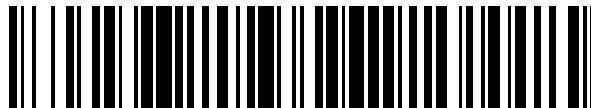


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 448**

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: **14.03.2011 PCT/EP2011/001253**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2011 WO11110368**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2011 E 11714683 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 2544812**

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

30 Prioridad:

**13.09.2010 EP 10009497**  
**12.03.2010 WO PCT/EP2010/001572**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.02.2019**

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**

**ES 2 698 448 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 preparación

- 5 La invención se refiere a microcápsulas cuyas paredes de cápsulas comprenden una resina que es obtenible mediante la reacción de al menos una amina y/o determinados compuestos aromáticos o heteroaromáticos y al menos un componente aldehídico, que presenta al menos dos átomos de C por molécula, en presencia de al menos un copolímero que contiene unidades de AMPS y/o AMPP y (met)acrilatos. Además, es objeto de la invención la preparación de las microcápsulas.
- 10 Son conocidas en el estado de la técnica microcápsulas que pueden contener como material del núcleo sustancias líquidas, sólidas o gaseosas. Son habituales como material para las paredes de la cápsula, por ejemplo, polímeros de fenol-formaldehído, polímeros de melamina-formaldehído, poliuretano, gelatinas, poliamidas o poliureas. Está ampliamente extendido, por ejemplo, el uso de microcápsulas rellenas de leucocolorante para la preparación de
- 15 papeles autocopiantes. Es conocido por el documento US 3.755.190 que las cápsulas de polímeros de fenol-formaldehído presentan paredes quebradizas. Para evitar esto, se describe un procedimiento de preparación en el que se utiliza polivinilalcohol totalmente hidrolizado. Las dispersiones de microcápsulas de resinas aminoplásticas, como resinas de melamina-formaldehído, contienen debido a la preparación una cierta proporción de formaldehído libre. Se procura por razones ambientales y de higiene del trabajo que el contenido de formaldehído se mantenga lo
- 20 más bajo posible, si es posible evitar totalmente el formaldehído. Para reducir el contenido de formaldehído es habitual añadir secuestrantes de formaldehído a las dispersiones de microcápsulas basadas en resinas de melamina-formaldehído. Pertenecen a los secuestrantes de formaldehído usados más frecuentemente amoniaco, urea, etilenurea y melamina, que reducen el contenido residual de formaldehído en la dispersión de cápsulas.
- 25 Son conocidos por los documentos EP-A 0383358 y DE-A 3814250 materiales sensibles a la luz que están compuestos por microcápsulas cuyas paredes están formadas por resinas de melamina-formaldehído. Para la eliminación de formaldehído en exceso, se añade urea en el endurecimiento.
- Los procedimientos descritos en los documentos EP-A 319337 y US 4.918.317 añaden urea al final del
- 30 endurecimiento.
- El documento EP-A 0415273 describe la preparación y uso de partículas esféricas macizas monodispersadas y polidispersadas de condensado de melamina-formaldehído. Para la unión del formaldehído liberado en la condensación, se propone el uso de amoniaco, urea o etilenurea.
- 35 Las microcápsulas de resinas de melamina-formaldehído que se preparan usando polímeros que contienen grupos ácido sulfónico se caracterizan por su tamaño de cápsula uniforme e impermeabilidad (documentos (EP-A 0218887 y EP-A 0026914). Estas dispersiones de cápsulas contienen sin embargo todavía formaldehído libre residual cuya presencia en el procesamiento posterior es indeseable.
- 40 El documento EP-A 0026914 recomienda unir el formaldehído en conexión con el endurecimiento con etilenurea y/o melamina como secuestrantes de formaldehído.
- Son conocidas por el documento DE 19835114 dispersiones de microcápsulas basadas en resina de melamina-
- 45 formaldehído en las que la resina de melamina-formaldehído está eterificada parcialmente y contiene una amina primaria, secundaria o terciaria hidrosoluble o amoniaco. Antes del endurecimiento, se añade urea como secuestrante de formaldehído.
- El documento DE 19833347 describe un procedimiento para la preparación de microcápsulas mediante
- 50 condensación de resinas de melamina-formaldehído y/o sus metiléteres, en el que antes del endurecimiento se añade como secuestrante de formaldehído urea o urea cuyos grupos amino están conectados con un puente de etileno o propileno. Aunque las dispersiones obtenidas son pobres en formaldehído, sin embargo la adición de urea antes del endurecimiento influye desfavorablemente en la estabilidad de las microcápsulas y la viscosidad de la dispersión de microcápsulas. El documento WO 01/51197 enseña un procedimiento para la preparación de
- 55 microcápsulas mediante condensación de resinas de melamina-formaldehído, en el que durante el endurecimiento se añade una mezcla de melamina y urea.
- El documento EP 0120504 A1 divulga un procedimiento para la preparación de microcápsulas, en el que se hace reaccionar un precondensado de melamina-formaldehído con furfural, glutaraldehído o glioxal en presencia de un
- 60 copolímero de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y un material de núcleo. Mediante la adición de los

secuestrantes de formaldehído citados a dispersiones de microcápsulas preparadas o en la preparación de la dispersión de microcápsulas, se reduce regularmente el contenido de formaldehído de la dispersión. A menudo, sin embargo, el contenido de formaldehído de los productos que contienen dichas dispersiones de microcápsulas o tratados con las mismas no puede tampoco reducirse por debajo de un límite determinado con la adición de altas cantidades de secuestrante de formaldehído. Es por tanto el objetivo de la presente invención desarrollar microcápsulas con un contenido de formaldehído lo más bajo posible o preferiblemente renunciar totalmente al uso de formaldehído para microcápsulas.

Estos objetivos se consiguen mediante las microcápsulas según la invención de la reivindicación 1.

10 La divulgación se refiere además a dispersiones de microcápsulas que contienen dichas microcápsulas según la invención. Sorprendentemente, pueden prepararse microcápsulas de núcleo-cubierta estables según la invención con alta resistencia química y física que satisfacen los requisitos y viabilidad de la fabricación industrial (escalado). A este respecto, pueden prepararse in situ a partir de los constituyentes a) y b) precondensados que pueden usarse también en un procedimiento en un recipiente directamente más adelante en microencapsulaciones de aceite en agua o agua en aceite. Por lo demás, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de microcápsulas según la invención según la reivindicación 17.

