

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 419**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/11** (2006.01)

**C09B 67/02** (2006.01)

**C11D 3/50** (2006.01)

**A61Q 19/00** (2006.01)

**A61K 8/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2012 E 12007807 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2732803**

54 Título: **Microcápsulas con núcleo/corteza estables que se abren térmicamente**

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**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 672 419 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Microcápsulas con núcleo/corteza estables que se abren térmicamente

[0001] La presente invención se refiere a microcápsulas que se abren térmicamente. La presente invención se refiere particularmente a microcápsulas con disgregantes modificados en su superficie.

5 [0002] Las microcápsulas, que pueden contener como material de núcleo sustancias sólidas, líquidas o gaseosas, se conocen en el estado de la técnica y se han introducido en una pluralidad de aplicaciones en los últimos años. En este aspecto, cabe destacar su propiedad de encerrar un principio activo durante un tiempo determinado y liberarlo posteriormente. Esto resulta de especial interés, p. ej., en la industria de los detergentes y agentes de limpieza, en la cual se producen agentes para proveer a los materiales textiles de una fragancia duradera. Una microencapsulación  
10 de los perfumes asegura que estos se liberen durante cierto periodo de tiempo.

[0003] La liberación del contenido (materiales del núcleo) de las cápsulas, que se realiza de la forma más controlada posible, también resulta de gran interés en otros sectores, como p. ej., en el de los materiales autorreparables, en la conservación de alimentos o en la liberación de productos farmacéuticos o catalizadores. Se han desarrollado hasta el momento distintos métodos para la encapsulación de principios activos y su liberación. Del sector farmacéutico se  
15 conoce desde hace tiempo que las cápsulas se descomponen en el tracto digestivo después de ser ingeridas por el paciente y liberan así los principios activos. Estas cápsulas pueden contener disgregantes que absorban líquido en el tracto digestivo, se hinchen por ello en gran medida y destruyan de forma mecánica la envoltura de la cápsula.

[0004] Se conocen también formas químicas de liberación, p. ej., en el campo de la protección contra la corrosión.

[0005] Las influencias externas provocan una descomposición mediante, por ejemplo, una despolimerización de la envoltura de la cápsula y, así, una liberación de los componentes de la cápsula. También se describen en el estado de la técnica aperturas de las cápsulas mediante fotoinducción. Entre ellas se encuentra la destrucción dirigida de la envoltura de la cápsula, como por ejemplo, con un láser, la iniciación de la despolimerización de la envoltura de la cápsula o la evaporación de los componentes, que provoca una desintegración de la envoltura de la cápsula. También se conocen estímulos eléctricos para abrir las paredes de la cápsula en el campo de los componentes electrónicos y  
20 los circuitos eléctricos autorreparables. Sin embargo, esto conlleva que sea necesario integrar grupos o monómeros altamente funcionales en la envoltura polimérica de la cápsula. Esta necesidad también existe en el campo de la apertura magnética de microcápsulas integrando funcionalidades, moléculas o partículas del tamaño de nanocomponentes que se puedan excitar magnéticamente. También se conocen las aperturas térmicas, p. ej., mediante el encogimiento de la envoltura de la cápsula, mediante la descomposición térmica o desintegrando la envoltura mediante un aumento de presión que se inicie mediante la evaporación del contenido del núcleo volátil. Una liberación de componentes iniciada térmicamente de este tipo se aplica, por ejemplo, en la liberación de perfumes o sustancias desodorantes en el sector cosmético.  
25

[0006] Sin embargo, resulta desventajoso en todos estos mecanismos de apertura que estos hacen que sea siempre necesaria una estrecha coordinación de las características de la cápsula, como el espesor de pared, la densidad de reticulación, la permeabilidad, la composición química, las propiedades mecánicas, el tamaño de la cápsula, el entorno de la cápsula y el contenido de la cápsula. Además, estos sistemas de cápsula no se corresponden con los sistemas de núcleo y corteza estables que se utilizan en la industria, cuyos materiales de núcleo protegen de la salida durante periodos de tiempo largos debido a su densidad especial y a su resistencia química. En los mecanismos de apertura como la apertura química o eléctrica, la apertura mediante estímulos luminosos y mediante estímulos químicos, se  
30 usa, entre otros, la modificación de conformaciones en colorantes azoicos, la escisión de grupos disulfuro o acetatos, la despolimerización de la pared de la cápsula por escisión de carbamatos o puentes lipídicos mediante enzimas o modificaciones del pH. Sin embargo, esto hace que sea necesario integrar funciones en el material de pared, el cual, debido a ello queda afectado negativamente, por ejemplo, respecto a su densidad reticular. Además, se necesita una elevada densidad funcional para una apertura rápida. Lo mismo ocurre con una apertura termomecánica mediante estímulos eléctricos o magnéticos. En este caso, se conoce la integración de nanopartículas con contenido de metal en la pared de la cápsula, las cuales se excitan para provocar oscilaciones aplicando un campo magnético o un campo eléctrico, con lo que se genera calor y se destruye la pared de la cápsula. En este aspecto, resulta desventajosa la elevada entrada de energía que esto conlleva, así como la necesidad de aparatos y sistemas especiales y caros con los que se pueda efectuar la apertura de las cápsulas y, con ello, la liberación de los componentes.  
35  
40  
45

[0007] Los métodos más simples para abrir microcápsulas son los sistemas de base puramente mecánica, como por ejemplo, aplastar o chafar las cápsulas.

5 [0008] Resulta de interés especial la apertura de las microcápsulas mediante estímulos térmicos, puesto que esta se puede controlar y dosificar de mejor manera, y también se puede aplicar con microcápsulas que se encuentren en solución o dispersión dentro de seres vivos o sobre estos.

10 [0009] Se conocen del estado de la técnica partículas que experimentan una expansión cuando se aplican estímulos térmicos. Así, por ejemplo, KR-A-2005/0084965 describe una partícula térmicamente expansible que comprende una envoltura polimérica y un componente volátil que pasa a la fase gaseosa a una temperatura por debajo del punto de ablandamiento del polímero. No se enseña la liberación dirigida de componentes a determinada temperatura, sino solo la expansión inducida térmicamente de una microcápsula.

[0010] Se divulga en WO-A-2010/014011 una partícula que tiene una envoltura polimérica y un disgregante que se hincha con agua, el cual absorbe agua a temperaturas y pH fisiológicos y, después de que el paciente haya ingerido la partícula, la cápsula se abre en su tracto digestivo y puede así liberar sus componentes.

15 [0011] W. Wang et al. (Microfluidic Preparation of Multicompartment Microcapsules for Co-Encapsulation and Controlled Release of Multiple Components, Posterabstract, 19 de octubre de 2011, Minneapolis Convention Center, EE. UU.) describen una partícula con varios núcleos de aceite encapsulados y una envoltura que se comprime al aumentar la temperatura, rompiéndose y liberando de esta forma los núcleos de aceite. Se describe también una modificación de la envoltura para que encoja cambiando el pH o suministrando otros estímulos externos, como por ejemplo, glucosa.

20 [0012] JP 2005 115194 A divulga un tóner en forma de microcápsulas cuyo núcleo contiene un disgregante y que se abren en un rango de temperatura predeterminado. Todavía no se conoce ninguna microcápsula del estado de la técnica que se abra de forma reproducible dentro de un rango de temperatura estrecho con una descarga elevada de su contenido y que, al mismo tiempo, cumpla los elevados requisitos de un sistema utilizable de forma industrial. Los requisitos de un sistema de este tipo son, entre otros, costes reducidos, flexibilidad de adaptación a los deseos de los  
25 clientes, las aplicaciones y los materiales que utilizar, una capacidad de ampliación, una relación precio/rendimiento favorable y, con ello, una elevada rentabilidad, el cumplimiento de las garantías de estabilidad y una simplicidad general del sistema.

30 [0013] En este contexto, la tarea de la presente invención era proporcionar una microcápsula mejorada que se abra térmicamente y suponga una mejora respecto al estado de la técnica en al menos uno de estos criterios. Particularmente, la pared de la cápsula se debería abrir dentro de un rango de temperatura estrecho y liberar el contenido de la cápsula de forma rápida dentro de un periodo de tiempo reducido.

[0014] Se descubrió sorprendentemente que la tarea se puede resolver mediante una microcápsula que contiene un disgregante modificado en su superficie.

35 [0015] Con ello, un objeto de la presente invención es una microcápsula que comprende una corteza y un núcleo que comprende al menos un principio activo y al menos un disgregante modificado en su superficie, en donde el disgregante es una partícula expansible con una envoltura de partícula y un núcleo de partícula, caracterizada por que se hidrofobiza la superficie de la envoltura de partícula. Como material para las paredes de la cápsula de la presente invención se pueden utilizar materiales particularmente conocidos por el experto en la materia, como por ejemplo, polímeros de fenoplasto, polímeros de melamina-formaldehído, poliuretano, gelatina, poliamidas o poliureas. Estos  
40 sistemas de cápsulas muestran una elevada resistencia química y física y constituyen las microcápsulas más estables y densas.

