

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 364**

51 Int. Cl.:

**B01J 13/14** (2006.01)

**B01J 13/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2010 PCT/EP2010/001572**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.09.2010 WO10102830**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2010 E 10714571 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 2406002**

54 Título: **Microcápsulas mejoradas y su producción**

30 Prioridad:

**12.03.2009 DE 102009012455**

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

**14.06.2018**

73 Titular/es:

**FOLLMANN GMBH & CO. KG (100.0%)  
Heinrich-Follmann-Strasse 1  
32423 Minden, DE**

72 Inventor/es:

**LAST, KLAUS y  
MUES, DANIEL**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 672 364 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 mejoradas y su producción

- 5 [0001] La invención se refiere a microcápsulas cuyas paredes de cápsula comprenden una resina que puede obtenerse transformando al menos un alcohol aromático y al menos un componente aldehídico que tiene al menos dos átomos C por molécula, y al menos un polímero de (met)acrilato, así como dispersiones que contienen tales microcápsulas. Además, son objetos de la invención el uso y la producción de microcápsulas/dispersiones de microcápsulas así como de productos que contienen tales microcápsulas/dispersiones de microcápsulas y su uso. Otro objeto de la presente divulgación son nuevos copolímeros de AMPS que son adecuados como coloides protectores, p. ej., en la producción de microcápsulas.
- 10 [0002] Se conocen del estado de la técnica microcápsulas que pueden contener como material de núcleo sustancias líquidas, sólidas o gaseosas. Como material para las paredes de la cápsula son comunes, por ejemplo, los polímeros de fenol-formaldehído, los polímeros de melamina-formaldehído, poliuretano, gelatina, poliamidas o poliureas. Está muy extendido, por ejemplo, el uso de microcápsulas rellenas de un colorante leuco para producir papeles autocopiativos.
- 15 [0003] De US 3.755.190 se conoce que las cápsulas de polímeros de fenol-formaldehído tienen paredes frágiles. Para evitar esto se describe un método de producción en el que se utiliza un alcohol polivinílico completamente hidrolizado.
- 20 [0004] Las dispersiones de microcápsulas de resinas aminoplásticas, como las resinas de melamina-formaldehído, contienen debido a la producción cierta proporción de un formaldehído libre. Por motivos medioambientales y de higiene en el trabajo se procura mantener el contenido de formaldehído lo más bajo posible o, si es posible, evitarlo totalmente. Para reducir el contenido de formaldehído es habitual añadir captadores de formaldehído a las dispersiones de microcápsulas con base de resinas de melamina-formaldehído. Entre los captadores de formaldehído utilizados más frecuentemente se encuentran el amoníaco, la urea, la etilenurea y la melamina, los cuales reducen el contenido residual de formaldehído en la dispersión de la cápsula.
- 25 [0005] De EP-A 0 383 358 y DE-A 38 14 250 se conocen materiales fotosensibles que se componen de microcápsulas cuyas paredes se forman a partir de resinas de melamina-formaldehído. Para eliminar el excedente de formaldehído se añade urea durante el endurecimiento.
- [0006] En los métodos descritos en EP-A 319 337 y en US 4.918.317 se añade urea aproximadamente al final del endurecimiento.
- 30 [0007] EP-A 0 415 273 describe la producción y el uso de partículas de esfera maciza mono y polidispersas a partir de un condensado de melamina-formaldehído. Para el enlace del formaldehído liberado en la condensación se propone el uso de amoníaco, urea o etilenurea.
- 35 [0008] Las microcápsulas de resinas de melamina-formaldehído que se producen usando polímeros que contienen grupos de ácido sulfónico se caracterizan por su tamaño de cápsula y estanqueidad homogéneos (EP-A 0 218 887 y EP-A 0 026 914). No obstante, estas dispersiones de cápsula siguen conteniendo formaldehídos libres residuales, cuya presencia no es deseada en el tratamiento posterior.
- [0009] Por tanto, EP-A 0 026 914 recomienda enlazar el formaldehído con etilenurea y/o melamina como captador de formaldehído después del endurecimiento. El polímero de EP-A 0 026 914 que contiene grupos de ácido sulfónico está presente en forma de homopolímero o copolímero, por ejemplo, con hidroxí-C2-C4-alquilacrilatos.
- 40 [0010] Se conocen de 198 35 114 dispersiones de microcápsulas con base de resina de melamina-formaldehído, en donde la resina de melamina-formaldehído se eterifica parcialmente y contiene una amina o amoníaco hidrosoluble primario, secundario o terciario. Antes del endurecimiento se añade urea en forma de captador de formaldehído.
- [0011] DE 198 33 347 describe un método de producción de microcápsulas mediante la condensación de resinas de melamina-formaldehído y/o de sus éteres metílicos, en donde antes del endurecimiento se añade en forma de captador de formaldehído urea o una urea cuyos grupos amino se enlazan con un puente etileno o propileno. Las dispersiones

obtenidas son pobres en formaldehído, sin embargo, al añadir urea antes del endurecimiento se ve influenciada negativamente la estabilidad de las microcápsulas y la viscosidad de la dispersión de las microcápsulas.

[0012] WO 01/51197 enseña un método de producción de microcápsulas mediante condensación de resinas de melamina-formaldehído, en el cual se añade una mezcla de melamina y urea durante el endurecimiento.

5 [0013] Al añadir el captador de formaldehído nombrado a la dispersión de microcápsula acabada o durante la producción de la dispersión de microcápsula se reduce regularmente el contenido de formaldehído de la dispersión. Sin embargo, a menudo tampoco se puede reducir el contenido de formaldehído de productos que contienen tales dispersiones de microcápsulas o con los que se tratan estas por debajo de un límite determinado añadiendo grandes cantidades de captador de formaldehído.