Se logra la preparación de dichas dispersiones de microcápsulas mediante el empleo de precondensados adecuados pero también in situ en procedimientos en un recipiente. En la definición del componente a), los compuestos aromáticos o heteroaromáticos a2) son distintos de aminas, los compuestos a2) no comprenden por tanto ninguna amina a1). Se pueden utilizar como componente a) uno o varios compuestos (p. ej., dos, tres o cuatro), preferiblemente un compuesto de los grupos a1) y/o a2). Pueden ser p.ej. una o varias (p. ej., dos, tres o cuatro) aminas a1) o uno o varios (p. ej., dos, tres o cuatro) compuestos aromáticos o heteroaromáticos a2). Se prefieren como compuestos a2) alcoholes aromáticos o heteroaromáticos (o sus éteres y ésteres) y/o uno o varios (p. ej., dos, tres o cuatro) ácidos carboxílicos aromáticos o heteroaromáticos (o sus ésteres); son compuestos a2) especialmente preferidos alcoholes aromáticos (o sus éteres y ésteres). Cuando se utilizan varios compuestos a) (p. ej., dos, tres o cuatro), pueden utilizarse dos o más compuestos a1), dos o más compuestos a2) o dos o más compuestos de los distintos subgrupos a1) o a2), p. ej. uno o varios compuestos a1) (p.ej. dos), uno o varios compuestos a2) (p. ej., dos), o uno o varios compuestos a1) (p. ej. dos) y uno o varios compuestos a2) (p. ej. dos), por ejemplo una amina y un alcohol aromático como urea-resorcina, urea-floroglucina, melamina-resorcina o melamina-floroglucina. Así, la presente invención descubre una pluralidad de materiales de pared basados en duroplástico que están libres de formaldehído y especialmente pueden adaptarse al perfil de requisitos respectivo de la aplicación industrial.

35 Se utiliza preferiblemente como componente a) solo un compuesto, preferiblemente una amina a1) o un compuesto aromático o heteroaromático a2) como un alcohol aromático.

Se prefieren especialmente como componente a) las aminas a1), eventualmente en combinación con compuestos a2).

Se utilizan como amina a1) en el marco de la presente invención por ejemplo aminas acíclicas, aromáticas o heteroaromáticas, preferiblemente acíclicas o heteroaromáticas. Las aminas pueden presentar uno o varios grupos amino. Preferiblemente, las aminas presentan varios grupos amino, particularmente dos o tres grupos amino. Son más preferidas aminas con al menos una función amino que presenta al menos un átomo de hidrógeno. Se prefieren aminas primarias y secundarias. Se prefieren especialmente aminas con dos o tres funciones amino que representan funciones amino primarias o secundarias. Se prefieren muy especialmente aminas que presentan dos o tres funciones amino primarias. Son más preferidas aminas que forman bases de Schiff, iminas o enaminas en la reacción con aldehídos b).

50 Se tienen en cuenta como aminas a1) según la invención, p.ej. los siguientes compuestos:

alquil C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-aminas como 1,2-diaminohexano, 1,3-diaminohexano, 1,2-diaminododecano, 1,3,5-triaminoeicosano, ureas como urea, metilurea, dimetilurea, metilolureas que pueden estar parcial o totalmente eterificadas o esterificadas como metilolurea, dimetilolurea y di(metilmetilol)urea, tioureas como tiourea, metiltiurea, dimiltiurea, metiloltioureas que pueden estar parcial o totalmente eterificadas o esterificadas como metiloltiourea, dimetiloltiourea y di(metilmetilol)tiourea, triazinas como melaminas, p. ej. melamina, metilolmelaminas que pueden estar parcial o totalmente eterificadas o esterificadas como hexametilolmelamina o hexametilolmelamina metilada,

60 iminomelaminas, p. ej. iminomelamina,

- guanidinas, p. ej. guanidina; bencilguanidina y carbonato de guanidina,  
 guaninas, p. ej. guanina,  
 uracilos, p. ej. uracilo,  
 timinas, p. ej. timina,  
 5 citosinas, p. ej. citosina,  
 adeninas, p. ej. adenina,  
 benzoguanaminas, p. ej. benzoguanamina, acetoguanamina,  
 benzotriazoles, p. ej. benzotriazol,  
 glicourilos, p. ej. glicourilo,  
 10 indoles, p. ej. indol e indoles sustituidos con grupos amino primarios o secundarios, piroles, p. ej. pirol y piroles  
 sustituidos con grupos amino primarios o secundarios, piridinas, p. ej. piridina y piridinas sustituidas con grupos  
 amino primarios o secundarios,  
 pirimidinas, p. ej. pirimidina y pirimidinas sustituidas con grupos amino primarios o secundarios como alfa-  
 aminopirimidina,  
 15 pirazinas, p. ej. pirazina y pirazinas sustituidas con grupos amino primarios o secundarios,  
 quinolinas, p. ej. quinolina y quinolinas sustituidas con grupos amino primarios o secundarios.

Las aminas aromáticas o heteroaromáticas anteriormente citadas pueden portar adicionalmente en el esqueleto  
 cíclico además de funciones amino, p. ej., los siguientes sustituyentes: alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, OH, OR, SH, SR, COOH,  
 20 NHCOR, OCOR, SO<sub>3</sub>H, PO<sub>3</sub>H, halógeno (F, Cl, Br, I), arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> como fenilo o naftilo no sustituido o sustituido (p.  
 ej. sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, halógeno, halogenoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> o halogenoalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), en los que  
 R representa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> y los grupos OH, SH, COOH, SO<sub>3</sub>H y PO<sub>3</sub>H pueden presentarse también en  
 forma de sus sales.

25 En la reacción de los componentes amina y los aldehídos, la relación molar entre átomos de hidrógeno unidos a  
 nitrógeno y funciones aldehído se encuentra en general entre 0,01 y 1:1, preferiblemente entre 0,2 y 1:1. Los  
 productos de reacción ofrecen, mediante la selección adecuada de las reactividades de los componentes utilizados,  
 la posibilidad de coordinar para la formación de la pared de cápsula la velocidad de formación necesaria del material  
 de pared, la densidad de red, el grosor de pared y el tipo de material de pared duroplástico específicos de los  
 30 requisitos.

Son componentes a1) preferidos ureas, melaminas y benzoguanaminas y sus mezclas. Son componentes a1)  
 especialmente preferidos urea, melamina y sus mezclas, con muy especial preferencia urea, melamina y  
 urea/melamina.

35 La preparación del condensado de aminorresina se realiza según procedimientos habituales para la preparación de  
 condensados aminoplásticos. Mediante la reacción de aldehídos b) con componentes a1) se generan  
 policondensados que presentan grupos OH en posición alfa al agrupamiento amina.

40 La temperatura de reacción adecuada para la preparación de los productos de aminorresina de amina a1) y aldehído  
 se encuentra en general entre 20 y 90 °C, preferiblemente entre 40 y 60 °C, a valores de pH en general entre 2 y 10.

La reacción puede llevarse a cabo en fase acuosa así como orgánica. Son disolventes adecuados agua, alcoholes,  
 hidrocarburos aromáticos o alifáticos como, p. ej., aceites minerales miristatos y demás. Se prefiere especialmente la  
 45 reacción en fase acuosa.

Son además adecuados como componente a) compuestos aromáticos y heteroaromáticos a2). Estos pueden  
 experimentar una reacción electrófila con el componente aldehído y a continuación permitir reacciones de  
 policondensación.

50 Son ejemplos de compuestos aromáticos y heteroaromáticos a2) compuestos aromáticos y heteroaromáticos no  
 sustituidos como indeno, benceno y tolueno.

Son compuestos a2) adecuados preferidos compuestos aromáticos y heteroaromáticos sustituidos.

55 A este respecto, se prefieren ariloxialcanoles, arilalcanoles y oligoalcanolariléteres; son también adecuados  
 compuestos que proporcionan dobles enlaces ricos en electrones, p. ej. enoléteres o sistemas de enamina como  
 benzofurano, furano o pirano.