[0016] El experto en la materia conoce paredes de cápsula preferidas para las cápsulas según la invención, por ejemplo, de WO-A-2011/110368, y estas comprenden o están formadas por una amina, un aldehído y, dado el caso, un copolímero de (met)acrilato-AMPS o -AMPP. En este aspecto, se entiende por AMPS el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o sus sales y por AMPP el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfórico o sus sales. Ejemplos de este tipo de paredes de cápsula preferidas son:

floroglucinol, glutardialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxietilo;



- resorcinol, glioxal, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo;  
 resorcinol, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo;  
 resorcinol, glutardialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxipropilo;  
 resorcinol, succindialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxipropilo;  
 5 resorcinol, glioxal, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxipropilo;  
 resorcinol, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxipropilo;  
 resorcinol, glutardialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxibutilo;  
 resorcinol, succindialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxibutilo;  
 resorcinol, glioxal, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxibutilo;  
 10 resorcinol, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxibutilo;  
 resorcinol, glutardialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo;  
 resorcinol, succindialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo;  
 resorcinol, glioxal, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo;  
 resorcinol, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo;  
 15 resorcinol, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;  
 resorcinol, succindialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;  
 resorcinol, glioxal, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;  
 resorcinol, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;  
 resorcinol, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de polietilenglicol;  
 20 resorcinol, succindialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de polietilenglicol;  
 resorcinol, glioxal, copolímero de AMPS/monoacrilato de polietilenglicol;  
 resorcinol, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monoacrilato de polietilenglicol;  
 resorcinol, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol;  
 resorcinol, succindialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol;  
 25 resorcinol, glioxal, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol;  
 resorcinol, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol;  
 resorcinol, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 resorcinol, succindialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 resorcinol, glioxal, copolímero de AMPS/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 30 resorcinol, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 resorcinol, glutardialdehído, copolímero de AMPS/ monometacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 resorcinol, succindialdehído, copolímero de AMPS/metoxi-monometacrilato de polietilenglicol;  
 resorcinol, glioxal, copolímero de AMPS/monometacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 resorcinol, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monometacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 35 resorcinol, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 resorcinol, succindialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 resorcinol, glioxal, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 resorcinol, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 40 urea, glutardialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxietilo;  
 urea, succindialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxietilo;  
 urea, glioxal, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxietilo;  
 urea, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxietilo;  
 urea, glutardialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxietilo;  
 urea, succindialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxietilo;  
 45 urea, glioxal, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxietilo;  
 urea, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxietilo;  
 urea, glutardialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo;  
 urea, succindialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo;  
 urea, glioxal, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo;  
 50 urea, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo;  
 urea, glutardialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxipropilo;  
 urea, succindialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxipropilo;  
 urea, glioxal, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxipropilo;  
 urea, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxipropilo;  
 55 urea, glutardialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxibutilo;  
 urea, succindialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxibutilo;  
 urea, glioxal, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxibutilo;

- urea, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxibutilo;  
 urea, glutardialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo;  
 urea, succindialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo;  
 urea, glioxal, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo;  
 5 urea, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo;  
 urea, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;  
 urea, succindialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;  
 urea, glioxal, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;  
 urea, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;  
 10 urea, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de polietilenglicol;  
 urea, succindialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de polietilenglicol;  
 urea, glioxal, copolímero de AMPS/monoacrilato de polietilenglicol;  
 urea, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monoacrilato de polietilenglicol;  
 urea, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol;  
 15 urea, succindialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol;  
 urea, glioxal, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol;  
 urea, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol;  
 urea, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 urea, succindialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 20 urea, glioxal, copolímero de AMPS/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 urea, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 urea, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 urea, succindialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 urea, glioxal, copolímero de AMPS/monometacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 25 urea, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monometacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 urea, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 urea, succindialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 urea, glioxal, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 urea, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 30 melamina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxietilo;  
 melamina, succindialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxietilo;  
 melamina, glioxal, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxietilo;  
 melamina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxietilo;  
 melamina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxietilo;  
 35 melamina, succindialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxietilo;  
 melamina, glioxal, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxietilo;  
 melamina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxietilo;  
 melamina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo;  
 melamina, succindialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo;  
 40 melamina, glioxal, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo;  
 melamina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo;  
 melamina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxipropilo;  
 melamina, succindialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxipropilo;  
 melamina, glioxal, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxipropilo;  
 45 melamina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxipropilo;  
 melamina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxibutilo;  
 melamina, succindialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxibutilo;  
 melamina, glioxal, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxibutilo;  
 melamina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxibutilo;  
 50 melamina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo;  
 melamina, succindialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo;  
 melamina, glioxal, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo;  
 melamina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo;  
 melamina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;  
 55 melamina, succindialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;  
 melamina, glioxal, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;  
 melamina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;



- floroglucinol, succindialdehído, copolímero de AMPP/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 floroglucinol, glioxal, copolímero de AMPP/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 floroglucinol, ácido glioxílico, copolímero de AMPP/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 floroglucinol, glutardialdehído, copolímero de AMPP/monometacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 5 floroglucinol, succindialdehído, copolímero de AMPP/monometacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 floroglucinol, glioxal, copolímero de AMPP/monometacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 floroglucinol, ácido glioxílico, copolímero de AMPP/monometacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 floroglucinol, glutardialdehído, copolímero de AMPP/monoacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 floroglucinol, succindialdehído, copolímero de AMPP/monoacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 10 floroglucinol, glioxal, copolímero de AMPP/monoacrilato de metoxi-polietilenglicol;  
 floroglucinol, ácido glioxílico, copolímero de AMPP/monoacrilato de metoxi-polietilenglicol.

[0017] Los disgregantes modificados según la invención son compuestos y materiales que se expanden o liberan gases al aumentar la temperatura a un rango de temperatura determinado, y forman así la presión necesaria dentro de la cápsula para desintegrar la corteza de la microcápsula. Para formar una presión elevada, resulta especialmente  
 15 ventajoso utilizar compuestos que tengan un punto de ebullición muy bajo o que entren en una reacción química o descomposición con liberación de gases en un rango de temperatura determinado. Tales compuestos son conocidos por el experto en la materia.

[0018] Así pues, resulta ventajoso seleccionar el disgregante de manera que la expansión, su reacción química o descomposición tenga lugar con una liberación de gases en el rango de temperatura definido anteriormente.

[0019] De forma ventajosa, más del 50 %, preferiblemente, más del 70 %, muy preferiblemente, más del 80 % de las cápsulas se abren en un intervalo de temperatura de, como máximo, 20 °C, ventajosamente, en un intervalo de, como máximo, 10 °C, de forma particularmente preferible, de 5 °C. Con ello, el principio activo se libera de las microcápsulas en un rango de temperatura deseado. Esto es deseable, por ejemplo, en el uso de retardantes de llama o en procesos y síntesis químicos cuando es necesaria o deseable una liberación, p. ej., de catalizadores cuando se alcance una  
 25 temperatura determinada. Un efecto ventajoso es que se puede llevar un principio activo encapsulado al lugar de su uso y que no se libere hasta estar allí mediante un calentamiento a la temperatura de apertura. Otra ventaja de las microcápsulas según la invención es que se pueden utilizar polímeros y copolímeros estables y conocidos por el experto en la materia para la corteza de las microcápsulas. De esta forma se crea un sistema que, con el mismo material de pared para los disgregantes, se adapta a la aplicación; y no un material de pared. Esto conlleva una elevada flexibilidad con costes reducidos. La selección de disgregantes adecuados que se introducen en las  
 30 microcápsulas con la superficie modificada según la invención provoca que, en una forma de realización especial de la invención, las microcápsulas se abran ya a una temperatura de menos de 150 °C, preferiblemente, de menos de 120 °C, más preferiblemente, de menos de 100 °C. Una forma de realización muy especial de la invención es una microcápsula que se abre en un rango de temperatura de 80 a 120 °C o 60 a 70 °C. Por contra, las microcápsulas según el estado de la técnica, es decir, las microcápsulas sin disgregantes, no suelen abrirse hasta temperaturas de  
 35 aproximadamente 200 °C.

