtuvo una emulsión estable con un diámetro de gotitas en el rango de 2 a 12  $\mu\text{m}$ . La emulsión así obtenida fue calentada con agitación con un agitador de ancla en un periodo de 60 minutos hasta 70 °C, en un periodo de otros 60 minutos hasta 85 °C y se agitó por una hora a 85 °C. Se formó una dispersión de microcápsulas. A la dispersión que surgió de microcápsulas se añadió en un periodo de 5 minutos bajo agitación la adición 1.1. Después se dosificó la adición 1.2 bajo agitación por un periodo de tiempo de 90 minutos, mientras se enfrió a temperatura ambiente. Después se neutralizó con solución acuosa de NaOH. La dispersión surgida de microcápsulas MK.1 acorde con la invención

15 tenía un contenido de materia seca de 43,9 % y un tamaño promedio de partícula de 5,1  $\mu\text{m}$  (medido por difracción de Fraunhofer, valor promedio volumétrico).

I.2 producción de microcápsulas MK.2 acordes con la invención

Se produjo una fase acuosa y una fase oleosa.

Fase acuosa:

20 381 g de agua

190 g de una solución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (obtenible comercialmente como Culminal® MHPC 100)

47,5 g de una solución acuosa al 10 % en peso de polivinilalcohol (grado de hidrólisis: 79 % molar), obtenible comercialmente como Mowiol® 15-79

25 2,1 g de una solución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio

Fase oleosa

431 g de n-octadecano (A.1)

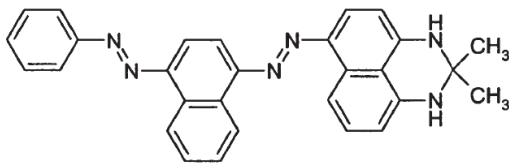
9 g de una parafina industrial con un punto de fusión de 65 °C (A.2)

19,6 g metilmetacrilato (monómero I.1)

30 19,6 g 1,4-butanodiolacrilato (monómero II.1)

9,8 g ácido metacrílico (monómero I.2)

4,4 g del colorante negro oleosoluble (C.2)



0,7 g 75 % en peso de una solución de t-butilperivalato en hidrocarburos alifáticos

Adición 2.1:

5 5,38 g de una solución acuosa al 10 % en peso de t-butilhidroperóxido

Adición 2.2:

28,3 g de una solución acuosa al 1 % en peso de ácido ascórbico

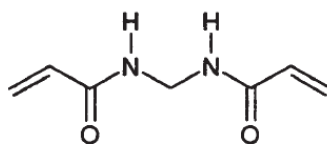
10 Se colocó previamente a temperatura ambiente la fase acuosa. Después de la adición de la fase oleosa se dispersó con un agitador de disolución a 3500 rpm. Después de 40 minutos de dispersión se obtuvo una emulsión estable con diámetro de gotitas en el rango de 2 a 12  $\mu\text{m}$ . La emulsión así obtenida fue calentada bajo agitación con un agitador de ancla dentro de 60 minutos hasta 70  $^{\circ}\text{C}$ , dentro de otros 60 minutos hasta 85  $^{\circ}\text{C}$  y se agitó por una hora a 85  $^{\circ}\text{C}$ . Se formó una dispersión de microcápsulas. A la dispersión que surgió de microcápsulas se añadió bajo agitación dentro de 5 minutos la adición 2.1. Se dosificó la adición 2.2 bajo agitación por un periodo de tiempo de 90 minutos, mientras que se enfrió hasta temperatura ambiente. Después se neutralizó con solución acuosa de NaOH. La dispersión que surgió de microcápsulas tenía un contenido de materia sólida de 43,4 % y un tamaño promedio de partícula de 3,6  $\mu\text{m}$  (medida con difracción de Fraunhofer, valor volumétrico promedio).

15

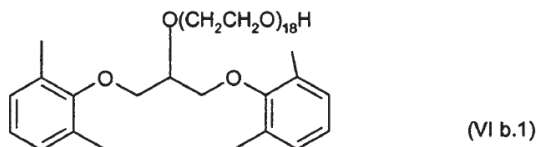
II. Producción de una masa para empastar

Se emplearon las siguientes adiciones y agentes ligantes:

20 (Adición 1) copolímero de ácido acrílico (92 % en peso), acrilamida (7,6 % en peso), metilénbisacrilamida (0,4 % en peso), neutralizada cuantitativamente con amoníaco (25 % en peso en agua), peso molecular Mw de aproximadamente 150.000g/mol



(Adición 2):



25 (Adición 3): alcoxilato C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> de ácido graso

Agente ligante 1: dispersión de copolímero, valor de pH 6,8, contenido de materia sólida 40 %, un copolimerizado en emulsión aleatorio de

30 1 parte en peso de N-metilolacrilamida, 1 parte en peso de ácido acrílico, 4 partes en peso de acrilamida, 26 partes en peso de estireno, 68 partes en peso de n-butilacrilato, para el agente ligante los datos de partes en peso son referidos en cada caso a la materia sólida total, diámetro promedio de partícula (promedio ponderado) 172 nm, determinado mediante el contador de Coulter.

## ES 2 438 490 T3

Se agitaron en un recipiente con agitación los siguientes ingredientes.

