

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 893**

51 Int. Cl.:

B01J 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.11.2012 PCT/EP2012/073932**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13092158**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2012 E 12791503 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2016 EP 2794085**

54 Título: **Dispersión de microcápsulas que contiene microcápsulas con un núcleo hidrofílico de cápsula**

30 Prioridad:

19.12.2011 EP 11194273

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

13.02.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

SCHRÖDER - GRIMONPONT , TINA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 600 893 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

Dispersión de microcápsulas que contiene microcápsulas con un núcleo hidrofílico de cápsula

La presente invención se refiere a dispersiones de microcápsulas que contienen microcápsulas que comprenden un núcleo hidrofílico de cápsula y un polímero de pared de cápsula, que es obtenible mediante polimerización de una composición de monómero de comprende

25 a 95 % en peso de uno o varios alquil C₁-C₂₄ y/o glicidilésteres de ácido acrílico y/o metacrílico,

5 a 75 % en peso de uno o varios monómeros hidrofílicos elegidos de entre ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, los cuales portan grupos hidroxilo y/o carboxilo, y alilgluconamida

0 a 40 % en peso de uno o varios compuestos con dos o más radicales etilénicamente insaturados

en el que las microcápsulas están dispersas en un diluyente hidrófobo, así como un método de producción y el uso para liberación retardada de principios activos para aplicaciones de construcción, cosméticos o cuidado de plantas.

Se conocen microcápsulas con un núcleo hidrófobo de cápsula para numerosas aplicaciones. El documento EP 457 154 enseña microcápsulas con un aceite de núcleo que contiene formador de color y paredes que son obtenidas mediante polimerización de metacrilatos en una emulsión aceite-en-agua. En el documento EP 1029018 se describen microcápsulas con polímeros de pared de cápsula base de (met)acrilatos y un núcleo de cápsula de ceras lipofílicas, como materiales para almacenar calor latente. El documento US 2011/147961 A1 manifiesta un método para la producción de una dispersión de microcápsula, caracterizado porque se produce una emulsión hidrofílica líquido de núcleo-en-aceite, que contiene un aceite como fase continua, así como un líquido hidrofílico de núcleo y una composición de monómero, y a continuación se hace polimerización de los monómeros por radicales, en la que la composición de monómero comprende (100-20) a (100-0.1), es decir 80 a 99.9 % en peso de alilmetacrilato y 0.1 a 20 % en peso de ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico que portan grupos carboxilo. El líquido hidrofílico de núcleo es agua.

Además, el documento WO 2011/064312 enseña microcápsulas con principios activos protectores para las plantas disueltos en un aceite hidrófobo, como núcleo de cápsula así mismo una pared de cápsula a base de (met)acrilato.

A diferencia de las emulsiones aceite-en-agua, en las cuales el aceite es la fase dispersa, por consiguiente la fase discontinua y el agua en la fase continua, se conocen también métodos de encapsulamiento en los cuales las dos fases están transpuestas. Estos métodos son denominados también como microencapsulamiento inverso.

El documento DE 10120480 describe un encapsulamiento inverso así. Él enseña microcápsulas con un núcleo de cápsula que contiene sustancias solubles en agua y una pared de cápsula de resina de melamina/formaldehído.

Además, el documento WO 03/015910 enseña microcápsulas con un núcleo de cápsula que contiene sustancias solubles en agua y una pared de cápsula de poliureas.

El documento EP-A-0 148 169 describe microcápsulas con un núcleo soluble en agua y una pared de poliuretano, que son producidas en un aceite vegetal. Como materiales de núcleo de cápsula se mencionan aparte de herbicidas, entre otros, colorantes solubles en agua.

De este modo existe todavía una necesidad por microcápsulas con un núcleo de cápsula que contiene agua, que pueden usarse por ejemplo como formador de poros en materiales de construcción. También es deseable de este modo proteger ácidos, cuya liberación pueda controlarse como sustancia que acelera por ejemplo para tableros de madera aglomerada. También es de interés la liberación retardada de principios activos solubles en agua, para aplicaciones de protección de plantas o cosméticos.

Fue objetivo de la presente invención encapsular soluciones acuosas o también agua en sí misma.

De acuerdo con ello, se encontraron las dispersiones de microcápsulas descritas anteriormente, en un diluyente hidrófobo así como un método de producción.

Las microcápsulas comprenden un núcleo de cápsula y una pared de cápsula. El núcleo de cápsula consiste predominantemente, en más de 95 % en peso, de agua o soluciones acuosas. El promedio de tamaño de partícula de las cápsulas (promedio Z mediante dispersión de luz) es de 0,5 a 50 µm. Según una forma preferida de realización, el promedio de tamaño de partícula en las cápsulas es de 0,5 a 15 µm, preferiblemente 0,5 a 10 µm. Al respecto se ha preferido 90% de las partículas con un tamaño de partícula inferior al doble del tamaño promedio de partícula.

En general la relación en peso de núcleo de cápsula a pared de cápsula es de 50 : 50 a 95 : 5. Se prefiere una relación núcleo/pared de 70 : 30 a 93 : 7.

Se entienden por un núcleo hidrofílico de cápsula (material de núcleo de cápsula), agua así como soluciones acuosas de compuestos solubles en agua, cuyo contenido de un compuesto soluble en agua es de por lo menos 10 % en peso. Se prefieren las soluciones acuosas por lo menos al 20 % en peso.

5 Los compuestos solubles en agua son por ejemplo ácidos orgánicos o sus sales, ácidos inorgánicos, bases inorgánicas, sales de ácidos inorgánicos como cloruro de sodio o nitrato de sodio, colorantes solubles en agua, sustancias agroquímicas como Dicamba®, saborizantes, principios activos farmacéuticos, fertilizantes o principios activos cosméticos. Como material hidrofílico de núcleo de cápsula se prefiere agua así como soluciones acuosas de ácidos orgánicos como ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico y ácido metanosulfónico, y/o sus sales, ácidos inorgánicos como ácido fosfórico y ácido clorhídrico y sales de ácidos inorgánicos así como silicato de sodio,.

10 Dependiendo del espesor de la pared de la cápsula, sobre el que puede influirse mediante las condiciones elegidas de proceso así como cantidades de materiales de entrada, las cápsulas son impermeables o difícilmente permeables para el material hidrofílico de núcleo de cápsula. Con cápsulas difícilmente permeables se alcanza una liberación controlada del material hidrofílico de núcleo de cápsula. Por regla general, a lo largo del tiempo el agua que forma el núcleo de cápsula se evapora de las microcápsulas aisladas, por consiguiente libera diluyente hidrófobo de las microcápsulas.

En tanto en el marco de este documento se hable de -(met)acrilatos, deben entenderse tanto los correspondientes -acrilatos, por consiguiente los derivados de ácido acrílico, como también los -metacrilatos, los derivados del ácido metacrílico.

20 Los polímeros de la pared de la cápsula contienen copolimerizados en general por lo menos 25 % en peso, en forma preferida por lo menos 30 % en peso y en forma en particular preferida por lo menos 40 % en peso así como en general máximo 95 % en peso, preferiblemente máximo 90 % en peso y en forma preferida en particular máximo 80 % en peso de alquil C₁-C₂₄ y/o glicidilésteres del ácido acrílico y/o ácido metacrílico (monómeros I), referidos al peso total de los monómeros.