[0020] Por tanto, los disgregantes en el sentido de la presente invención también son particularmente compuestos que liberan gases por la acción de la temperatura y partículas que contienen un agente expansivo. Los compuestos que liberan nitrógeno (N<sub>2</sub>) o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) son adecuados particularmente como disgregantes. También son  
 40 adecuados para la presente invención otros compuestos que liberan gases no tóxicos, como neón, argón, agua en forma de vapor, hidrocarburos de bajo peso molecular o hidrocarburos halogenados por la acción de la temperatura en un rango de temperatura determinado.

[0021] Son particularmente adecuados el bicarbonato de sodio, el carbonato de sodio, el carbonato de potasio, el bicarbonato de potasio, las azodicarbonamidas, las hidrazidas, como por ejemplo, p-toluensulfhidrazida, las carbazidas, como por ejemplo, 4,4-oxi-bis(benzosulfhidrazida) y 2,2-toluilensulfonilsemicarbazida, los tetrazoles, como por ejemplo, 5-feniltetrazol y/o los derivados del ácido cítrico.

[0022] Por tanto, en una forma de realización preferida de la presente invención, el disgregante de las microcápsulas según la invención se selecciona del grupo formado por: bicarbonato de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de potasio, azodicarbonamida, p-toluensulfhidrazida, 4,4-oxi-bis(benzosulfhidrazida), 2,2-toluilensulfonilsemicarbazida, 5-feniltetrazol y/o derivados del ácido cítrico.

[0023] En la Tabla 1 se presentan a modo de ejemplo algunos de los disgregantes especialmente ventajosos, sus temperaturas de descomposición, sus gases formados en la descomposición y el rendimiento en gas:

Tabla 1: Distintos disgregantes

Denominación	Temp. de descomposición (°C)	Rendimiento en gas (mL/g)	Gases
azodicarbonamida	200-300	280-320	N <sub>2</sub> , CO, (NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> )
p-toluensulfohidrazida	110-140	120-140	N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
4,4-oxi-bis(benzosulfohidrazida)	140-165	120-150	N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
2,2-toluilensulfonilsemicarbazida	215-235	120-140	N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
5-feniltetrazol	240-250	190-210	N <sub>2</sub>
bicarbonato de sodio	120-150	130-170	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
derivados del ácido cítrico	200-220	90-120	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O

- [0024] Las partículas que son especialmente adecuadas como disgregantes en el sentido de la presente invención contienen un agente expansivo, se expanden por un aumento de temperatura y, preferiblemente, están formadas esencialmente por una envoltura polimérica y un núcleo gaseoso o líquido, preferiblemente, están formadas por una envoltura polimérica y un núcleo. El polímero puede ser un polímero o un copolímero. Ejemplos de polímeros adecuados son el polietileno (PE), poliuretano (PU), polipropileno (PP), cloruro de polivinilo (PVC), metacrilato de polimetilo (PMMA), cloruro de polivinilideno (PVDC), copolímero de dicloruro de polivinilideno-acrilnitrilo y poli(met)acrilato, conocidos por el experto en la materia. Agentes expansivos gaseosos adecuados que se pueden expandir son el nitrógeno, el dióxido de carbono e hidrocarburos de bajo peso molecular, así como hidrocarburos halogenados de bajo peso molecular. Ejemplos de agentes expandibles líquidos adecuados son los hidrocarburos de bajo peso molecular y los hidrocarburos halogenados de bajo peso molecular con un punto de ebullición bajo, en el rango de 40 a 150 °C, preferiblemente, de 50 a 130 y aún más preferiblemente, en el rango de 60 a 120 °C.
- [0025] El tamaño medio de estas partículas expandibles se sitúa entre 5 y 50 µm, preferiblemente, entre 10 y 40 µm y muy especialmente, entre 15 y 35 µm. El volumen de las partículas puede crecer, preferiblemente por expansión, de 50 a 100 veces.

- [0026] Una configuración preferida de los disgregantes según la invención son partículas expandibles que comprenden una envoltura de metacrilato de polimetilo (PMMA) y/o de un poliácido de alquilo con un espesor de pared de 2 a 15 micrómetros, un núcleo de un hidrocarburo líquido o gaseoso con un punto de ebullición en el rango de 40 a 150 °C, preferiblemente, 50 a 130 y, aún más preferiblemente, en el rango de 60 a 120 °C, y un diámetro de las microcápsulas en el rango de entre 5 y 50 µm, preferiblemente, entre 10 y 40 µm y, muy preferiblemente, entre 15 y 35 µm.

- [0027] Las partículas adecuadas de este tipo están disponibles en el mercado y se pueden obtener, por ejemplo, bajo la denominación comercial Expancel, de AkzoNobel (Países Bajos), y bajo la denominación comercial Matsumoto Microspheres (serie F y FN) de Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd. (Japón).

[0028] Según la invención, los disgregantes se modifican previamente en su superficie para el proceso de encapsulación —es decir, para la producción *in situ* de las microcápsulas—. De esta forma es posible encapsular el disgregante junto con el material de núcleo y el principio activo.

- [0029] En una forma de realización preferida de la presente invención, el disgregante se modifica de manera que tiene un potencial zeta en el rango de -0,9 a 0,8 mV, preferiblemente, en el rango de -0,9 a -0,01 mV o en el rango de 0,01 a 0,8 mV, o en el rango de -0,3 a 0,4 mV. El potencial zeta se mide como movilidad electroforética (véase más abajo).

- [0030] La determinación de la modificación en la superficie del disgregante que encapsular se puede efectuar mediante el potencial zeta, conocido por el experto en la materia. El potencial zeta (potencial ζ) describe el potencial eléctrico (también denominado potencial de Coulomb) en la capa de cizalladura de una partícula en movimiento en una suspensión. El potencial eléctrico describe la capacidad que tiene un campo inducido por la carga de ejercer fuerza sobre otras cargas. El potencial zeta proporciona información sobre el grado de repulsión entre partículas adyacentes de carga similar en una suspensión.

[0031] El potencial zeta no se puede medir directamente, sino que se puede calcular mediante modelos teóricos y la movilidad electroforética determinada experimentalmente o la movilidad electroforética dinámica (EM). Se describe a continuación un ejemplo de la determinación de la movilidad electroforética.

5 [0032] La electroforesis sirve para estimar potenciales zeta de partículas, en donde se utiliza un potencial de flujo/una corriente para cuerpos porosos y superficies planas. La EM se determina de forma habitual aplicando un campo eléctrico a una dispersión. En ese momento, las partículas dentro de la dispersión con un potencial zeta se mueven hacia el electrodo con carga opuesta a una velocidad que es proporcional a la magnitud de la EM y, de esta forma, permite deducir el potencial zeta. La velocidad se mide de forma habitual utilizando un anemómetro láser Doppler. El cambio de frecuencia o el cambio de fase de un rayo láser excitador a través de las partículas que se mueven se mide  
10 como la movilidad de partículas, que después se convierte en el potencial zeta con la viscosidad del medio de dispersión y la permitividad dieléctrica.

[0033] En las encapsulaciones del tipo aceite en agua, resulta ventajoso hidrofobizar la superficie de los disgregantes, es decir, dotarla de tal manera que esta superficie sea igualmente hidrófoba correspondiendo con el principio activo hidrófobo del material de núcleo, para que el disgregante se pueda encapsular con el o los principios activos hidrófobos  
15 para formar las microcápsulas según la invención. Así pues, el tratamiento de la superficie provoca una compatibilidad de los disgregantes y el material de núcleo. Esta compatibilidad permite una encapsulación efectiva. Por tanto, en una forma de realización preferida de la presente invención se hidrofobiza la superficie del disgregante.

[0034] Preferiblemente, una modificación de la superficie según la invención, es decir, una hidrofobización de la superficie del disgregante y, con ello, el ajuste de un potencial zeta determinado se consigue debido a que la superficie  
20 del disgregante se trata con al menos un compuesto del grupo formado por polietilenimidas, compuestos de amonio cuaternario, polivinilpirrolidonas cuaternarias y ácido oleico, así como preparaciones de los mismos en disolventes orgánicos, como p. ej., n-butanol, 1,4-butandiol, etilenglicol o agua.

[0035] En otra forma de realización preferida de la presente invención, la superficie del disgregante utilizado según la invención se hidrofobiza con un compuesto seleccionado del grupo formado por polietilenimidas, compuestos de amonio cuaternario, polivinilpirrolidonas cuaternarias y ácido oleico. Ejemplos de compuestos de amonio cuaternario son betaína, cloruro de colina, cloruro de benzalconio y cloruro de didecildimetilamonio. También se pueden utilizar de forma ventajosa en la presente invención compuestos de amonio y preparaciones de compuestos de amonio disponibles en el mercado para modificar las superficies del disgregante. Ejemplos de estos son Lanco Stat L 80 N, Lanco Stat LI 100, Lando Stat PUN y Lanco Stat FN, de la empresa Lubrizol Deutschland GmbH (Alemania).  
25

[0036] Compuestos de polietilenimida adecuados son polímeros catiónicos multifuncionales con base de etilenimida con masas molares en el rango de 600 y 2500000 Da. Tales polietilenimidas y preparaciones de las mismas están disponibles en el mercado bajo la denominación comercial Lupasol, de BASF SE (Alemania).  
30

[0037] Polivinilpirrolidonas cuaternarias, que también se pueden utilizar de forma ventajosa en la presente invención, están disponibles, por ejemplo, bajo la denominación comercial Luviquat, de BASF SE (Alemania).

