

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 454 652**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/32** (2006.01)

**B01J 13/02** (2006.01)

**C09J 163/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2009 E 09719899 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014 EP 2259868**

54 Título: **Microcápsulas con liberación inducida por radiación o térmica**

30 Prioridad:

**11.03.2008 EP 08152583**

**19.06.2008 EP 08158620**

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

**11.04.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KOPLIN, TOBIAS JOACHIM;  
NORD, SIMON;  
LICHT, ULRIKE;  
BEYERS, CORNELIS PETRUS;  
SCHROEDER-GRIMONPONT, TINA y  
SCHUMACHER, KARL-HEINZ**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 454 652 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 con liberación inducida por radiación o térmica

5 La presente invención se refiere a microcápsulas que comprenden una pared de cápsula a base de polimetacrilatos y un núcleo de cápsula que contiene una sustancia lipófila que puede liberarse de manera inducida por radiación o térmicamente, a un procedimiento para su fabricación así como a su uso para la liberación inducida por radiación o térmica de la sustancia lipófila.

10 Las microcápsulas se conocen en las más diversas formas de realización y dependiendo de la hermeticidad de la pared de cápsula se usan para fines muy distintos. Por ejemplo sirven para la protección de materiales de núcleo que sólo deben liberarse mediante destrucción dirigida mecánica de la pared de cápsula, tales como de colorantes para papeles carbón o de sustancias aromáticas encapsuladas. En campos de aplicación de este tipo se conocen materiales de pared de cápsula a base de gelatina, poliuretano y a base de poliurea así como a base de poliacrilatos y polimetacrilatos. Otros requerimientos se plantean en materiales de pared para principios activos vegetales o farmacéuticos como materiales de núcleo, en los que es importante una permeabilidad de la pared de cápsula que permite una liberación controlada y el transporte guiado de los principios activos.

15 Un campo de aplicación más nuevo para las microcápsulas es su uso en formulaciones de adhesivo. A este respecto se han proporcionado los más diversos planteamientos de mejorar formulaciones de adhesivo o encapsular de manera dirigida adhesivos o componentes. Los adhesivos deben ser por regla general tanto pegajosos como mostrar una resistencia. Un calentamiento hasta temperaturas más altas conduce con frecuencia a un ablandamiento de los adhesivos y a la reducción de la resistencia. Sin embargo existen aplicaciones en las que es importante que la resistencia no se reduzca tampoco a temperaturas más altas. Una solución de este problema es la adición de un componente reticulador que provoca una resistencia adicional.

20 El documento US 5.596.051 describe microcápsulas con un poli(acrilato de n-butilo) como material de núcleo y un copolímero de metacrilato de metilo y anhídrido de ácido metacrílico como material de pared. La apertura de la pared se realiza a este respecto mediante adición de bases que disuelven químicamente la reticulación o pueden hinchar los grupos anhídrido y así permiten la salida de la resina adhesiva.

25 El documento DE 3918141 enseña microcápsulas con paredes de cápsula de ácidos o derivados de ácido difuncionales y hexametilentetramina o derivados de acetaldehído-amoniaco como reticuladores. La hexametilentetramina incorporada o el derivado de acetaldehído-amoniaco es, a este respecto, termolábil y representa por consiguiente un punto de rotura teórico en la pared de cápsula que provoca de manera térmicamente inducida la liberación de la sustancia activa.

30 Los documentos WO 91/12883 y WO 91/12884 enseñan microcápsulas foto o termolábiles con paredes de cápsula de poliurea. En el polímero de pared están contenidos grupos azoico o peróxido como puntos de rotura teóricos que disueltos fotoquímica o térmicamente conducen a la apertura de la pared de cápsula. La incorporación de puntos de rotura teóricos de este tipo requiere monómeros especiales que no permiten una realización de procedimiento discrecional, sobre todo no a temperaturas más altas.

35 El documento WO 02/20683 enseña un adhesivo de acrilato microencapsulado, formándose el adhesivo sólo durante el encapsulamiento. Como materiales de pared se mencionan entre otros resinas de poliurea y copolímeros de acrilato de alquilo/ácido acrílico. La liberación se realiza mediante presión o calor. Dependiendo de la aplicación puede ser, sin embargo, desventajoso que las partes que van a adherirse deban calentarse en su totalidad.

40 Así se conocen por las solicitudes europeas anteriores 06126997.3 y 06126994.0 microcápsulas que pueden destruirse térmicamente para una dispersión de adhesivo de recubrimiento. Las paredes de microcápsulas descritas en las mismas a base de poli(metacrilato de metilo) se vuelven permeables por regla general a temperaturas por encima de 60 °C para las carbodiimidias contenidas en el núcleo y provocan así la reticulación posterior de los adhesivos de recubrimiento.

45 Un objetivo de la presente invención era poner a disposición un sistema de adhesivo adicional en el que de manera térmicamente controlada pudiera liberarse el componente reticulador de manera dirigida.

50 El documento WO 03/054102 describe adhesivos que contienen al menos un óxido mixto metálico en forma de partículas superparamagnéticas, en nanoescala, así como procedimientos para el calentamiento de tales preparaciones con el fin de establecer o disolver uniones adhesivas a base de estas preparaciones. Así puede liberarse de acuerdo con una variante de realización el componente que desencadena el endurecimiento, tal como un monómero o catalizador, en forma de microcápsulas que contienen partículas superparamagnéticas, en nanoescala como núcleo de cápsula, de manera dispersada en una composición de adhesivo y mediante irradiación.

55 El documento WO 02/48278 enseña una forma de administración de 1 componente de un adhesivo de dos componentes, en el que el un componente A se encuentra microencapsulado y las microcápsulas están distribuidas en una matriz del segundo componente B. Mediante irradiación con luz de longitud de onda de 200-700 nm se libera el componente A y se forma el adhesivo.

El documento WO 2004/076578 enseña adhesivos de masa fundida en caliente que contienen colorantes o pigmentos que absorben en el intervalo de infrarrojo cercano. La pegajosidad puede reactivarse mediante irradiación en el intervalo de infrarrojo cercano, introduciéndose en los puntos irradiados la energía necesaria para que se funda el adhesivo de masa fundida.

5 Un problema especial se encuentra en adhesivos como los que se conocen por adhesivos de etiquetas, dado que éstos son pegajosos permanentemente. Cuando se procesan se requieren papeles especialmente revestidos para la protección de la superficie adhesiva, que se retiran sólo cuando se desea la acción adhesiva. Los papeles protectores se producen a este respecto como residuo.

10 Otro objetivo de la presente invención eran nuevos sistemas de adhesivo que permitieran controlar de manera dirigida la acción adhesiva tanto temporal como espacialmente. En particular deberían realizarse adhesivos líquidos o productos previos líquidos de adhesivos de manera antiadherente, es decir, de manera no adhesiva y deberían obtener de nuevo su pegajosidad sólo en un momento seleccionado de manera discrecional por el usuario y únicamente en los sitios deseados por el usuario.

15 Además, el objetivo de la presente invención era poner a disposición nuevas microcápsulas en las que fuera posible controlar espacial y temporalmente de manera dirigida la liberación de las sustancias constituyentes. Las cápsulas de este tipo deberían disponer de paredes de cápsula herméticas tanto en dispersión acuosa como en forma secada, por ejemplo, como película o polvo. La densidad de potencia necesaria para la liberación debería ser lo más baja posible y debería proporcionarse con fuentes de radiación de fácil manipulación tales como aparatos de microondas y emisores de radiación IR.

20 De acuerdo con esto se encontraron microcápsulas cuya pared de cápsula libera el contenido del núcleo de cápsula mediante irradiación con radiación electromagnética seleccionada del intervalo de longitudes de onda de 700 nm a 1 m.

Además se encontraron microcápsulas cuya pared de cápsula libera el contenido de núcleo de cápsula mediante calentamiento térmico.

25 La presente invención se refiere a microcápsulas que comprenden un núcleo de cápsula que contiene al menos una sustancia lipófila así como al menos un compuesto que absorbe radiación electromagnética del intervalo de longitudes de onda de 700 nm a 1 m y una pared de cápsula constituida por

30	del 40 % al 80 % en peso	de uno o varios monómeros (monómeros I) seleccionados entre ésteres alquílicos C <sub>1</sub> -C <sub>24</sub> del ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico,
30	del 20 % al 60 % en peso	de uno o varios monómeros bi o polifuncionales (monómeros II) que no son solubles o son poco solubles en agua y
30	del 0 % al 40 % en peso	de uno o varios otros monómeros (monómeros III),

35 respectivamente con respecto al peso total de los monómeros, seleccionándose la al menos una sustancia lipófila de acuerdo con la reivindicación 1, así como a un procedimiento para su fabricación. Además se encontró que sustancias lipófilas encapsuladas de esta manera pueden liberarse de manera inducida por radiación. Además, la solicitud se refiere al uso de estas microcápsulas para sistemas de adhesivo así como a un procedimiento para la adhesión de al menos dos sustratos.

40 Las microcápsulas de acuerdo con la invención comprenden un núcleo de cápsula y una pared de cápsula de polímero. El núcleo de cápsula está compuesto predominantemente en más del 90 % en peso de sustancia lipófila. El núcleo de cápsula puede ser, a este respecto, dependiendo de la temperatura tanto sólido como líquido. Preferentemente, el núcleo de cápsula es líquido a una temperatura de 20 °C y presión normal. Por líquido ha de entenderse que el material de núcleo presenta una viscosidad según Brookfield de  $\leq 5$  Pa·s.

45 El tamaño de partícula promedio de las cápsulas (por medio de dispersión de la luz) asciende a de 0,5  $\mu$ m a 50  $\mu$ m, preferentemente de 0,5  $\mu$ m a 30  $\mu$ m. La proporción en peso del núcleo de cápsula con respecto a la pared de cápsula asciende generalmente a de 50:50 a 95:5. Se prefiere una proporción de núcleo/pared de 70:30 a 93:7.

Dependiendo del procedimiento de fabricación y del coloide protector seleccionado a este respecto, éste puede ser igualmente componente de las microcápsulas. Así puede ser hasta el 10 % en peso con respecto al peso total de las microcápsulas coloide protector. De acuerdo con esta forma de realización, las microcápsulas presentan sobre la superficie del polímero el coloide protector.

50 Como material de núcleo se tienen en consideración para las microcápsulas sustancias de insolubles a esencialmente insolubles en agua, a continuación designadas como sustancias lipófilas. Por esencialmente insoluble en agua ha de entenderse a este respecto una solubilidad de la sustancia lipófila en agua de  $\leq 5$  g/l, preferentemente  $\leq 1$  g/l a 25 °C. El núcleo de cápsula puede comprender una o varias sustancias lipófilas. Siempre que en caso de la sustancia lipófila se trate de una mezcla puede encontrarse ésta, por ejemplo, como disolución.

55 Las sustancias lipófilas con la solubilidad en agua mencionada anteriormente se seleccionan preferentemente del grupo que comprende compuestos de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> saturados o

insaturados, alcoholes grasos, aminas grasas C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, ésteres de ácidos grasos, ceras naturales y sintéticas, hidrocarburos halogenados, aceites naturales, ablandadores, reticuladores para adhesivos de dos componentes, resinas adhesivas y resinas que se vuelven pegajosas para adhesivos de dos componentes, sustancias olorosas y aromas, principios activos, colorantes y/o formadores de color, cuyo máximo de absorción se encuentra a una longitud de onda < 700 nm, catalizadores e inhibidores.

De acuerdo con la invención se mencionan:

- a) compuestos de hidrocarburos alifáticos tales como hidrocarburos C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> saturados o insaturados que son ramificados o preferentemente lineales, por ejemplo tales como n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, n-undecano, n-dodecano, 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 y aceite mineral blanco así como hidrocarburos cíclicos, por ejemplo ciclohexano, ciclooctano y ciclodecano;
- b) compuestos de hidrocarburos aromáticos tales como benceno, naftaleno, bifenol, o- o m-terfenilo, hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> tales como dodecibenceno, tetradecibenceno, hexadecibenceno, hexilnaftaleno o decilnaftaleno;
- c) ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> saturados o insaturados tales como ácido láurico, esteárico, oleico o behénico, preferentemente mezclas eutécticas de ácido decanoico con por ejemplo ácido mirístico, palmítico o láurico;
- d) alcoholes grasos tales como alcohol laurílico, estearílico, oleílico, miristílico, cetílico, mezclas tales como alcohol graso de coco así como los denominados oxoalcoholes, que se obtienen mediante hidroformilación de  $\alpha$ -olefinas y otras reacciones;
- e) aminas grasas C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, tales como decilamina, dodecilamina, tetradecilamina o hexadecilamina;
- f) ésteres tales como ésteres alquílicos C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> de ácidos grasos tales como palmitato de propilo, estearato de metilo o palmitato de metilo así como preferentemente sus mezclas eutécticas o cinamato de metilo;
- g) ceras naturales y sintéticas tales como ceras de ácido montánico, ceras de éster montánico, cera de carnauba, cera de polietileno, ceras oxidadas, cera de poliviniléter, cera de acetato de etilenvinilo o ceras duras según el procedimiento de Fischer-Tropsch;
- h) hidrocarburos halogenados tales como cloroparafina, bromo-octadecano, bromopentadecano, bromononadecano, bromoeicosano, bromodocosano;
- i) aceites naturales tales como aceite de cacahuete y aceite de soja,
- k) reticuladores para adhesivos de dos componentes, eventualmente como disolución en las sustancias lipófilas mencionadas anteriormente de los grupos a) a j); tales como aziridinas, epóxidos, oxazolinas, isocianatos, oximas, carbodiimidias u otros compuestos reactivos, multifuncionales tales como ácidos, alcoholes, alcoxilatos y aminas,
- l) resinas adhesivas para adhesivos de dos componentes, eventualmente como disolución en las sustancias lipófilas mencionadas anteriormente de los grupos a) a j), tales como resinas epoxídicas, resina de epoxi-acrilato, resinas de poliolefina; prepolímeros de poliuretano y resinas de silicona, así como resinas que se vuelven pegajosas, eventualmente como disolución en las sustancias lipófilas mencionadas anteriormente de los grupos a) a j), tales como resinas naturales y sintéticas por ejemplo resinas de hidrocarburo, resinas de colofonio modificadas, resinas de pineno y terpeno;
- m) sustancias olorosas y aromas eventualmente como disolución en las sustancias lipófilas mencionadas anteriormente de los grupos a) a i), tales como se describen en el documento WO 01/49817, o en "Flavors and Fragrances", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2002, al que se hace referencia expresamente;
- n) principios activos tales como biocidas, principios activos contra endoparásitos y ectoparásitos, herbicidas, fungicidas, algicidas, principios activos contra plagas animales, por ejemplo insecticidas, acaricidas, nematocidas, molusquicidas y principios activos contra ácaros, así como sustancias protectoras, eventualmente como disolución en las sustancias lipófilas mencionadas anteriormente de los grupos a) a i), tal como se describen en el documento WO 2006/092409.
- o) además disoluciones de colorantes y/o formadores de color, cuyo máximo de absorción se encuentra a una longitud de onda < 700 nm, en las sustancias lipófilas mencionadas anteriormente de los grupos a) a i);
- p) catalizadores e inhibidores.