25 De acuerdo con la invención, los polímeros de la pared de la cápsula contienen copolimerizados en general por lo menos 5 % en peso, preferiblemente por lo menos 10 % en peso, de modo preferido por lo menos 15 % en peso así como en general máximo 75 % en peso, de modo preferido máximo 60 % en peso y en forma preferida en particular máximo 55 % en peso de uno o varios monómeros (II) hidrofílicos elegidos de entre ésteres de ácido acrílico que portan grupos hidroxí y/o carboxí, ésteres de ácido metacrílico que portan grupos hidroxí y/o carboxí, y alilgluconamida, referidos al peso total de los monómeros.

30 Aparte de ello, los polímeros pueden preferiblemente contener copolimerizados por lo menos 5 % en peso, preferiblemente por lo menos 10 % en peso, de modo preferido por lo menos 15 % en peso así como en general máximo 40 % en peso, de modo preferido máximo 35 % en peso y en forma preferida en particular máximo 30 % en peso de uno o varios compuestos con dos o más radicales etilénicamente insaturados (monómeros III), referidos al peso total de los monómeros.

Además, en la pared de la cápsula pueden estar presentes copolimerizados hasta 5 % en peso de otros monómeros IV, que son diferentes de los monómeros I, II y III.

Preferiblemente la composición de monómeros consiste en los monómeros I y II así como dado el caso los monómeros III así como dado el caso los monómeros IV.

40 Como monómeros I son adecuados los alquil C₁-C₂₄ ésteres del ácido acrílico y/o ácido metacrílico así como los glicidilésteres del ácido acrílico y/o ácido metacrílico. Son monómeros I preferidos metil-, etil-, n-propil- y n-butylacrilato así como los correspondientes metacrilatos. En general se prefieren los metacrilatos. De modo particular se prefieren los alquil C₁-C₄ metacrilatos. Según otra forma de realización, se prefiere glicidilmetacrilato.

45 Según una forma particularmente preferida de realización, el monómero I es metilmetacrilato, dado el caso en mezcla con glicidilmetacrilato y/o uno o varios alquil C₂-C₂₄ ésteres del ácido acrílico y/o ácido metacrílico. De modo particularmente preferido, la composición de monómeros contiene 25-40 % en peso de metilmetacrilato.

50 Los monómeros II son elegidos de entre ésteres de ácido acrílico que portan grupos hidroxí y/o carboxí, ésteres de ácido metacrílico que portan grupos hidroxí y/o carboxí, y alilgluconamida. Preferiblemente son ésteres de ácido (met)acrílico, los que portan por lo menos un radical elegido de entre radicales ácido carboxílico e hidroxí. Los ésteres de ácido (met)-acrílico preferidos son hidrofílicos, es decir tienen una solubilidad en agua de > 50g/L a 20°C y presión normal.

Como monómeros II se usan preferiblemente hidroxialquilacrilatos e hidroxialquilmetacrilatos como 2-hidroxietilacrilato y -metacrilato, hexapropilacrilato y -metacrilato, hidroxibutilacrilato y dietilenglicolmonoacrilato.

Además son monómeros II hidrofílicos preferidos acrilamidoalquilpolihidroxiamidas, metacrilamidoalquilpolihidroxiamidas, N-acril-glicosilaminas y N-metacril-glicosilaminas.

La producción de las acrilamidoalquil-polihidroxiamidas así como las metacrilamidoalquil-polihidroxiamidas es conocida y está descrita por ejemplo en el documento WO 2010/118951. Además, es conocida y en el documento WO 2010/118951 se describe la producción de N-acril-glicosilaminas y N-metacril-glicosilaminas.

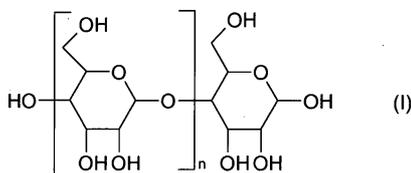
De este modo, la producción de N-acril-glicosilaminas o bien N-metacril-glicosilaminas ocurre en dos etapas, por reacción de un azúcar de aldehído con una amina alifática primaria o amoníaco hasta dar la correspondiente glicosilamina, y transformación de la N-glicosilamina formada con anhídrido acrílico o anhídrido metacrílico hasta dar la N-acril-glicosilamina o bien N-metacril-glicosilamina. Las dos etapas del proceso son ejecutadas de acuerdo con la invención directamente una después de otra, por consiguiente sin aislamiento intermedio.

Se entiende por azúcar de aldehído a continuación, los azúcares reductores, que en su forma de cadena abierta portan un grupo aldehído. Los azúcares de aldehído usados de acuerdo con la invención son mono- y oligosacáridos de cadena abierta o bien cíclicos, de fuentes naturales y sintéticas con un radical aldehído o bien su semiacetal. En particular, se prefieren los azúcares de aldehído elegidos de entre mono- y oligosacárido en forma ópticamente pura. Son adecuados también como mezcla de estereoisómeros.

Los monosacáridos son elegidos de entre aldosas, en particular aldo-pentosas y preferiblemente aldo-hexosas. Por ejemplo son monosacáridos adecuados arabinosa, ribosa, xilosa, manosa y galactosa en particular glucosa. Puesto que los monosacáridos reaccionan en solución acuosa, debido a la mutarrotación están presentes tanto en forma de anillo de hemiacetal como como también en un cierto porcentaje en forma de aldehído de cadena abierta.

Preferiblemente el azúcar de aldehído es un oligosacárido. Se entienden por oligosacáridos los compuestos con 2 a 20 unidades de repetición. Los oligosacáridos preferidos son elegidos de entre di-, tri-, tetra-, penta-, y hexa-, hepta-, octa-, nona- y deca-sacáridos, preferiblemente sacáridos con 2 a 9 unidades de repetición. El enlace dentro de las cadenas ocurre de modo 1,4-glicosídico y dado el caso 1,6-glicosídico. Los aldehídos de azúcar tienen, también cuando son aldehídos de azúcar oligoméricos, un grupo reductor por molécula.

Preferiblemente como aldehídos de azúcar (sacáridos) se usan compuestos de la fórmula general I



en los cuales n representa el número 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8.

Son particularmente preferidos los oligosacáridos en los cuales n representa un número entero de 1 a 8. Al respecto, es posible usar oligosacáridos con un número definido de unidades de repetición. A modo de ejemplo, se mencionan como oligosacáridos lactosa, maltosa, isomaltosa, maltotriosa, maltotetrosa y maltopentosa.

Preferiblemente se eligen mezclas de oligosacáridos con diferente número de unidades de repetición. Tales mezclas son obtenibles por hidrólisis de un polisacárido, preferiblemente de celulosa o almidón, como hidrólisis con catálisis enzimática o ácida de celulosa o almidón. Los almidones vegetales consisten en amilosa y amilopectina como componente principal del almidón. La amilosa consiste predominantemente en cadenas no ramificadas de moléculas de glucosa, que están unidas mutuamente de manera 1,4-glicosídica. La amilopectina consiste en unidades ramificadas en las cuales, aparte de las uniones 1,4-glicosídicas, existen adicionalmente uniones 1,6-glicosídicas, las cuales conducen a ramificaciones. De acuerdo con la invención, como compuestos de partida para el método de acuerdo con la invención son adecuados también productos de hidrólisis de amilopectina y están comprendidos en la definición de oligosacáridos.