10 [0014] Se conocen además microcápsulas de WO 2006/032019 A1. Estas sirven para encapsular derivados de isotiazolinona, que se utilizan como biocidas o para evitar la putrefacción. Las cápsulas pueden comprender dos cortezas, en donde una corteza está hecha de poliacrilato y una segunda corteza está hecha de PVA-urea-resorcinol-glutaraldehído.

15 [0015] Se conocen de EP 1 033 378 A1 copolímeros en forma de coloides protectores. Los copolímeros mencionados en dicho documento se añaden a lodos de perforación en forma de aditivo, son especialmente termoestables y muestran buenas propiedades reológicas.

[0016] Por tanto, es una tarea de la presente invención desarrollar microcápsulas con un contenido de formaldehído lo más bajo posible o, preferiblemente, renunciar completamente al uso de formaldehído para las microcápsulas.

20 [0017] Esta tarea se resuelve mediante las microcápsulas según la invención, cuyas paredes de cápsula comprenden una resina que se puede obtener transformando

a) al menos un alcohol aromático con

b) al menos un componente aldehídico que tiene al menos dos átomos C por molécula y

25 c) al menos un polímero de (met)acrilato del grupo de copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o de sus sales con uno o varios comonómeros del grupo formado por metacrilato de 2-hidroxiopropilo (HPMA), metacrilato de pentapropilenglicol (PPM 5) y metacrilato de hexaetilenglicol (PEM 6 LD).

[0018] La invención se refiere además a dispersiones de microcápsulas que contienen tales microcápsulas según la invención.

30 [0019] Por lo demás, la invención proporciona un método de producción de microcápsulas y dispersiones de microcápsulas según la invención en el que a) el al menos un alcohol aromático y b) al menos un componente aldehídico que tiene al menos dos átomos C por molécula y c) el al menos un polímero de (met)acrilato se agrupan y se llevan a una reacción, y posteriormente tiene lugar el endurecimiento de las cápsulas.

35 [0020] Como alcoholes aromáticos en el marco de la presente invención son preferibles los ariloxialcanoles, los arilalcanoles y éteres arílicos de oligoalcanol. También son preferibles los compuestos aromáticos en los que se enlazan directamente de forma aromática al menos un grupo hidroxilo libre, muy preferiblemente, al menos dos grupos hidroxilo libres, en donde es especialmente preferible que al menos dos grupos hidroxilo libres se unan directamente a un anillo aromático y es especialmente preferible que se dispongan en posición meta uno respecto al otro. Es preferible que los alcoholes aromáticos se seleccionen de los fenoles, cresoles (o-, m- y p-cresol), naftoles ( $\alpha$ - y  $\beta$ -naftol) y timol, así como de los etilfenoles, propilfenoles, fluorofenoles y metoxifenoles.

40 [0021] Alcoholes aromáticos preferidos según la invención son además aquellos que se utilizan en la producción de plásticos de policarbonato (p. ej., para discos compactos, recipientes de plástico, biberones) y de lacas de resina epoxídica (p. ej., para recubrimientos de latas de conservas y envases de película), en particular 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A).

[0022] Es especialmente preferible que el alcohol aromático presente según la invención se seleccione de los fenoles con dos o más grupos hidroxilo, preferiblemente, de pirocatecol, resorcinol, hidroquinona y 1,4-naftohidroquinona,

floroglucinol, pirogalol, hidroxihidroquinona, en donde el resorcinol y/o el floroglucinol son especialmente preferibles como alcoholes aromáticos.

5 [0023] En una forma de realización se llegan a obtener las microcápsulas según la invención utilizando el alcohol aromático como éter, en donde, en una forma de realización preferida, el éter es un derivado de la forma libre en cuestión del alcohol aromático que se transforma según la invención y el alcohol libre también está presente; por consiguiente, hay una mezcla. En este caso, la relación molar entre la forma libre del alcohol aromático que se transforma según la invención y el componente adicional nombrado (forma éter de un alcohol aromático) puede situarse entre 0:100, preferiblemente, entre 1:1 o 1:2 o 1:4.

10 [0024] La ventaja de la mezcla del alcohol aromático con una forma éter se debe a que se puede influenciar de esta forma la reactividad del sistema. En particular, con la selección adecuada de la relación se puede crear un sistema cuya reactividad esté en una relación equilibrada con respecto a la estabilidad de almacenamiento del sistema.

[0025] Se prefieren ésteres como derivados de los alcoholes aromáticos.

[0026] Según la presente invención, tanto los aldehídos alifáticos como los aldehídos aromáticos son preferibles como aldehídos con al menos 2 átomos C.

15 [0027] Aldehídos especialmente preferidos son uno o varios seleccionados del siguiente grupo: valeraldehído, capronaldehído, caprilaldehído, decanal, succinaldehído, ciclohexanocarbaldehído, ciclopentanocarbaldehído, 2-metil-1-propanal, 2-metilpropionaldehído, acetaldehído, acroleína, aldosterona, antimicina A, 8'-apo-β-caroten-8'-al, benzaldehído, butanal, cloral, citral, citronelal, crotonaldehído, dimetilaminobenzaldehído, fosmidomicina, furfural, glutaraldehído, glicerinaldehído, glicolaldehído, glioxal, ácido glioxílico, heptanal, 2-hidroxibenzaldehído, 3-  
20 hidroxibutanal, hidroximetilfurfural, 4-hidroxinonenal, isobutanal, isobutiraldehído, metacroleína, 2-metilundecanal, ácido mucoclórico, N-metilformamida, 2-nitrobenzaldehído, nonanal, octanal, oleocantal, orlistat, pentanal, feniletanal, ficocianina, piperonal, propanal, propenal, protocatecualdehído, retinal, salicilaldehído, secologanina, estreptomina, estrofantina, tilosina, vanilina, cinamaldehído.