[0038] En una forma de realización especial de la invención, la proporción de disgregantes hidrofobizados tratados en su superficie es de entre un 0,1 y un 90 % en peso del material de núcleo.  
35

[0039] En una forma de realización preferida de la presente invención, la proporción de disgregantes hidrofobizados tratados en su superficie en el material de núcleo que encapsular es de entre un 0,1 y un 90, preferiblemente, de entre un 10 y 80 y, muy preferiblemente, de entre un 20 y un 70 % en peso respecto al peso total del material de núcleo de las microcápsulas según la invención.  
40

[0040] Las microcápsulas según la presente invención se pueden producir preferiblemente mediante un método en varias etapas. Así, primero se modifica la superficie del o de los disgregantes según la invención. Para ello, el al menos un disgregante se suspende de forma ventajosa en agua junto con uno o varios de los modificadores mencionados anteriormente. De forma alternativa, el modificador también se puede añadir a una suspensión acuosa del disgregante, o el disgregante se puede suspender en una solución o suspensión del modificador. Preferiblemente, el disgregante se seca después. De forma preferible, el disgregante modificado en su superficie se puede separar por filtración, filtrar al vacío o separar de la suspensión mediante centrifugación y secar a una temperatura adecuada y/o al vacío.  
45

[0041] En este momento, el disgregante modificado en su superficie obtenido de esta forma se dispersa en el principio activo o junto con el principio activo del material de núcleo y, después, se encapsula con el material de corteza en un método conocido por el experto en la materia para formar las microcápsulas según la invención.

5 [0042] Se divulgan métodos especialmente preferidos para producir las microcápsulas y microcápsulas preferidas en WO 2011/110368 A2, así como en WO 2009/015872 A1 y en WO 2010/102830 A2.

10 [0043] El experto en la materia conoce métodos para producir cápsulas de melamina-formaldehído, entre otros, de EP-A-0415273, EP-A-0218887, EP-A-0026914 y WO-A-01/51197. Por tanto, se divulga un método que comprende los pasos de (i) modificar, particularmente hidrofobizar, la superficie de un disgregante y (ii) convertir el disgregante modificado en su superficie con el material de núcleo, que comprende al menos un principio activo, y un material de corteza en las microcápsulas según la presente invención.

15 [0044] Por consiguiente, seleccionando adecuadamente el disgregante y la modificación de la superficie en un rango de temperatura seleccionado previamente se puede hacer que la microcápsula según la invención se abra y, de esta forma, libere de forma dirigida los principios activos del material de núcleo. Por tanto, se adecua perfectamente a la aplicación dirigida en la liberación de perfumes en la industria textil, a la liberación de perfumes y/o productos para el cuidado del cabello y/o de la piel en el sector cosmético, a la liberación de catalizadores en la síntesis polimérica o la síntesis química, así como a la liberación de lubricantes en la industria automovilística y mecánica.

20 [0045] Otro objeto de la presente invención es el uso de microcápsulas según la invención o dispersiones de microcápsulas para la liberación controlada de materiales de núcleo que pueden ser hidrófilos (p. ej., sustancias aromáticas) o hidrófobos. Los materiales de núcleo son, por ejemplo, principios activos seleccionados preferiblemente del grupo de sustancias odoríferas y aromáticas, pesticidas, herbicidas, lubricantes, agentes de deslizamiento (p. ej., hidrocarburos fluorados), insecticidas, principios activos antimicrobianos, principios activos farmacéuticos, principios activos cosméticos (p. ej., para champú), acumuladores de calor latente (p. ej., ceras), catalizadores (p. ej., carbonatos orgánicos, compuestos organometálicos, metalocenos y similares), agentes autorreparables (p. ej., norborneno, dicitlopentadieno), sistemas de recubrimiento, como lacas (p. ej., lacas perfumadas), colorantes (p. ej., para sistemas de escritura con papel de calco sin carbón), ceras hidrófobas, componentes -en hidrófobos o disolventes hidrófobos.

30 [0046] Las cápsulas según la invención se pueden utilizar además para añadir catalizadores o iniciadores de forma dosificada a masas de recubrimiento o resinas de impregnación. Durante la impregnación o el recubrimiento de sustratos se producen, en función de la temperatura en estos componentes reactivos añadidos, reacciones que modifican en gran medida, p. ej., la viscosidad de los baños de impregnación. Puesto que se suelen desear pasos de secado térmico o reacciones de reticulación térmica posteriores, es especialmente deseable que estos catalizadores se proporcionen en una cantidad suficiente a determinadas temperaturas. Por tanto, las cápsulas según la invención, que se abren térmicamente de forma dirigida, dan lugar a un mejor control y una mejor dosificación, a la producción de nuevas cadenas poliméricas en polimerizaciones iniciadas por un iniciador o al uso de sistemas colorantes o liberadores de principios activos actuando sobre la temperatura. Este procedimiento se puede utilizar ampliamente, puesto que el aumento y ajuste de la temperatura representan el paso del método más importante en la tecnología de producción.

35 [0047] Sin embargo, también se puede utilizar cualquier otra sustancia que se pueda encapsular con el sistema de microcápsula seleccionado. En el contexto de la presente invención, estas sustancias se denominan en conjunto «principios activos».

40 [0048] De esta forma, el principio activo puede ser idéntico al material de núcleo.

45 [0049] Esto es de una importancia considerable en la industria química. Así, por ejemplo, en la producción de poliuretano y en la producción de espumas de PU se añaden actualmente catalizadores que desarrollan una actividad ya notable a temperatura ambiente. Esto ejerce una influencia decisiva en la producción, puesto que la viscosidad de las mezclas de reacción aumenta en gran medida en los reactores o tanques de impregnación utilizados. Sin embargo, todavía no se conoce y resulta muy deseable un catalizador que no se vuelva activo hasta la presencia de un rango de temperatura deseado o, por ejemplo, que no se libere hasta el secado de los materiales producidos de esta forma. Tales catalizadores se proporcionan de forma inmediata utilizando los disgregantes modificados en su superficie según la invención y utilizando las microcápsulas según la invención. Así, en la producción de sistemas poliméricos utilizando los iniciadores encapsulados en las microcápsulas según la invención se pueden conseguir nuevos perfiles de

procesamiento y perfiles de propiedades de los productos que permitan el uso de iniciadores, catalizadores, mediadores, agentes de bloqueo, reactivos de terminación de la cadena, sensibilizadores, etc. Los componentes mencionados no se liberan hasta la presencia de una temperatura definida previamente y no influyen en las reacciones antes de la liberación iniciada térmicamente según la invención.

5 [0050] Los catalizadores que se pueden utilizar o encapsular de forma ventajosa en las microcápsulas según la invención son generalmente conocidos por el experto en la materia. De forma ventajosa, se pueden encapsular particularmente compuestos organometálicos. Estos son compuestos organometálicos de los elementos de los grupos principales y secundarios con uno o varios núcleos metálicos, como por ejemplo, trietilaluminio, organoestannanos y similares. También se pueden encapsular de forma ventajosa catalizadores de Ziegler-Natta o metalocenos con los  
10 métodos según la invención. Otros catalizadores organometálicos son conocidos por el experto en la materia y se pueden utilizar de forma ventajosa en la presente invención. Por tanto, se divulga una microcápsula que comprende un disgregante modificado en su superficie como se define arriba, un catalizador organometálico, preferiblemente trietilaluminio, organoestannanos, catalizadores de Ziegler-Natta o metalocenos, y un material de corteza como se define arriba.

15 [0051] Se divulgan además productos que contienen las microcápsulas según la invención o dispersiones de microcápsulas y cuyo uso se sitúa preferiblemente en un campo de aplicación seleccionado de los sectores de los recubrimientos, como los sistemas de escritura con papel de calco sin carbón, el recubrimiento y la impregnación de documentos y el recubrimiento de elementos de seguridad, las microcápsulas rellenas de catalizador, la tecnología de las lacas, como la producción de lacas, la química para la construcción, la odontología, preferiblemente como  
20 componente para empastes de endurecimiento rápido, sistemas autorreparables, el sector cosmético, preferiblemente para aceites perfumados y aromáticos, la farmacia, preferiblemente como vehículo de principios activos, la tecnología médica, p. ej., para encapsular emisores de neurotransmisores como el NO, p. ej., nitroglicerina, para lavar, limpiar, desinfectar, adherir, para la protección contra incendios, el tratamiento de las plantas, preferiblemente como fungicida, pesticida, insecticida, herbicida o protección contra la corrosión.