De acuerdo con la invención se usan como sustancias lipófilas resinas adhesivas para adhesivos de dos

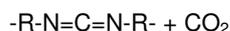
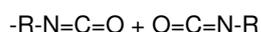
componentes, resinas que se vuelven pegajosas, reticuladores para adhesivos de dos componentes, sustancias olorosas y aromas, principios activos, colorantes y/o formadores de color, cuyo máximo de absorción se encuentra a una longitud de onda < 700 nm, respectivamente eventualmente como disolución en las sustancias lipófilas mencionadas anteriormente de los grupos a) a i).

- 5 Preferentemente, en caso de la sustancia lipófila se trata de un reticulador para adhesivos de dos componentes o una resina adhesiva para adhesivos de dos componentes. Ciertas resinas adhesivas preferentes son por ejemplo resinas epoxídicas y resinas de epoxi-acrilato que son materiales de partida para adhesivos reactivos.

Las resinas adhesivas epoxídicas están descritas en el libro de C.A. May "Epoxy resins" 2ª edición, Marcel Dekker, Inc así como en "Epoxy Resins, Curing Agents, Compounds and Modifiers", 2ª edición, Flick, E.W. 1993. Ciertas resinas epoxídicas adecuadas son resinas diepoxídicas o poliepoxídicas en particular aquéllas con un peso molecular promedio  $\leq 5000$  g/mol. Éstas pueden obtenerse por ejemplo con el nombre Araldite® de Huntsman International LLC. Igualmente se prefieren resinas de acrilato epoxídicas, preferentemente con un peso molecular promedio  $\leq 25000$ , tal como se explica en más detalle a continuación en el contexto de las resinas adhesivas epoxídicas encapsuladas. Se prefieren resinas a base de acrilatos y metacrilatos de glicidilo. Ciertos monómeros de partida preferidos para estas resinas son acrilato de glicidilo y/o metacrilato de glicidilo, ésteres acrílicos, estireno así como acrilatos de hidroxialquilo. Tales productos pueden obtenerse con el nombre Joncryl® ADR de BASF SE.

Las carbodiimidias adecuadas como reticuladores k) contienen generalmente en promedio de 1 a 20, preferentemente de 1 a 15, de manera especialmente preferente de 2 a 10 grupos carbodiimida. El peso molecular promediado en número  $M_n$  de los compuestos de carbodiimida asciende preferentemente a de 100 g/mol a 10000 g/mol, de manera especialmente preferente de 200 g/mol a 5000 g/mol y muy especialmente de 500 g/mol a 2000 g/mol. El peso molecular promediado en número se determina mediante análisis de grupos terminales de los diisocianatos (es decir el consumo de los grupos isocianato por formación de carbodiimida, véase a continuación) o en caso de que no sea posible el análisis de grupos terminales, mediante cromatografía de permeación en gel (patrón de poliestireno, THF como eluyente).

- 25 Los grupos carbodiimida pueden obtenerse de manera sencilla a partir de dos grupos isocianato con separación de dióxido de carbono:



Partiendo de poliisocianatos, o diisocianatos pueden obtenerse así carbodiimidias con varios grupos carbodiimida y eventualmente grupos isocianato, en particular grupos isocianato terminales. Las carbodiimidias adecuadas como reticuladores están descritas por ejemplo en el documento DE 10 2004 063 380, al que se hace referencia expresamente.

Como reticuladores k) son adecuados diisocianatos, tales como diisocianatos de fórmula general  $X(NCO)_2$ , en la que X representa 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.

Como reticuladores k) se prefieren aminas difuncionales y polifuncionales con grupos amino primarios, secundarios o terciarios que tienen una solubilidad en agua < 5 g/l a una temperatura de 50 °C.

Como reticuladores k) se prefieren también diepóxidos y poliepóxidos.

De manera condicionada por la afinidad del absorbedor con respecto al material de núcleo, el absorbedor está mezclado predominantemente con el material de núcleo y/o está incorporado en la pared de cápsula.

Se diferencia a este respecto entre absorbedores orgánicos e inorgánicos, que dependiendo de las longitudes de ondas absorbidas se subdividen de nuevo en absorbedores para IR y microondas:

- absorbedores IR orgánicos
- absorbedores de microondas orgánicos
- 45 - absorbedores IR inorgánicos
- absorbedores de microondas inorgánicos

De acuerdo con una forma de realización se prefieren microcápsulas en las que el compuesto que absorbe radiación electromagnética del intervalo de longitudes de onda de 700 nm a 1 m es un absorbedor orgánico.

De acuerdo con otra forma de realización se prefieren microcápsulas en las que el compuesto que absorbe radiación electromagnética del intervalo de longitudes de onda de 700 nm a 1 m es un absorbedor inorgánico.

Por absorbedor IR ha de entenderse en el contexto de esta solicitud un compuesto que aplicado en un espesor de capa de 50  $\mu\text{m}$  muestra una absorción  $\geq 90$  % a al menos una longitud de onda de radiación del intervalo de longitudes de onda de 700 nm a 1 mm. Se prefiere el intervalo de longitudes de onda de > 700 nm a 2000 nm, así

como las longitudes de onda 9,6  $\mu\text{m}$  y 10,6  $\mu\text{m}$ .

Por absorbedor de microondas ha de entenderse en el contexto de esta solicitud un compuesto que absorbe microondas del intervalo de longitudes de onda de  $> 1 \text{ mm}$  a  $1 \text{ m}$ . Se prefieren especialmente las frecuencias técnicamente relevantes de 2,45 GHz, 433-444 MHz y 902-928 MHz.

- 5 Los absorbedores IR orgánicos se describen en la bibliografía reiteradamente. Los compuestos de este tipo comprenden cianinas, complejos metálicos, quinonas, colorantes azoicos, multifenilmetano, perilenos, cuaterrilenos, anulenos aromáticos y en particular ftalocianinas metálicas, naftalocianinas metálicas, porfirinas metálicas, terrilimidadas y cuaterrilimidadas. Los compuestos con estructuras básicas de este tipo son solubles, a este respecto dependiendo de los sustituyentes, en disolventes, o sea colorantes, o insolubles y por consiguiente pigmentos. A modo de ejemplo se mencionan absorbedores IR como los descritos en el documento WO 02076988. Se prefieren especialmente Lumogen® IR 765 y 788 de BASF Aktiengesellschaft.

Los absorbedores de microondas orgánicos están descritos por ejemplo en la solicitud europea anterior 07 106 445.5.

- 15 Los absorbedores de microondas inorgánicos son óxidos metálicos que disponen de un momento magnético, así como hollín y grafito. Por regla general, los compuestos absorben también radiación IR, de modo que se aplica la relación para las dos formas de excitación.

- 20 Son absorbedores inorgánicos adecuados partículas de un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 0,1  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$ , que son eléctricamente conductoras, magnéticas, ferrimagnéticas, ferromagnéticas, antiferromagnéticas o superparamagnéticas. La aplicación de un campo magnético estático adicional conduce a una mejor absorción de estas partículas (intensidades de campo típicas son 10-60 mTesla). A modo de ejemplo se mencionan metales y metales de transición, tales como Al, Fe, Zn, Ti o Cu, sus sales tales como por ejemplo sus óxidos, como ZnO, óxidos de hierro, especialmente ferritas, y  $\text{TiO}_2$ , carbonatos o sulfuros, carbono tal como grafito, hollín, carbono nanoparticulado o nanotubos, carburos de silicio, silicio, sales de metal alcalino y alcalinotérreo etc. Además son adecuados los óxidos mixtos metálicos mencionados en el documento WO 03/054102.

- 25 Se prefieren hollín,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y grafito.

De acuerdo con una forma de realización se prefieren microcápsulas con un núcleo de cápsula que contiene sustancia lipófila, de manera especialmente preferente resinas adhesivas para adhesivos de dos componentes o reticuladores para adhesivos de dos componentes, así como al menos un absorbedor orgánico.

- 30 De acuerdo con otra forma de realización se prefieren microcápsulas con un núcleo de cápsula que contiene sustancia lipófila, de manera especialmente preferente resinas adhesivas para adhesivos de dos componentes o reticuladores para adhesivos de dos componentes, así como al menos un absorbedor inorgánico.

Las partículas de absorbedor están dispersas, siempre que éstas sean partículas inorgánicas tales como hollín o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , en la sustancia lipófila del núcleo de cápsula. Siempre que las partículas de absorbedor se encuentren dispersas, éstas deben tener un tamaño de partícula  $\leq 5 \mu\text{m}$ , preferentemente  $\leq 2 \mu\text{m}$ .

- 35 Las microcápsulas de acuerdo con la invención contienen, dependiendo del tipo de absorbedor y de la forma de activación, como máximo el 10 % en peso de absorbedor, preferentemente del 0,01 % al 10 % en peso, en particular del 0,1 % al 7 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 1 % al 5 % en peso de absorbedor, con respecto a la cantidad total de sustancia lipófila y monómeros de la pared de cápsula.

La pared de cápsula está constituida esencialmente por

- |    |   |  |
|----|---|--|
| 40 | del 40 % al 80 % en peso  | de uno o varios monómeros (monómeros I) seleccionados entre ésteres alquílicos $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ del ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico, |
|    | del 20 % al 60 % en peso  | de uno o varios monómeros bi o polifuncionales (monómeros II) que no son solubles o son poco solubles en agua y  |
| 45 | del 0 % al 40 % en peso   | de uno o varios otros monómeros (monómeros III),   |
|    | respectivamente con respecto al peso total de los monómeros.            |  |
|    | Preferentemente, la pared de cápsula está constituida esencialmente por |  |
|    | del 40 % al 80 % en peso  | de uno o varios monómeros (monómeros I) seleccionados entre ésteres alquílicos $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ del ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico, |
| 50 | del 20 % al 60 % en peso  | de uno o varios monómeros bi o polifuncionales (monómeros II) que no son solubles o son poco solubles en agua y  |
|    | del 0 % al 40 % en peso   | de uno o varios otros monómeros (monómeros III),   |

- 55 respectivamente con respecto al peso total de los monómeros, comprendiendo los monómeros I del 10 % al 90 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros I, al menos de un monómero la, cuyo homopolímero

presenta una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de  $\leq 60$  °C, preferentemente  $\leq 20$  °C, de manera especialmente preferente  $\leq -20$  °C.

5 Los polímeros de la pared de cápsula contienen en general al menos el 40 % en peso, de forma preferente al menos el 50 % en peso, de forma especialmente preferente al menos el 60 % en peso, así como hasta el 80 % en peso de uno o preferentemente varios monómeros I seleccionados entre ésteres alquílicos  $C_1$ - $C_{24}$  del ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico de manera polimerizada, con respecto al peso total de los monómeros.

Estos monómeros I comprenden preferentemente del 10 % al 70 % en peso, en particular del 15 % al 50 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros I, al menos de un monómero Ia.

10 La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de un polímero está definida en la Encyclopedia of Chemical Technology, volumen 19, 4ª edición, página 891, como la temperatura por debajo de la cual los movimientos moleculares brownianos de segmentos de cadena más largos (20-50 átomos de cadena) de los polímeros están congelados. Un polímero no muestra por debajo de su temperatura de transición vítrea ni comportamiento de flujo ni elasticidad como caucho. La temperatura de transición vítrea se determina por medio de DSC de acuerdo con la norma DIN  
15 53765: 1994-03.

Los polímeros de la pared de cápsula contienen en general al menos el 20 % en peso, de forma preferente al menos el 25 % en peso, de forma especialmente preferente al menos el 30 % en peso, así como hasta el 60 % en peso, preferentemente hasta el 50 % en peso de uno o varios monómeros bi o polifuncionales (monómeros II) que no son solubles o son poco solubles en agua, polimerizados, con respecto al peso total de los monómeros.

20 Además, los polímeros pueden contener hasta el 40 % en peso, preferentemente hasta el 30 % en peso, en particular hasta el 20 % en peso de otros monómeros III polimerizados. De manera especialmente preferente contienen éstos menos del 5 % en peso de otros monómeros III polimerizados. De manera muy especialmente preferente, la pared de cápsula está constituida únicamente por los monómeros I y II.

25 Como monómeros I son adecuados los ésteres alquílicos  $C_1$ - $C_{24}$  del ácido acrílico y/o metacrílico. Además son adecuados los ácidos carboxílicos  $C_3$  y  $C_4$  insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico así como ácido maleico. A modo de ejemplo se mencionan acrilato de metilo, de etilo, de n-propilo, de iso-propilo, de n-butilo, de iso-butilo, de sec-butilo y terc-butilo así como metacrilato de metilo, de etilo, de n-propilo, de iso-propilo, de n-butilo, de iso-butilo, de sec-butilo y terc-butilo.

30 Los monómeros Ia son un subgrupo de los monómeros I. Los monómeros Ia adecuados, cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de  $\leq 60$  °C, son por ejemplo los ésteres alquílicos  $C_1$ - $C_{24}$  del ácido acrílico y metacrilato de butilo. A modo de ejemplo se mencionan 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 propilhexilo. Se prefiere acrilato de n-butilo.

35 Son monómeros II adecuados monómeros bi- o polifuncionales que no son solubles o son poco solubles en agua, sin embargo tienen una solubilidad de buena a limitada en la sustancia lipófila. Por poca solubilidad ha de entenderse una solubilidad inferior a 60 g/l a 20 °C. Por monómeros bi- o polifuncionales se entiende compuestos que tienen al menos dos dobles enlaces etilénicos no conjugados. Particularmente se tienen en consideración monómeros de divinilo y polivinilo que producen una reticulación de la pared de cápsula durante la polimerización.

40 Son monómeros de divinilo adecuados divinilbenceno y divinilciclohexano. Los monómeros de divinilo preferentes son los diésteres de dioles con ácido acrílico o ácido metacrílico, además los dialil y divinil éteres de estos dioles. A modo de ejemplo se mencionan diacrilato de etanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, metalilmetacrilamida, acrilato de alilo y metacrilato de alilo. Se prefieren especialmente diacrilato de propanodiol, butanodiol, pentanodiol y hexanodiol y los correspondientes metacrilatos.

45 Los monómeros de polivinilo preferidos son los poliésteres de polioles con ácido acrílico y/o ácido metacrílico, además los polialil y polivinil éteres de estos polioles así como trivinilbenceno y trivinilciclohexano. Se prefieren triacrilato y trimetacrilato de trimetilolpropano, éter trialílico de pentaeritritol, éter tetraalílico de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol así como sus mezclas técnicas.

Como otros monómeros III se tienen en consideración monómeros monoetilénicamente insaturados distintos de los monómeros I. Se prefieren monómeros IIIa tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo y vinilpiridina.

50 Se prefieren especialmente los monómeros IIIb solubles en agua, por ejemplo acrilonitrilo, metacrilamida, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, ácido itacónico, anhídrido maleico, N-vinilpirrolidona, acrilato y metacrilato de 2-hidroxietilo y ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Además han de nombrarse en particular N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, metacrilato de dimetilaminoetilo y metacrilato de dietilaminoetilo.

55 Las microcápsulas de acuerdo con la invención pueden fabricarse mediante una denominada polimerización *in-situ*. El principio de la formación de microcápsulas se basa en que se prepara una emulsión estable de aceite en agua a

partir de los monómeros, un iniciador de radicales, un coloide protector y la sustancia lipófila que va a encapsularse. Estable significa en este caso que durante un espacio de tiempo de 2 horas no se produce una disgregación de la emulsión de aceite en agua. A continuación se desencadena la polimerización de los monómeros mediante calentamiento y se controla ésta eventualmente mediante aumento de temperatura adicional, formando los polímeros que se producen la pared de cápsula que envuelve la sustancia lipófila. Este principio general se describe por ejemplo en el documento DE-A-1 0 139 171.