Para la transformación, las aminas alifáticas primarias adecuadas pueden ser lineales o ramificadas. En el sentido de esta invención, aminas alifáticas primarias son monoaminas alifáticas, preferiblemente monoaminas saturadas con un grupo amino primario. El radical alifático saturado es por regla general un radical alquilo, con preferiblemente 1 a 8 átomos de C, el cual puede estar interrumpido por átomos de O y que puede portar dado el caso uno o dos grupos carboxilo, grupos hidroxilo y/o grupos amida.

Como aminas alifáticas primarias adecuadas que pueden estar sustituidas con hidroxilo, carboxilo o carboxamida, se mencionan alcanolaminas como etanolamina, y aminoácidos como glicina, alanina, fenilalanina, serina, asparagina, glutamina, ácido asparagínico y ácido glutámico. Aminas alifáticas primarias adecuadas, cuyo radical alquileo está interrumpido por oxígeno, son preferiblemente 3-metoxi-propilamina, 2-etoxi-etilamina, y 3-(2-

etilhexiloxi)propilamina.

Como aminas alifáticas primarias se usan preferiblemente alquil C₁-C₈ aminas, en particular alquil C₁-C₄ aminas, como etilamina, 1-amino-propano, 2-amino-propano, 1-aminobutano, 2-amino-butano, en particular metilamina.

5 Se prefieren las aminas alifáticas primarias elegidas de entre metilamina y etanolamina. Además se prefiere la reacción con amoníaco o bien mezclas de amoníaco con aminas alifáticas primarias.

Los anhídridos usados son anhídrido metacrílico y anhídrido acrílico.

10 La producción de la acrilamidoalquil-polihidroxiamida o bien metacrilamidoalquil-polihidroxiamida ocurre de manera esquemática en dos etapas: en la primera etapa la reacción la polihidroxilactona con la diamina alifática hasta dar la correspondiente aminoalquilaldonamida y en la segunda etapa la reacción de la aminoalquilaldonamida con anhídrido metacrílico o anhídrido acrílico hasta dar la correspondiente metacril- o bien acrilamidoalquilpolihidroxiamida insaturada. Dado el caso puede ser ventajoso un aislamiento intermedio.

A continuación se entienden por polihidroxilactonas las lactonas de sacáridos oxidados solamente en el carbono anomérico, de fuentes naturales y sintéticas. Tales polihidroxilactonas pueden ser denominadas también como lactonas de ácidos aldónicos. Las polihidroxilactonas pueden ser usadas individualmente o en sus mezclas.

15 Los sacáridos son oxidados de manera selectiva sólo en el centro anomérico. Los métodos para la oxidación selectiva son conocidos en general y son descritos por ejemplo en J. Lönnegren, I. J. Goldstein, Methods Enzymology, 242 (1994) 116. De este modo, puede ejecutarse la oxidación con yodo en medio alcalino o con sales de cobre (II). Son sacáridos adecuados los mencionados anteriormente, en particular los sacáridos mencionados como preferidos.

20 Las diaminas alifáticas adecuadas pueden ser lineales, cíclicas o ramificadas. En el sentido de esta invención, las diaminas alifáticas son diaminas con dos grupos amino primarios o secundarios, preferiblemente con un grupo amino primario y otro grupo amino primario o secundario, que están unidos uno a otro mediante un radical bivalente alifático, preferiblemente saturado. Por regla general, el radical bivalente es un radical alquileo, con preferiblemente 2 a 10 átomos de C, el cual puede ser interrumpido por átomos de O y el cual dado el caso puede
25 portar uno o dos grupos carboxilo, grupos hidroxilo y o grupos carboxamido. Además, por diaminas alifáticas se entienden también diaminas cicloalifáticas.

Como diaminas alifáticas adecuadas, que pueden estar sustituidas con hidroxilo, carboxilo o carboxamido, se mencionan por ejemplo N-(2-aminoetil)-etanolamina, ácido 2,4-diaminobutírico o lisina.

30 Las diaminas alifáticas adecuadas, cuyo radical alquileo está interrumpido con oxígeno, son preferiblemente α,ω -polieterdiaminas, en las cuales los dos grupos amino están en los extremos de la cadena del poliéter. Las polieterdiaminas son preferiblemente los poliéteres de óxido de etileno, de óxido de propileno y de tetrahidrofurano. Los pesos moleculares de las polieterdiaminas están en el intervalo de 200 - 3000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 230 - 2000 g/mol.

35 Preferiblemente se usan diaminas alifáticas y diaminas cicloalifáticas C₂-C₈, como 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,5-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, N-metil-1,3-diaminopropano, N-metil-1,2-diaminoetano, 2,2-dimetilpropano-1,3-diamina, diamino-ciclohexano, isoforondiamina y 4,4'-diaminodiclohexilmetano.

Compuestos con dos o más radicales etilénicamente insaturados (monómeros III) actúan como agentes de entrecruzamiento. Preferiblemente se usan monómeros con grupos vinilo, alilo, acrílo y/o metacrilo.

40 Son monómeros I adecuados con dos radicales etilénicamente insaturados, por ejemplo divinilbenceno y divinilciclohexano y preferiblemente los diésteres de dioles con ácido acrílico o ácido metacrílico, además los dialil- y diviniléteres de estos dioles. Por ejemplo se mencionan etanodioldiacrilato, etilenglicoldimetacrilato, 1,3-butilenglicoldimetacrilato, dietilenglicoldiacrilato, dipropilenglicoldiacrilato, metalilmetacrilamida, alilacrilato y alilmetacrilato. De modo particular se prefieren propanodiol-, butanodiol-, pentanodiol- y hexanodioldiacrilato y los correspondientes metacrilatos.

45 Monómeros III con tres o más, por regla general 3, 4 o 5 radicales etilénicamente insaturados son por ejemplo los poliésteres de polioles con ácido acrílico y/o ácido metacrílico, además los polialil- y poliviniléteres de estos polioles. Se prefieren monómeros III con tres o más radicales etilénicamente insaturados como trimetilopropanotriacrilato y -metacrilato, pentaeritroltrialiléter, pentaeritroltetraaliléter, pentaeritroltriacrilato y pentaeritroltetraacrilato así como sus mezclas técnicas. De este modo, por regla general el pentaeritroltetraacrilato está presente en mezclas
50 técnicas, junto con pentaeritroltriacrilato y pequeñas cantidades de productos de oligomerización.

Como otros monómeros IV entran en consideración monómeros monoetilénicamente insaturados, que son

diferentes de los monómeros I y II como estireno, β -metilestireno, vinilacetato, vinilpropionato y vinilpiridina.

Se prefieren particularmente los monómeros IV solubles en agua como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilonitrilo, metacrilamida, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, N-vinilpirrolidona, y ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Aparte de ello son de mencionar en particular N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, dimetilaminoetilmetacrilato y dietilaminoetilmetacrilato.