60 Son compuestos a2) especialmente preferidos alcoholes aromáticos y sus éteres o derivados, en los que se

prefieren como derivados ésteres.

Se prefieren muy especialmente compuestos aromáticos y heteroaromáticos, preferiblemente aromáticos, en los que están unidos al menos un grupo hidroxilo o grupo ácido carboxílico libres, con especial preferencia al menos dos grupos hidroxilo o ácido carboxílico libres, adyacentes al anillo aromático o heteroaromático. A este respecto, se prefiere especialmente cuando al menos dos grupos hidroxilo o grupos ácido carboxílico libres están unidos adyacentes a un anillo aromático y con muy especial preferencia están dispuestos en posición meta entre sí. Se prefiere además seleccionar los alcoholes aromáticos y ácidos carboxílicos de fenoles, cresoles (o-, m- y p-cresol), naftoles ( $\alpha$ - y  $\beta$ -naftol) y timol, así como de etilfenoles, propilfenoles, fluorofenoles y metoxifenoles, así como ácido trimesínico y sus ésteres, ácido gálico y sus ésteres, ácido tereftálico y sus ésteres, ácido ftálico y sus ésteres y anhídrido del ácido ftálico así como mezclas de los mismos. Los alcoholes y ácidos carboxílicos pueden presentarse también en forma de sus sales, como alcoholato o carboxilato.

Son alcoholes aromáticos preferidos según la invención además aquellos que se usan en la preparación de plásticos de policarbonato (p. ej. para discos compactos, recipientes de plástico, biberones) y lacas de resina epoxídica (p. ej. para recubrimientos de latas de conserva y empaquetado en láminas), particularmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A).

Se prefiere muy especialmente cuando se selecciona un alcohol aromático de los fenoles con dos o más grupos hidroxilo, preferiblemente de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), pirocatequina, resorcina, hidroquinona y 1,4-naftohidroquinona, floriglucina, pirogalol e hidroxihidroquinona, en los que se prefieren particularmente resorcina y/o floriglucina como alcoholes aromáticos.

En una forma de realización, se logran las microcápsulas según la invención en que se utiliza alcohol aromático como éter, en el que el éter es en una forma de realización preferida un derivado de la forma libre respectiva del alcohol aromático para reaccionar según la invención. El alcohol libre puede estar presente a este respecto igualmente; entonces se presenta pues en una mezcla. Para este caso, la relación molar entre la forma libre del alcohol aromático para reaccionar según la invención y el componente adicional citado (forma de éter de un alcohol aromático) asciende preferiblemente a entre 0:100, preferiblemente 1:1 o 1:2 o 1:4.

La ventaja de la mezcla de alcohol aromático con una forma éter está fundamentada en que así se influye en la reactividad del sistema. Particularmente, con la selección adecuada de la relación puede crearse un sistema cuya reactividad se encuentre en una relación equilibrada con la estabilidad al almacenamiento del sistema.

Se prefieren como ésteres de alcoholes aromáticos aquellos que en las condiciones de policondensación no experimentan reacciones secundarias y poseen suficiente reactividad para al ataque electrófilo de los aldehídos alifáticos y aromáticos utilizados para producir productos de policondensación de alto rendimiento. Son de especial interés particularmente los ésteres de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfóricos y ácidos fosfónicos, pero también aquellos que poseen actividad de interfase regulable con cadenas carbonadas más largas.

Son adecuados como grupos éster, p. ej., restos hidrocarburos saturados o insaturados, lineales, ramificados o cíclicos que pueden contener uno o varios heteroátomos como N, O, S, P, F, Cl, Br o I, p. ej. los ésteres de ácido fórmico y sus sales, ácido acético y sus sales, ácido propiónico y sus sales así como ésteres de ácidos carboxílicos  $C_6$ - $C_{14}$  y sus sales, ésteres de ácidos sulfónicos, p. ej., ésteres de ácido toluenosulfónico, ésteres de ácido amidosulfónico y ésteres de ácido fosfórico, todos basados en los alcoholes y ácidos carboxílicos aromáticos y heteroaromáticos anteriormente citados.

En esta descripción, el término "aromático" (solo o en combinación con otros términos) designa un sistema de anillo aromático monocíclico o policíclico (p. ej. 2 o 3 anillos), preferiblemente con 6 a 14 átomos de anillo, p. ej. benceno o naftaleno. El término "heteroaromático" (solo o en combinación con otros términos) designa un sistema de anillo aromático heterocíclico, preferiblemente con 5 a 14 átomos de anillo. El compuesto heteroaromático puede ser monocíclico o policíclico (p. ej. 2 o 3 anillos). Son ejemplos de aminas heteroaromáticas a1) indol, pirol, piridina, pirimidina, pirazina, triazina y quinolina. Son ejemplos de compuestos heteroaromáticos a2) furano, benzofurano, tiofeno, benzotiofeno, pirano y benzopirano.

Se prefieren según la presente invención como aldehídos b) con al menos 2 átomos de C tanto aldehídos alifáticos como aromáticos. Pueden utilizarse como componentes aldehídicos b) también precursores de aldehído (aldehídos latentes) como acetales y hemiacetales.

Son aldehídos especialmente preferidos uno o más seleccionados del siguiente grupo: valeraldehído,

capronaldehído, caprilaldehído, decanal, succindialdehído, 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, ácido fólico, fosmidomicina, 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, ficocianina, piperonal, propanal, propenal, protocatechualdehído, retinal, salicilaldehído, secologanina, estreptomycin, estrofantidina, tilosina, vainillina y cinamaldehído. Son igualmente preferidos los precursores de aldehído (aldehídos latentes) de los aldehídos anteriormente citados, p. ej. sus acetales y hemiacetales.

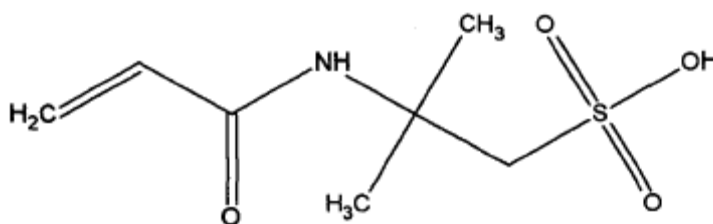
En el sentido de la presente invención, el componente aldehídico puede presentar al menos uno o dos, con especial preferencia dos, tres o cuatro, con muy especial preferencia dos grupos aldehído libres por molécula, en los que se prefiere, cuando se presentan como componente aldehídico glioxal, ácido glioxílico, glutardialdehído y/o succindialdehído, particularmente glioxal, glutardialdehído y/o succindialdehído, con especial preferencia glutardialdehído.