25 [0052] Las microcápsulas según la invención se pueden utilizar, p. ej., para producir lacas, p. ej., para lacas perfumadas, y se pueden utilizar de forma variable con respecto a su grado de reticulación, su tamaño, su espesor de pared y la preparación de su superficie, así como en cuanto al material de núcleo.

[0053] Debido a su elevada resistencia química y física, son adecuadas como sistemas estables de cápsula con núcleo/corteza para usar incluso en medios agresivos. Así, es posible producir lacas perfumadas y aplicarlas como  
30 recubrimiento mediante sistemas de rasqueta convencionales con los espesores de capa conocidos en la industria de la impresión sin que se destruya una proporción significativa de las cápsulas.

[0054] Las microcápsulas tienen generalmente un diámetro medio de 1 a 1000  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, 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 es  
35 ajustable y puede ser de 0,01 a 100  $\mu\text{m}$ , particularmente, de por ejemplo 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ .

[0055] Las microcápsulas según la invención se pueden utilizar en forma de dispersiones acuosas como resinas de impregnación en el sector de la madera y son particularmente adecuadas como resinas de impregnación con funciones adicionales como efectos catalíticos, efectos de color, efectos termocromáticos o efectos de seguridad para sistemas de recubrimiento decorativos.

40 [0056] Otro objeto de la presente invención es el uso de las microcápsulas según la invención para la liberación de perfumes en la industria textil, para la liberación de perfumes y/o productos para el cuidado del cabello y/o de la piel en el sector cosmético, para la liberación de catalizadores en la síntesis polimérica o la síntesis química, así como para la liberación de lubricantes en la industria automovilística y mecánica.

Descripción de las figuras:

45 [0057] Las figuras muestran a modo de ejemplo la apertura térmica de las microcápsulas según la invención con una corteza de melamina-formaldehído. Se muestran tomas microscópicas de una dispersión de las microcápsulas en un aceite transparente incoloro a distintas temperaturas para ilustrar claramente la apertura de las microcápsulas en un rango de temperatura determinado.

Figura 1: Toma a 25 °C. Las microcápsulas oscuras de forma esférica todavía se pueden reconocer sin daños delante del fondo claro.

Figura 2: Toma a 75 °C: La mayoría de las microcápsulas todavía no tiene daños. Se puede reconocer claramente la apertura incipiente de algunas microcápsulas por las zonas claras circulares en la dispersión.

5 Figura 3: Toma a 85 °C: En este caso, la apertura de una pluralidad de microcápsulas se puede reconocer de forma más clara que en la toma a 75 °C.

Figura 4: Aparato para verificar el rango de temperatura de apertura de las microcápsulas con disgregantes como se describen en el Ejemplo 4. En la Figura 4 significan:

- 10 el número de referencia 1: sonda térmica  
 el número de referencia 2: tubo de ensayo con material de llenado (material de prueba)  
 el número de referencia 3: vaso de precipitados con aceite térmico  
 el número de referencia 4: barra de agitación magnética  
 el número de referencia 5: placa calefactora con agitador magnético

15 Figura 5: Representación de un dispositivo para medir la movilidad electroforética (EM) como medida para el potencial zeta. En la Figura 5a (vista lateral), el número de referencia 1 significa: capilar de vidrio, y en la Figura 5b (vista superior) el número de referencia 2 significa: electrodos de platino.

[0058] A continuación se ilustra claramente la presente invención mediante ejemplos. Los ejemplos no limitan de ningún modo el objeto reivindicado de la presente invención, sino que solo sirven para demostrar la invención al experto en la materia.

20 Ejemplo 1: Producción de un disgregante modificado en su superficie

[0059] Se produjo una solución acuosa al 10 % de cloruro de benzalconio a partir de cloruro de benzalconio y agua desmineralizada. Como disgregante se suspendieron 600 g de Expancel 461DU (de AkzoNobel) en 400 g de agua desmineralizada (relación Expancel/agua 1:1) a una velocidad de agitación de 2500 rpm durante 5 minutos y, a continuación, se mezclaron con la solución de cloruro de benzalconio en agitación de tal manera que la proporción en peso del cloruro de benzalconio era el 1,5 % del peso del Expancel. La dispersión acuosa obtenida de este modo se filtró al vacío, se enjuagó dos veces con 300 g de agua desmineralizada y la torta de filtración obtenida de esta forma se secó a 45 °C sobre papel filtrante. A continuación, la torta de filtración se pudo desmenuzar dando lugar a las microesferas de Expancel modificadas en su superficie. Los disgregantes modificados en su superficie obtenidos de esta forma se pueden distribuir directamente de forma homogénea en aceite (agente de deslizamiento ND 100). Se añadió agua desmineralizada a la dispersión de aceite/disgregante y, después de varias sacudidas, se verificó en qué fase se concentraban los disgregantes modificados en su superficie. Se mostró que se encontraban las microesferas, p. ej., de Expancel modificadas en su superficie en la fase oleosa, pero no en la fase acuosa. De esta forma se obtuvieron disgregantes cuya superficie se había hidrofobizado.

Ejemplo comparativo 1: Disgregantes sin modificación en su superficie

35 [0060] Se añadió Expancel 461 DU (de AkzoNobel) a aceite (ND 100) y, a continuación, se añadió agua desmineralizada. Después de varias sacudidas, se verificó en qué fase se concentraban las microesferas de Expancel. Se mostró que las microesferas se encontraban en las dos fases en todo el proceso, lo que resulta desventajoso para una encapsulación junto con un principio activo hidrófobo (como un aceite).

Ejemplo 2: Disgregantes con modificación en su superficie

40 [0061] Cada disgregante de Expancel 461 DU modificado en su superficie se introdujo al 10 % en parafina C14-C17 (Linpar C14-17 de Sasol) y se llenó un tubo de ensayo de pared delgada con aprox. 5 mL de esta mezcla. Este tubo de ensayo se colocó centrado en un vaso de precipitados lleno de PEG 400 como baño de aceite situado sobre una placa calefactora magnética controlada con una sonda térmica. El menisco de la dispersión de disgregante-parafina se ajustó a la altura del menisco del baño de aceite y este se removió con un agitador magnético a una velocidad de calentamiento de 2°C/min para garantizar una distribución de la temperatura uniforme y una velocidad de

calentamiento uniforme. La velocidad de calentamiento fue de aprox. 2 °C/min en el rango de expansión esperado de las partículas de Expancel modificadas en su superficie.

5 [0062] La expansión empezó a 94 °C y alcanzó su nivel máximo a los 96 °C. Estos valores se corresponden con partículas de Expancel 461 DU no tratadas. Por consiguiente, el tratamiento de la superficie según la invención no influye en la temperatura de expansión.

[0063] Producción de microcápsulas con núcleo/corteza estables con principio activo y disgregantes modificados en su superficie:

Ejemplo 3: Microcápsulas de floroglucina-melamina

a) Producción del precondensado

10 [0064] Se dispersan 5,4 g de floroglucinol y 0,6 g de melamina en 78,6 g de agua destilada. El pH se ajusta a 3 con 1,2 g de ácido fórmico al 85 %. Se calienta a 35 °C y se añaden 14,2 g de solución de glutaraldehído al 50 %. Después de 5 min empieza a formarse el precondensado soluble, que se puede reconocer debido a que el floroglucinol y la melamina, apenas solubles en agua, se disuelven. El cuerpo sólido total del preconcentrado es del 14,0 % en peso.

b) Producción de las microcápsulas

15 [0065] Después de 5 min se mezclan 41,5 g del preconcentrado soluble obtenido en el paso a) con 3,0 g del coloide protector, un copolímero de AMPS (ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propilsulfónico) y PEM 6 (monometacrilato de polietilenglicol), y 23,7 g de un aceite perfumado que encapsular (Radiance) y del disgregante obtenido según el Ejemplo 1 (relación aceite perfumado/disgregante = 70:30). Al mismo tiempo, el número de revoluciones se aumenta de 500 U/min a 2500 U/min para la formación de las partículas. Después de 20 min, la resina empieza a endurecerse  
20 formando paredes de cápsula estructuradas. Durante la hora siguiente se removi6 a un número de revoluciones de 600 U/min. Dentro de esta hora se añadieron de forma dosificada, después de 15 min, 7,5 g de una suspensión de floroglucinol al 14 % en peso acidificada (85 %) a un pH 3 con ácido fórmico durante 45 min, y después de 20 min, se añadieron 16 g de agua para evitar un espesamiento de la suspensión. A continuación tiene lugar una fase de endurecimiento de 2 horas a 80 °C. Después, se añaden de forma dosificada durante ½ h 4,2 g de una suspensión de  
25 melamina al 33 % en peso acidificada al 85 % con ácido fórmico (suspensión Folco). Finalmente, se endurece después durante ½ h a un pH 3. La suspensión de la cápsula se enfría a temperatura ambiente y se ajusta a un pH 7 con una solución de hidróxido de sodio.