- 5
- Preferiblemente se usan composiciones de monómeros que consisten en
- 25 a 90 % en peso de uno o varios alquil C₁-C₂₄ y/o glicidilésteres de ácido acrílico y/o metacrílico,
- 5 a 75 % en peso de uno o varios monómeros elegidos de entre ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, los cuales portan grupos hidroxilo y/o carboxilo, y alilgluconamida
- 10 15 a 40 % en peso de uno o varios compuestos con dos o más radicales etilénicamente insaturados
- 0 a 10 % en peso de uno o varios otros monómeros
- para la formación del polímero de pared de cápsula, mediante polimerización por radicales.
- Así mismo preferiblemente se usan composiciones de monómero se comprenden, consistentes preferiblemente en
- 25 a 95 % en peso de uno o varios alquil C₁-C₂₄ y/o glicidilésteres de ácido acrílico y/o metacrílico,
- 15 30 a 75 % en peso de uno o varios monómeros elegidos de entre ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, los cuales portan grupos hidroxilo y/o carboxilo, y alilgluconamida
- 0 a 40 % en peso de uno o varios compuestos con dos o más radicales etilénicamente insaturados
- 0 a 5 % en peso de uno o varios otros monómeros
- para la formación del polímero de pared de cápsula, mediante polimerización por radicales.
- 20 Las microcápsulas son obtenibles mediante producción de una emulsión agua-en-aceite que contiene diluyente hidrófobo como fase continua, así como el material hidrofílico de núcleo de cápsula y los monómeros, y subsiguiente polimerización por radicales de los monómeros, para la formación del polímero de pared de cápsula. Al respecto, los monómeros pueden ser usados como mezcla. Sin embargo, así mismo es posible dosificarlos separados dependiendo de su hidrofilia, por consiguiente solubilidad en agua, en mezcla con el material de núcleo
- 25 de cápsula y en mezcla con el diluyente hidrófobo. De este modo se dosifican los monómeros II preferiblemente en mezcla con el material hidrofílico de núcleo de cápsula. Preferiblemente, se dosifican los monómeros I en mezcla con el diluyente hidrófobo.
- La fase continua de la emulsión contiene comúnmente sustancias con actividad superficial, para evitar una coalescencia las gotitas. En esta emulsión el agua o bien la solución acuosa es la fase dispersa posterior y el diluyente hidrófobo es la fase continua. Al respecto, las gotitas emulsificadas poseen un tamaño que corresponde
- 30 aproximadamente al tamaño de las microcápsulas posteriores. La formación de la pared ocurre por polimerización de la composición de monómeros, la cual es iniciada por el iniciador por radicales.
- A continuación se entiende como diluyente hidrófobo el diluyente que exhibe una solubilidad en agua de <1 g/L, preferiblemente < 0,5g/L a 20°C y presión normal. Preferiblemente el diluyente hidrófobo es elegido de entre
- 35 - ciclohexano,
- aceites de ésteres de glicerina,
- aceites de hidrocarburos, como aceite de parafina, diisopropilnaftaleno, aceite de purcelina, perhidroescualeno y soluciones de ceras microcristalinas en aceites de hidrocarburos,
- aceites animales o vegetales,
- 40 - aceites minerales, cuyo inicio de destilación bajo presión atmosférica está a aproximadamente 250° C y su punto final de destilación está en 410°C, como por ejemplo aceite de vaselina,
- ésteres de ácidos grasos saturados o insaturados, como alquilmiristato, por ejemplo: i-propil-, butil- o cetilmiristato, hexadecilestearato, etil- o i-propilpalmitato y cetilricinoleato.
- aceites de silicona, como dimetilpolisiloxano, metilfenilpolisiloxano y el copolímero de siliconaglicol,

- ácidos grasos y alcoholes grasos o ceras como cera carnauba, cera candelilla, cera de abejas, cera microcristalina, cera ozoquerita y oleatos, miristatos, linoleatos y estearatos de Ca, Mg y Al.

Se entiende por aceites de ésteres glicerina, los ésteres de ácidos grasos saturados o insaturados con glicerina. Son adecuados mono-, di- y triglicéridos así como sus mezclas. Se prefieren triglicéridos de ácidos grasos. Como ácidos grasos se mencionan por ejemplo ácidos grasos C₆-C₁₂ como ácidos hexano-, octano-, decano- y dodecanoico. Los aceites de ésteres de glicerina preferidos son triglicéridos de ácidos grasos C₆-C₁₂ en particular triglicéridos octanoico y decanoico así como sus mezclas. Una mezcla así de octanoilglicérido/decanoilglicérido es por ejemplo Miglyol® 812 de la compañía Hüls.

Para obtener una emulsión estable, se requieren sustancias con actividad superficial como coloides protectores y/o emulsificantes. Por regla general se usan sustancias con actividad superficial, que se mezclan con la fase hidrófoba.

Los coloides protectores preferidos son copolímeros lineales de bloque con una unidad estructural hidrófoba de una longitud > 50 Å, solos o en mezclas con otras sustancias con actividad superficial. Los copolímeros lineales de bloque son reproducidos por la fórmula general



en la cual w significa 0 o 1, x significa 1 o más, y significa 0 o 1 y z significa 0 o 1 y A es una unidad estructural hidrofílica, con una solubilidad en agua a 25°C > 1 % en peso (> 10 g/l) y un peso molecular de 200 a 50 000, que está unida de manera covalente con los bloques B y B es una unidad estructural hidrófoba, con un peso molecular de 300 a 60 000 y una solubilidad < 1 % en peso en agua a 25°C y puede formar uniones covalentes con A; y en la cual C y D son grupos terminales, que independientemente uno de otro pueden ser A o B. Los grupos terminales pueden ser iguales o diferentes y dependen del método de producción.

Son ejemplos de grupos hidrofílicos los óxidos de polietileno, poli(1, 3-dioxolano), copolímeros de óxido de polietileno o poli(1, 3-dioxolano), poli(2-metil-2-oxazolona), poli(cloruro de glicidiltrimetilamonio) y óxido de polimetileno.

Son ejemplos de grupos hidrófobos los poliésteres en los cuales la parte hidrófoba es una barrera estérica ≥ 50 Å, preferiblemente ≥75 Å en particular ≥100 Å. Los poliésteres se derivan de componentes como ácido 2-hidroxi-butanoico, ácido 3-hidroxi-butanoico, ácido 4-hidroxi-butanoico, ácido 2-hidroxicaprónico, ácido 10-hidrodecanoico, ácido 12-hidroxi-dodecanoico, ácido 16-hidroxi-hexadecanoico, ácido 2-hidroxiisobutanoico, ácido 2-ácido (4-hidroxi-fenoxi)propiónico, ácido 4-hidroxi-fenilpirúvico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido 2-hidroxi-valerianoico, polilactonas de caprolactona y butirolactona, polilactamas de caprolactama, poliuretanos y poliisobutilenos. Preferiblemente, se estabiliza la emulsión agua-en-aceite con un copolímero de bloque de ácido 12-hidroxiesteárico como copolímero lineal de bloque.

Los copolímeros lineales de bloque contienen tanto unidades hidrofílicas como también unidades hidrófobas. Los copolímeros de bloque tienen un peso molecular mayor a 1000 y una longitud de la parte hidrófoba de ≥50 Å calculada según el principio de Cosines. Estos tamaños son calculados para configuración estirada considerando las longitudes y ángulos de unión indicados en la literatura. La producción de estas unidades es conocida en general. Los métodos de producción son por ejemplo reacciones de condensación de hidroxiácidos, condensaciones de polioles como dioles con ácidos policarboxílicos, como ácidos dicarboxílicos. Es adecuada también la polimerización de lactonas y lactamas así como la reacción de polioles con poliisocianatos. Las unidades hidrófobas poliméricas reaccionan con las unidades hidrofílicas como se conoce en general, por ejemplo mediante reacción de condensación y reacción de acoplamiento. La producción de tales copolímeros de bloque es descrita por ejemplo en el documento US 4 203 877, al cual se remite expresamente.