Por regla general se fabrican las microcápsulas en presencia al menos de un coloide protector orgánico o inorgánico. Los coloides protectores tanto orgánicos como inorgánicos pueden ser iónicos o neutros. Los coloides protectores pueden usarse a este respecto tanto individualmente como en mezclas de varios coloides protectores cargados de manera igual o distinta.

Los coloides protectores orgánicos son preferentemente polímeros solubles en agua que reducen la tensión superficial del agua de 73 mN/m como máximo hasta de 45 mN/m a 70 mN/m y por consiguiente garantizan la formación de paredes de cápsula cerradas así como forman microcápsulas con tamaños de partícula preferentes en el intervalo de 0,5  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,5  $\mu\text{m}$  a 30  $\mu\text{m}$ , en particular de 0,5  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ .

Los coloides protectores neutros orgánicos son por ejemplo derivados de celulosa tales como hidroxietilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, metilcelulosa y carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona, copolímeros de la vinilpirrolidona, gelatina, goma arábiga, xantana, caseína, polietilenglicoles, poli(alcohol vinílico) y poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados así como metilhidroxipropilcelulosa. Los coloides protectores neutros orgánicos preferentes son poli(alcohol vinílico) y poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados así como metilhidroxipropilcelulosa.

Generalmente se usan poli(alcohol vinílico) o poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado en una cantidad total del 0,5-15 % en peso, preferentemente del 1-8 % en peso y de manera especialmente preferente del 1,5-4 % en peso, con respecto a las microcápsulas (sin coloide protector). Sin embargo también es posible usar éstos en una cantidad total de al menos el 3 % en peso, preferentemente del 6 % al 8 % en peso. A este respecto es posible añadir otros coloides protectores mencionados anteriormente adicionalmente a las cantidades preferentes de poli(alcohol vinílico) o poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado. Preferentemente se fabrican las microcápsulas únicamente con poli(alcohol vinílico) y/o poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado y sin la adición de otros coloides protectores. Igualmente se prefieren mezclas de poli(alcohol vinílico) y/o poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado con derivados de celulosa, en particular metilhidroxipropilcelulosa.

El poli(alcohol vinílico) puede obtenerse mediante polimerización de acetato de vinilo, eventualmente en presencia de comonómeros, e hidrólisis del poli(acetato de vinilo) con separación de los grupos acetilo con la formación de grupos hidroxilo. El grado de hidrólisis de los polímeros puede ascender por ejemplo a del 1 % al 100 % y se encuentra preferentemente en el intervalo del 50 % al 100 %, en particular del 65 % al 95 %. Por poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados ha de entenderse en el contexto de esta solicitud un grado de hidrólisis de < 50 % y por poli(alcohol vinílico) de  $\geq 50$  % al 100 %. La preparación de homopolímeros y copolímeros de acetato de vinilo así como la hidrólisis de estos polímeros con formación de polímeros que contienen unidades de alcohol vinílico se conoce generalmente. Los polímeros que contienen unidades de alcohol vinílico se comercializan, por ejemplo, como marcas Mowiol® de Kuraray Specialities Europe (KSE).

Se prefieren poli(alcoholes vinílicos) o poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados, cuya viscosidad de una disolución acuosa al 4 % en peso a 20 °C según la norma DIN 53015 presenta un valor en el intervalo de 3 mPa·s a 56 mPa·s, preferentemente un valor de 14 mPa·s a 45 mPa·s, en particular de 22 mPa·s a 41 mPa·s. Se prefieren poli(alcoholes vinílicos) con un grado de hidrólisis de  $\geq 65$  %, preferentemente  $\geq 70$  % en particular  $\geq 75$  %.

Son coloides protectores aniónicos orgánicos alginato de sodio, poli(ácido metacrílico) y sus copolímeros, los copolímeros del acrilato y metacrilato de sulfoetilo, acrilato y metacrilato de sulfopropilo, de la N-(sulfoetil)-maleinimida, de los ácidos 2-acrilamido-2-alkilsulfónicos, ácido estirenosulfónico así como del ácido vinilsulfónico. Los coloides protectores aniónicos orgánicos preferentes son ácido naftalenosulfónico y condensados de ácido naftalenosulfónico-formaldehído y sobre todo poli(ácidos acrílicos) y condensados de ácido fenolsulfónico-formaldehído.

Como coloides protectores inorgánicos pueden nombrarse los denominados sistemas de Pickering que permiten una estabilización mediante partículas sólidas muy finas y son insolubles, pero dispersables en agua o son insolubles y no dispersables en agua, sin embargo pueden humedecerse por la sustancia lipófila. El modo de acción y su uso está descrito en el documento EP-A-1029 018 así como el documento EP-A-1 321 182, a cuyos contenidos se hace referencia expresamente.

A este respecto, un sistema de Pickering puede estar constituido por las partículas sólidas únicamente o adicionalmente por coadyuvantes que mejoran la dispersibilidad de las partículas en agua o la humectabilidad de las partículas mediante la fase lipófila.

Las partículas sólidas inorgánicas pueden ser sales metálicas, tales como sales, óxidos e hidróxidos de calcio, magnesio, hierro, zinc, níquel, titanio, aluminio, silicio, bario y manganeso. Pueden mencionarse 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. Igualmente se mencionan silicatos, bentonita, hidroxiapatita e hidrotalcitas. Se prefieren especialmente ácidos silícicos altamente dispersos, pirofosfato de magnesio y fosfato de tricalcio.

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

Los ácidos silícicos altamente dispersos pueden dispersarse en agua como partículas finas sólidas. Sin embargo es también posible usar 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 uso de estas dispersiones como sistema de Pickering es ventajoso cuando se ajusta el valor de pH de la emulsión de aceite en agua a pH de 2 a 7 con un ácido.

En general, los coloides protectores se usan en cantidades del 0,1 % al 15 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 10 % en peso, con respecto a la fase acuosa. A este respecto, para coloides protectores inorgánicos se seleccionan preferentemente cantidades del 0,5 % al 15 % en peso, con respecto a la fase acuosa. Los coloides protectores orgánicos se usan preferentemente en cantidades del 0,1 % al 10 % en peso, con respecto a la fase acuosa de la emulsión.

De acuerdo con una forma de realización se prefieren coloides protectores inorgánicos así como sus mezclas con coloides protectores orgánicos.

- 20 De acuerdo con otra forma de realización se prefieren coloides protectores orgánicamente neutros.

Se prefieren coloides protectores que portan grupos OH, como poli(alcoholes vinílicos) y poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados.

Además es posible añadir tensioactivos, preferentemente agentes tensioactivos no iónicos, para la coestabilización. Ciertos tensioactivos adecuados pueden deducirse del "Handbook of Industrial Surfactants", a cuyo contenido se hace referencia expresamente. Los tensioactivos pueden usarse en una cantidad del 0,01 % al 10 % en peso, con respecto a la fase acuosa de la emulsión.

Como iniciadores de radicales para la reacción de polimerización que se desarrolla por radicales pueden usarse los compuestos peroxídicos y azoicos habituales, convenientemente en cantidades del 0,2 % al 5 % en peso, con respecto al peso de los monómeros.

- 30 Dependiendo del estado de agregación del iniciador de radicales y su comportamiento de solubilidad, éste puede alimentarse como tal, sin embargo preferentemente como disolución, emulsión o suspensión, de manera que pueden dosificarse de manera más precisa en particular cantidades de sustancia pequeñas de iniciador de radicales.

Como iniciadores de radicales preferentes pueden mencionarse 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.

Los iniciadores 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 una vida media de 10 horas en un intervalo de temperaturas de 30 °C a 100 °C.

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

Preferentemente se seleccionan las condiciones de dispersión para la preparación de la emulsión de aceite en agua estable de manera en sí conocida, de modo que las gotitas de aceite tengan el tamaño de las microcápsulas deseadas. Las cápsulas pequeñas, en particular cuando el tamaño debe encontrarse por debajo de 50 µm, requieren máquinas de homogeneización o dispersión, pudiendo estar dotados estos aparatos de o sin dispositivo de flujo forzado.

La homogeneización puede realizarse además mediante el uso de ultrasonido (por ejemplo Branson Sonifier 11450). Para la homogeneización por medio de ultrasonidos son adecuados, por ejemplo, los dispositivos descritos en los documentos GB 2250930 y US 5.108.654.

- 50 El tamaño de cápsula puede controlarse dentro de determinados límites por medio del número de revoluciones del aparato de dispersión/aparato de homogeneización y/o con ayuda de la concentración del coloide protector o por medio de su peso molecular, es decir por medio de la viscosidad de la fase continua acuosa. A este respecto, con el aumento del número de revoluciones hasta un número de revoluciones límite se reduce el tamaño de las partículas dispersadas.

A este respecto es importante que los aparatos de dispersión se usen al inicio de la formación de cápsulas. En aparatos que funcionan continuamente con flujo forzado es ventajoso mandar la emulsión varias veces por el campo de cizallamiento.

5 La preparación de la emulsión se realiza en un intervalo de temperatura de 10 °C a 130 °C, preferentemente de 30 °C a 100 °C.

Por regla general se realiza la polimerización a de 40 °C a 150 °C, preferentemente a de 60 °C a 120 °C. Naturalmente debería encontrarse la temperatura de dispersión y polimerización por encima de la temperatura de fusión de las sustancias lipófilas.

10 Por regla general se realiza la polimerización a de 20 °C a 100 °C, preferentemente a de 40 °C a 95 °C. Dependiendo de la sustancia lipófila deseada puede formarse la emulsión de aceite en agua a una temperatura a la que el material de núcleo es líquido/aceitoso. De manera correspondiente debe seleccionarse un iniciador de radicales cuya temperatura de descomposición se encuentre por encima de esta temperatura y la polimerización debe realizarse igualmente de 2 °C a 50 °C por encima de esta temperatura, de modo que se seleccionan eventualmente iniciadores de radicales cuya temperatura de descomposición se encuentra por encima del punto de fusión de la sustancia lipófila. Una variante de procedimiento habitual para sustancias lipófilas con un punto de fusión de hasta aproximadamente 60 °C es una temperatura de reacción que comienza a 60 °C, que aumenta en el transcurso de la reacción hasta 85 °C. Los iniciadores de radicales ventajosos tienen un tiempo de vida medio de 10 horas en el intervalo de 45 °C a 65 °C, tal como perivalato de t-butilo.

15 Según otra variante de procedimiento para sustancias lipófilas con un punto de fusión por encima de 60 °C se selecciona un programa de temperatura que comienza a temperaturas de reacción correspondientemente más altas. Para temperaturas de inicio alrededor de 85 °C se prefieren iniciadores de radicales con un tiempo de vida medio de 10 horas en el intervalo de 70 °C a 90 °C, tal como per-2-etilhexanoato de t-butilo.

20 De manera conveniente se realiza la 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, o sea aproximadamente en el intervalo de 50 kPa a 500 kPa.

Los tiempos de reacción de la polimerización ascienden normalmente a de 1 hora a 10 horas, en la mayoría de los casos de 2 horas a 5 horas.

30 Una variante de procedimiento de acuerdo con la invención usando poli(alcohol vinílico) y/o poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado permite un modo de procedimiento ventajoso, de acuerdo con el cual se dispersa y se polimeriza directamente a temperatura elevada.

35 A continuación de la verdadera reacción de polimerización con una conversión del 90 % al 99 % en peso es ventajoso por regla general formar las dispersiones acuosas de microcápsulas en gran parte libre de portadores de olor, tales como monómeros residuales y otros componentes orgánicos volátiles. Esto puede conseguirse de manera en sí conocida físicamente mediante eliminación destilativa (en particular por medio de destilación de vapor de agua) o mediante desprendimiento con un gas inerte. Además puede realizarse químicamente, tal como se describe en el documento WO 99/24525, ventajosamente mediante polimerización iniciada por redox, tal como se describe en los documentos DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 y DE-A 44 35 422.

40 De esta manera pueden fabricarse microcápsulas con un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 0,5 µm a 100 µm, pudiéndose ajustar el tamaño de partícula de manera en sí conocida por medio de la fuerza de cizallamiento, la velocidad de agitación, el coloide protector y su concentración. Se prefieren microcápsulas con un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 0,5 µm a 50 µm, preferentemente de 0,5 µm a 30 µm (promedio en número por medio de dispersión de la luz). Según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse dispersiones de microcápsulas con un contenido del 5 % al 50 % en peso de microcápsulas. Las microcápsulas son cápsulas individuales.

45 En caso del diámetro de partícula promedio se trata del diámetro de partícula promediado en peso, determinado mediante dispersión de la luz dinámica, cuasielástica. Es especialmente ventajosa la distribución de tamaño muy estrecha de las cápsulas.

50 Las microcápsulas de acuerdo con la invención pueden procesarse preferentemente directamente como dispersión acuosa. Generalmente es posible un secado por pulverización para obtener un polvo de microcápsulas, sin embargo se realiza por regla general en condiciones suaves.

55 Las microcápsulas de acuerdo con la invención en la forma de realización con sustancias olorosas y aromas encapsulados son adecuadas para el equipamiento de envases. Mediante la microencapsulación de las sustancias olorosas o aromas se reducen claramente sus velocidades de evaporación. De esta manera es posible fijar éstas de manera permanente sobre un sitio, tal como sobre la superficie de un envase y liberarlas sólo más tarde de manera dirigida mediante un impulso de radiación. Una posible aplicación es el equipamiento de envases cuyo contenido debe calentarse en un microondas, con microcápsulas que contienen sustancias olorosas o aromas. Mediante la

irradiación en el microondas se liberan de manera dirigida las sustancias olorosas y/o aromas.

5 Las microcápsulas de acuerdo con la invención son adecuadas además para la construcción de revestimientos antiadherentes sobre papel, cartón, madera, etc., pudiéndose liberar el contenido de cápsula de éstas de manera inducida por radiación. En particular son adecuadas para la fabricación de revestimientos que contienen compuestos k) a o), que formarían una película de líquido o película de manera no encapsulada. Además es posible mezclar entre sí sustancias en forma encapsulada que de otro modo reaccionarían entre sí directamente. A este respecto es posible encapsular tanto uno como los dos componentes de reacción. Por el contrario, mediante la apertura inducida por radiación desencadenada de manera dirigida puede controlarse la reacción.

10 Las microcápsulas de acuerdo con la invención con una sustancia lipófila del grupo k) o l) son adecuadas para sistemas de adhesivo tales como adhesivos de múltiples componentes. Las microcápsulas de acuerdo con la invención con reticuladores k) como material de núcleo tienen igualmente las propiedades mencionadas anteriormente de la anti-adherencia y reactividad controlable y son adecuadas en particular como reticuladores para sistemas poliméricos, en particular para polímeros acuosos, preferentemente para dispersiones poliméricas. A modo de ejemplo se realiza esto para carbodiimidias:

15 Los polímeros que van a reticularse contienen preferentemente grupos ácido, de manera especialmente preferente grupos ácido carboxílico. Estos grupos ácido reticulan con los grupos carbodiimida. Las microcápsulas son adecuadas por ejemplo como reticuladores para dispersiones acuosas de poliuretano o dispersiones acuosas de polímeros que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales (preferentemente mediante polimerización en emulsión), en particular también sus mezclas.