500 g agente ligante 1 (como tal),

20 g emulsión de 25 % en peso de adición 1 en agua/aceite mineral (40:60 % vol),

2 g adición 2,

5 1 g adición 3, y

400 g dispersión de microcápsulas MK.1 acordes con la invención o

400 g dispersión de microcápsulas MK.2 acordes con la invención según el ejemplo I.

10 Se completó con agua hasta 1 litro y se agitó después por 15 minutos con un agitador rápido del tipo Ultra-Turrax con aproximadamente 2000 revoluciones/min. Se obtuvieron masas para empastar libres de aglomerados, de aspecto suave, fluidas.

Sustrato de impresión:

Tejido de algodón, blanqueado, no mercerizado, peso superficial 196 g/m<sup>2</sup> ("BW").

Impresión: racleta de 8 mm, nivel de tracción magnética 6, patrón E 55

Tratamiento térmico: 2 etapas, 1<sup>a</sup> etapa: secado a 90° C por 10 minutos en armario de secado.

15 La subsiguiente 2<sup>a</sup> etapa del tratamiento térmico (entrelazamiento) ocurrió en cada caso en un bastidor tensor con aire caliente por calentamiento de cinco minutos a 150 °C.

Se obtuvo un textil coloreado brillante o bien negro, el cual unía sobresaliente capacidad de almacenamiento de calor con autenticidades sobresalientes (resistencia a la flexión, capacidad para el lavado).

REIVINDICACIONES

1. Microcápsulas, que incluyen

(A) en el rango de 50 a 95 partes en peso de material núcleo lipófilo, que exhibe una transición de fases sólido/líquido en el rango de temperatura de -20 a 120°C,

5 (B) en el rango de 4 a 50 partes en peso de pared de cápsula, y

(C) en el rango de 0,01 a 10 partes en peso de por lo menos un material coloreado o que aporta color, elegido de entre colorantes solubles en aceite y aclaradores solubles en aceite,

donde los datos en partes en peso se refieren al peso total de las microcápsulas en cuestión,

donde la pared de cápsula (B) es un (co)polímero, que está construido de

10 30 a 100 % en peso de por lo menos un monómero (monómero I), elegido de entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y alquilésteres C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> del ácido (met)acrílico,

0 a 70 % en peso de uno o varios monómeros bi- o polifuncionales (monómero II), el (los) cual(es) es o bien son no solubles en agua o difícilmente solubles en agua y

0 a 40 % en peso de uno o varios otros monómeros (monómero III),

15 donde los datos en % en peso se refieren al peso total de la pared de cápsula (B).

2. Microcápsulas según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** ellas exhiben un diámetro promedio en el rango de 0,5 a 100 µm (promedio Z), determinado según dispersión de luz.

3. Microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas porque** la pared de cápsula (B) es un copolímero que está construido de

20 30 a 90 % en peso de uno o varios monómeros I,

10 a 70 % en peso de uno o varios monómero II así como

0 a 30 % en peso de uno o varios monómeros III.

25 4. Microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas porque** el monómero II es elegido de entre una mezcla de monómeros de divinilo y polivinilo, donde la fracción de monómeros de polivinilo es de 2 a 90 % en peso, referida a los monómeros II.

5. Microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas porque** la pared de cápsula (B) está construida de por lo menos dos diferentes monómeros I, dado el caso por lo menos un monómero II y dado el caso por lo menos un monómero III.

30 6. Empleo de microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 5 para el equipamiento de sustratos bidimensionales.

7. Método para el equipamiento de sustratos bidimensionales empleando microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 5.

8. Sustratos bidimensionales equipados con microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 5.

35 9. Sustratos según la reivindicación 8, **caracterizados porque** ellos son elegidos de entre sustratos fibrosos y materiales de construcción.

10. Método para la producción de microcápsulas, **caracterizado porque** en presencia de

(A) en el rango de 50 a 95 partes en peso de material núcleo lipófilo que exhibe una transición de fases sólido/líquido en el rango de temperatura de -20 a 120°C,

(C) en el rango de 0,01 a 10 partes en peso de por lo menos un material coloreado o que aporta color, elegido de entre colorantes solubles en aceite y aclaradores solubles en aceite,

en el rango de 4 a 50 partes en peso de un monómero o una mezcla de monómeros se (co)polimerizan:

- 5      30 a 100 % en peso      de por lo menos de un monómero (monómero I), elegido de entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y alquilésteres C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> del ácido (met)acrílico,
- 0 a 70 % en peso      de uno o varios monómeros bi- o polifuncionales (monómero II), el cual no es soluble o es difícilmente soluble en agua y
- 0 a 40 % en peso      de uno o varios otros monómeros (monómero III),

donde los datos en % en peso se refieren al peso total de los monómeros I, II y III,

- 10      y donde los datos en partes en peso se refieren al peso total de las microcápsulas listas.

11. Método según la reivindicación 10, **caracterizado porque** se elige la temperatura de (co)polimerización por encima de la temperatura a la cual el material núcleo lipófilo (A) tiene su transición de fases sólido/líquido.

12. Formulaciones acuosas que contienen microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 5.

13. Formulaciones acuosas según la reivindicación 12, que contienen además por lo menos un agente ligante.