Preferiblemente la fracción de copolímero lineal de bloque es de 20-100 % en peso de la cantidad total de sustancia usada con actividad superficial.

Son además sustancias adecuadas con actividad superficial los emulsificantes usados corrientemente para emulsiones agua-en-aceite, por ejemplo

- ésteres de ácidos grasos C₁₂-C₁₈ y sorbitano,
- ésteres de ácido hidroxiesteárico y alcoholes grasos C₁₂-C₃₀,
- mono- y diésteres de ácidos grasos C₁₂-C₁₈ y glicerina o poliglicerina,
- condensados de óxido de etileno y propilenglicoles,
- alcoholes grasos C₁₂-C₂₀ que reaccionaron con oxipropileno/oxietileno,

- alcoholes policíclicos, como esteroides,
- alcoholes alifáticos con un alto peso molecular, como lanolina,
- mezclas de alcoholes que reaccionaron con oxipropileno/poliglicerina e isoestearato de magnesio,
- ésteres de ácido succínico con alcoholes grasos que reaccionaron con polioxietileno o polioxipropileno,

5 - lanolato y estearato de magnesio, calcio, litio, zinc o aluminio, dado el caso como mezcla con lanolina hidrogenada, alcohol de lanolina, o ácido esteárico o estearilalcohol.

10 Como particularmente ventajosos se han señalado emulsificantes de la serie Span® (ICI Americas, Inc.). Al respecto, se trata de sorbitol transformado parcialmente en ciclo, esterificado varias veces con un ácido graso, en el que la estructura fundamental puede estar sustituida aún con otros radicales conocidos de compuestos con actividad superficial como por ejemplo con polioxietileno. Como ejemplos se mencionan los ésteres de sorbitano con ácidos láurico, palmítico, esteárico y oleico como Span 80 (sorbitanomonooleato) y Span 60 (sorbitanomonooestearato).

15 En una forma preferida de realización, se usan alcoholes grasos C₁₂-C₂₀ que reaccionaron con oxipropileno/oxietileno como componente de mezcla con otras sustancias con actividad superficial. Estos alcoholes grasos tienen por regla general 3 a 12 unidades de óxido de etileno o bien óxido de propileno.

Preferiblemente se emplean como emulsificantes ésteres de ácidos grasos C₁₂-C₁₈ de sorbitano. Estos pueden ser usados individualmente, en sus mezclas y/o como mezclas con otros tipos de emulsificantes mencionados anteriormente. Preferiblemente la fracción de ésteres de ácidos grasos de sorbitano es de 20-100 % en peso de la cantidad total de sustancia usada con actividad superficial.

20 En una forma preferida de realización se elige una mezcla de sustancias con actividad superficial que contienen los copolímeros lineales de bloque definidos anteriormente y ésteres de ácidos grasos C₁₂-C₁₈ de sorbitano.

De modo particularmente preferido se elige una mezcla de sustancias con actividad superficial que contienen el copolímero lineal de bloque de ésteres de ácidos grasos C₁₂-C₁₈ y sorbitano y alcoholes grasos C₁₂-C₂₀ que reaccionaron con oxipropileno/oxietileno.

25 Se prefieren aquellas mezclas que contienen 20 a 95 % en peso, en particular 30 a 75 % en peso de copolímero lineal de bloque y 5 a 80 % en peso, en particular 25 a 70 % en peso de ésteres de ácidos grasos C₁₂-C₁₈ de sorbitano, referido a la cantidad total de sustancia con actividad superficial. La fracción de alcoholes grasos C₁₂-C₂₀ que reaccionaron con oxipropileno/oxietileno es preferiblemente de 0 a 20 % en peso.

30 En particular se prefieren mezclas de sustancias con actividad superficial que contienen esencialmente 40 a 60 % en peso de copolímero lineal de bloque, 30 a 50 % en peso de ésteres de ácidos grasos C₁₂-C₁₈ de sorbitano y 2 a 10 % en peso de alcoholes grasos C₁₂-C₂₀ que reaccionaron con oxipropileno/oxietileno, referida a la cantidad total de sustancia con actividad superficial.

35 La cantidad óptima de sustancia con actividad superficial es influida por un lado por la sustancia con actividad superficial en sí misma, por el otro por la temperatura de reacción, el tamaño deseado de la microcápsula y el material de la pared. Mediante ensayos en serie individuales puede determinarse fácilmente la cantidad óptima requerida. Por regla general se aplica la sustancia con actividad superficial para la producción de la emulsión, en una cantidad de 0,01 a 10 % en peso, preferiblemente 0,05 a 5 % en peso y en particular 0,1 a 3 % en peso, referida a la fase hidrófoba.

40 Como iniciadores de polimerización pueden usarse todos los compuestos que se descomponen en radicales bajo las condiciones de polimerización, por ejemplo peróxidos, hidroperóxidos, persulfatos, compuestos azo y los denominados iniciadores redox.

45 En algunos casos es ventajoso usar mezclas de diferentes iniciadores de polimerización, por ejemplo mezclas de peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato de sodio o potasio. Pueden usarse mezclas de peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato de sodio en cualquier relación. Son peróxidos orgánicos adecuados por ejemplo acetilacetona-peróxido, metilacetona-peróxido, tert.-butilhidroperóxido, cumenohidroperóxido, tert.-amilperpivalato, tert.-butilperpivalato, tert.-butilperneohecanoato, tert.-butilperisobutirato, tert.-butilper-2-etilhexanoato, tert.-butilperisononanoato, tert.-butilpermaleato, tert.-butilperbenzoato, tert.-butilper-3,5,5-trimetilhexanoato y tert.-amilperneodecanoato. Otros iniciadores adecuados de polimerización son iniciadores azo, por ejemplo diclorhidrato de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano), diclorhidrato de 2,2'-azobis-(N,N-dimetil)isobutiramidina, 2-(carbamoilazo)isobutironitrilo y ácido 4,4'-azobis-(4-cianovaleriano).

50 Como iniciadores de polimerización se prefiere el uso de iniciadores azo y peróxidos. Los mencionados iniciadores

de polimerización son usados en cantidades comunes, por ejemplo en cantidades de 0,1 a 5, preferiblemente 0,1 a 2,5 % molar, referidas a los monómeros que van hacer polimerizados.

5 La dispersión del material de núcleo ocurre de manera conocida, dependiendo del tamaño de las cápsulas que producidas. Para la producción de cápsulas grandes es suficiente la dispersión usando un agitador eficaz, en particular de agitadores de ancla y MIG (travesaño). Las cápsulas pequeñas, en particular cuando el tamaño debería estar por debajo de 50 µm, requieren aparatos de homogenización o dispersión.

10 Dentro de ciertos límites, puede controlarse el tamaño de la cápsula mediante el número de giros del aparato de dispersión/aparato de homogenización y/o con ayuda de la concentración de la sustancia con actividad superficial o bien con su peso molecular, es decir mediante la viscosidad de la fase continua. Al respecto, con el aumento en el número de giros hasta un número límite de giros, desciende el tamaño de la partícula dispersa.