[0066] Datos técnicos de la microcápsula obtenida:

30	Diámetro D(90):	10 µm
	Cuerpo sólido:	33 %
	Proporción de núcleo:	70 %
	Eficiencia:	90 %
	Rendimiento en polvo:	90 %
	Contenido de aldehído residual:	< 500 ppm, determinado con CG (FT-IR)

35 [0067] Una muestra de las microcápsulas obtenidas de esta forma se dispersó en aceite incoloro y se verificó mediante un microscopio si todavía se podían encontrar partículas de Expancel fuera de las microcápsulas según la invención. Se mostró que no había partículas de Expancel visibles fuera de las microcápsulas según la invención. De esta forma se pudo mostrar el éxito de la producción de microcápsulas a partir de un aceite hidrófobo, los disgregantes modificados en su superficie según la invención y las sustancias básicas para la envoltura de la cápsula según la  
40 invención.

Ejemplo 4: Verificación de la apertura térmica de las microcápsulas

45 [0068] La dispersión oleosa de las microcápsulas según la invención contenida en el Ejemplo 3 se añadió a un aparato en un tubo de ensayo como se muestra en la Figura 4 y se generó una velocidad de calentamiento de aprox. 2 °C/min mediante la placa de calefacción. En este momento, se verificó la apertura de las microcápsulas a distintas temperaturas mediante un microscopio. Como era de esperar, no se observó ninguna apertura a temperatura ambiente

y solo se pudo observar la apertura de las microcápsulas según la invención, como se muestra en las Figuras 1 a 3, cuando aumentaron las temperaturas en el rango de apertura predeterminado por la temperatura de expansión.

#### Ejemplo 5: Ejemplo de aplicación A

5 [0069] Las microcápsulas contenidas en el Ejemplo 3 se transfirieron a una laca y se aplicaron sobre una superficie de papel. Se generó de esta forma una superficie que libera una fragancia por la acción de una temperatura determinada. Así, las microcápsulas según la invención son excelentes, por ejemplo, para aplicaciones en el sector publicitario y en la industria cosmética, del cuidado corporal y de perfumería.

#### Ejemplo 6: Ejemplo de aplicación B

10 [0070] De forma análoga al procedimiento del Ejemplo 3 se encapsuló neodecanoato de dimetilestaño (Fomrez tin catalyst UL-28, obtenido de Momentive Performance Materials, EE. UU.) con Expancel DU 40 al 30 % como disgregante, que se había modificado en su superficie con Lupasol PS al 0,5 %, por un lado en microcápsulas de melamina-formaldehído y, por otro, en cápsulas de floroglucinol-glutaraldehído.

15 [0071] Se verificaron las cápsulas en cuanto a su encapsulación, como en el Ejemplo 3, y en cuanto a su apertura térmica, como en el Ejemplo 4. Se observó una encapsulación del catalizador y del disgregante tanto en las microcápsulas de formaldehído-melamina como en las microcápsulas de floroglucinol-glutaraldehído. Los dos sistemas de microcápsula se abrieron a la temperatura esperada y liberaron el catalizador.

20 [0072] De esta forma se proporcionó un catalizador encapsulado para la síntesis de poliuretano (síntesis de PU) que no se libera hasta la presencia de un rango de temperatura que se puede definir de forma estricta y exacta. Esto es extremadamente ventajoso en la planificación de la producción de PU o productos de PU como recubrimientos, espumas y similares. De este modo se observa igualmente de forma clara la excelente idoneidad de las microcápsulas de la presente invención para la liberación dirigida de catalizadores y otras sustancias en la síntesis química y en métodos industriales químicos.

#### Ejemplo 7: Determinación de la movilidad electroforética

25 [0073] Para la determinación de la movilidad electroforética y el potencial zeta calculable a partir de la misma se instalaron distintas células de medición para determinar bajo qué condiciones se pueden obtener resultados reproducibles. La base del método descrito es que las partículas se mueven en un campo eléctrico, según su carga superficial, a una velocidad determinada hacia el electrodo correspondiente (partículas con carga positiva hacia el electrodo con carga negativa). Este principio básico se utiliza, p. ej., en la electroforesis y, desde hace algún tiempo, también para la medición del potencial zeta. El objetivo de los experimentos debería ser desarrollar un método de medición adecuado para el presente ámbito de aplicación (microcápsulas/microesferas en el rango de tamaño de partícula de  $> 5 \mu\text{m}$  a  $< 40 \mu\text{m}$ ) con el que sean posibles mediciones comparativas (p. ej., reconocimiento de tendencias respecto a la cationización).

35 [0074] Para la medición, el material de prueba se mezcla con un líquido adecuado y se llena con él una de las dos cavidades de la célula de medición. El tubo se llena completamente debido a la acción capilar. A continuación, se llena la segunda cámara. Debido a la paradoja hidrostática (tubos comunicantes) se ajusta un nivel de líquido uniforme entre las cámaras. En la configuración descrita, esta operación dura aprox. de 1 a 10 minutos en función de la viscosidad del diluyente utilizado. La compensación de nivel completa se puede reconocer observando los capilares con el microscopio. Cuando las partículas ya no fluyen en ninguna dirección, se puede empezar con la medición real.

40 [0075] Para ello, los electrodos se conectan a la fuente de tensión (fuente conmutada de corriente continua 5 a 24 V). Se ajusta un nivel de nitidez adecuado sobre los capilares (aumento de 100 veces), de manera que las cápsulas se capturan con una nitidez defendible. Se ajusta una secuencia de tiempo (toma en serie) adecuada en el software de microscopía. A continuación se ajusta la fuente de tensión y, aprox. después de 1 min, se inicia la toma en secuencia.

45 [0076] Después de la toma puede reproducirse la secuencia temporal, se pueden observar las cápsulas seleccionadas en movimiento observando las imágenes individuales y determinar la medida de la distancia recorrida. Se calcula la velocidad (cm/s) a partir de la distancia recorrida. Se detecta además el sentido de movimiento (ánodo o cátodo).

[0077] El potencial zeta se puede calcular según la siguiente fórmula en función, entre otros, del caso de aplicación:

$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\varepsilon} \times U \times 300 \times 300 \times 1000$	<p><math>\zeta</math> = potencial zeta (mV)</p> <p><math>\eta</math> = viscosidad de la solución</p> <p><math>\varepsilon</math> = constante dieléctrica</p> <p><math>U = \frac{v}{V/L}</math> movilidad electroforética</p> <p><math>v</math> = velocidad de partícula (cm / s)</p> <p><math>V</math> = tensión (V)</p> <p><math>L</math> = distancia del electrodo</p>
-----------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Otras fórmulas:

[0078]

$$v = \mu e * E$$

5 (v = velocidad de migración [cm/s];  $\mu e$  = movilidad electroforética; E = intensidad del campo eléctrico [V/m])

$$E = U / d$$

(intensidad de campo eléctrico[V/m] = tensión [V] / electro

**REIVINDICACIONES**

1. Microcápsula que comprende:

a) una corteza

b) un núcleo que comprende, al menos, un principio activo y, al menos, un disgregante modificado en su superficie,

5

en donde el disgregante es una partícula expandible con una envoltura de partícula y un núcleo de partícula, caracterizada por que la superficie de la envoltura de partícula se hidrofobiza.

2. Microcápsula según la reivindicación 1, caracterizada por que la superficie de la envoltura de partícula se hidrofobiza con un compuesto seleccionado del grupo de los siguientes compuestos: polietilenimidas, compuestos de amonio cuaternario, polivinilpirrolidonas cuaternarias y ácido oleico, preferiblemente, cloruro de benzalconio y cloruro de didecildimetilamonio, de forma particularmente preferible, cloruro de benzalconio.

10

3. Microcápsula según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que la microcápsula se abre a una temperatura de menos de 150 °C.

4. Microcápsula según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la corteza de la microcápsula tiene un material seleccionado del grupo formado por melamina-formaldehído, floroglucinol-melamina y floroglucinol-glutaraldehído.

15

5. Microcápsula según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el disgregante libera nitrógeno o dióxido de carbono.