25 [0028] En el sentido de la presente invención, el componente aldehídico puede tener al menos uno o dos, más preferiblemente dos, tres o cuatro, muy preferiblemente, dos grupos aldehído libres por molécula, en donde es preferible que estén presente como componente aldehídico al menos el glioxal, glutar- y/o succindialdehído, más preferiblemente, el glutardialdehído.

30 [0029] En las microcápsulas según la invención, la relación molar de a) el al menos un alcohol aromático con respecto a b) el al menos un componente aldehídico puede situarse en general entre 1:1 y 1:5, preferiblemente, entre 1 a 2 y 1 a 3, y más preferiblemente en el caso del resorcinol de aproximadamente 1 a 2,6. La relación de peso de los componentes a) + b) a c), es decir, la relación de la suma del peso de a) + b)) con respecto al peso del componente c) se sitúa por lo general entre 1:1 y 1:0,01, muy preferiblemente, entre 1:0,2 y 1:0,05.

35 [0030] Los polímeros de (met)acrilato utilizados pueden ser copolímeros de monómeros de metacrilato y/o monómeros de acrilato. El término "(met)acrilato" se refiere en esta solicitud tanto a metacrilatos como a acrilatos. Los polímeros de (met)acrilato son copolímeros de uno o varios monómeros de (met)acrilato funcionalizados polarmente, como monómeros de (met)acrilato que contienen grupos de ácido sulfónico. Los grupos polares también pueden estar presentes en forma de sal. Los polímeros de (met)acrilato son adecuados como coloides protectores y pueden utilizarse de forma ventajosa en la producción de microcápsulas.

40 [0031] Los copolímeros de (met)acrilato pueden estar formados, por ejemplo, por dos o más monómeros de (met)acrilato (p. ej., acrilato + ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico).

[0032] Ejemplos de polímeros de (met)acrilato son los copolímeros de (met)acrilatos que contienen grupos de ácido sulfónico (p. ej., ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o sus sales (AMPS), disponibles en el mercado como Lupasol®PA 140, BASF, Alemania).

45 [0033] Los polímeros de (met)acrilato preferidos son copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o sus sales (AMPS). Se prefieren los copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o sus sales, p. ej., los copolímeros con uno o varios comonómeros del grupo de los metacrilatos. Determinados copolímeros de AMPS son

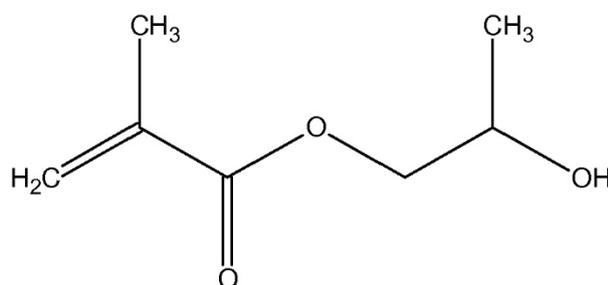
nuevos y son igualmente objeto de la presente invención. A continuación se nombran comonómeros preferidos para AMPS. No obstante, estos comonómeros también pueden copolimerizarse con otros monómeros de (met)acrilato funcionalizados polarmente:

5 metacrilato de 2-hidroxipropilo (HPMA), metacrilato de pentapropilenglicol (PPM 5) y metacrilato de hexaetilenglicol (PEM 6 LD).

10 [0034] Los metacrilatos de polialquilenglicol pueden contener un grupo metacrilato (p. ej., monometacrilato de polietilenglicol, monometacrilato de propilenglicol, monometacrilato de polibutilenglicol, monometacrilato de polipentilenglicol o monometacrilato de polihexilenglicol) o pueden contener dos o más, preferiblemente dos, grupos metacrilato, como el dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de polipropilenglicol, dimetacrilato de polibutilenglicol, dimetacrilato de polipentilenglicol o dimetacrilato de polihexilenglicol;

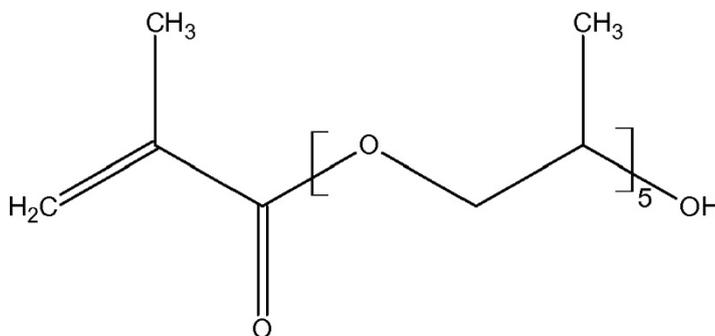
[0035] A continuación, se mencionan ejemplos de comonómeros de (met)acrilato preferidos:

Metacrilato de 2-hidroxipropilo



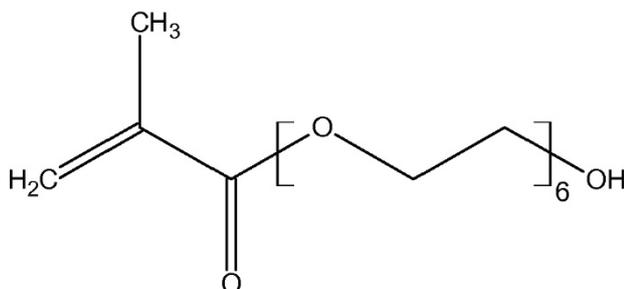
HPMA

Metacrilato de pentapropilenglicol



PPM 5 LI

Metacrilato de hexaetilenglicol



PEM 6 LD

15 [0036] Los copolímeros AMPS tienen, en general, una proporción de unidades de AMPS superior al 50 % en mol, preferiblemente, en el intervalo de 60 a 95 % en mol, más preferiblemente, de 80 a 99 % en mol, la proporción de comonómeros es por lo general inferior al 50 % en mol, preferiblemente, en el rango de 5 a 40 % en mol, más preferiblemente, de 1 a 20 % en mol.

[0037] Los copolímeros pueden obtenerse mediante métodos conocidos en sí mismos, por ejemplo, mediante el método por lotes o el semicontinuo. Por ejemplo, en primer lugar se conducen las cantidades de agua y monómeros correspondientes a un reactor de temperatura regulable y se someten a una atmósfera de gas inerte. A continuación, se agita la muestra, se lleva a la temperatura de reacción (preferiblemente en el rango de aprox. 70 a 80 °C) y se añade un iniciador, preferiblemente, en forma de una solución acuosa. Como iniciador son adecuados los iniciadores conocidos para las polimerizaciones radicales, por ejemplo, el peroxodisulfato de sodio, potasio o amonio, o mezclas con base de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, p. ej., mezclas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con ácido cítrico. Se espera a alcanzar la temperatura máxima y, tan pronto como disminuye la temperatura en el reactor, se produce a) la adición dosificada del resto de monómeros y, posteriormente, una reacción posterior (método semicontinuo), o b) directamente la reacción posterior (método por lotes). Después, la mezcla de reacción obtenida se enfría hasta la temperatura ambiente y el copolímero se aísla de la solución acuosa, p. ej., mediante extracción con disolventes orgánicos como el hexano o el cloruro de metileno y la posterior destilación del disolvente. Después, el copolímero puede lavarse y secarse con un disolvente orgánico. La mezcla de reacción obtenida también puede seguir tratándose directamente, en cuyo caso resulta ventajoso añadir un conservante a la solución acuosa de copolímero.

[0038] Los copolímeros AMPS son adecuados como coloides protectores en la producción de microcápsulas. Algunos de los copolímeros AMPS descritos son nuevos y, por tanto, también son objeto de la presente invención, al igual que el uso de estos copolímeros para producir microcápsulas, por ejemplo, microcápsulas de polímeros fenol-aldehído como polímeros de fenol-formaldehído, polímeros de melamina-formaldehído, poliuretanos, gelatinas, poliamidas o poliureas. Los copolímeros según la invención son preferiblemente adecuados como coloides protectores para la producción de las microcápsulas de la presente invención.

[0039] Las microcápsulas preferidas de la presente invención tienen los siguientes componentes a), b) y c):

floroglucinol, glutardialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo; floroglucinol, succinaldehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo; floroglucinol, glioxal, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo;

floroglucinol, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol; floroglucinol, succinaldehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol; floroglucinol, glioxal, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;

floroglucinol, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol; floroglucinol, succinaldehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol; floroglucinol, glioxal, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol;

resorcinol, glutardialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo; resorcinol, succinaldehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo; resorcinol, glioxal, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo;

resorcinol, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol; resorcinol, succinaldehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol; resorcinol, glioxal, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;

resorcinol, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol; resorcinol, succinaldehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol; resorcinol, glioxal, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol;

En una realización de la invención pueden utilizarse de forma adicional uno o varios agentes con contenido de nitrógeno o de dióxido de silicio para producir las microcápsulas según la invención. En este aspecto, los agentes con contenido de nitrógeno pueden polimerizarse en la resina (p. ej., para redondear el perfil de propiedades de la resina) o utilizarse para el tratamiento posterior.

[0040] En este aspecto se utilizan preferiblemente compuestos heterocíclicos con al menos un átomo de nitrógeno como heteroátomo que es adyacente, bien a un átomo de carbono amino sustituido, o bien a un grupo carbonilo, como por ejemplo piridazina, pirimidina, pirazina, pirrolidona, aminopiridina y compuestos derivados de los mismos. Compuestos ventajosos de este tipo son la aminopiridina y los compuestos derivados de la misma. En principio son

5 adecuadas todas las aminopiridinas, como por ejemplo, la melamina, 2,6-diaminopiridina, aminopiridina sustituida y dímera, y las mezclas producidas a partir de estos compuestos. Las poliamidas y la dicianidamida, la urea y sus derivados, así como la pirrolidona y los compuestos derivados de las mismas son también ventajosos. Ejemplos de pirrolidonas adecuadas son, por ejemplo, la imidazolidinona y los compuestos derivados de la misma, como por ejemplo la hidantoína, cuyos derivados son especialmente ventajosos, de estos compuestos son particularmente ventajosos la alantoína y sus derivados. La triamino-1,3,5-triazina (melamina) y sus derivados también son especialmente ventajosos.