20 A modo de ejemplo se expone esto para reticuladores que contienen epóxido:

25 Los polímeros que van a reticularse contienen preferentemente grupos funcionales que mediante una apertura nucleófila del epóxido pueden reaccionar con éste. Se prefieren especialmente grupos amino primarios o secundarios, grupos hidroxilo o grupos ácido, a este respecto de manera especialmente preferente grupos ácido carboxílico. Las microcápsulas son adecuadas por ejemplo como reticuladores para dispersiones acuosas de poliuretano o dispersiones acuosas de polímeros que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales (preferentemente mediante polimerización en emulsión), en particular también sus mezclas.

Las microcápsulas son adecuadas como reticuladores en adhesivos, pinturas, lacas, masas para estucar papel u otros productos de revestimiento o impregnación.

30 De manera especialmente preferente se usan las microcápsulas como reticuladores en adhesivos, de manera especialmente preferente adhesivos acuosos. Los adhesivos de este tipo contienen al menos un aglutinante polimérico y eventualmente aditivos tales como cargas, espesantes, desespumantes, colorantes, pigmentos etc.

35 En caso del aglutinante polimérico se trata preferentemente de un poliuretano, un polímero polimerizado por radicales o sus mezclas. Los aglutinantes poliméricos se encuentran preferentemente en forma de dispersiones acuosas. Como poliuretano o polímero polimerizado por radicales se tienen en cuenta en particular las dispersiones de poliuretano o los polímeros en emulsión descritos en los documentos WO 03/068703 y DE 10 2004 063 380.

40 La aplicación de las microcápsulas se realiza como dispersión en un disolvente hidrófilo, preferentemente como dispersión acuosa. A ésta pueden añadirse eventualmente otras sustancias de efecto, tales como por ejemplo aditivos de resbalamiento, agentes adhesivos, agentes de nivelación, coadyuvantes formadores de película, agentes ignífugos; inhibidores de la corrosión, ceras, agentes secantes, agentes de mateado, agentes de desaireación, agentes espesantes y biocidas solubles en agua.

45 En el caso de un adhesivo de dos componentes, éste contiene el aglutinante polimérico y las microcápsulas. El aglutinante polimérico se encuentra para ello preferentemente en forma de una dispersión acuosa. Los aglutinantes poliméricos adecuados se mencionan en más detalle a continuación en el contexto de los adhesivos con resinas adhesivas epoxídicas microencapsuladas. Los aditivos adicionales, también las microcápsulas pueden añadirse de manera sencilla a la dispersión acuosa del aglutinante polimérico.

El contenido en microcápsulas asciende preferentemente a de 0,1 partes en peso a 40 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,2 partes en peso a 20 partes en peso de microcápsulas, de manera muy especialmente preferente de 0,5 partes en peso a 10 partes en peso hasta el 100 % en peso de adhesivo (sólido, sin agua u otros componentes líquidos a 21 °C, 100 kPa).

50 En caso de las resinas adhesivas que van a reticularse se trata preferentemente de un adhesivo o adhesivo de recubrimiento. Los adhesivos de recubrimiento, en particular sus distintas aplicaciones, se conocen generalmente por el experto y se describen por ejemplo en los documentos DE 10 330 749, DE 4308079 y DE 19 916 663.

55 Según una forma de realización preferente es posible añadir a la dispersión de microcápsulas otros absorbentes IR o de microondas mencionados anteriormente para aumentar la absorción. A este respecto se trata tanto del absorbente usado concretamente en la encapsulación como de uno distinto de éste. Estos absorbentes se

encuentran, a diferencia de los absorbedores encapsulados, dispersados libremente en la fase continua.

5 Es objeto de la presente invención además un procedimiento para la liberación de sustancia lipófila mediante irradiación de las microcápsulas de acuerdo con la invención con radiación electromagnética seleccionada del intervalo de longitudes de onda de 700 nm a 1 m. Dependiendo de la sustancia lipófila puede usarse este procedimiento. En caso de resinas adhesivas l), resinas que se vuelven pegajosas l) o reticuladores k) como sustancia lipófila, pueden usarse las microcápsulas de acuerdo con la invención en un procedimiento de adhesión.

10 Por tanto, es objeto de la presente invención también un procedimiento para la adhesión de al menos dos sustratos, en el que sobre la superficie al menos de un sustrato se aplican al menos un reticulador k) y una resina adhesiva l) y/o una resina que se vuelve pegajosa l), de los cuales al menos uno se encuentra como microcápsulas de acuerdo con la invención, y antes, durante o tras una unión de los sustratos se irradia con radiación en el intervalo de longitudes de onda de la absorción del absorbedor, en el que en el caso de la irradiación tras la unión de los sustratos al menos uno de los sustratos debe ser al menos parcialmente permeable para la radiación.

15 Para la producción de los revestimientos pueden aplicarse las dispersiones de microcápsulas sobre los sustratos que van a revestirse, es decir el disolvente se elimina a continuación según procedimientos adecuados. Es posible de acuerdo con la invención aplicar una dispersión de microcápsulas no pegajosa por toda la superficie o de manera puntual y mediante irradiación dirigida de la zona individual liberar el adhesivo únicamente en este punto.

Para el aporte energético y con ello la liberación de los adhesivos son adecuados campos electromagnéticos alternos. Estos pueden generarse por ejemplo con lámparas que emiten una alta proporción de radiación IR, láseres de infrarrojo o generadores de microondas tales como clistrones o magnetrones.

20 Como láseres adecuados se enumeran a modo de ejemplo:

- láser de gas tal como láser de CO<sub>2</sub> (longitud de onda de 9,6 μm o 10,6 μm), láser de helio-neón (láser HeNe, longitud de onda de 632,8 nm) y láser de iones de criptón, (línea más intensa de 647,1 nm; 676,4 nm; 752,5 nm; 799,3 nm);
- láser de colorante
- 25 - láser de cuerpo sólido tal como láser Nd:YAG (1064 nm), láser Nd:Glas (1061 nm), láser titanio:zafiro (sintonizable 670-1100 nm) y láser de fibras (dopado con erbio, yterbio o neodimio; de 0,7 μm a 3 μm) así como
- láser de semiconductor (de 700 nm a 4 μm).

30 Las longitudes de onda de la radiación IR usada se encuentran preferentemente en un intervalo de >700 nm a 2000 nm. Son muy adecuadas longitudes de onda de 9,6 μm y 10,6 μm. Se prefiere para la irradiación NIR/IR una densidad de potencia de 1-100 W/cm<sup>2</sup>, preferentemente de 1-40 W/cm<sup>2</sup>, con un tiempo de irradiación de 0,01-20 s.

35 La frecuencia de la radiación de microondas usada se encuentra preferentemente en un intervalo de 500 MHz a 25 GHz. Así pueden usarse por ejemplo radiaciones electromagnéticas de los denominados intervalos ISM (*Industrial Scientific and Medical Application*, aplicación industrial científica y médica), en los que las frecuencias se encuentran entre 100 MHz y 200 GHz. Ciertas indicaciones más detalladas con respecto a campos electromagnéticos alternos en el intervalo de microondas están descritas en Kirk Othmer, "Encyclopedia of Chemical technology", 2ª edición, volumen 15, capítulo "Micro-wave technology", al que se hace referencia en el presente documento.

40 Los espesores de capa preferentes tanto para irradiación IR como la irradiación de microondas son por ejemplo de 1 μm a 500 μm, de manera especialmente preferente de 5 μm a 300 μm, de manera muy especialmente preferente de 10 μm a 100 μm. En principio son posibles capas más gruesas, sin embargo se reducen por general en su profundidad en permeabilidad de radiación.

Las láminas de recubrimiento preferentes son láminas poliméricas, láminas metálicas, materiales no tejidos de fibras sintéticas o naturales, papel revestido o no revestido o también chapas de madera o producto de imitación a madera. Estas láminas se aplican habitualmente sobre un sustrato no flexible tal como un cuerpo moldeado.

45 En el procedimiento de adhesión puede revestirse sin embargo en particular también el sustrato flexible con adhesivo. El revestimiento puede realizarse según procedimientos de aplicación habituales. Tras el revestimiento se realiza un secado a temperatura ambiente o temperaturas hasta 80 °C o temperaturas por encima de 80 °C y durante un tiempo correspondientemente más corto para eliminar agua u otros disolventes. Preferentemente se seca a temperatura ambiente o temperaturas hasta 80 °C. A continuación puede recubrirse o laminarse el sustrato flexible revestido.

50 La cantidad de adhesivo aplicada (sobre el sustrato flexible o no flexible) asciende preferentemente a de 0,5 g/m<sup>2</sup> a 500 g/m<sup>2</sup>, preferentemente de 0,5 g/m<sup>2</sup> a 300 g/m<sup>2</sup>, de manera especialmente preferente de 2 g/m<sup>2</sup> a 300 g/m<sup>2</sup>, en particular de 2 g/m<sup>2</sup> a 200 g/m<sup>2</sup>, sobre todo de 10 g/m<sup>2</sup> a 250 g/m<sup>2</sup> y de manera muy especialmente preferente de 10 g/m<sup>2</sup> a 100 g/m<sup>2</sup>.

55 La cantidad de adhesivo aplicada puede aplicarse en un procedimiento directo o indirecto en un lado o en los dos lados sobre el sustrato flexible o no flexible.

El sustrato revestido con adhesivo puede almacenarse durante mucho tiempo casi de manera discrecional, por ejemplo durante varias semanas y meses. El sustrato revestido es estable en almacenamiento, es decir también tras varias semanas de tiempo de almacenamiento puede procesarse el sustrato revestido con buenos resultados como siempre.

5 Los adhesivos que contienen las microcápsulas de acuerdo con la invención permiten tanto una adhesión por toda la superficie como una adhesión puntual. Esto significa para lo citado en último lugar que la energía de radiación para la liberación de las cápsulas se introduce de manera puntual, estructurada y focalizada. Esto permite por anticipado una aplicación uniforme de la sustancia encapsulada, lo que puede realizarse en general fácilmente.

10 Para la adhesión se irradian de manera puntual las partes que van a adherirse y se unen, o en primer lugar se unen y después se irradian de manera puntual, aplicándose las mismas condiciones previas, tal como se han descrito anteriormente.

La adhesión se realiza preferentemente con presión, para que puedan prensarse por ejemplo las partes que van a adherirse con una presión de  $0,05 \text{ N/mm}^2$  a  $50 \text{ N/mm}^2$ .

15 Los materiales compuestos obtenidos tienen buenas propiedades técnicas de aplicación, por ejemplo una buena adherencia y alta resistencia interna, también en caso de tiempos de almacenamiento largos de las dispersiones de microcápsulas de acuerdo con la invención.

La presente invención se refiere además a microcápsulas que comprenden un núcleo de cápsula que contiene al menos una resina adhesiva epoxídica y eventualmente un compuesto que absorbe la radiación electromagnética del intervalo de longitudes de onda de  $700 \text{ nm}$  a  $1 \text{ m}$ , y una pared de cápsula constituida por

20 del 40 % al 90 % en peso de uno o varios monómeros (monómeros I) seleccionados entre ésteres alquílicos  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$  del ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico,

del 10 % al 60 % en peso de uno o varios monómeros bi o polifuncionales (monómeros II) que no son solubles o son poco solubles en agua y

25 del 0 % al 40 % en peso de uno o varios otros monómeros (monómeros III),

respectivamente con respecto al peso total de los monómeros,

así como a un procedimiento para su fabricación, a sistemas de adhesivo que contienen estas microcápsulas así como a un procedimiento de adhesión.

30 La presente invención se refiere además a microcápsulas que comprenden un núcleo de cápsula que contiene al menos una resina adhesiva epoxídica y una pared de cápsula constituida por

del 40 % al 90 % en peso de uno o varios monómeros (monómeros I) seleccionados entre ésteres alquílicos  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$  del ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico,

del 10 % al 60 % en peso de uno o varios monómeros bi o polifuncionales (monómeros II) que no son solubles o son poco solubles en agua y

35 del 0 % al 40 % en peso de uno o varios otros monómeros (monómeros III),

respectivamente con respecto al peso total de los monómeros,

40 con la condición de que el núcleo de cápsula no contenga ningún compuesto que absorba radiación electromagnética del intervalo de longitudes de onda de  $700 \text{ nm}$  a  $1 \text{ m}$ , así como a un procedimiento para su fabricación, sistemas de adhesivo que contienen estas microcápsulas así como a un procedimiento de adhesión.

45 Las resinas adhesivas epoxídicas encapsuladas de acuerdo con la invención se designan como resinas debido a su peso molecular. Sin embargo, su modo de acción descrito a continuación corresponde más bien al de un reticulador. Las resinas adhesivas epoxídicas están descritas en el libro de C.A. May "Epoxy resins" segunda edición, Marcel Dekker, Inc. Las resinas epoxídicas adecuadas son resinas diepoxídicas o poliepoxídicas en particular aquellas con un peso molecular promediado en peso  $\leq 25000 \text{ g/mol}$ .

50 Tales resinas epoxídicas difuncionales o polifuncionales así como procedimientos para su fabricación se conocen por el experto. En general se obtienen mediante reacción de epíclorhidrina con compuestos con dos o varios hidrógenos reactivos terminales. A modo de ejemplo se mencionan resinas adhesivas epoxídicas que pueden obtenerse mediante reacción de respectivamente epíclorhidrina con bisfenol A, con resinas de novolaca, con ácidos carboxílicos o con alcoholes alifáticos. Éstos últimos se designan como glicidiléteres. Como resinas epoxídicas preferentes se mencionan resinas a base de bisfenol-A/epíclorhidrina así como resinas epoxídicas de acrilato.

Las resinas constituidas por bisfenol-A y epíclorhidrina tienen por regla general pesos moleculares promedio en el intervalo de  $500 \text{ g/mol}$  a  $1000 \text{ g/mol}$ , preferentemente de  $600 \text{ g/mol}$  a  $800 \text{ g/mol}$  y pueden obtenerse por ejemplo con el nombre Araldite® de Huntsmann International LLC.