6. Microcápsula según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el disgregante comprende bicarbonato de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de potasio, azodicarbonamida, p-toluensulfohidrazida, 4,4-oxi-bis(benzosulfohidrazida), 2,2-toluilensulfonilsemicarbazida, 5-feniltetrazol y/o derivados del ácido cítrico.

20

7. Microcápsula según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la envoltura de partícula comprende un polímero o un copolímero seleccionado del grupo de los siguientes compuestos: polietileno (PE), poliuretano (PU), polipropileno (PP), cloruro de polivinilo (PVC), metacrilato de polimetilo (PMMA), cloruro de polivinilideno (PVDC), copolímero de dicloruro de polivinilideno-acrilnitrilo y poli(met)acrilato.

25

8. Microcápsula según la reivindicación 1, caracterizada por que la envoltura de partícula está formada por metacrilato de polimetilo y el núcleo de partícula está formado por un hidrocarburo.

9. Microcápsula según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el disgregante tiene un potencial zeta en el rango de -0,9 a 0,8 mV, preferiblemente, en el rango de -0,9 a -0,01 mV o en el rango de 0,01 a 0,8 mV, o en el rango de -0,3 a 0,4 mV.

30

10. Uso de una microcápsula según una de las reivindicaciones 1 a 9 para liberar perfumes, sustancias aromáticas en la industria textil, para liberar perfumes/sustancias aromáticas y/o productos para el cuidado del cabello y/o de la piel en el sector cosmético, para liberar catalizadores en la síntesis polimérica, para liberarlos para formar adhesivos de PU, espumas de PU, aglutinantes de PU o masas de recubrimiento, para liberar catalizadores en la síntesis química, para liberar lubricantes en la industria automovilística y mecánica, para liberar colorantes, pigmentos e indicadores para aplicaciones relacionadas con la seguridad.