10 [0041] Debe destacarse especialmente que el tratamiento posterior es un "mero" tratamiento posterior de la superficie para llegar a alcanzar esta forma de realización preferida de las microcápsulas según la invención. En otras palabras: en esta forma de realización preferida, el agente con contenido de nitrógeno nombrado no participa de manera uniforme en la composición de toda la pared de la cápsula, sino que se concentra principalmente en la superficie exterior de las paredes de la cápsula. El tratamiento posterior también puede realizarse con gel de sílice (particularmente, con gel de sílice amorfo hidrófobo) o con alcoholes aromáticos a), en donde estos se utilizan preferiblemente como suspensión.

15 [0042] Otro objeto de la presente invención son las dispersiones de microcápsulas que contienen una o varias de las microcápsulas según la invención.

20 [0043] Además, es un objeto de la presente invención el uso de un alcohol aromático que se transforma según la invención para su transformación con un componente aldehídico que se transforma según la invención para formar las paredes de cápsula de las microcápsulas. En este aspecto, el alcohol libre o su éter también pueden estar presentes en forma de mezcla. Es preferible que, mediante el uso según la invención, se proporcionen microcápsulas libres de formaldehído. Sin embargo, pueden añadirse pequeñas cantidades de formaldehído a la mezcla de reacción, por lo general, inferiores al 0,05 % en peso molecular con respecto a la preparación total, por ejemplo, como conservante.

25 [0044] Como otro objeto, la presente invención se basa en un método de producción de las microcápsulas o dispersiones de microcápsulas según la invención, en donde el al menos un alcohol aromático que se transforma según la invención, el al menos un componente aldehídico que se transforma según la invención, que tiene al menos dos átomos C por molécula, y al menos un polímero de (met)acrilato, dado el caso, en presencia de al menos una sustancia que encapsular (material de núcleo), se agrupan y se llevan a una reacción y el endurecimiento de las cápsulas tiene lugar mediante un posterior aumento de temperatura. En este aspecto, es especialmente preferible que el pH aumente durante el método.

[0045] Preferiblemente, en el marco del método según la invención, primero

- 35 a) se agrupan el al menos un alcohol aromático y el al menos un componente aldehídico y al menos un polímero de (met)acrilato y al menos una sustancia que encapsular a una temperatura de 40 a 65 °C y un pH de entre 6 y 9, preferiblemente, entre 7 y 8,5, y  
 b) en una etapa posterior del método, el pH se aumenta a más de 9, preferiblemente, a entre 9,5 y 11, a una temperatura de 40 a 65 °C, en donde  
 c) posteriormente se lleva a cabo el endurecimiento de las cápsulas mediante un aumento de temperatura hasta unos 60 °C a 110 °C, preferiblemente, 70 °C a 90 °C, particularmente, a 80 °C.

40 [0046] No obstante, si se utiliza floroglucinol como componente de alcohol, el endurecimiento se produce ventajosamente con ácido; en tal caso, el pH se sitúa en un máximo de 4, de forma particularmente preferible, entre 3 y 4, por ejemplo, entre 3,2 y 3,5.

45 [0047] Mediante los parámetros seleccionados de la temperatura, el pH y/o la velocidad de agitación se puede influenciar el rendimiento y la calidad de las microcápsulas o las dispersiones de microcápsulas según la invención. Particularmente, una temperatura demasiado baja puede provocar que la pared de la cápsula se forme de manera menos densa. Esto puede ser reconocido por el experto en la materia debido a un menor rendimiento y a una menor separación del material de núcleo como condensado en el filtro del secador. Por otro lado debe prestarse atención a que la velocidad de reacción no sea demasiado alta, ya que, de lo contrario, se coloca poco material de pared alrededor de las cápsulas, o lo que es lo mismo, hay demasiado material de pared libre fuera de las cápsulas. Este material de pared libre puede estar presente en forma de partículas que son más grandes que las cápsulas.

[0048] La alcalinidad también puede ser importante en lo que respecta a la calidad de las microcápsulas según la invención. Además, en el marco del desarrollo del proceso, el pH afecta a la tendencia de la preparación de gelificarse. La preparación podría gelificarse siempre que la formación de partículas (paso b) arriba) se produzca a un pH de 9 o menos.

5 [0049] En una forma de realización del método según la invención se utiliza una sal alcalina, preferiblemente un carbonato alcalino, particularmente un carbonato de sodio, para ajustar la alcalinidad. Se prefiere el carbonato de sodio puesto que, de esta forma, se disminuye el riesgo de gelificación.

10 [0050] En el marco del método según la invención puede llevarse a cabo una agitación al principio de la transformación (etapa del método a)) del alcohol aromático con el componente aldehídico, en donde la velocidad de agitación puede ser de 500 a 2500 rpm, particularmente, de 1000 a 2000 rpm. Posteriormente, puede añadirse al precondensado obtenido el polímero de (met)acrilato y la sustancia que encapsular. Preferiblemente se aumenta posteriormente, en concreto, directamente antes o durante el aumento de la alcalinidad (etapa del método b) la velocidad de agitación, en donde esta puede ser de 3000 a 5000 rpm, particularmente, de 3500 a 4500 rpm, principalmente, puede ser de 4000 rpm.

15 [0051] Preferiblemente se mantiene la velocidad de agitación aumentada de esta forma hasta que disminuyen los valores de viscosidad de la mezcla, en donde después de aplicar una reducción de viscosidad disminuye la velocidad de agitación, preferiblemente, a unas 500 a 2500 rpm, muy preferiblemente, a unas 1000 a 2000 rpm. Una reducción temprana de la velocidad de agitación también puede provocar una gelificación indeseada de la preparación.