Al respecto, es importante que se aplique el aparato de dispersión al comienzo de la formación de la cápsula. Para aparatos que trabajan de manera continua con circulación forzada, es ventajoso enviar varias veces la emulsión a través del campo de corte.

Por regla general, se ejecuta la polimerización a 20 a 100°C, preferiblemente a 40 a 95°C.

15 De modo conveniente se hace la polimerización a presión normal, sin embargo puede trabajarse también a una presión reducida o ligeramente aumentada, por ejemplo para una temperatura de polimerización por encima de 100°C, en el intervalo de 0,5 a 5 bar.

Normalmente los tiempos de reacción de la polimerización son de 1 a 10 horas, frecuentemente 2 a 5 horas.

20 Según el método de acuerdo con la invención pueden producirse dispersiones de microcápsulas con un contenido de 5 a 40 % en peso de microcápsulas. Las microcápsulas son cápsulas individuales. Mediante condiciones adecuadas para dispersión, pueden producirse cápsulas con un promedio de tamaño de partícula en el intervalo de 0,5 a 100 µm. Se prefieren cápsulas con un promedio de tamaño de partícula de 0,5 a 50 µm, en particular a 20 µm.

25 El método de acuerdo con la invención hace posible la producción de microcápsulas con un núcleo hidrofílico de cápsula y una pared de cápsula de un polímero a base de ésteres de ácido (met)acrílico. Dependiendo del material de núcleo, las cápsulas de acuerdo con la invención se usan en los más diferentes ámbitos. Por esta ruta es posible transformar en una formulación sólida o bien formulación que pueden dispersarse en aceite, líquidos hidrofílicos o mezclas de ácidos orgánicos o sus sales, ácidos inorgánicos, bases inorgánicas, sales de ácidos inorgánicos, colorantes solubles en agua, sustancias saborizantes, principios activos farmacéuticos, fertilizantes, principios activos para protección de plantas o principios activos cosméticos, que libere éstos de acuerdo con la necesidad.

30 De este modo, las microcápsulas con un núcleo de agua son adecuadas como formadores de poros para hormigón. Otra aplicación en materiales de construcción es el uso de catalizadores solubles en agua encapsulados, en materiales de unión para la construcción.

35 Pueden usarse de manera ventajosa microcápsulas con ácidos orgánicos o inorgánicos encapsulados, como agentes auxiliares para la perforación por ejemplo en perforaciones de geotermia, puesto que hacen posible una liberación temprana en el lugar de perforación. De este modo hacen posible el aumento de la permeabilidad de formaciones rocosas subterráneas, carbonáceas que conducen petróleo y/o gas natural y/o hidrotérmicas y para la disolución de contaminantes carbonáceos y/o que contienen carbonato, en la explotación de petróleo y/o gas natural o la producción de energía mediante geotermia hidrotérmica, forzando una formulación que contiene microcápsulas de acuerdo con la invención con ácidos orgánicos o inorgánicos encapsulados, a través de por lo menos una perforación en la formación rocosa. Además, son adecuados los ácidos encapsulados, que en verdad hacen posible una liberación retardada o focalizada del ácido, también como catalizadores para la producción de tableros de madera aglomerada.

45 Además la dispersión de microcápsulas de acuerdo con la invención con blanqueadores o enzimas solubles en agua como materiales de núcleo, hace posible el uso en detergentes y agentes de limpieza, en particular en formulaciones líquidas. Con ello, la presente invención se refiere también al uso de la dispersión de microcápsulas en detergentes para textiles y agentes de limpieza para superficies que no son de textiles.

50 Además, así pueden prepararse principios activos, sean principios activos medicinales, principios activos cosméticos o también principios activos para la protección de plantas que debieran ser liberados de manera controlada, puesto que condicionado por la densidad de la pared de la cápsula, ocurre una liberación en un periodo mayor de tiempo.

Ejemplos

Ejemplo 1

Fase oleosa:

- 495,42 g Miglyol® 812(ésteres de ácidos grasos de decanoil/octanoilglicérido; Compañía Hüls)
- 4,55 g Arlacel® P 135 (PEG-30 dipolihidroxistearato, Atlas Chemie)
- 5 1,19 g Cremophor A 6 [75 % en peso Cetareth-6 (Cetilalcohol etoxilado)]
- 1,19 g Span® 80 (Sorbitanomonoleato)
- 4,55 g Span 85 (Sorbitanotrioleato)
- 12,00 g Metilmetacrilato
- 8,00 g 1,4-Butanodioldiacrilato
- 10 Adición 1
- 160,00 g Agua (Material de núcleo)
- 20,00 g N-Maltoil-N-metil-metacrilamida
- Adición 2
- 1,33 g de una solución acuosa al 75 % en peso de tert.-butilperpivalato
- 15 Se colocó previamente la fase oleosa, se agregó la Adición 1 y se realizó dispersión por 30 minutos con un agitador de disolución de circulación rápida (diámetro de disco 5 cm) a 5000 rpm. A continuación se agregó la Adición 2. Se calentó la emulsión bajo agitación con un agitador de ancla en 60 minutos a 60 °C. Durante 120 minutos se aumentó la temperatura a 70 °C y se calentó en otros 30 minutos a 85 °C. A continuación se agitó 120 minutos a esta temperatura. Después se enfrió hasta temperatura ambiente.
- 20 Se obtuvo una dispersión en base de aceite de microcápsulas con un promedio de tamaño de partícula D [4,3] de < 1 µm. El espesor de pared de las microcápsulas fue de 20 % en peso y el contenido de sólidos de la dispersión de microcápsulas fue de 30 % en peso.

Ejemplo 2

Fase oleosa:

- 25 495,42 g Diisopropilnaftaleno
- 4,55 g Arlacel P 135
- 1,19 g Cremophor A 6
- 1,19 g Span 80
- 4,55 g Span 85
- 30 12,00 g Metilmetacrilato (MMA)
- 8,00 g 1,4-Butanodioldiacrilato (BDDA)
- Adición 1:
- 100,00 g Agua (Material de núcleo)
- 60,00 g Ácido maleico
- 35 20,00 g N-alilgluconamida
- Adición 2:
- 1,33 g de una solución acuosa al 75% en peso de tert.-Butilperpivalato
- Se colocó previamente la fase oleosa, se agregó la Adición 1 y se realizó dispersión por 30 minutos con un agitador

de disolución de circulación rápida (diámetro de disco 5 cm) a 5000 rpm. Se agregó la Adición 2. Se calentó la emulsión bajo agitación con un agitador de ancla en 60 minutos a 60 °C. Durante 120 minutos se aumentó la temperatura a 70 °C y se calentó en otros 30 minutos a 85 °C. A continuación se agitó por 120 minutos, a esta temperatura. Después se enfrió hasta temperatura ambiente.

- 5 Se obtuvo una dispersión en base de aceite de microcápsulas con un promedio de tamaño de partícula D [4,3] de < 1 µm. El espesor de pared de las microcápsulas fue de 20 % en peso. El contenido de sólidos de la dispersión de microcápsulas fue de 30 % en peso.