55 Además se prefieren como resinas adhesivas epoxídicas copolímeros de estireno/(met)acrilato con grupos epoxídicos que se obtienen mediante polimerización de (met)acrilatos que portan uno o varios residuos epoxídicos

- 5 con monómeros de estireno y eventualmente con otros monómeros de (met)acrilato no funcionalizados. Además se prefieren como resinas adhesivas epoxídicas copolímeros de (met)acrilato con grupos epoxídicos que se obtienen mediante polimerización de (met)acrilatos que portan uno o varios restos epoxídicos con otros monómeros de (met)acrilato no funcionalizados. El término (met)acrilato comprende, a este respecto, monómeros de acrilato y monómeros de metacrilato.
- De acuerdo con la invención son adecuados tanto monómeros de metacrilato con restos epoxídicos así como monómeros de acrilato con restos epoxídicos. A modo de ejemplo se mencionan como monómeros con restos 1,2-epoxídicos acrilato de glicidilo y metacrilatos de glicidilo. Otros monómeros con función epoxi adecuados son alilglicidiléter, metacrilatos de glicidilo e itaconatos de glicidilo.
- 10 Los monómeros de acrilato y monómeros de metacrilato no funcionalizados adecuados para resinas adhesivas epoxídicas comprenden acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de i-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de s-butilo, acrilato de i-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de n-amilo, acrilato de i-amilo, acrilato de isobornilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilbutilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-decilo, acrilato de metilciclohexilo, acrilato de ciclopentilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de i-propilo, metacrilato de i-butilo, metacrilato de s-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de n-amilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de i-amilo, acrilato de isobornilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de 2-etilbutilo, metacrilato de metilciclohexilo, metacrilato de cinamilo, metacrilato de crotilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclopentilo, metacrilato de 2-etoxietilo y metacrilato de isobornilo.
- 15 Los comonómeros de acrilato y comonómeros de metacrilato no funcionalizados preferentes comprenden acrilato de butilo, metacrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de iso-butilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo y metacrilato de isobornilo y sus mezclas.
- Los monómeros de estireno adecuados comprenden estireno, a-metilestireno, viniltolueno, p-metilestireno, t-butilestireno, o-cloroestireno, vinilpiridina así como sus mezclas. Los monómeros de estireno preferentes son estireno y  $\alpha$ -metilestireno.
- 20 De acuerdo con una forma de realización de acuerdo con la invención, la resina adhesiva epoxídica contiene del 50 - 80 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros, al menos de un monómero de (met)acrilato que porta grupos epoxídicos y del 20 - 50% en peso de uno o varios monómeros de estireno en forma polimerizada. De acuerdo con otra forma de realización, la resina adhesiva epoxídica contiene del 25 - 50 % en peso al menos de un monómero de (met)acrilato que porta grupos epoxídicos, del 15-30 % en peso al menos de un monómero de estireno y del 20 - 60 % en peso al menos de un monómero de metacrilato y/o monómero de acrilato no funcionalizado en forma polimerizada. De acuerdo con otra forma de realización preferente, la resina adhesiva epoxídica contiene del 50 - 80 % en peso al menos de un monómero de (met)acrilato que porta grupos epoxídicos, del 15-45 % en peso al menos de un monómero de estireno y del 0-5 % en peso al menos de un monómero de metacrilato y/o monómero de acrilato no funcionalizado en forma polimerizada. De acuerdo con otra forma de realización preferente, la resina adhesiva epoxídica contiene del 15 - 45 % en peso al menos de un monómero de (met)acrilato que porta grupos epoxídicos y del 55-85% en peso al menos de un monómero de metacrilato y/o monómero de acrilato no funcionalizado en forma polimerizada.
- 25 Las resinas adhesivas epoxídicas pueden caracterizarse por sus propiedades químicas y físicas tales como su peso molecular, su peso equivalente epoxídico (EEW), su funcionalidad epoxídica promediada en número (Efn) y su funcionalidad epoxídica promediada en peso (Efw). De acuerdo con la invención son adecuadas las resinas adhesivas epoxídicas con valores de EEW de bajos a muy altos. Por ejemplo son adecuadas resinas adhesivas epoxídicas que tienen un valor de EEW en el intervalo de 180 a 2800, un peso molecular promedio (Mw) de  $\leq 25000$ , un valor de Efn de  $\leq 30$  y un valor de Efw de  $\leq 140$ .
- 30 Las resinas adhesivas epoxídicas se obtienen según procedimientos de fabricación generalmente conocidos. Los procedimientos de este tipo comprenden procedimientos de polimerización continuos, procedimientos discontinuos y semidiscontinuos. Los procedimientos adecuados para las resinas adhesivas epoxídicas mencionadas se describen en las solicitudes de patente estadounidenses n.º de serie 09/354,350 y n.º de serie 09/614,402 y el documento US 6.346.590.
- 35 Las resinas epoxídicas de acrilato preferentes pueden obtenerse con el nombre Joncryl® ADR de BASF SE.
- Los monómeros I, II y III son los mencionados anteriormente, en particular los mencionados como preferentes.
- Los polímeros de la pared de cápsula de las microcápsulas con núcleo de resina adhesiva epoxídica contienen en general al menos el 40 % en peso, de forma preferente al menos el 50 % en peso, de forma especialmente preferente al menos el 60 % en peso, así como hasta el 90 % en peso de uno o preferentemente varios monómeros I seleccionados entre ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> del ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico de manera polimerizada, con respecto al peso total de los monómeros.
- 40 Estos monómeros I comprenden preferentemente del 5 % al 70 % en peso, en particular hasta el 50 % en peso, con
- 45
- 50
- 55

respecto a la cantidad total de los monómeros I, al menos de un monómero la.

5 Los polímeros de la pared de cápsula de las microcápsulas con núcleo de resina adhesiva epoxídica contienen al menos el 10 % en peso, de forma preferente al menos el 15 % en peso, de forma especialmente preferente al menos el 20 % en peso, así como hasta el 60 % en peso, preferentemente hasta el 50 % en peso de uno o varios monómeros bi o polifuncionales (monómeros II) que no es soluble o es poco soluble en agua de manera polimerizada, con respecto al peso total de los monómeros.

10 Además, los polímeros pueden contener hasta el 40 % en peso, preferentemente hasta el 30 % en peso, en particular hasta el 20 % en peso de otros monómeros III de manera polimerizada. De manera especialmente preferente contienen menos del 5 % en peso de otros monómeros III de manera polimerizada. De manera muy especialmente preferente está constituida la pared de cápsula únicamente por los monómeros I y II.

Preferentemente, la pared de cápsula de las microcápsulas con núcleo de resina adhesiva epoxídica está constituida esencialmente por

15 del 40 % al 90 % en peso de uno o varios monómeros (monómeros I) seleccionados entre ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> del ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico,

del 10 % al 60 % en peso de uno o varios monómeros bi o polifuncionales (monómeros II), que no son solubles o son poco solubles en agua y

del 0 % al 40 % en peso de uno o varios otros monómeros (monómeros III),

20 respectivamente con respecto al peso total de los monómeros, comprendiendo los monómeros I del 10 % al 90 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros I, al menos de un monómero la cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) de ≤ 60 °C, preferentemente ≤ 20 °C, de manera especialmente preferente ≤ -20 °C.

25 La fabricación de las microcápsulas con núcleo de resina adhesiva epoxídica se realiza tal como se ha descrito anteriormente mediante una denominada polimerización *in-situ*, en particular según el modo de procedimiento preferente. En el procedimiento se usan los coadyuvantes mencionados anteriormente, tales como coloides protectores, eventualmente tensioactivos, iniciadores de radicales y eventualmente reguladores, en particular los mencionados respectivamente como preferentes. Correspondientemente es posible, tal como se ha descrito anteriormente, a continuación de la reacción de polimerización formar las dispersiones de microcápsulas en gran parte libres de portadores de olor.

30 De esta manera pueden fabricarse microcápsulas con núcleo de resina adhesiva epoxídica con un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 0,5 μm a 100 μm, pudiéndose ajustar el tamaño de partícula de manera en sí conocida por medio de la fuerza de cizallamiento, la velocidad de agitación, el coloide protector y su concentración. Se prefieren microcápsulas con un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 0,5 μm a 50 μm, preferentemente de 0,5 μm a 30 μm (promedio en número por medio de dispersión de la luz). Según el  
35 procedimiento de acuerdo con la invención pueden fabricarse dispersiones de microcápsulas con un contenido del 5 % al 50 % en peso de microcápsulas. Las microcápsulas son cápsulas individuales tal como ya se han descrito anteriormente.

40 Las microcápsulas de acuerdo con la invención que contienen una resina adhesiva epoxídica son adecuadas como reticuladores para adhesivos, en particular adhesivos, pinturas, lacas, masas para estucar papel u otros productos de revestimiento o impregnación. Las microcápsulas de acuerdo con la invención que contienen una resina adhesiva epoxídica son adecuadas en particular para sistemas de adhesivo como adhesivos de múltiples componentes. Los grupos epoxídicos reticulan los componentes adicionales del sistema de adhesivo. De manera especialmente preferente se usan éstos en sistemas de adhesivo acuosos.

45 Los polímeros que van a reticularse del adhesivo contienen preferentemente grupos funcionales que mediante una apertura nucleófila del epóxido pueden reaccionar con éste así como las microcápsulas de acuerdo con la invención. Se prefieren grupos amino primarios o secundarios, grupos hidroxilo o de manera especialmente preferente grupos ácido, en particular grupos ácido carboxílico. Las microcápsulas actúan por ejemplo como reticuladores para dispersiones acuosas de poliuretano o dispersiones acuosas de polímeros que pueden obtenerse mediante  
50 polimerización por radicales (preferentemente mediante polimerización en emulsión) en particular de dispersiones de acrilato y también sus mezclas.

El polímero de la dispersión acuosa que va a usarse de acuerdo con la invención para adhesivos contiene grupos funcionales que mediante apertura nucleófila pueden reaccionar con el epóxido, tales como grupo ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Se prefieren grupos ácido carboxílico. Los grupos funcionales de este tipo pueden incorporarse mediante reacciones análogas a polímero, preferentemente sin embargo directamente mediante  
55 copolimerización de estos compuestos etilénicamente insaturados que portan grupos funcionales, preferentemente compuestos etilénicamente insaturados que portan grupos ácido (a continuación designados también como

monómeros de ácido). A modo de ejemplo se mencionan como monómeros de ácido ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Los adhesivos de acuerdo con la invención comprenden esencialmente una dispersión de acrilato acuosa de monómeros de acrilato y ácido y microcápsulas que contienen resina adhesiva epoxídica.

- 5 El contenido de estos monómeros de ácido de manera polimerizada en el polímero asciende preferentemente a del 0,05 % al 8 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 % al 7 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 1 % al 5 % en peso; con respecto al polímero. Las dispersiones acuosas, en particular dispersiones de acrilato, se forman mediante polimerización en emulsión por radicales de compuestos etilénicamente insaturados, en particular comonómeros que portan acrilatos y grupos ácido (monómeros de ácido).
- 10 El polímero en emulsión está constituido preferentemente en al menos el 40 % en peso, preferentemente en al menos el 60 % en peso, de manera especialmente preferente en al menos el 80 % en peso por los denominados monómeros principales.

Los monómeros principales se seleccionan de (met)acrilatos de alquilo  $C_1$ - $C_{20}$ , ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos vinílicos con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con de 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces o mezclas de estos monómeros.

15 Pueden mencionarse por ejemplo ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con un resto alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , tal como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo.

En particular son adecuadas también mezclas de los ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico.

- 20 Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con de 1 a 20 átomos de C son por ejemplo laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático y acetato de vinilo.

Como compuestos vinilaromáticos se tienen en consideración viniltolueno,  $\alpha$ - y p-metilestireno,  $\alpha$ -butil-estireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Son ejemplos de nitrilos acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

- 25 Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

Como éteres vinílicos pueden nombrarse por ejemplo vinilmetiléter o vinilisobutiléter. Se prefieren éteres vinílicos de alcoholes que contienen de 1 a 4 átomos de C.

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

- 30 Como monómeros principales se prefieren los acrilatos y metacrilatos de alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , en particular acrilatos y metacrilatos de alquilo  $C_1$  a  $C_8$  y compuestos aromáticos de vinilo, en particular estireno y sus mezclas.

Se prefieren muy especialmente 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.

- 35 Además de los monómeros principales, el polímero puede estar constituido por monómeros adicionales, tales como monómeros que contienen grupos hidroxilo, en particular (met)acrilatos de hidroxialquilo  $C_1$ - $C_{10}$  y (met)acrilamida.

Como monómeros adicionales se mencionan además mono(met)acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, (met)acrilatos de amino tal como (met)acrilato de 2-aminoetilo.

Como monómeros adicionales se mencionan también monómeros de reticulación.

- 40 De manera especialmente preferente se constituye el polímero en al menos el 40 % en peso, en particular al menos el 60 % en peso y de manera muy especialmente preferente en al menos el 80 % en peso por (met)acrilatos de alquilo  $C_1$ - $C_{20}$ , en particular  $C_1$ - $C_{10}$ .

45 En la polimerización en emulsión se polimerizan en agua compuestos etilénicamente insaturados (monómeros), usándose emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores o estabilizadores como compuestos tensioactivos para la estabilización de las gotas monoméricas y de las partículas poliméricas formadas más tarde a partir de los monómeros.

Una descripción detallada de coloides protectores adecuados para la preparación de la dispersión polimérica acuosa se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Como emulsionantes se tienen en consideración tanto emulsionantes aniónicos, catiónicos como no iónicos. Preferentemente, como sustancias tensioactivas se usan emulsionantes cuyo peso molecular, a diferencia de los coloides protectores, se encuentra habitualmente por debajo de 2000 g/mol. Ciertos emulsionantes adecuados están descritos en el documento WO 2006/136574, al que se hace referencia expresamente. Los emulsionantes adecuados para la preparación de la dispersión polimérica acuosa se

encuentran igualmente en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

5 Son nombres comerciales de emulsionantes por ejemplo Dowfax 2 A1, Emulan NP 50, Dextrol OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan OG, Texapon NSO, Nekanil 904 S, Lumiten I-RA, Lumiten E 3065, Disponil FES 77, Lutensol AT18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

El emulsionante se usa habitualmente en cantidades del 0,1 % al 10 % en peso, con respecto a los monómeros que van a polimerizarse.

10 En la polimerización en emulsión se usan por regla general iniciadores solubles en agua para la polimerización por radicales de los monómeros. Los iniciadores adecuados son iniciadores solubles en agua tales como sales de amonio y metal alcalino del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo así como los denominados sistemas de iniciador de reducción-oxidación (Red-Ox).

El experto conoce iniciadores adecuados para la polimerización en emulsión así como sus cantidades y se describen por ejemplo en el documento WO 2006/136574, al que se hace referencia expresamente.

15 Además pueden añadirse a la polimerización en emulsión reguladores de polimerización, de manera abreviada reguladores, para producir una reacción de ruptura de cadena y controlar el peso molecular. El experto conoce generalmente reguladores, tales como mercapto-compuestos, y pueden añadirse en cantidades habituales, tal como se describe en el documento WO 2006/136574, al que se hace referencia expresamente.

Para la realización de la polimerización en emulsión se aplica lo siguiente:

20 La polimerización en emulsión se realiza por regla general a de 30 °C a 130 °C, preferentemente de 50 °C a 90 °C. El medio de polimerización puede estar constituido tanto únicamente por agua, como por mezclas de agua y líquidos miscibles con la misma tales como metanol. Preferentemente se usa únicamente agua. La polimerización puede realizarse como procedimiento de alimentación en modo de conducción por etapas o gradientes. Se prefiere un procedimiento de alimentación en el que se dispone una parte de la mezcla básica de polimerización, se calienta hasta la temperatura de polimerización, se polimeriza y a continuación el resto de la mezcla de polimerización se alimenta a la zona de alimentación habitualmente a través de varias entradas separadas espacialmente, de las cuales una o varias contienen los monómeros en forma pura o en forma emulsionada, continuamente, gradualmente o con superposición de una caída de la concentración manteniendo la polimerización. Durante la polimerización puede disponerse también, por ejemplo, una semilla de polímero para el mejor ajuste del tamaño de partícula.

30 Preferentemente se dispone como máximo el 30 % en peso de la cantidad total de los monómeros, de manera especialmente preferente como máximo el 20 % en peso, de manera muy especialmente preferente como máximo el 10 % en peso de los monómeros en el recipiente de polimerización. Los monómeros restantes, es decir preferentemente al menos el 70 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 80 % en peso, de manera muy especialmente preferente al menos el 90 % en peso se añaden continuamente durante la polimerización. La adición de los monómeros al recipiente de polimerización se realiza preferentemente durante un espacio de tiempo de al menos dos horas, de manera especialmente preferente al menos tres horas. Los componentes individuales pueden añadirse al reactor en el procedimiento de alimentación desde arriba, en el lado o desde abajo por la base del reactor.

40 El modo y la manera en los que el iniciador se añade al recipiente de polimerización en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales los conoce el experto medio. Éste puede disponerse tanto completamente en el recipiente de polimerización, como puede usarse conforme a su consumo en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales continuamente o gradualmente. En particular esto depende de la naturaleza química del sistema de iniciador como también de la temperatura de polimerización. Preferentemente se dispone una parte y se alimenta el resto a la zona de polimerización conforme al uso.