20 [0052] Preferiblemente después del inicio de la reducción de viscosidad descrita se prosigue con la agitación durante al menos 20 minutos, más preferiblemente, entre 30 y 180 minutos a una velocidad de agitación de 1000 a 2000 rpm y a una temperatura de 40 a 65 °C, antes de que se produzca el endurecimiento de las cápsulas mediante el aumento de temperatura en la etapa del método c). Esta fase después del comienzo de la reducción de viscosidad descrita y antes del endurecimiento de las cápsulas se denomina fase de reposo en la presente invención. La fase de reposo puede servir preferiblemente para alcanzar la formación previa de paredes de cápsula suficientemente estables, en  
25 otras palabras, para formar las paredes de la cápsula de manera tan estable que ya no se escape el material de núcleo.

[0053] Otro objeto de la presente invención es el uso de microcápsulas o de dispersiones de microcápsulas según la invención para la liberación controlada de materiales de núcleo como principios activos, que preferiblemente se  
30 seleccionan del grupo de los perfumes, pesticidas, herbicidas, lubricantes, agentes de deslizamiento, insecticidas, principios activos antimicrobianos, principios activos farmacéuticos, principios activos cosméticos, acumuladores de calor latente (p. ej., ceras), catalizadores (p. ej., carbonatos orgánicos), agentes autorreparables (p. ej., norborneno, diclopentadieno), sistemas de recubrimiento, como lacas (p. ej., lacas perfumadas), ceras hidrófobas, componentes - en hidrófobos o disolventes hidrófobos.

35 [0054] Además son un objeto de la presente invención los productos que contienen microcápsulas o dispersiones de microcápsulas según la invención y cuyo uso se sitúa preferiblemente en un campo de aplicación que se selecciona de los campos de la tecnología de lacado, como la producción de laca, la industria química para la construcción, la odontología, preferiblemente como componente para empastes de endurecimiento rápido, sistemas autorreparables, el sector cosmético, preferiblemente para aceites aromatizados y perfumados, el sector farmacéutico, preferiblemente como vehículo de principios activos, la tecnología médica, para lavar, limpiar, desinfectar, adherir, el tratamiento de  
40 plantas, preferiblemente como fungicida, pesticida, insecticida, herbicida o protección contra la corrosión.

[0055] Las microcápsulas tienen generalmente un diámetro medio de 1 a 1000  $\mu\text{m}$ . En el marco de la presente invención, el término microcápsula también comprende nanocápsulas, es decir, cápsulas con un diámetro medio de < 1  $\mu\text{m}$ . Las cápsulas tienen preferiblemente un diámetro medio de 0,1 a 100  $\mu\text{m}$ . El espesor de pared puede ser, por ejemplo, de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$ .

45 [0056] También es posible producir esferas macizas, es decir, cápsulas que no encierren ningún material de núcleo. Estas esferas macizas pueden tener incluso un diámetro medio inferior a 500 nm (preferiblemente, de entre 300 y 400 nm). Estas pueden ser preferiblemente esferas macizas monodispersas. Para la producción de estas esferas macizas puede utilizarse floroglucinol en una forma de realización.

[0057] Las esferas macizas según la invención pueden utilizarse como preparación estándar o preparación de control, por ejemplo, en la tecnología médica (p. ej., como solución de calibración en dimensionadores de partículas o contadores de eritrocitos) o como componente abrasivo en productos abrasivos, para efectos decorativos o como espaciadores para lacas de impresión con partículas sensibles a la presión.

## 5 Ejemplo 1: producción de copolímeros (no perteneciente a la invención)

a) AMPS-hidroxitilacrilato (no perteneciente a la invención)

[0058] Para la preparación de 1500 g se llena el reactor con 891 g de agua desmineralizada junto con 585 g de AMPS (solución acuosa al 50 %) y 7,5 g de 4-hidroxitilacrilato (HBA), y se somete a una atmósfera de gas protector. La mezcla de reacción se calienta hasta 75 °C en agitación (400 rpm). Se disuelven 0,03 g del iniciador hidrosoluble peroxodisulfato de sodio en 15 g de agua y se inyectan en el reactor por medio de una jeringa cuando se ha alcanzado la temperatura de reacción. Después de alcanzar la temperatura máxima se inicia una hora de reacción posterior. Posteriormente se enfría la preparación a temperatura ambiente y se mezcla con 1,5 g de conservante.

[0059] La solución acuosa se caracteriza por la viscosidad, el contenido de cuerpo sólido y el pH. La viscosidad es de 540 mPas (medida a 20 rpm con el viscosímetro Brookfield), el contenido de cuerpo sólido es del 21 % y el pH es de 3,3. Se añaden 3 g de copolímero a una placa de Petri y se secan durante 24 horas a 160 °C en la cámara de secado. El peso final es de 0,69 g, lo que se corresponde con un rendimiento del 21,6 %.

b) AMPS-monometacrilato de polialquilenglicol (no perteneciente a la invención)

[0060] La muestra está formada por 912 g de agua desmineralizada, 240 g de AMPS y 7,5 g de monometacrilato de poli(etilen/propilen)glicol (Bisomer PEM 63P HD, de Cognis, N.º CAS 589-75-9). La mezcla se somete a una atmósfera de gas protector. La mezcla de reacción se calienta hasta 75 °C en agitación (400 rpm). Se disuelven 1,5 g de peroxodisulfato de sodio en 15 g de agua y se inyectan en el reactor con una jeringa. Después de que la temperatura haya alcanzado un máximo en el reactor y empiece a disminuir, se añaden de forma dosificada 240 g de AMPS con 83 g de PEM 63P HD por medio de una bomba peristáltica durante un período de tiempo de una hora. Posteriormente se produce una reacción posterior de media hora. Posteriormente se enfría la preparación a temperatura ambiente y se mezcla con 1,5 g de conservante.