Ejemplo 3

Fase oleosa:

- 10 608,77 g Diisopropilnaftaleno
 10,00 g Atolox® 4912
 12,50 g Metilmetacrilato (MMA)

Adición 1:

- 225,00 g Agua
 15 7,73 g de una solución acuosa al 97% de 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA)
 1,00 g Peroxodisulfato de sodio
 5,00 g de un poliglicóler de alcohol graso C16/18 (Lutensol AT 25)

20 Se colocó previamente la fase oleosa a 40 °C, se añadió la Adición 1 y se realizó dispersión por 30 minutos con un agitador de disolución de circulación rápida (diámetro de disco 5 cm) a 3000 rpm. Se agregó la Adición 2. Se calentó la emulsión bajo agitación con un agitador de ancla en 60 minutos a 60 °C. Durante 120 minutos se aumentó la temperatura a 70 °C y se calentó en otros 30 minutos a 85 °C. A continuación se agitó por 120 minutos a esta temperatura. Después se enfrió hasta temperatura ambiente.

25 Se obtuvo una dispersión en base de aceite de microcápsulas con un promedio de tamaño de partícula D [4,3] de < 1 µm. El espesor de pared de las microcápsulas fue de 7,75 % en peso y el contenido de sólidos de la dispersión de microcápsulas fue de 30 % en peso.

Ejemplo 4

Fase oleosa:

- 608,69 g Diisopropilnaftaleno
 5,00 g Atolox 4912
 30 15,00 g Metilmetacrilato (MMA)

Adición 1:

- 225,00 g Agua
 10,31 g de una solución acuosa al 97 % en peso de 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA)
 1,00 g Peroxodisulfato de sodio

35 Se colocó previamente la fase oleosa, se agregó la Adición 1 y se realizó dispersión por 20 minutos con un agitador de disolución de circulación rápida (diámetro de disco 5 cm) a 3000 rpm. Se calentó la emulsión bajo agitación con un agitador de ancla en 60 minutos a 60 °C. Durante 120 minutos se aumentó la temperatura a 70 °C y se calentó en otros 30 minutos a 85 °C. A continuación se agitó por 120 minutos a esta temperatura. Después se enfrió hasta temperatura ambiente.

40 Se obtuvo una dispersión en base de aceite de microcápsulas con un promedio de tamaño de partícula D [4,3] de < 1 µm. El espesor de pared de las microcápsulas fue de 10 % en peso referido a la pared y núcleo. El contenido de sólidos de la dispersión de microcápsulas fue de 30 % en peso.

Ejemplo 5

Fase oleosa:

453,68 g Diisopropilnaftaleno
 1,50 g Atolox 4912
 18,00 g Metilmetacrilato (MMA)

5 Adición 1:

270,00 g Agua
 12,37 g de una solución acuosa al 97 % en peso de 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA)
 1,20 g Peroxodisulfato de sodio

10 Se colocó previamente la fase oleosa, se agregó la Adición 1 y se realizó dispersión por 10 minutos con un agitador de disolución de circulación rápida (diámetro de disco 5 cm) a 2000 rpm. Se calentó la emulsión bajo agitación con un agitador de ancla en 60 minutos a 60 °C. Durante 120 minutos se aumentó la temperatura a 70 °C y se calentó en otros 30 minutos a 85 °C. A continuación se agitó por 120 minutos a esta temperatura. Después se enfrió hasta temperatura ambiente. El espesor de pared de las microcápsulas fue de 10 % en peso de la microcápsula. El contenido de sólidos de la dispersión de microcápsulas fue de 40 % en peso.

15 **Ejemplo 6**

Fase oleosa:

800,00 g Diisopropilnaftaleno
 8,00 g Atolox 4912

Adición 1:

20 205,70 g de una solución de silicato de sodio al 35 % en agua
 154,30 g Agua

Adición 2:

34,00 g Metilmetacrilato (MMA)
 4,00 g 1,4-Butanodioldiacrilato

25 2,00 g 2-Hidroxietilmetacrilato

Adición 3:

0,15 g Wako V 50 [diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano)]

Adición 4:

0,15 g Wako V 65 [2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo)]

30 Se colocó previamente la fase oleosa, se disolvió la Adición 3 en la Adición 1 y se agregaron las Adiciones 1 y 2 a la fase oleosa. Se realizó dispersión por 20 minutos con un agitador de disolución de circulación rápida (diámetro de disco 5 cm) a 2000 rpm y a continuación se agregó la Adición 4. Se calentó la emulsión bajo agitación con un agitador de ancla en 60 minutos a 67 °C y en otros 60 minutos a 75 °C. A continuación se agitó por 180 minutos a esta temperatura. Después se enfrió hasta temperatura ambiente. El espesor de pared de las microcápsulas fue de 10 % en peso de la microcápsula. El contenido de sólidos de la dispersión de microcápsulas fue de 34 % en peso.

Ejemplo 7

De modo análogo al Ejemplo 2 se encapsuló en lugar de la mezcla de ácido maleico y agua, una mezcla de 70, 59 g de ácido fosfórico y 89,41 g de agua.

40 El espesor de pared de las microcápsulas fue de 20 % en peso de la microcápsula. El contenido de sólidos de la dispersión de microcápsulas fue de 30 % en peso.

Ejemplo 8

De modo análogo al Ejemplo 2 se encapsularon en lugar de la mezcla de ácido maleico y agua, 60,00 g de catecol con 100,00 g de agua.

El espesor de pared de las microcápsulas fue de 20 % en peso de la microcápsula. El contenido de sólidos de la dispersión de microcápsulas fue de 30 % en peso.

5 Ejemplo 9

De modo análogo al Ejemplo 3 se produjo una dispersión de microcápsulas en la que como fase oleosa se usó una mezcla de

597,10 g Diisopropilnaftaleno

5,00 g Atolox® 4912

10 12,50 g Metilmetacrilato (MMA).

El espesor de pared de las microcápsulas fue de 7,75 % en peso der microcápsula. El contenido de sólidos de la dispersión de microcápsulas fue de 30 % en peso.

Ejemplo 10

15 De modo análogo al Ejemplo 4 se produjo una dispersión de microcápsulas en la que como Adición 1 se produjo una mezcla de

225,00 g Agua

10,00 g 2-Hidroxietilacrilato

1,00 g Peroxodisulfato de sodio

20 El espesor de pared de las microcápsulas fue de 10 % en peso der microcápsula. El contenido de sólidos de la dispersión de microcápsulas fue de 29,6 % en peso.

Ejemplo 11

De modo análogo al Ejemplo 4 se produjo una dispersión de microcápsulas, en la que la fase oleosa tenía la siguiente composición.

Fase oleosa:

25 588,27 g Diisopropilnaftaleno

1,25g Atolox 4912

10,00 g Metilmetacrilato (MMA)

5,00 g 1,4-Butanodioldiacrilato

30 El espesor de pared de las microcápsulas fue de 10 % en peso de la microcápsula. El contenido de sólidos de la dispersión de microcápsulas fue de 30 % en peso.