35

Figura 1

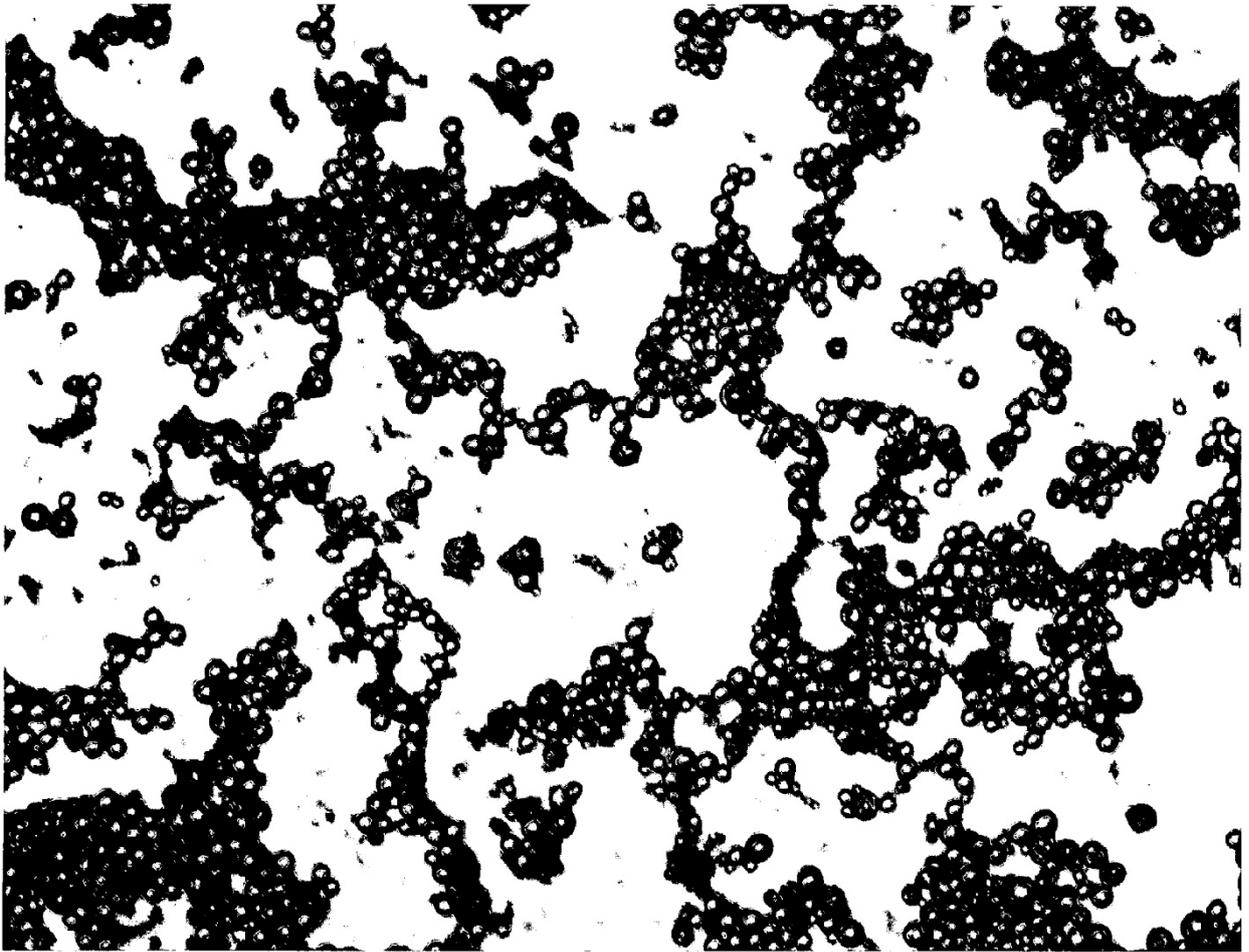


Figura 2

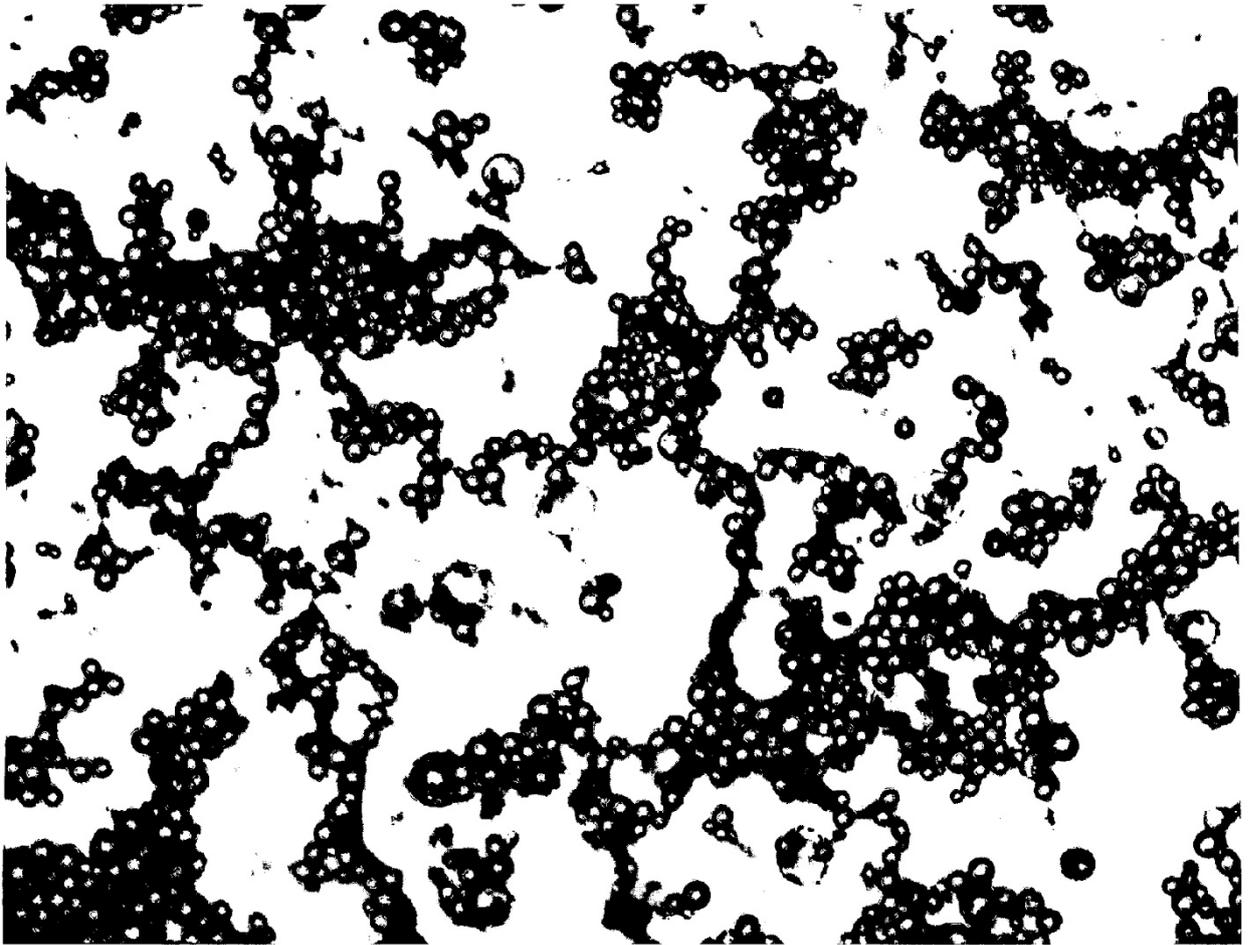


Figura 3

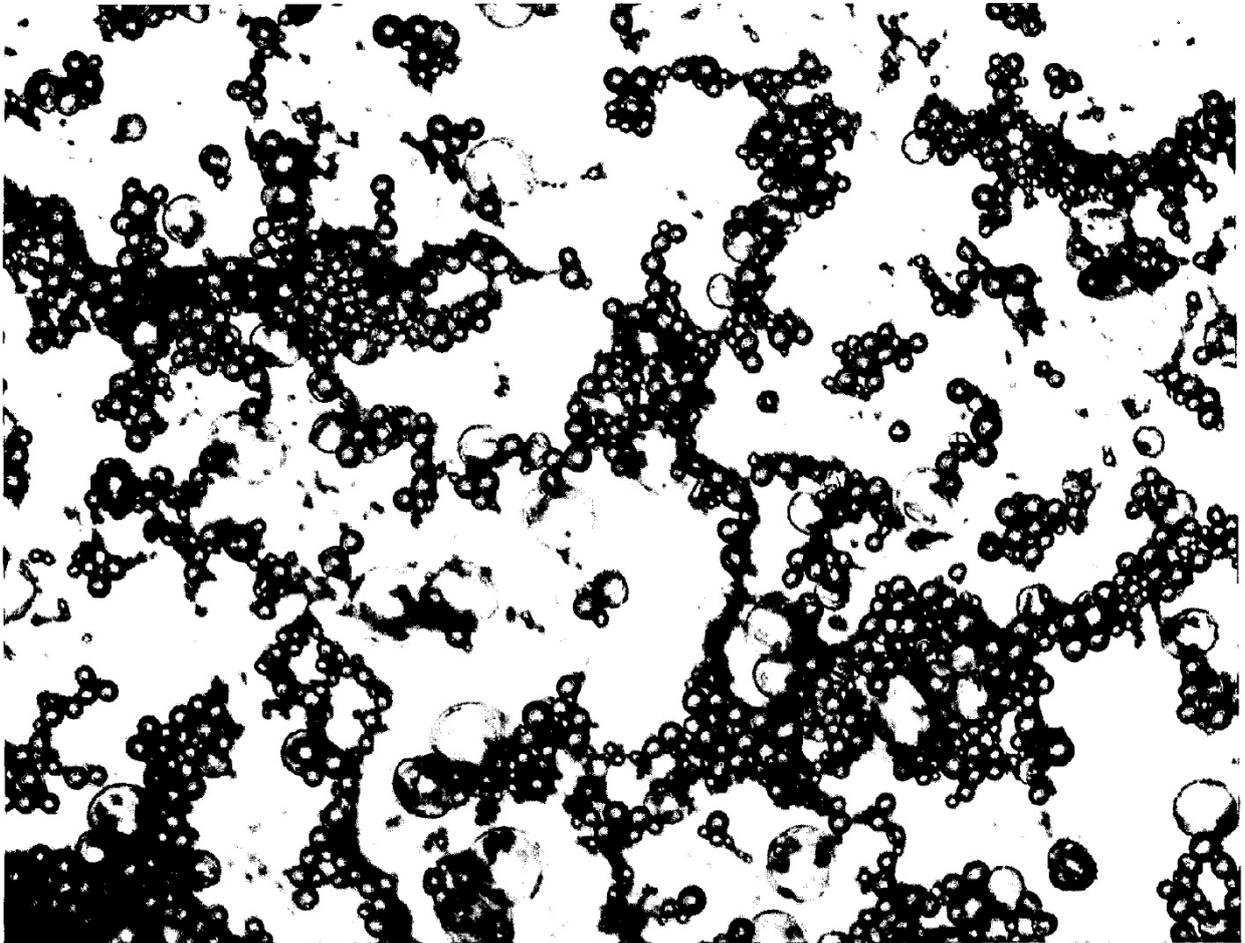


Figura 4

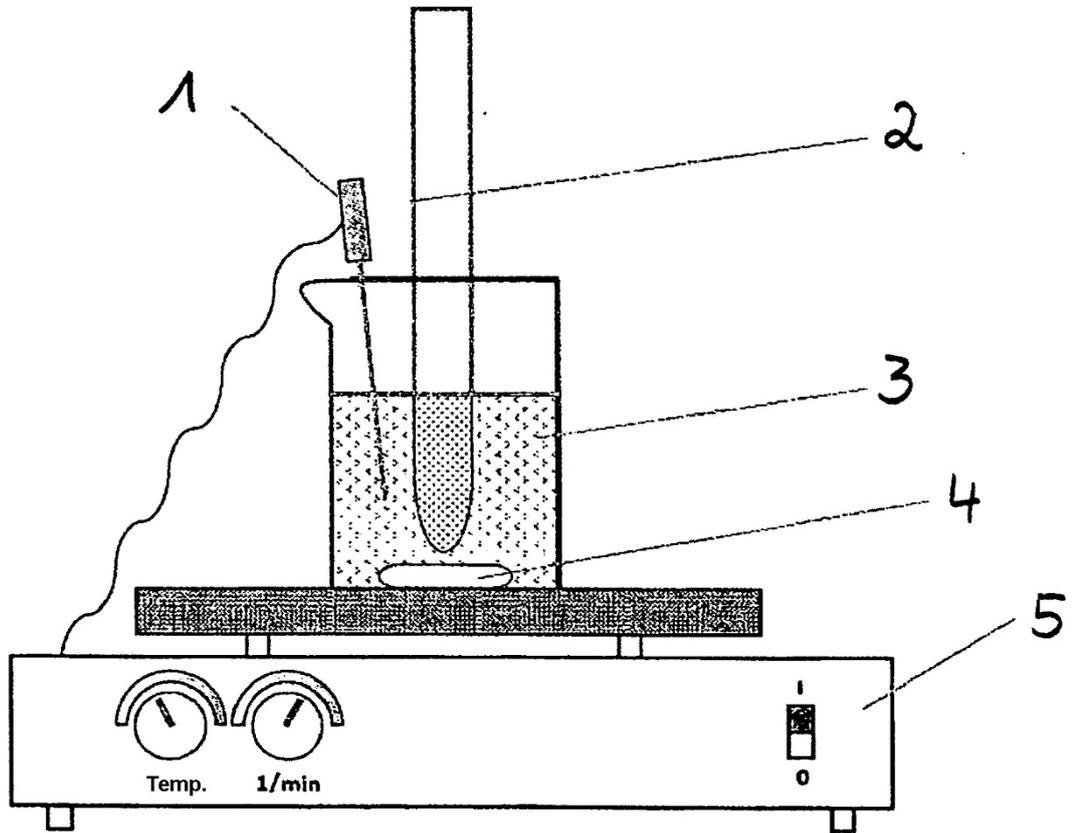
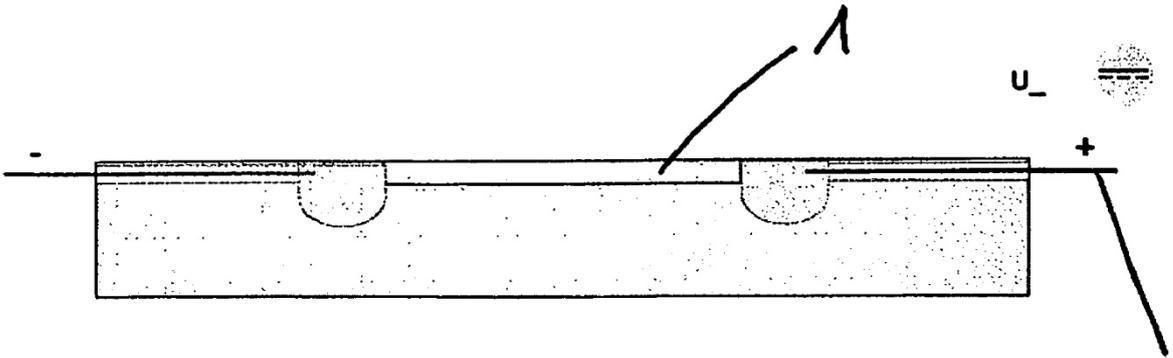


Figura 5

a)



b)