[0061] La solución acuosa se caracteriza por la viscosidad, el contenido de cuerpo sólido y el pH. La viscosidad es de 110 mPas (medida a 20 rpm con el viscosímetro Brookfield), el contenido de cuerpo sólido es del 23 % y el pH es de 3,1. Se añaden 3 g de copolímero a una placa de Petri y se secan durante 24 horas a 160 °C en la cámara de secado. El peso final es de 0,68 g, lo que se corresponde con un rendimiento del 21,6 %.

## 30 Ejemplo 2: cápsula de resorcinol

[0062] En un vaso de precipitados de 400 ml se disuelven 5,5 g de resorcinol en agitación (velocidad de agitación: aproximadamente 1500 rpm) en 70 g de agua y posteriormente se mezcla con 2,0 g de solución de carbonato de sodio (del 20 % en peso), después de lo cual el pH es de aprox. 7,9. Esta solución se calienta hasta una temperatura de aproximadamente 52 °C. Posteriormente se añaden 25,5 g de glutardialdehído.

[0063] La mezcla se sigue agitando durante aprox. 10 minutos a una velocidad de agitación de aproximadamente 1500 rpm y a una temperatura de aproximadamente 52 °C (tiempo de precondensación). Después se añaden aproximadamente 20 g de agua y aprox. 2 minutos más tarde 1 g de uno de los coloides protectores a) copolímero 1a (no perteneciente a la invención), b) copolímero 1b (no perteneciente a la invención) y c) poli(ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) (homopolímero de AMPS) (no perteneciente a la invención) y otra vez aprox. 2 minutos más tarde se añaden 55 g de palatinal A (= dietilftalato). Inmediatamente después se aumenta la velocidad de agitación hasta aproximadamente 4000 rpm y se añaden, aproximadamente al mismo tiempo, 20,0 g de solución de carbonato de sodio (del 20 % en peso). Después, el pH de la mezcla es de aproximadamente 9,7. Posteriormente aumentan la viscosidad y el volumen de la mezcla. La agitación prosigue a una velocidad de agitación de aproximadamente 4000 rpm hasta que la viscosidad vuelve a disminuir. Solo después de esto se disminuye la velocidad de agitación hasta aproximadamente 1500 rpm. La preparación se sigue agitando aprox. otros 60 minutos a una temperatura de aproximadamente 52 °C y a una velocidad de agitación aproximadamente igual. Esta fase también se denomina fase

de reposo. Seguidamente se calienta la mezcla hasta aprox. 80 °C y las cápsulas se endurecen a esta temperatura durante un periodo de 3 horas.

[0064] Distribución de tamaños de cápsula - D (90) 5 a 10 µm; eficiencia de encapsulado aprox. 90 %; rendimiento del secado > 90 %; cuerpo sólido de la suspensión aprox. 40 % en peso.

5 [0065] La elección del coloide protector así como de las bases y los ácidos para un encapsulado eficaz comprende un ámbito amplio, en donde, en el caso de las bases, son preferiblemente aquellas que provocan efectos catalíticos en la reacción de los alcoholes aromáticos con los aldehídos. En este aspecto, es posible tanto la formación de resoles como la formación de paredes de cápsula análogas al novolac.

10 [0066] Las cápsulas generadas están exentas de formaldehídos y pueden procesarse sin problemas como microcápsulas de núcleo/corteza estables a partir de la suspensión acuosa para dar lugar a un polvo seco que puede fluir.

[0067] La carga de las cápsulas puede realizarse con materiales hidrófobos de forma gaseosa, líquida o sólida y con clases de sustancias que no experimentan ninguna reacción secundaria o paralela en las condiciones de reacción dadas.

15 **Ejemplo 3: producción de una esfera maciza (no perteneciente a la invención)**

[0068] Se agita lentamente una solución de 4,5 g de floroglucinol, 200 g de agua y 32,2 g de glutardialdehído - La solución (50 %) se agita lentamente durante 90 minutos a temperatura ambiente.

[0069] Posteriormente se mantiene la temperatura a 40 °C durante dos 2 horas.

20 [0070] En este tiempo se produce la formación de las partículas, que en este caso crecen hasta alcanzar un tamaño de 4 µm y tienen una distribución de tamaños muy restringida.

[0071] Posteriormente estas partículas se endurecen durante 2 h a 60 °C. La suspensión acabada tiene un pH de 3,4.