45 El iniciador se usa en la mayoría de los casos en forma de una disolución acuosa, estando determinada la concentración inferior mediante la cantidad de agua justificable en la dispersión y la concentración superior mediante la solubilidad del compuesto respectivo en agua. Generalmente, la concentración asciende a del 0,1 % al 30 % en peso de iniciador, preferentemente del 0,5 % al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,0 % al 10 % en peso, con respecto a la disolución.

50 Para la eliminación de los monómeros residuales se añade iniciador habitualmente también tras finalizar la verdadera polimerización en emulsión, es decir tras una conversión de los monómeros de al menos el 95 %.

Se seleccionan dispersiones de acrilato acuosas con contenidos en sólido del 15 % al 75 % en peso, preferentemente del 40 % al 75 % en peso. El experto conoce procedimientos para la modificación del contenido en sólido y están descritos también en el documento WO 2006/136574, al que se hace referencia expresamente.

55 La temperatura de transición vítrea del polímero asciende preferentemente a de -60 °C a 0 °C, de manera

especialmente preferente de -60 °C a -10 °C y de manera muy especialmente preferente de -60 °C a -20 °C. La temperatura de transición vítrea puede determinarse según procedimientos habituales tales como termoanálisis diferencial o calorimetría de barrido diferencial (véase por ejemplo norma ASTM 3418/82, la denominada "midpoint temperature", temperatura de punto medio).

- 5 La dispersión de acrilato acuosa de este tipo adecuada de acuerdo con la invención para adhesivos se conoce y puede obtenerse con las marcas ACRONAL® de BASF SE.

El adhesivo de acuerdo con la invención contiene la dispersión de acrilato acuosa y las microcápsulas de acuerdo con la invención con resina adhesiva epoxídica. El contenido de microcápsulas asciende preferentemente a de 0,1 partes en peso a 20 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,2 partes en peso a 10 partes en peso de microcápsulas, de manera muy especialmente preferente de 0,5 partes en peso a 5 partes en peso de microcápsulas con respecto al contenido en sólido de la dispersión que va a reticularse, preferentemente la dispersión de acrilato acuosa.

Además, el adhesivo puede contener aún uno o varios aditivos seleccionados entre agentes de pegajosidad, agentes espesantes, preferentemente espesantes asociativos, antiespumantes, ablandadores, pigmentos, agentes humectantes y cargas.

Los agentes de pegajosidad son resinas que se vuelven pegajosas, tales como se describen en Adhesive Age, julio de 1987, página 19-23 o Polym. Mater. Sci. Eng. 61 (1989), página 588-592. A modo de ejemplo se mencionan resinas naturales, tales como resinas de colofonia y sus derivados que se producen mediante desproporcionamiento o isomerización, polimerización, dimerización, hidrogenación. Éstas pueden encontrarse en su forma de sal (con por ejemplo contraiones mono o polivalentes (cationes) o preferentemente en su forma esterificada. Los alcoholes que se usan para la esterificación pueden ser mono o polihidroxílicos. Ciertos ejemplos son metanol, etanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2,3-propanotriol, pentaeritritol.

Además se usan también como agentes de pegajosidad resinas de hidrocarburo, por ejemplo resinas de cumarona-indeno, resinas politerpénicas, resinas de hidrocarburo a base de compuestos CH insaturados, tales como butadieno, penteno, metilbuteno, isopreno, piperileno, divinilmetano, pentadieno, ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, viniltolueno.

Como agentes de pegajosidad se usan cada vez más también poliacrilatos que presentan un peso molecular bajo. Preferentemente tienen estos poliacrilatos un peso molecular promediado en peso Mw por debajo de 30.000. Los poliacrilatos están constituidos preferentemente en al menos el 60 %, en particular al menos el 80 % en peso por (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>.

Los agentes de pegajosidad preferentes son resinas de colofonia naturales o químicamente modificadas. Las resinas de colofonia están compuestas en parte predominante por ácido abiético o derivados de ácido abiético.

Los agentes de pegajosidad pueden añadirse de manera sencilla a los polímeros de acuerdo con la invención, preferentemente a las dispersiones acuosas de los polímeros. Preferentemente, los agentes de pegajosidad se encuentran a este respecto incluso en forma de una dispersión acuosa.

La cantidad en peso de los agentes de pegajosidad asciende preferentemente a de 5 partes en peso a 100 partes en peso, de manera especialmente preferente de 10 partes en peso a 50 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de polímero de la dispersión de acrilato (sólido/sólido).

Para una mejor humectación de superficies, los adhesivos pueden contener en particular coadyuvantes de humectación, por ejemplo etoxilatos de alcohol graso, etoxilatos de alquifenol, ésteres de ácido sulfosuccínico, etoxilatos de nonilfenol, polioxietileno/-propileno o dodecilsulfonatos de sodio. La cantidad asciende en general a de 0,05 partes en peso a 5 partes en peso, en particular de 0,1 partes en peso a 3 partes en peso hasta 100 partes en peso de polímero de la dispersión de acrilato (sólido).

Las microcápsulas se mezclan preferentemente como dispersión de microcápsulas con la dispersión polimérica por ejemplo una dispersión de poliuretano o preferentemente una dispersión de acrilato descrita anteriormente, o sus mezclas.

Los adhesivos son adecuados para la fabricación de artículos autoadhesivos tales como etiquetas, láminas o cintas adhesivas. El adhesivo puede aplicarse mediante procedimientos habituales, por ejemplo mediante aplicación con rodillos, aplicación con rasquetas, pintura etc. sobre soportes, por ejemplo papel o láminas de polímero, preferentemente que están compuestas de polietileno, polipropileno, que puede estar estirado de manera biaxial o monoaxial, poli(tereftalato de etileno), poli(cloruro de vinilo), poliestireno, poliamida o metal. En particular son adecuados también soportes con superficies no polares, por ejemplo de poliolefinas, en particular polietileno o polipropileno, dado que las dispersiones de acuerdo con la invención se adhieren bien sobre las mismas.

El agua puede eliminarse preferentemente mediante secado a de 50 °C a 150 °C. Los soportes pueden cortarse antes o después de la aplicación del adhesivo para obtener cintas adhesivas, etiquetas o láminas. Para el uso

posterior, el lado de los sustratos revestido con adhesivo puede cubrirse con un papel anti-adhesivo, por ejemplo con un papel siliconado.

Los artículos autoadhesivos de acuerdo con la invención tienen propiedades adhesivas muy buenas, en particular una buena adhesión a los sustratos y una alta cohesión (resistencia interna en la capa de adhesivo).

- 5 Por tanto es objeto de la presente invención también un procedimiento para la adhesión de al menos dos sustratos, en el que sobre la superficie al menos de un sustrato se aplica al menos un adhesivo de acuerdo con la invención y tras la unión de los sustratos se calienta el punto de adhesión.

10 Por regla general se calienta hasta una temperatura en el intervalo de 30 °C a 200 °C, preferentemente de 50 °C a 100 °C. La duración del calentamiento, dependiendo de la temperatura, asciende a al menos 1 minuto. A partir de este espacio de tiempo puede observarse ya una solidificación. A este respecto puede realizarse el calentamiento de manera dirigida o sólo en el uso de los objetos pegados cuando éstos están expuestos a oscilaciones de temperatura. El adhesivo de acuerdo con la invención es adecuado para aplicaciones que están expuestas una y otra vez a temperaturas más altas, tal como pueden producirse por ejemplo mediante radiación solar en el interior de un automóvil o mediante calentamiento de un motor. No se observa ningún ablandamiento del punto de adhesión. Más bien, la presencia de temperaturas más altas provoca la solidificación.

15 Los sistemas de adhesivo de acuerdo con la invención muestran propiedades técnicas de aplicación ventajosas. La dispersión de acrilato hace que se produzca una adhesión de las piezas de trabajo y mediante calentamiento posterior que se produzca la solidificación de acuerdo con la invención del sitio de adhesión. Además, los adhesivos revestidos muestran una buena estabilidad frente al agua.

## 20 Ejemplos

### **Ejemplo 1 (sistema de modelo con colorante, para demostrar la apertura de la pared de cápsula por medio de radiación IR)**

Fase acuosa

- 25 540,71 g de agua CD (CD = agua completamente desmineralizada)  
 35 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de poli(alcohol vinílico) (Mowiol 15/79 de Kuraray Europe GmbH, viscosidad de la disolución al 4 % en peso a 20 °C, de 15 mPas según la norma 53015 y un grado de saponificación del 79 %)  
 140 g de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (Culminal MHPC 100, Hercules GmbH)

30 Fase aceitosa

- 10,47 g de diacrilato de 1,4-butanodiol  
 24,43 g de metacrilato de metilo  
 314,12 g de diisopropilnaftaleno  
 0,94 g de Pergascript Rot I 6 B (Ciba Specialty Chemicals)  
 35 0,04 g de Lumogen IR 788 (BASF Aktiengesellschaft)

Adición 1

- 2,33 g de una disolución al 75 % en peso de perpivalato de terc-butilo en hidrocarburos alifáticos

Alimentación 1

- 8,05 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo

40 Alimentación 2

- 25,46 g de una disolución acuosa al 1,8 % en peso de ácido ascórbico

a) A temperatura ambiente se dispuso la fase acuosa anterior. Tras la adición de la fase aceitosa se dispersó con un agitador con recipiente de disolución de marcha rápida a 5.000 rpm. Tras 30 minutos de dispersión se obtuvo una emulsión estable.

- 45 b) Tras la alimentación de la adición 1 se sometió la mezcla de reacción al siguiente programa de temperatura: calentamiento hasta 60 °C en 60 minutos, aumento continuo de la temperatura de 60 °C a 70 °C durante un espacio de tiempo de 120 minutos, aumento hasta 85 °C en el intervalo de 30 minutos y mantenimiento de esta temperatura durante 60 minutos. Después se añadió la alimentación 1 y con enfriamiento hasta temperatura ambiente se añadió la alimentación 2 en el intervalo de 60 minutos.

- 50 Se obtuvo una dispersión con un contenido en sólido del 29,9 % en peso con un tamaño de partícula promedio de (D50)= 5,62 µm (promedio en número determinado por medio de dispersión de la luz).

### **Ejemplo 2 (sin absorbedor IR - no de acuerdo con la invención)**

Se procedió de manera análoga al ejemplo 1 con la diferencia de que no se añadió absorbedor IR.

Se obtuvo una dispersión con un contenido en sólido del 31 % en peso con un tamaño de partícula promedio de (D50)= 4,56  $\mu\text{m}$  (promedio en número determinado por medio de dispersión de la luz).

5 **Ejemplo 3 (sistema de modelo con colorante, para demostrar la apertura de la pared de cápsula por medio de radiación IR)**

Se procedió de manera análoga al ejemplo 1 con la diferencia de que se añadieron 0,07 g de Lumogen IR 788 como absorbedor IR.

Se obtiene una dispersión con un contenido en sólido del 30,2 % en peso con un tamaño de partícula promedio de (D50)= 5,03  $\mu\text{m}$  (promedio en número a partir de la dispersión de la luz).

10 **Ejemplo 4**

Fase acuosa

540,71 g de agua CD  
 35 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de poli(alcohol vinílico) (Mowiol 15/79)  
 140 g de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (Culminal MHPC 100, Hercules GmbH)

15

Fase aceitosa

5,23 g de diacrilato de 1,4-butanodiol  
 8,72 g de metacrilato de metilo  
 3,49 g de triacrilato de pentaeritritol  
 331,3 g de diisopropilnaftaleno  
 0,27 g de tioglicolato de 2-etilhexilo  
 0,99 g de Pergascript Rot I 6 B  
 0,04 g de Lumogen IR 788

20

Adición 1

25 1,17 g de una disolución al 75 % en peso de perpivalato de terc-butilo en hidrocarburos alifáticos

Alimentación 1

8,05 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo

Alimentación 2

25,46 g de una disolución acuosa al 1,8 % en peso de ácido ascórbico

30

a) A temperatura ambiente se dispuso la fase acuosa anterior. Tras la adición de la fase aceitosa se dispersó con un agitador con recipiente de disolución de marcha rápida a 5.000 rpm. Tras 30 minutos de dispersión se obtuvo una emulsión estable.

35

b) Tras la alimentación de la adición 1 se sometió la mezcla de reacción al siguiente programa de temperatura: calentamiento hasta 60 °C en 60 minutos, aumento continuo de la temperatura de 60 °C a 70 °C durante un espacio de tiempo de 120 minutos, aumento hasta 85 °C en el intervalo de 30 minutos y mantenimiento de la temperatura durante 60 minutos. Después se añadió la alimentación 1 y con enfriamiento hasta temperatura ambiente se añadió la alimentación 2 en el intervalo de 60 minutos.

Se obtuvo una dispersión con un contenido en sólido del 32,7 % en peso con un tamaño de partícula promedio de (D50)= 4,06  $\mu\text{m}$  (promedio en número determinado por medio de dispersión de la luz).

40 **Ejemplo 5**

Fase acuosa

540,71 g de agua CD  
 35 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de poli(alcohol vinílico) (Mowiol 15/79), 140 g de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (Culminal MHPC 100, Hercules GmbH)

45

Fase aceitosa

10,47 g de diacrilato de 1,4-butanodiol  
 24,43 g de metacrilato de metilo  
 300,59 g de diisopropilnaftaleno  
 13,56 g de boruro de lantano (LaB<sub>6</sub>; CAS 12008-21-8; polvo, tamaño de partícula < 1  $\mu\text{m}$ )  
 50 0,95 g de Pergascript Rot I 6 B

(continuación)

Adición 1  
2,33 g de una disolución al 75 % en peso de perpivalato de terc-butilo en hidrocarburos alifáticos

Alimentación 1  
8,05 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo

5 Alimentación 2  
25,46 g de una disolución acuosa al 1,8 % en peso de ácido ascórbico

Se preparó y se polimerizó de manera análoga al ejemplo 1 una emulsión. Se obtuvo una dispersión con un contenido en sólido del 32,9 % en peso con un tamaño de partícula promedio de (D50) = 6,11 µm (promedio en número a partir de la dispersión de la luz).

10 **Ejemplo 6**

Fase acuosa  
540,71 g de agua CD  
35 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de poli(alcohol vinílico) (Mowiol 15/79)  
140 g de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (Culminal MHPC 100, Hercules GmbH)

15 Fase aceitosa  
10,47 g de diacrilato de 1,4-butanodiol  
24,43 g de metacrilato de metilo  
310,56 g de diisopropilnaftaleno  
20 3,5 g de óxido de hierro (II, III) (pigmento magnético 346 de BASF AG, tamaño de partícula < 1 µm)  
0,95 g de Pergascript Rot I 6 B

Adición 1  
2,33 g de una disolución al 75 % en peso de perpivalato de terc-butilo en hidrocarburos alifáticos

25 Alimentación 1  
8,05 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo

Alimentación 2  
25,46 g de una disolución acuosa al 1,8 % en peso de ácido ascórbico

30 Se preparó y se polimerizó de manera análoga al ejemplo 1 una emulsión. Se obtuvo una dispersión con un contenido en sólido del 28,8 % en peso con un tamaño de partícula promedio de (D50) = 6,83 µm (promedio en número a partir de la dispersión de la luz).