Ejemplo 12

Fase oleosa:

495,42 g Diisopropilnaftaleno

4,55 g Arlancel P 135

35 1,19 g Cremophor A 6

1,19 g Span 80

4,55 g Span 85

12,00 g Metilmetacrilato (MMA)

8,00 g 1,4-Butanodioldiacrilato (BDDA)

Adición 1:

89,41 g Agua (Material de núcleo)

70,59 g Ácido fosfórico

20,00 g 1-Metacrilamido-2-D-gluconoilaminoetano

5 Adición 2:

1,33 g de una solución acuosa al 75% en peso de tert.-Butilperpivalato

10 Se colocó previamente la fase oleosa, se añadió la Adición 1 y se realizó dispersión por 30 minutos con un agitador de disolución de circulación rápida (diámetro de disco 5 cm) a 5000 rpm. Se agregó la Adición 2. Se calentó la emulsión bajo agitación con un agitador de ancla en 60 minutos a 60 °C. Durante 120 minutos se aumentó la temperatura a 70 °C y se calentó en otros 30 minutos a 85 °C. A continuación se agitó por 120 minutos, a esta temperatura. Después se enfrió hasta temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión en base de aceite de microcápsulas con un promedio de tamaño de partícula D [4,3] de < 1 µm. El espesor de pared de las microcápsulas fue de 20 % en peso. El contenido de sólidos de la dispersión de microcápsulas fue de 30 % en peso.

15 **Ejemplo 13**

De modo análogo al Ejemplo 4, pero con 1,00 g de Wako V50 en lugar de peroxodisulfato de sodio y con la fase oleosa descrita en el Ejemplo 11 se produjo una dispersión de microcápsulas.

El espesor de pared de las microcápsulas fue de 10 % en peso de la microcápsula. El contenido de sólidos de la dispersión de microcápsulas fue de 30 % en peso.

20 **Ejemplo 14**

Fase oleosa:

588,27 g Diisopropilnaftaleno

1,25 g Atolox 4912

7,50 g Metilmetacrilato (MMA)

25 10,00 g tert.-Butilacrilato

Adición 1:

225,00 g Agua

7,73 g de una solución acuosa al 97 % en peso de 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA)

1,00 g Wako V 50

30 Se colocó previamente la fase oleosa, se añadió la Adición 1 y se realizó dispersión por 10 minutos con un agitador de disolución de circulación rápida (diámetro de disco 5 cm) a 2000 rpm. Se calentó la emulsión bajo agitación con un agitador de ancla en 60 minutos a 60 °C. Durante 120 minutos se aumentó la temperatura a 70 °C en otros 30 minutos se calentó a 85 °C. A continuación se agitó por 120 minutos a esta temperatura.

35 Después se enfrió hasta temperatura ambiente. Se obtuvo una dispersión en base de aceite de microcápsulas con un promedio de tamaño de partícula D [4,3] de < 1 µm. El espesor de pared de las microcápsulas fue de 10 % en peso referido a la pared y núcleo. El contenido de sólidos de la dispersión de microcápsulas fue de 30 % en peso.

Ejemplo 15

De modo análogo al Ejemplo 14 se usó el lugar de 10,00 g de tert.-Butilacrilato, 10,00 g de glicidilmetacrilato.

40 El espesor de pared de las microcápsulas fue de 10 % en peso y el contenido de sólidos de la dispersión de microcápsulas fue de 30 % en peso.

REIVINDICACIONES

1. Dispersión de microcápsulas que contiene microcápsulas que comprenden un núcleo hidrofílico de cápsula y un polímero de pared de cápsula, que es obtenible por polimerización de una composición de monómeros que comprende
- 5 25 a 95 % en peso de uno o varios alquil C₁-C₂₄ y/o glicidilésteres de ácido acrílico y/o metacrílico
- 5 a 75 % en peso de uno o varios monómeros hidrofílicos elegidos de entre ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, los cuales portan grupos hidroxí y/o carboxi, y alilgluconamida
- 0 a 40 % en peso de uno o varios compuestos con dos o más radicales etilénicamente insaturados
- en el que las microcápsulas están dispersas en un diluyente hidrófobo.
- 10 2. Dispersión de microcápsulas según la reivindicación 1, caracterizada porque los núcleos hidrofílicos de cápsula de las microcápsulas son elegidos de entre agua así como soluciones acuosas de ácidos orgánicos así como sus sales, ácidos inorgánicos y sales inorgánicas y silicato de sodio.
3. Dispersión de microcápsulas según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque la composición de monómeros contiene metilmetacrilato.
- 15 4. Dispersión de microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el monómero hidrofílico es elegido de entre hidroxialquilacrilatos, hidroxialquilmetacrilatos, acrilamidoalquil-poli-hidroxi-amidas, metacrilamidoalquil-poli-hidroxi-amidas, N-acril-glicosilaminas y N-metacril-glicosilaminas.
5. Dispersión de microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 4, obtenible por producción de una emulsión agua-en-aceite que contiene diluyente hidrófobo como fase continua así como el material hidrofílico de núcleo de
- 20 cápsula y la composición de monómeros, y subsiguiente polimerización de los monómeros por radicales, para formar el polímero de pared de cápsula.
6. Dispersión de microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el diluyente hidrófobo exhibe una solubilidad en agua < 0,5g/L a 20°C y presión normal.
7. Método para la producción de una dispersión de microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se produce una emulsión agua en aceite que contiene un diluyente hidrófobo como fase
- 25 continua así como el material hidrofílico de núcleo de cápsula y la composición de monómero, y a continuación se realiza la polimerización de los monómeros por radicales, en la que la composición de monómeros comprende
- 25 a 95 % en peso de uno o varios alquilésteres C₁-C₂₄ del ácido acrílico y/o metacrílico,
- 5 a 75 % en peso de uno o varios monómeros elegidos de entre ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, los
- 30 cuales portan grupos hidroxí y/o carboxi, y alilgluconamida
- 0 a 40 % en peso de uno o varios compuestos con dos o más radicales etilénicamente insaturados.
8. Método según la reivindicación 7, caracterizado porque se estabiliza la emulsión agua-en-aceite con una sustancia con actividad superficial, la cual es un copolímero lineal de bloque con una unidad hidrófoba estructural de una longitud mayor a 50 Å y la cual está definida por la fórmula general
- 35
$$C_w(-B-A-B_y)-x D_z$$
- en la cual
- w es 0 o 1,
- x es 1 o más,
- y es 0 o 1, y
- 40 z es 0 o 1
- A es una unidad hidrofílica estructural, que exhibe una masa molar de 200 a 50 000 con una solubilidad en agua a 25 °C > 1 % en peso, y es elegida de modo que está unida de manera covalente a B, y
- B es una unidad hidrófoba estructural, que tiene una masa molar de 300 a 60 000 y una solubilidad en agua a 25°C de <1 % y puede estar unida de manera covalente a A, y

C y D son grupos terminales, que pueden ser independientemente uno de otro A o B.

9. Método según la reivindicación 8, caracterizado porque se estabiliza la emulsión agua-en-aceite con un copolímero de bloque de ácido 12-hidroxiesteárico, como copolímero lineal de bloque.

5 10. Método según la reivindicación 8, caracterizado porque se estabiliza la emulsión agua-en-aceite con ésteres de ácidos grasos C₁₂-C₁₈ de sorbitano como sustancia con actividad superficial.

11. Uso de la dispersión de microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 6 que contiene agua o ácidos inorgánicos como agentes auxiliares, para la modificación de materiales de unión para construcción.

12. Uso de la dispersión de microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 6 con un principio activo cosmético como material de núcleo, como componente en preparaciones cosméticas.

10 13. Uso de la dispersión de microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 6 con principios activos para la protección de plantas como material de núcleo, como componente en las formulaciones agroquímicas.