En las microcápsulas según la invención, la relación molar de a) al menos una amina y/o compuesto aromático o heteroaromático (p. ej. alcohol aromático o su éster o derivado como éster) a b) al menos un componente aldehídico puede encontrarse en general entre 1:1 y 1:5, con especial preferencia entre 1:1 y 1:3. Preferiblemente, la relación de resorcina como componente A) se encuentra a aproximadamente 1:1,5 a 1:3, de floroglucina a aproximadamente 1:1 a 1:2, de melamina a aproximadamente 1:1,5 a 1:2 y de urea a aproximadamente 1:1,2 a 1:1,5. La relación en peso de los componentes a) + b) a c) (coloide protector), es decir la relación de la suma en peso de a) + b)) al peso del componente c) se encuentra en general entre 1:1 y 1:0,01, con especial preferencia entre 1 a 0,2 y 1 a 0,05.

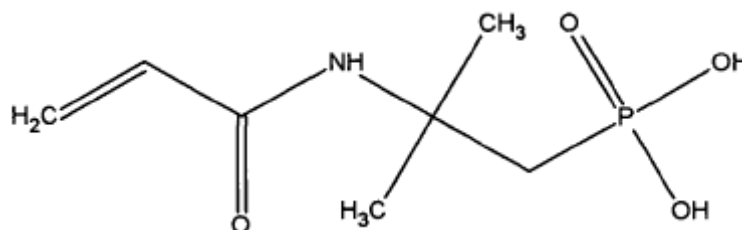
Los copolímeros c) usados en el marco de la presente invención contienen unidades de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o sus sales (AMPS, obtenible comercialmente, p. ej., como Lupasol®PA 140, BASF) p. ej. sales de metales alcalinos como sales de sodio o potasio o sales de amonio, p. ej. sal de potasio del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico o sus sales, p. ej. sales de metales alcalinos como sales de sodio o potasio o sales de amonio, y uno o varios (met)acrilatos. AMPS y AMPP pueden utilizarse a este respecto también en mezcla. El término "(met)acrilato" designa en esta solicitud tanto metacrilatos como acrilatos. Los copolímeros son adecuados como coloides protectores y pueden utilizarse ventajosamente en la preparación de microcápsulas.

Son particularmente adecuados como monómeros básicos:

ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y sus sales alcalinas y de amonio



ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanofosfónico y sus sales alcalinas y de amonio:



Se prefieren especialmente copolímeros c) basados en AMPS. Los copolímeros c) pueden estar constituidos por dos o más comonómeros, por ejemplo por dos comonómeros (bipolímeros), tres comonómeros (terpolímeros) o por cuatro comonómeros. Pueden estar contenidos además de AMPS y/o AMPP uno, dos o más, particularmente uno o dos comonómeros de (met)acrilato.

Están contenidos además de AMPS y/o AMPP uno o varios monómeros de (met)acrilato y opcionalmente uno o más monómeros adicionales, p. ej. acrilamida, N-vinilpirrolidona (obtenible comercialmente como Luviskol®K15, K30 o K90, BASF), dicarboxilatos o policarboxilatos o poliestirenosulfonatos, compuestos de vinilo como vinilésteres, estirenos, viniléteres, N-vinilcaprolactama, ácido vinilfosfórico y sus sales y ésteres, ácido vinilfosfónico y sus sales y ésteres, ácido vinilsulfónico y sus sales y ésteres, ácidos vinilcarboxílicos y sus sales y ésteres (p. ej. ácido vinilacético) y/o anhídrido del ácido maleico, etileno y/o anhídrido del ácido maleico, isobutileno y/o anhídrido del ácido maleico, estireno-anhídrido del ácido maleico o sales de compuestos de amilo o compuestos de alilo.

Se prefieren como comonómeros de (met)acrilato ácido acrílico y ácido metacrílico y sus ésteres, en los que los grupos éster son p. ej. restos hidrocarburos saturados o insaturados, lineales, ramificados o cíclicos que pueden contener uno o varios heteroátomos como N, O, S, P, F, Cl, Br e I. Son ejemplos de tales restos hidrocarburos alquilo lineal, ramificado o cíclico, alqueno lineal, ramificado o cíclico, arilo como fenilo o heterocíclico como tetrahidrofurfurilo.

Se tienen en cuenta como comonómeros de (met)acrilato con especial preferencia:

a) ácido acrílico, ácido alquil C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-acrílico como ácido metacrílico,

b) (met)acrilamidas como acrilamida, metacrilamida diacetonaacrilamida, diacetonaacrilamida, N-butoximetilacrilamida, N-isobutoximetilacrilamida, N-butoximetilmetacrilamida, N-isobutoximetilmetacrilamida, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida;

c) (met)acrilatos de heterocíclico como acrilato de tetrahidrofurfurilo y metacrilato de tetrahidrofurfurilo o (met)acrilatos carbocíclicos como acrilato de isobornilo y metacrilato de isobornilo,

d) (met)acrilatos de uretano como diacrilato de diuretano y metacrilato de diuretano (CAS: 72869-86-4)

e) acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> como acrilato de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo, hexilo (p. ej. n-hexilo, isohexilo o ciclohexilo), heptilo, octilo (p. ej. 2-etilhexilo), nonilo, decilo (p. ej. 2-propilheptilo o isodecilo), undecilo, dodecilo, tridecilo (p. ej. isotridecilo) y tetradecilo; los grupos alquilo pueden estar sustituidos opcionalmente con uno o varios átomos de halógeno (p. ej. flúor, cloro, bromo o yodo), p. ej. acrilato de trifluoroetilo, o con uno o varios grupos amino, p. ej. acrilato de dietilaminoetilo, o con uno o varios grupos alcoxi como acrilato de metoxipropilo, o con uno o varios grupos arilo como acrilato de fenoxietilo.

f) acrilatos de alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub> como acrilato de etenilo, n-propenilo, isopropenilo-, n-butenilo, sec-butenilo, isobutenilo, terc-butenilo, n-pentenilo, isopentenilo, hexenilo (p. ej. n-hexenilo, isohexenilo o ciclohexenilo), heptenilo, octenilo (p. ej. 2-etilhexenilo), nonenilo, decenilo (p. ej. 2-propenilheptilo o isodecenilo), undecenilo, dodecenilo, tridecenilo (p. ej. isotridecenilo) y tetradecenilo, y sus epóxidos como acrilato de glicidilo o aziridinas como acrilato de aziridina;

g) acrilatos de hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> como acrilato de hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxin-propilo, hidroxisopropilo, hidroxin-butilo, hidroxin-sec-butilo, hidroxisobutilo, hidroxin-terc-butilo, hidroxin-pentilo, hidroxisopentilo, hidroxisohexilo (p. ej. hidroxin-hexilo, hidroxisohexilo o hidroxiciclohexilo), hidroxiheptilo, hidroxioctilo (p. ej. 2-etilhexilo), hidroxinonilo, hidroxidecilo (p. ej. hidroxin-2-propilheptilo o hidroxisodecilo), hidroxinundecilo, hidroxidodecilo, hidroxitridecilo (p. ej. hidroxisotridecilo) e hidroxitetradecilo, en los que el grupo hidroxilo se halla preferiblemente en posición terminal (posición ω) (p. ej. acrilato de 4-hidroxin-butilo) o en (posición (ω-1) (p. ej. acrilato de 2-hidroxin-propilo) del resto alquilo;

h) acrilatos de alquilenglicol que contienen una o varias unidades de alquilenglicol. Son ejemplos i) acrilatos de monoalquilenglicol como acrilatos de etilenglicol, propilenglicol (p. ej. 1,2- o 1,3-propanodiol), butilenglicol (p. ej. 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, pentilenglicol (p. ej. 1,5-pentanodiol) o hexilenglicol (p. ej. 1,6-hexanodiol), en los que el segundo grupo hidroxilo está eterificado o esterificado p. ej. por ácido sulfhídrico, ácido fosfórico, ácido acrílico o ácido metacrílico, o ii) acrilatos de polialquilenglicol como acrilatos de polietilenglicol, acrilatos de polipropilenglicol, acrilatos de polibutilenglicol, acrilatos de polipentilenglicol o acrilatos de polihexilenglicol cuyo segundo grupo hidroxilo