**Ejemplos de aplicación 1 - 6**

35 Las dispersiones de microcápsulas obtenidas a partir de los ejemplos 1-6 se aplicaron respectivamente por medio de una rasqueta sobre una placa de vidrio revestida con gel de sílice, obteniéndose películas homogéneas tras el secado. Para la destrucción de la pared de cápsula se irradió ésta entonces con un láser de titanio/zafiro (longitud de onda: 773 nm; densidad de potencia: 20 W/cm<sup>2</sup>). La liberación del contenido de la cápsula, que es la prueba de la destrucción de la pared de cápsula, se indica mediante la leucobase Pergascript Rot I 6B que se protonó mediante el gel de sílice ácido y debido a ello adquirió un color rojo.

Los resultados de este ensayo de irradiación están resumidos en la tabla 1. La coloración de la placa de gel de sílice se evaluó visualmente

40 0: ninguna coloración  
1: ligera coloración roja  
2: fuerte coloración roja.

Se indica la intensidad de la coloración antes de la irradiación I<sub>0</sub> y tras n segundos de irradiación I<sub>n</sub>.

Tabla 1

Muestra	Coloración I <sub>0</sub>	Coloración I <sub>n</sub>	Duración de la irradiación n [s]
Ejemplo 1	1	2	1
Ejemplo 2	0	0	10
Ejemplo 3	0	2	<1
Ejemplo 4	0	1-2	30

45

(continuación)

Muestra	Coloración I <sub>0</sub>	Coloración I <sub>n</sub>	Duración de la irradiación n [s]
Ejemplo 5	0	2	1
Ejemplo 6	0	2	5

Los siguientes ejemplos describen la liberación de materias primas adhesivas.

**Ejemplo 7**

- 5 Fase acuosa  
 331,4 g de agua CD  
 70 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de poli(alcohol vinílico) (Mowiol 15/79)  
 140 g de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (Culminal MHPC 100, Hercules GmbH)  
 1,34 g de una disolución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio
- 10 Fase aceitosa  
 314 g de polímero de 1-cloro-2,3-epoxipropano-4,4'-isopropilideno-bisfenol con una viscosidad de 500-700 mPas (a 25 °C) (Araldite 506, CAS: 25068-38-6, Sigma Aldrich Coop.)  
 10,5 g de diacrilato de 1,4-butanodiol  
 24,5 g de metacrilato de metilo
- 15 0,04 g de Lumogen IR 788  
 0,95 g de Pergascript Rot I 6 B
- Adición 1  
 2,33 g de una disolución al 75 % en peso de perpivalato de terc-butilo en hidrocarburos alifáticos
- 20 Alimentación 1  
 3,5 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo
- Alimentación 2  
 17,3 g de una disolución acuosa al 1,1 % en peso de ácido ascórbico
- 25 a) Se dispusieron 314 g de polímero de 1-cloro-2,3-epoxipropano-4,4'-isopropilideno-bisfenol con una viscosidad de 500-700 mPas (a 25 °C) (Araldite 506) en un recipiente de 2 l, y se añadieron los componentes de la fase acuosa así como los monómeros y absorbedores. Esta mezcla se dispersó entonces con un agitador con recipiente de disolución de marcha rápida a 6000 rpm. Tras 20 minutos de dispersión se obtuvo una emulsión estable.
- 30 b) Tras la alimentación de la adición 1 se sometió la mezcla de reacción al siguiente programa de temperatura: calentamiento hasta 60 °C en 60 minutos, aumento continuo de la temperatura de 60 °C a 70 °C durante un espacio de tiempo de 120 minutos, aumento hasta 85 °C en el intervalo de 30 minutos y mantenimiento de la temperatura durante 60 minutos. Después se añadió la alimentación 1 y con enfriamiento hasta temperatura ambiente se añadió la alimentación 2 en el intervalo de 60 minutos.

Se obtuvo una dispersión con un contenido en sólido del 36,3 % en peso con un tamaño de partícula promedio de (D50)= 2,43 µm (promedio en número determinado por medio de dispersión de la luz).

**Ejemplo 8**

- 35 Fase acuosa  
 291,9 g de agua CD  
 40 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de poli(alcohol vinílico) (Mowiol 15/79)  
 80 g de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (Culminal MHPC 100, Hercules GmbH)
- 40 0,76 g de una disolución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio
- Fase aceitosa  
 179,4 g de polímero de 1-cloro-2,3-epoxipropano-4,4'-isopropilideno-bisfenol con una viscosidad de 500-700 mPas (a 25 °C) (Araldite 506)
- 45 1 g de ácido metacrílico  
 5,85 g de metacrilato de metilo  
 3 g de tetraacrilato de pentaeritritol  
 0,02 g de Lumogen IR 788  
 0,54 g de Pergascript Rot I 6 B
- 50 10 g de hexadecano  
 0,16 g de tioglicolato de 2-etilhexilo

(continuación)

- Adición 1  
1,33 g de una disolución al 75 % en peso de perpivalato de terc-butilo en hidrocarburos alifáticos
- 5 Alimentación 1  
2 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo
- Alimentación 2  
18,3 g de una disolución acuosa al 0,6 % en peso de ácido ascórbico
- 10 Se preparó y se polimerizó de manera análoga al ejemplo 7 una emulsión. Se obtuvo una dispersión con un contenido en sólido del 29 % en peso con un tamaño de partícula promedio de (D50) = 6,37 μm (promedio en número a partir de la dispersión de la luz).

**Ejemplo 9**

- Fase acuosa  
344,19 g de agua CD  
46 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de poli(alcohol vinílico) (Mowiol 15/79)  
15 92 g de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (Culminal MHPC 100, Hercules GmbH)  
0,88 g de una disolución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio
- Fase aceitosa  
20 206,4 g de Araldite 506  
13,68 g de metacrilato de metilo  
1,8 g de acrilato de n-butilo  
6,9 g de diacrilato de butanodiol  
0,02 g de Lumogen IR 788  
0,62 g de Pergascript Rot I 6 B
- 25 Adición 1  
1,53 g de una disolución al 75 % en peso de perpivalato de terc-butilo en hidrocarburos alifáticos
- Alimentación 1  
2,3 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo
- 30 Alimentación 2  
11,33 g de una disolución acuosa al 1,1 % en peso de ácido ascórbico
- Se preparó y se polimerizó de manera análoga al ejemplo 7 una emulsión. Se obtuvo una dispersión con un contenido en sólido del 30 % en peso con un tamaño de partícula promedio de (D50) = 6,27 μm (promedio en número a partir de la dispersión de la luz).

**Ejemplo 10**

- 35 Fase acuosa  
321,1 g de agua CD  
44 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de poli(alcohol vinílico) (Mowiol 15/79)  
88 g de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (Culminal MHPC 100, Hercules GmbH)
- 40 0,84 g de una disolución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio
- Fase aceitosa  
197,4 g de Araldite 506  
7,7 g de metacrilato de metilo  
3,3 g de diacrilato de butanodiol  
45 0,02 g de Lumogen IR 788  
0,59 g de Pergascript Rot I 6 B  
11 g de hexadecano
- Adición 1  
1,47 g de una disolución al 75 % en peso de perpivalato de terc-butilo en hidrocarburos alifáticos
- 50 Alimentación 1  
2,2 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo
- Alimentación 2  
20,12 g de una disolución acuosa al 1,1 % en peso de ácido ascórbico

## ES 2 454 652 T3

Se preparó y se polimerizó de manera análoga al ejemplo 7 una emulsión. Se obtuvo una dispersión con un contenido en sólido del 29,4 % en peso con un tamaño de partícula promedio de (D50) = 2,39  $\mu\text{m}$  (promedio en número a partir de la dispersión de la luz).

### Ejemplo 11

5	Fase acuosa	
	321,1 g	de agua CD
	44 g	de una disolución acuosa al 10 % en peso de poli(alcohol vinílico) (Mowiol 15/79)
	88 g	de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (Culminal MHPC 100, Hercules GmbH)
10	0,84 g	de una disolución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio
	Fase aceitosa	
	186,38 g	de alargadores de cadena a base de acrilato líquidos para resinas de poliéster (PM 3300, temperatura de transición vítrea -41 °C (Joncryl ADR 4380, BASF SE)
	2,24 g	de ácido metacrílico
15	11,43 g	de metacrilato de metilo
	6,04 g	de diacrilato de butanodiol
	1,96 g	de acrilato de n-butilo
	0,02 g	de Lumogen IR 788
	0,59 g	de Pergascript Rot I 6 B
20	11 g	de hexadecano
	0,34 g	de tioglicolato de 2-etilhexilo
	Adición 1	
	1,47 g	de una disolución al 75 % en peso de perpivalato de terc-butilo en hidrocarburos alifáticos
	Alimentación 1	
25	2,2 g	de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo
	Alimentación 2	
	20,12 g	de una disolución acuosa al 0,6 % en peso de ácido ascórbico

Se preparó y se polimerizó de manera análoga al ejemplo 7 una emulsión. Se obtuvo una dispersión con un contenido en sólido del 29 % en peso con un tamaño de partícula promedio de (D50) = 4,58  $\mu\text{m}$  (promedio en número a partir de la dispersión de la luz).

### Ejemplo 12

	Fase acuosa	
	321,1 g	de agua CD
35	44 g	de una disolución acuosa al 10 % en peso de poli(alcohol vinílico) (Mowiol 15/79)
	88 g	de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (Culminal MHPC 100, Hercules GmbH)
	0,84 g	de una disolución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio
	Fase aceitosa	
40	191,8 g	de Joncryl ADR 4380
	1,68 g	de ácido metacrílico
	8,56 g	de metacrilato de metilo
	1,47 g	de acrilato de n-butilo
	4,53 g	de tetraacrilato de pentaeritritol
	0,02 g	de Lumogen IR 788
45	0,59 g	de Pergascript Rot I 6 B
	11 g	de hexadecano
	0,26 g	de tioglicolato de 2-etilhexilo
	Adición 1	
	1,47 g	de una disolución al 75 % en peso de perpivalato de terc-butilo en hidrocarburos alifáticos
50	Alimentación 1	
	2,2 g	de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo
	Alimentación 2	
	20,12 g	de una disolución acuosa al 0,6 % en peso de ácido ascórbico

Se preparó y se polimerizó de manera análoga al ejemplo 7 una emulsión. Se obtuvo una dispersión con un contenido en sólido del 30,4 % en peso con un tamaño de partícula promedio de (D50) = 15,25 µm (promedio en número a partir de la dispersión de la luz).

**Ejemplo 13**

- 5 Fase acuosa
  - 437,9 g de agua CD
  - 60 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de poli(alcohol vinílico) (Mowiol 15/79)
  - 120 g de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (Culminal MHPC 100, Hercules GmbH)
- 10 1,15 g de una disolución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio
- Fase aceitosa
  - 254,16 g de Joncryl ADR 4380
  - 3,05 g de ácido metacrílico
  - 15,58 g de metacrilato de metilo
  - 15 2,67 g de acrilato de n-butilo
  - 8,24 g de diacrilato de butanodiol
  - 0,03 g de Lumogen IR 788
  - 0,81 g de Pergascript Rot I 6 B
  - 15 g de hexadecano
  - 20 0,47 g de tioglicolato de 2-etilhexilo
- Adición 1
  - 2 g de una disolución al 75 % en peso de perpivalato de terc-butilo en hidrocarburos alifáticos
- Alimentación 1
  - 3 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo
- 25 Alimentación 2
  - 27,27 g de una disolución acuosa al 0,6 % en peso de ácido ascórbico

Se preparó y se polimerizó de manera análoga al ejemplo 7 una emulsión. Se obtuvo una dispersión con un contenido en sólido del 33,4 % en peso con un tamaño de partícula promedio de (D50) = 8,86 µm (promedio en número a partir de la dispersión de la luz).

**30 Ejemplos de aplicación 7 - 13 (activación mediante láser NIR y microondas)**

Las dispersiones de microcápsulas obtenidas según los ejemplos 7-13 se aplicaron respectivamente por medio de una rasqueta sobre un soporte de vidrio. Tras el secado se obtuvieron películas homogéneas. Para la mejora de la absorción de radiación se añadió a las dispersiones de microcápsulas de los ejemplos 7 a 13 adicionalmente una dispersión acuosa a del 1 % al 5 % en peso de hollines (Lepton<sup>®</sup> Black, de BASF SE).

**35 a) Liberación mediante irradiación IR**

Para la destrucción de la pared de cápsula se irradiaron las películas entonces con un láser de titanio/zafiro (longitud de onda: 773 nm; densidad de potencia: 20 W/cm<sup>2</sup>). En un ensayo en serie se irradiaron 5 puntos sobre la placa durante distinto tiempo. A continuación se evaluó visual y hápticamente a partir de qué momento de irradiación se liberó la sustancia constituyente. El punto irradiado y liberado brillaba ligeramente y tenía un tacto aceitoso. De la siguiente tabla pueden deducirse los respectivos tiempos mínimos de irradiación. Los resultados de este ensayo de irradiación están resumidos en la tabla 2, habiéndose añadido hollín (Lepton Black) para la mejor absorción de radiación en distintas cantidades a la dispersión.

Tabla 2.: Liberación de la resina adhesiva epoxídica

	Duración de irradiación mínima [s] tras la adición de	
	1 % de Lepton	5 % de Lepton
Ejemplo 7	10	1
Ejemplo 8	>10	5
Ejemplo 9	>10	10
Ejemplo 10	10	1
Ejemplo 11	5-10	5
Ejemplo 12	5-10	10
Ejemplo 13	10	1

b) Liberación mediante irradiación de microondas

Para la liberación del contenido por medio de radiación de microondas se irradiaron piezas de 10 cm<sup>2</sup> de tamaño del vidrio revestido en un microondas (potencia 300 vatios, volumen de 7 l) durante 2 minutos. Para la mejora de la absorción de radiación se añadió a las dispersiones de microcápsulas de los ejemplos 7 a 13 adicionalmente una dispersión acuosa a del 1 % al 5 % en peso de hollines (Lepton Black).

5

Los resultados están resumidos en la tabla 3.

Tabla 3: Liberación de la resina adhesiva epoxídica

	Resultados de la irradiación de microondas (densidad de potencia: 300 W / 7 l durante 2 minutos)		
	0 % de Lepton	1 % de Lepton	5 % de Lepton
Ejemplo 7	aceitoso	aceitoso	aceitoso
Ejemplo 8	ninguna reacción	ninguna reacción	ninguna reacción
Ejemplo 9	aceitoso	aceitoso	aceitoso
Ejemplo 10	aceitoso	aceitoso	ligeramente aceitoso
Ejemplo 11	ninguna reacción	ligeramente aceitoso	ligeramente aceitoso
Ejemplo 12	ninguna reacción	aceitoso	aceitoso
Ejemplo 13	aceitoso	aceitoso	aceitoso

Ejemplos para la formación de microcápsulas sin absorbedor

**Ejemplo 14**

10 Fase acuosa

321,13 g de agua CD  
 44 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de poli(alcohol vinílico) (Mowiol 15/79)  
 88 g de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (Culminal MHPC 100, Hercules GmbH)

15 0,84 g de una disolución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio

Fase aceitosa

192,50 g de alargadores de cadena a base de acrilato líquidos para resinas de poliéster (PM 3300, temperatura de transición vítrea -41 °C (Joncryl ADR 4380, BASF SE)  
 1,47 g de ácido metacrílico  
 20 8,57 g de metacrilato de metilo  
 4,53 g de triacrilato de pentaeritritol  
 11 g de hexadecano  
 0,26 g de tioglicolato de 2-etilhexilo  
 1,68 g de acrilato de n-butilo

25 Adición 1

1,47 g de una disolución al 75 % en peso de perpivalato de terc-butilo en hidrocarburos alifáticos

Alimentación 1

2,20 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo

Alimentación 2

30 20,12 g de una disolución acuosa al 0,6 % en peso de ácido ascórbico

Se preparó y se polimerizó de manera análoga al ejemplo 7 una emulsión. Se obtuvo una dispersión con un contenido en sólido del 33 % en peso con un tamaño de partícula promedio de (D50) = 11,26 µm (promedio en número a partir de la dispersión de la luz).