**REIVINDICACIONES**

1. Microcápsulas cuyas paredes de cápsula se producen transformando
  - a) al menos un alcohol aromático y
  - b) al menos un componente aldehídico que tiene al menos dos átomos C por molécula, en presencia de
  - c) al menos un polímero de (met)acrilato del grupo de copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o de sus sales con uno o varios comonómeros del grupo formado por metacrilato de 2-hidroxiopropilo (HPMA), metacrilato de pentapropilenglicol (PPM 5) y metacrilato de hexaetilenglicol (PEM 6 LD), en una resina y mediante un endurecimiento posterior.
2. Microcápsulas según la reivindicación 1, caracterizadas por que el al menos un alcohol aromático tiene al menos dos grupos hidroxilo libres enlazados de forma aromática por molécula.
3. Microcápsulas según la reivindicación 1, caracterizadas por que el al menos un alcohol aromático se selecciona de los fenoles, preferiblemente de los fenoles con dos o más grupos hidroxilo, preferiblemente de pirocatecol, resorcinol, hidroquinona y 1,4-naftohidroquinona, floroglucinol, pirogalol, hidroxihidroquinona, muy preferiblemente resorcinol y/o floroglucinol, de o-, m- y p-cresol, de  $\alpha$ - y  $\beta$ -naftol, y timol.
4. Microcápsulas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas por que, además del alcohol aromático, se transforma un alcohol aromático según una de las reivindicaciones 1 a 3 como otro componente del éter.
5. Microcápsulas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas por que el al menos un componente aldehídico tiene al menos dos grupos aldehído libres por molécula.
6. Microcápsulas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas por que el componente aldehídico se selecciona de valeraldehído, capronaldehído, caprilaldehído, decanal, succinaldehído, ciclohexanocarbaldehído, ciclopentanocarbaldehído, 2-metil-1-propanal, 2-metilpropionaldehído, acetaldehído, acroleína, aldosterona, antimicina A, 8'-apo- $\beta$ -caroten-8'-al, benzaldehído, butanal, cloral, citral, citronelal, crotonaldehído, dimetilaminobenzaldehído, fosfidomicina, furfural, glutaraldehído, glicerinaldehído, glicolaldehído, glioxal, ácido glioxílico, heptanal, 2-hidroxibenzaldehído, 3-hidroxibutanal, hidroximetilfurfural, 4-hidroxinonenal, isobutanal, isobutiraldehído, metacroleína, 2-metilundecanal, ácido mucoclórico, N-metilformamida, 2-nitrobenzaldehído, nonanal, octanal, oleocantal, orlistat, pentanal, feniletanal, piperonal, propanal, propenal, protocatecualdehído, retinal, salicilaldehído, secologanina, estreptomocina, estrofantidina, tilosina, vanillina, cinamaldehído.
7. Microcápsulas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas por que la relación molar de
  - a) el al menos un alcohol aromático con respecto al
  - b) al menos un componente aldehídico que tiene al menos dos átomos C por molécula
 es de entre 1 a 2 y 1 a 3,5, preferiblemente, de entre 1 a 2,4 y 1 a 2,8, y más preferiblemente, de 1 a 2,6.
8. Microcápsulas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas por que la superficie de la cápsula se trata posteriormente con un agente que contiene nitrógeno, preferiblemente, con melamina, con gel de sílice o con alcohol aromático a).
9. Dispersión de microcápsulas que contiene una o varias microcápsulas según una de las reivindicaciones anteriores.
10. Uso de un copolímero que contiene unidades derivadas de
  - a) ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) o sus sales y
  - b) uno o varios comonómeros del grupo formado por metacrilato de 2-hidroxiopropilo (HPMA), metacrilato de pentapropilenglicol (PPM 5) y metacrilato de hexaetilenglicol (PEM 6 LD)
 para la producción de una microcápsula según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8.

11. Método de producción de microcápsulas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 o dispersiones de microcápsulas según la reivindicación 9, caracterizado por que
- 5 a) el al menos un alcohol aromático, el al menos un componente aldehídico que tiene al menos dos átomos C por molécula y el al menos un polímero de (met)acrilato, dado el caso, en presencia de un material de núcleo se agrupan y se llevan a una reacción,  
b) y posteriormente se tiene lugar el endurecimiento de las cápsulas mediante un aumento de temperatura.
12. Método de producción de microcápsulas o dispersiones de microcápsulas según la reivindicación 11, caracterizado por que
- 10 a) se agrupan el al menos un alcohol aromático, el al menos un componente aldehídico y al menos un polímero de (met)acrilato, y al menos un material de núcleo a una temperatura de 40 a 65 °C y un pH de entre 6 y 9, preferiblemente, entre 7 y 8,5 y  
b) en una etapa posterior del método se aumenta el pH a una temperatura de 40 a 65 °C hasta más de 9, preferiblemente entre 9,5 y 11 y  
15 c) posteriormente se lleva a cabo el endurecimiento de las cápsulas mediante un aumento de temperatura hasta unos 60 °C a 110 °C, preferiblemente, 70 °C a 90 °C.
13. Método de producción de microcápsulas o dispersiones de microcápsulas según una o varias de las reivindicaciones 11 a 12, caracterizado por que se lleva a cabo una agitación durante la transformación del alcohol aromático con el componente aldehídico y el polímero de (met)acrilato.
14. Método de producción de microcápsulas o dispersiones de microcápsulas según la reivindicación 13, caracterizado por que la velocidad de agitación también aumenta directamente antes o durante el aumento de la alcalinidad.
15. Método de producción de microcápsulas o dispersiones de microcápsulas según la reivindicación 14, caracterizado por que la velocidad de agitación aumentada se mantiene hasta que disminuyen los valores de viscosidad de la mezcla, en donde, tras la aplicación de una reducción de la viscosidad se disminuye la velocidad de agitación, en donde preferiblemente prosigue la agitación durante 20 minutos y preferiblemente entre 30 y 180 minutos tras el inicio de la reducción de viscosidad, antes de que tenga lugar el endurecimiento de las cápsulas debido al aumento de temperatura.
- 25
16. Uso de microcápsulas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 o de las dispersiones de microcápsulas según la reivindicación 9 para liberar principios activos, preferiblemente seleccionados del grupo de los perfumes, acumuladores de calor latente, disolventes, catalizadores, sistemas de recubrimiento, (met)acrilatos reactivos, componentes -en, principios activos antimicrobianos, lubricantes, agentes de deslizamiento, principios activos farmacéuticos, principios activos cosméticos, agentes autorreparables, ceras y pesticidas, como fungicidas, herbicidas o insecticidas.
- 30
17. Productos que contienen microcápsulas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 o dispersiones de microcápsulas según la reivindicación 9.