- puede estar opcionalmente eterificado o esterificado, p. ej. por ácido sulfhídrico, ácido fosfórico, ácido acrílico o ácido metacrílico;
- son ejemplos de unidades de (poli)alquilenglicol con grupos hidroxí eterificados los alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-oxi(poli)alquilenglicoles (p. ej. acrilatos de alquil C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-oxi(poli)alquilenglicoles; son ejemplos de unidades de
- 5 (poli)alquilenglicol con grupos hidroxí eterificados (poli)alquilenglicoles de sulfonio (p. ej. acrilatos de (poli)alquilenglicol de sulfonio y sus sales, diacrilatos de (poli)alquilenglicol como diacrilato de 1,4-butanodiol o diacrilato de 1,6-hexanodiol o acrilatos de (poli)alquilenglicolmetacrilato como acrilato de 1,4-butanodiolmetacrilato o acrilato de 1,6-hexanodiolmetacrilato;
- los acrilatos de polialquilenglicol pueden portar un grupo acrilato (p. ej. monoacrilato de polietilenglicol, monoacrilato
- 10 de polipropilenglicol, monoacrilato de polibutilenglicol, monoacrilato de polipentilenglicol o monoacrilato de polihexilenglicol) o dos o más, preferiblemente dos, grupos acrilato como diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, diacrilato de polibutilenglicol, diacrilato de polipentilenglicol o diacrilato de polihexilenglicol;
- los acrilatos de polialquilenglicol pueden contener también dos o más bloques de polietilenglicol distintos entre sí, p. ej. bloques de polimetilenglicol y polietilenglicol o bloques de polietilenglicol y polipropilenglicol;
- 15 el grado de polimerización de las unidades de polialquilenglicol o bloques de poliaquilenglicol se encuentra en general en el intervalo de 1 a 20, preferiblemente en el intervalo de 3 a 10, con especial preferencia en el intervalo de 3 a 6.
- i) metacrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> como metacrilato de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo, hexilo (p. ej. n-hexilo, isohexilo o ciclohexilo), heptilo, octilo (p. ej. 2-etilhexilo), nonilo, decilo (p. ej. 2-propilheptilo o isodecilo), undecilo, dodecilo, tridecilo (p. ej. isotridecilo) y tetradecilo; los grupos alquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o varios átomos de halógeno (p. ej. flúor, cloro, bromo o yodo), p. ej. metacrilato de trifluoroetilo, o con uno o varios grupos amino, p. ej. metacrilato de dietilaminoetilo, o con uno o
- 20 varios grupos alcoxi como metacrilato de metoxipropilo, o con uno o varios grupos ariloxi como metacrilato de fenoxietilo.
- 25 j) metacrilatos de alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub> como metacrilato de etenilo, n-propenilo, isopropenilo, n-butenilo, sec-butenilo, isobutenilo, terc-butenilo, n-pentenilo, isopentenilo, hexenilo (p. ej. n-hexenilo, isohexenilo o ciclohexenilo), heptenilo, octenilo (p. ej. 2-etilhexenilo), nonenilo, decenilo (p. ej. 2-propenilheptilo o isodecenilo), undecenilo, dodecenilo, tridecenilo (p. ej. isotridecenilo) y tetradecenilo, y sus epóxidos como metacrilato de glicidilo o aziridinas como metacrilato de aziridina.
- k) metacrilatos de hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> como metacrilato de hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxí-n-propilo, hidroxíisopropilo, hidroxí-n-butilo, hidroxí-sec-butilo, hidroxíisobutilo, hidroxí-terc-butilo, hidroxí-n-pentilo,
- 35 hidroxíisopentilo, hidroxíhexilo (p. ej. hidroxí-n-hexilo, hidroxíisohexilo o hidroxíciclohexilo), hidroxíheptilo, hidroxíoctilo (p. ej. 2-etilhexilo), hidroxínonilo, hidroxídecilo (p. ej. hidroxí-2-propilheptilo hidroxíisodecilo), hidroxíundecilo, hidroxídodecilo, hidroxítridecilo (p. ej. hidroxíisotridecilo) e hidroxítetradecilo, en los que el grupo hidroxí se halla preferiblemente en posición terminal (posición ω) (p. ej. metacrilato de 4-hidroxí-n-butilo) o en posición (ω-1) (p. ej. metacrilato de 2-hidroxí-n-propilo) del resto alquilo;
- 40 l) metacrilatos de alquilenglicol que contienen una o varias unidades de alquilenglicol. Son ejemplos i) metacrilatos de monoalquilenglicol como metacrilatos de etilenglicol, propilenglicol (p. ej. 1,2- o 1,3-propanodiol, butilenglicol (p. ej. 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, pentilenglicol (p. ej. 1,5-pentanodiol) o hexilenglicol (p. ej. 1,6-hexanodiol), en los que el segundo grupo hidroxí está eterificado o esterificado p. ej. por ácido sulfhídrico, ácido fosfórico, ácido acrílico o
- 45 ácido metacrílico, o ii) metacrilatos de polialquilenglicol como metacrilatos de polietilenglicol, metacrilatos de polipropilenglicol, metacrilatos de polibutilenglicol, metacrilatos de polipentilenglicol o metacrilatos de polihexilenglicol cuyo segundo grupo hidroxí puede estar opcionalmente eterificado o esterificado, p. ej. por ácido sulfhídrico, ácido fosfórico, ácido acrílico o ácido metacrílico;
- son ejemplos de unidades de (poli)alquilenglicol con grupos hidroxí eterificados los alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-oxi(poli)alquilenglicoles (p. ej. metacrilatos de alquil C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-oxi(poli)alquilenglicoles; son ejemplos de unidades de
- 50 (poli)alquilenglicol con grupos hidroxí eterificados (poli)alquilenglicoles de sulfonio (p. ej. metacrilatos de (poli)alquilenglicol de sulfonio) y sus sales o dimetacrilatos de (poli)alquilenglicol como dimetacrilato de 1,4-butanodiol;
- los metacrilatos de polialquilenglicol pueden portar un grupo metacrilato (p. ej. monometacrilato de polietilenglicol,
- 55 monometacrilato de polipropilenglicol, monometacrilato de polibutilenglicol, monometacrilato de polipentilenglicol o monometacrilato de polihexilenglicol) o dos o más, preferiblemente dos, grupos metacrilato como dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de polipropilenglicol, dimetacrilato de polibutilenglicol, dimetacrilato de polipentilenglicol o dimetacrilato de polihexilenglicol;
- los metacrilatos de polialquilenglicol pueden contener también dos o más bloques de polialquilenglicol distintos entre
- 60 sí, p. ej. bloques de polimetilenglicol y polietilenglicol o bloques de polietilenglicol y polipropilenglicol (p. ej. Bisomer