**Ejemplo 15**

35 Fase acuosa

321,13 g de agua CD  
 44 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de poli(alcohol vinílico) (Mowiol 15/79)  
 88 g de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (Culminal MHPC 100, Hercules GmbH)

40 0,84 g de una disolución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio

(continuación)

- Fase aceitosa  
203,50 g de alargadores de cadena a base de acrilato líquidos para resinas de poliéster (PM 3300, temperatura de transición vítrea -41 °C (Joncryl ADR 4380, BASF SE)
- 5 1,49 g de ácido metacrílico  
8,70 g de metacrilato de metilo  
4,60 g de triacrilato de pentaeritritol  
1,71 g de acrilato de n-butilo
- Adición 1  
10 1,47 g de una disolución al 75 % en peso de perpivalato de terc-butilo en hidrocarburos alifáticos
- Alimentación 1  
2,20 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo
- Alimentación 2  
20,12 g de una disolución acuosa al 0,6 % en peso de ácido ascórbico
- 15 Se preparó y se polimerizó de manera análoga al ejemplo 7 una emulsión. Se obtuvo una dispersión con un contenido en sólido del 33 % en peso con un tamaño de partícula promedio de (D50) = 16,02 µm (promedio en número a partir de la dispersión de la luz).

**Ejemplo 16**

- Fase acuosa  
20 321,13 g de agua CD  
44 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de poli(alcohol vinílico) (Mowiol 15/79)  
88 g de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (Culminal MHPC 100, Hercules GmbH)  
0,84 g de una disolución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio
- 25 Fase aceitosa  
203,50 g de alargadores de cadena a base de acrilato líquidos para resinas de poliéster (PM 3300, temperatura de transición vítrea -41 °C (Joncryl ADR 4380, BASF SE)  
2,07 g de ácido metacrílico  
12,07 g de metacrilato de metilo  
30 2,37 g de acrilato de n-butilo
- Adición 1  
1,47 g de una disolución al 75 % en peso de perpivalato de terc-butilo en hidrocarburos alifáticos
- Alimentación 1  
2,20 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo
- 35 Alimentación 2  
20,12 g de una disolución acuosa al 0,6 % en peso de ácido ascórbico
- Se preparó y se polimerizó de manera análoga al ejemplo 7 una emulsión. Se obtuvo una dispersión con un contenido en sólido del 32 % en peso con un tamaño de partícula promedio de (D50) = 10,6 µm (promedio en número a partir de la dispersión de la luz).

**Ejemplo 17**

- Fase acuosa  
321,13 g de agua CD  
44 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de poli(alcohol vinílico) (Mowiol 15/79)  
45 88 g de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (Culminal MHPC 100, Hercules GmbH)  
0,84 g de una disolución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio
- Fase aceitosa  
203,50 g de alargadores de cadena a base de acrilato líquidos para resinas de poliéster (PM 3300, temperatura de transición vítrea -41 °C (Joncryl ADR 4380, BASF SE)  
50 1,17 g de ácido metacrílico  
6,80 g de metacrilato de metilo  
7,19 g de triacrilato de pentaeritritol  
1,33 g de acrilato de n-butilo

(continuación)

Adición 1  
1,47 g de una disolución al 75 % en peso de perpivalato de terc-butilo en hidrocarburos alifáticos

5 Alimentación 1  
2,20 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo

Alimentación 2  
20,12 g de una disolución acuosa al 0,6 % en peso de ácido ascórbico

10 Se preparó y se polimerizó de manera análoga al ejemplo 7 una emulsión. Se obtuvo una dispersión con un contenido en sólido del 34 % en peso con un tamaño de partícula promedio de (D50) = 12,23 μm (promedio en número a partir de la dispersión de la luz).

**Ejemplo 18**

Fase acuosa  
321,13 g de agua CD  
44 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de poli(alcohol vinílico) (Mowiol 15/79)  
15 88 g de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (Culminal MHPC 100, Hercules GmbH)  
0,84 g de una disolución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio

Fase aceitosa  
20 192,50 g de alargadores de cadena a base de acrilato de alta viscosidad para resinas de poliéster (PM 6000, temperatura de transición vítrea -37 °C (Joncryl ADR 4385, BASF SE)  
1,47 g de ácido metacrílico  
8,57 g de metacrilato de metilo  
4,53 g de triacrilato de pentaeritritol  
11,0 g de hexadecano  
25 0,26 g de tioglicolato de 2-etilhexilo  
1,68 g de acrilato de n-butilo

Adición 1  
1,47 g de una disolución al 75 % en peso de perpivalato de terc-butilo en hidrocarburos alifáticos

30 Alimentación 1  
2,20 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo

Alimentación 2  
20,12 g de una disolución acuosa al 0,6 % en peso de ácido ascórbico

35 Se preparó y se polimerizó de manera análoga al ejemplo 7 una emulsión. Se obtuvo una dispersión con un contenido en sólido del 31 % en peso con un tamaño de partícula promedio de (D50) = 4,97 μm (promedio en número a partir de la dispersión de la luz).

**Ejemplos de formulación F1 - F8**

40 Las dispersiones de acrilato (A) ACRONAL A225, (B) ACRONAL DS 3579 y (C) ACRONAL DS 3608 se prepararon con las dispersiones de microcápsulas de los ejemplos 12 y 14, las formulaciones expuestas en la siguiente tabla 4. Para la preparación de la formulación se dosificó un 5 % (sólido) de la dispersión de microcápsulas dispuesta sobre la dispersión de acrilato calculada de manera sólida y se mezcló bien.

Tabla 4: Composición de las formulaciones de los ejemplos F1 - F8

Ejemplo de formulación	Dispersión de microcápsulas (al 30 % ejemplo [g])		Dispersión de acrilato [g]	
F1	Ejemplo 14	10	ACRONAL A225	100
F2 (ejemplo comparativo)		0	ACRONAL A225	100
F3	Ejemplo 14	9	ACRONAL DS 3579	100
F4 (ejemplo comparativo)		0	ACRONAL DS 3579	100
F5	Ejemplo 12	9	ACRONAL DS 3579	100
F6 (ejemplo comparativo)		0	ACRONAL DS 3579	100

(continuación)

Ejemplo de formulación	Dispersión de microcápsulas (al 30 %) ejemplo [g]		Dispersión de acrilato [g]	
	F7	Ejemplo 12	8,7	ACRONAL DS 3608
F8 (ejemplo comparativo)		0	ACRONAL DS 3608	100

Revestimiento de laboratorio:

5 La formulación que va a someterse a prueba se puso por medio de una mesa de extensión de laboratorio adecuada en el espesor de capa de capa deseado ( $75 \text{ g/m}^2$  (sólido)) sobre el material de soporte o el material de soporte auxiliar y se secó durante 3 minutos a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  en el armario de desecación de aire circulante. Tras el proceso de secado se transfirió el lado de adhesivo del material de soporte revestido sobre el material de soporte definitivo y entonces se cubrió con papel anti-adherente. Del revestimiento acabado se cortaron con ayuda de la plantilla de corte las tiras de pruebas necesarias en dirección de revestimiento y se almacenaron durante al menos 16 horas en condiciones ambientales normalizadas ( $23 \text{ }^\circ\text{C}$ , 50 % de humedad de aire relativa).

10 Prueba de fallo adhesivo SHEAR (SAFT)

15 El papel anti-adherente se retiró de la tira de prueba y la tira de prueba se colocó sobre el sustrato de prueba con ayuda de un rodillo de recubrimiento revestido con caucho sin burbujas manualmente sin presión adicional. La superficie pegada ascendía a  $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ . A continuación se arrolló la tira de prueba con una presión de apriete de  $20 \text{ N/mm}^2$ , dos veces en vaivén. Tras el desarrollo del tiempo de contacto de 16 horas se colgó la tira de prueba perpendicularmente en el dispositivo de prueba del armario de desecación de la prueba SAFT y se fijó el peso de prueba de 1 kg en el extremo sobresaliente de la tira de prueba. La temperatura en el interior de la cámara aumentó entonces continuamente con  $0,5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ . El valor de SAFT indica la temperatura a la que se rompe la tira de prueba.

Tabla 5: Resultados técnicos de aplicación de los ejemplos de formulación F1 a F8

Ejemplo de formulación	Valor de SAFT ( $^\circ\text{C}$ )
F1	>180
F2	118
F3	>180
F4	135
F5	>180
F6	135
F7	>180
F8	115

**Ejemplo 19**

20 Preparación de una dispersión de acrilato adecuada de acuerdo con la invención

En un reactor de polimerización de 2 litros con agitador de ancla y dispositivo de calefacción/refrigeración se calentó una mezcla de 144 g de agua desionizada y 9,09 g de un látex polimérico acuoso al 33 % en peso (preparado mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales de estireno) con un diámetro de partícula promediado en peso  $D_{w50}$  de 30 nm bajo atmósfera de nitrógeno hasta  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ .

25 La alimentación 1 era una emulsión acuosa preparada a partir de

- 367 g de agua desionizada
- 18,75 g de una disolución acuosa al 30 % en peso de Disponil FES 77 (sulfato de sodio  $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$  etoxilado)
- 5,17 g de una disolución acuosa al 58 % en peso de Lumiten I-SC (éster de ácido succínico)
- 477 g de acrilato de n-butilo
- 30 120 g de metacrilato de metilo
- 6 g de ácido acrílico

Alimentación 2: 64,3 g de una disolución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio

Alimentación 3: 8,3 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de t-butilo

Alimentación 4: 10,2 g de una disolución acuosa al 12 % en peso de bisulfito de acetona

5 Tras 2 min se iniciaron la alimentación 1 y alimentación 2 y se dosificaron de manera uniforme durante 3 h. Tras finalizar la adición de las alimentaciones 1 y 2 se agitó durante 30 minutos. Después se inició la alimentación 3 y alimentación 4 y se dosificó de manera uniforme durante un espacio de tiempo de 60 minutos. Tras finalizar las alimentaciones 3 y 4 se redujo la temperatura interna del reactor hasta 25 °C. La dispersión se ajusta con disolución de amoníaco hasta un valor de pH de 7,5. La dispersión polimérica acuosa obtenida presentaba un contenido en sólido del 50 % en peso. El tamaño de partícula promedio ascendía a 200 nm.

La dispersión de acrilato-adhesivo obtenida puede formularse de manera análoga a los ejemplos de formulación anteriores con las dispersiones de microcápsulas de los ejemplos 12 y 14 para obtener dispersiones de adhesivo ventajosas.

10

## REIVINDICACIONES

1. Microcápsulas que comprenden un núcleo de cápsula que contiene al menos una sustancia lipófila así como al menos un compuesto que absorbe radiación electromagnética del intervalo de longitudes de onda de 700 nm a 1 m y una pared de cápsula constituida por
- 5 del 40 % al 80 % en peso de uno o varios monómeros (monómeros I) seleccionados entre ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> del ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico,
- del 20 % al 60 % en peso de uno o varios monómeros bi o polifuncionales (monómeros II) que no son solubles o son poco solubles en agua y
- 10 del 0 % al 40 % en peso de uno o varios otros monómeros (monómeros III),  
respectivamente con respecto al peso total de los monómeros,
- caracterizadas porque** la al menos una sustancia lipófila se selecciona del grupo que comprende reticuladores para adhesivos de dos componentes, resinas adhesivas para adhesivos de dos componentes, resinas que se vuelven pegajosas, sustancias olorosas y aromas, principios activos, colorantes y/o formadores de color, cuyo máximo de absorción se encuentra a una longitud de onda < 700 nm, respectivamente eventualmente como disolución en sustancias lipófilas seleccionadas entre compuestos de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> saturados o insaturados, alcoholes grasos, aminas grasas C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, ésteres de ácidos grasos, ceras naturales y sintéticas, hidrocarburos halogenados y aceites naturales.
- 15
2. Procedimiento para la fabricación de microcápsulas de acuerdo con la reivindicación 1, calentándose una emulsión de aceite en agua, en la que se encuentran los monómeros, un iniciador de radicales, un coloide protector y la sustancia lipófila como fase dispersa.
- 20
3. Microcápsulas según la reivindicación 1 en forma de una dispersión acuosa o de un polvo.
4. Uso de microcápsulas de acuerdo con la reivindicación 1 con resinas adhesivas o resinas que se vuelven pegajosas para adhesivos de dos componentes o reticuladores para adhesivos de dos componentes como sustancia lipófila en sistemas de adhesivo.
- 25
5. Revestimientos que contienen microcápsulas de acuerdo con la reivindicación 1.
6. Procedimiento para la liberación de sustancia lipófila mediante irradiación de microcápsulas de acuerdo con la reivindicación 1 con radiación electromagnética seleccionada del intervalo de longitudes de onda de 700 nm a 1 m.
7. Procedimiento para la adhesión de al menos dos sustratos, en el que sobre la superficie al menos de un sustrato se aplican al menos un reticulador y al menos una resina adhesiva y/o una resina que se vuelve pegajosa, de los cuales al menos uno se encuentra en forma de microcápsulas de acuerdo con la reivindicación 1, antes, durante o tras una unión de los sustratos se irradia con radiación en el intervalo de longitudes de onda de la absorción del absorbedor, en el que en el caso de la irradiación tras la unión de los sustratos al menos uno de los sustratos debe ser al menos parcialmente permeable para la radiación.
- 30
8. Uso de microcápsulas de acuerdo con la reivindicación 1 con catalizadores y/o inhibidores como sustancia lipófila en la síntesis química o en la polimerización.
- 35
9. Microcápsulas que comprenden un núcleo de cápsula que contiene al menos una resina adhesiva epoxídica y una pared de cápsula constituida por
- del 40 % al 90 % en peso de uno o varios monómeros (monómeros I) seleccionados entre ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> del ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico,
- 40 del 10 % al 60 % en peso de uno o varios monómeros bi o polifuncionales (monómeros II) que no son solubles o son poco solubles en agua y
- del 0 % al 40 % en peso de uno o varios otros monómeros (monómeros III), respectivamente con respecto al peso total de los monómeros.
- 45
10. Microcápsulas según la reivindicación 9, **caracterizadas porque** la resina adhesiva epoxídica es una resina de acrilato epoxídica.
11. Adhesivos que contienen microcápsulas según la reivindicación 9 o 10.
12. Adhesivos que comprenden esencialmente una dispersión de acrilato acuosa constituida por monómeros de acrilato y ácido y microcápsulas según la reivindicación 9 o 10.
- 50
13. Adhesivos según la reivindicación 12, **caracterizados porque** el polímero de la dispersión de acrilato acuosa contiene del 0,05 % al 8 % en peso, con respecto al polímero, de monómeros de ácido polimerizados.

14. Uso de los adhesivos de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13 para la fabricación de artículos autoadhesivos.

15. Procedimiento para la adhesión de al menos dos sustratos, en el que sobre la superficie al menos de un sustrato se aplica al menos un adhesivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13 y tras la unión de los sustratos se calienta el sitio de adhesión.

5