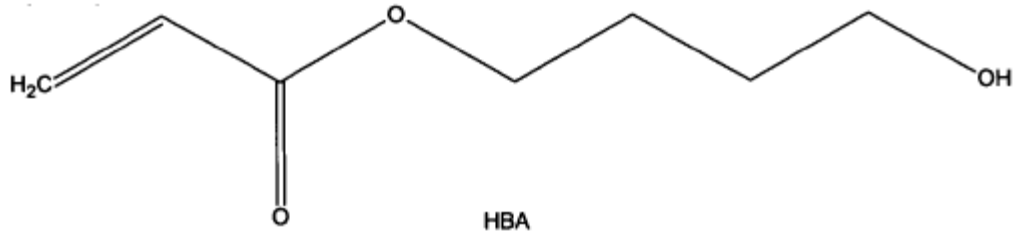
PEM63PHD (Cognis), CAS 58916-769);

el grado de polimerización de las unidades de polialquilenglicol o bloques de poliaquilenglicol se encuentra en general en el intervalo de 1 a 20, preferiblemente en el intervalo de 3 a 10, con especial preferencia en el intervalo de 3 a 6.

5

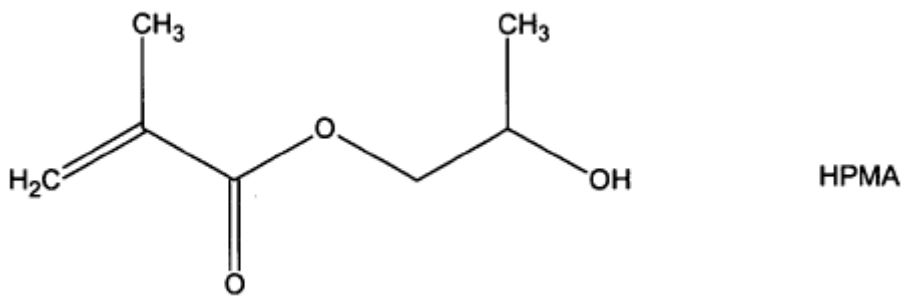
Se enumeran a continuación ejemplos de comonómeros de (met)acrilato preferidos:

a) acrilato de 4-hidroxibutilo



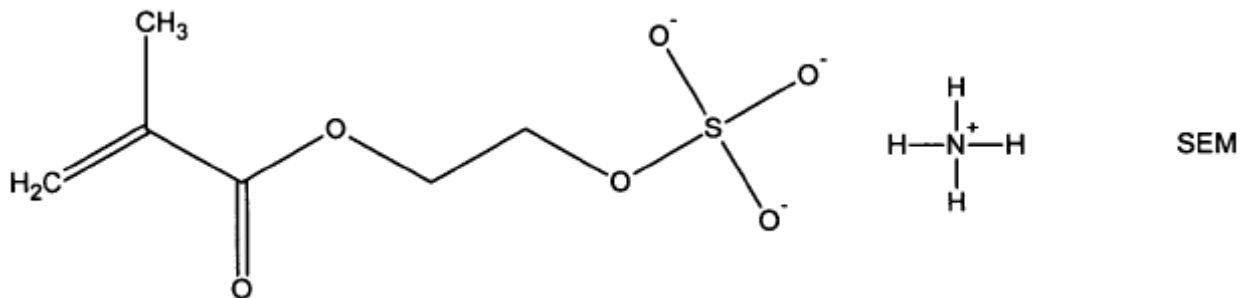
10

b) metacrilato de 2-hidroxipropilo

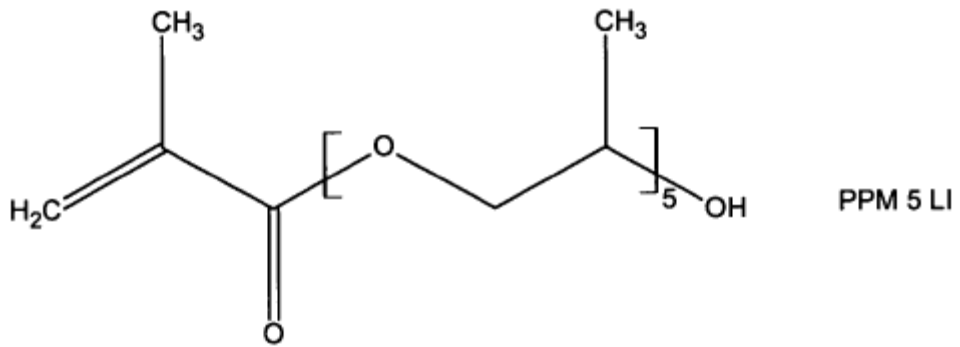


15

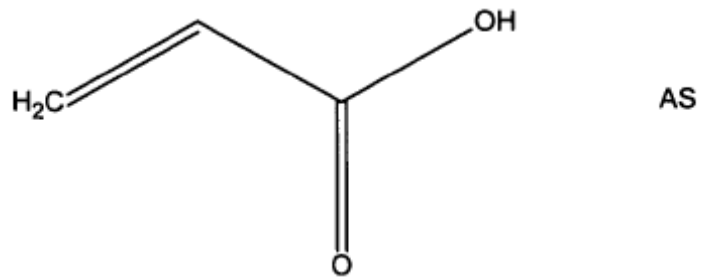
c) sulfatoetilmetacrilato de amonio



20 d) metacrilato de pentapropilenglicol

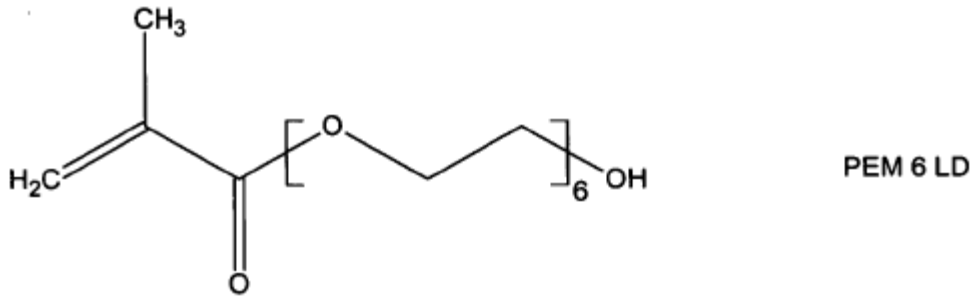


e) ácido acrílico



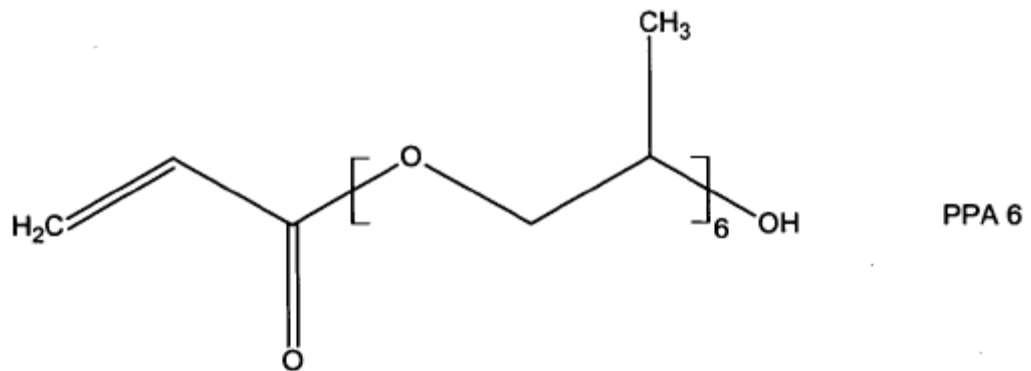
5

f) metacrilato de hexaetilenglicol

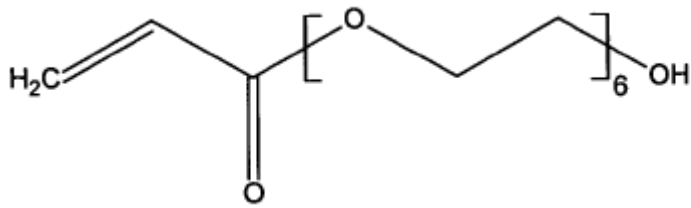


10

g) acrilato de hexapropilenglicol

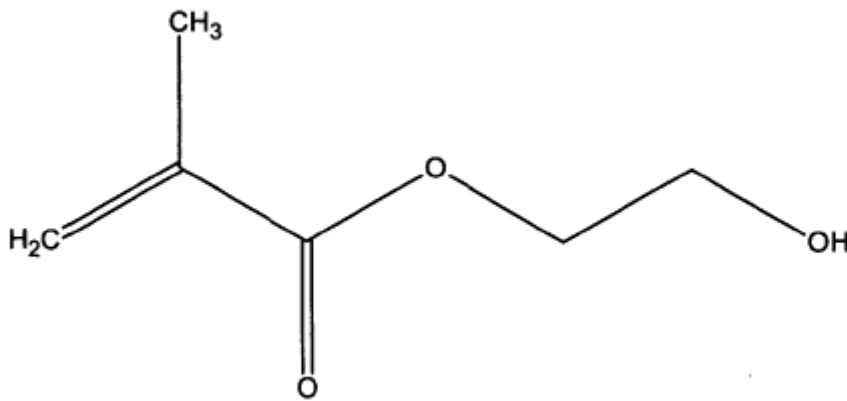


15 h) acrilato de hexaetilenglicol



PEA 6

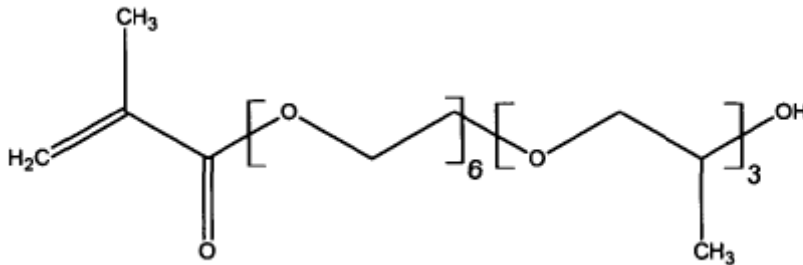
i) metacrilato de hidroxietilo



HEMA

5

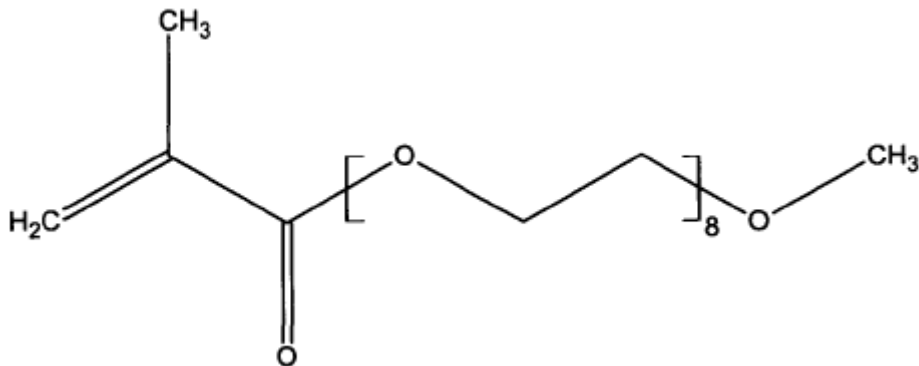
j) metacrilato de polialquilenglicol (n° CAS 589-75-9)



Bisomer PEM63PHD

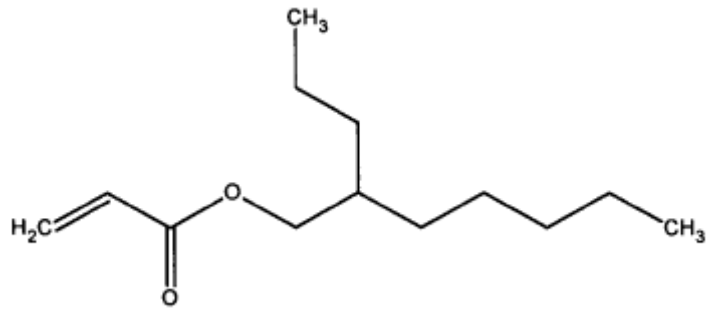
10

k) metacrilato de metoxipolietilenglicol

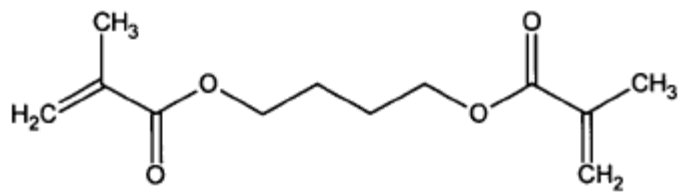


MPEG 350MA

15 l) acrilato de 2-propilheptilo (2-PHA)

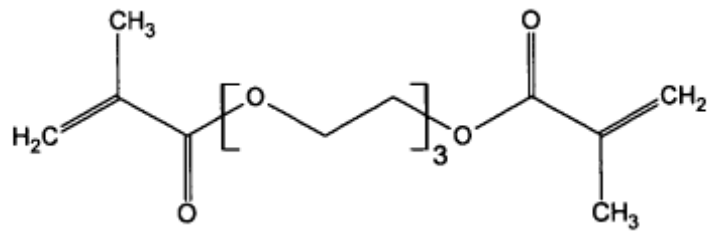


m) dimetacrilato de 1,3-butanodiol (BDDMA)



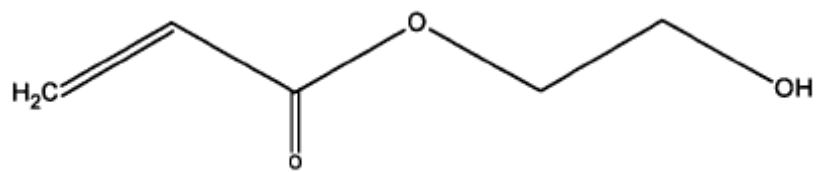
5

n) dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA)

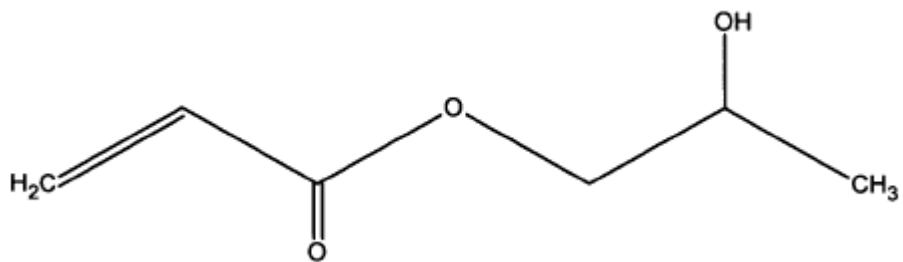


10

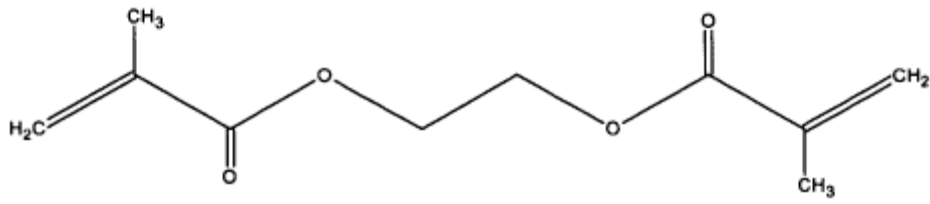
o) acrilato de hidroxietilo (HEA)



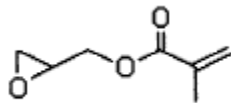
15 p) acrilato de 2-hidroxipropilo (HPA)



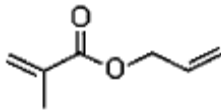
q) dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA)



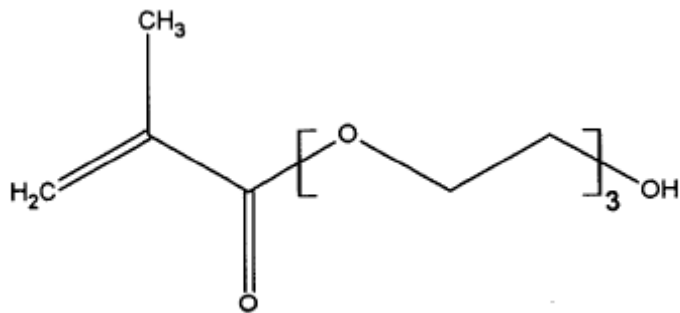
5 r) metacrilato de glicidilo (GMA)



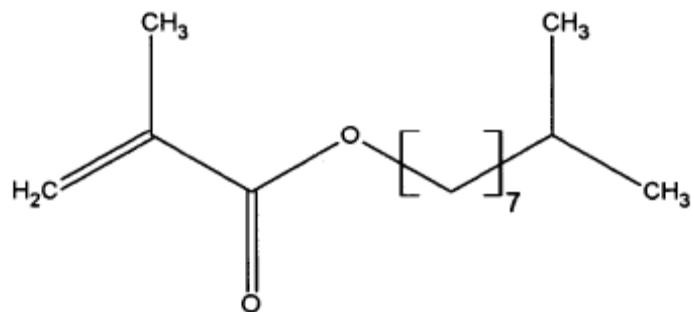
10 s) metacrilato de alilo (ALMA)



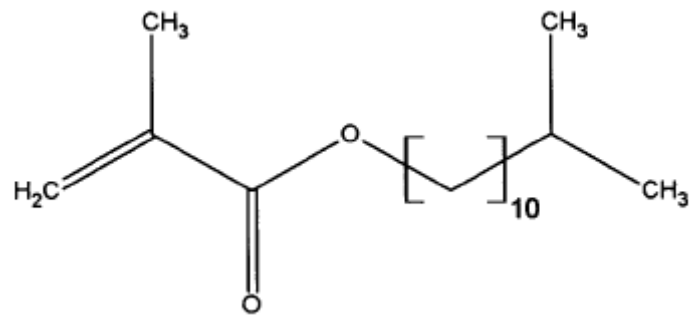
15 t) Bisomer PEM 3 (metacrilato de polietilenglicol)



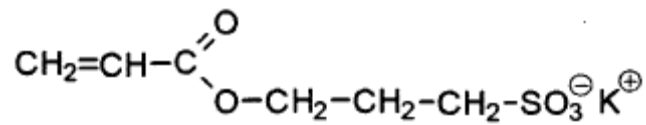
20 u) Bisomer IDMA (metacrilato de isodecilo)



20 v) Bisomer C13MA (metacrilato de isotridecilo)

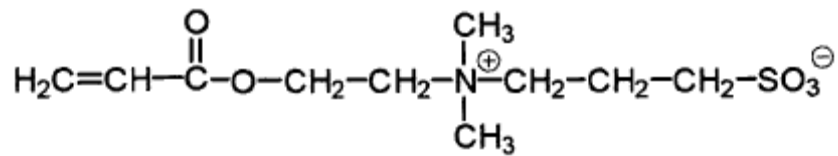


w) acrilato de (3-sulfopropilo), particularmente en sal como sal de potasio



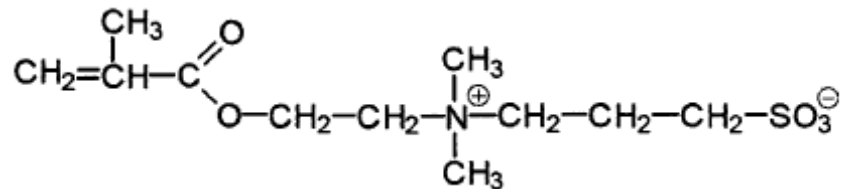
5

x) N-(2-acrililoxietil)-N,N-dimetil-N-(3-sulfopropil)amonibetaína

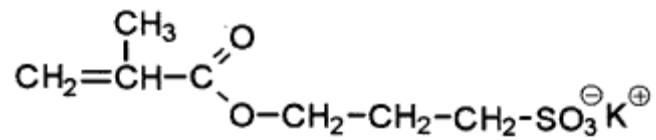


10

y) N-(2-metacrililoxietil)-N,N-dimetil-N-(3-sulfopropil)amonibetaína

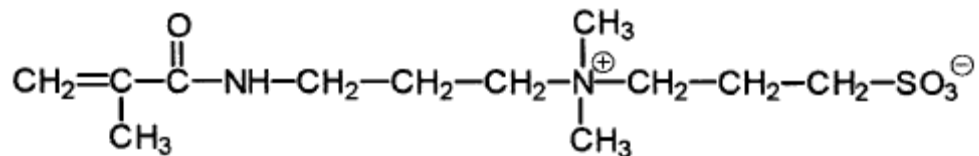


15 z) metacrilato de (3-sulfopropilo), particularmente en sal como sal de potasio



z1) N-(3-metacrilamidopropil)-N,N-dimetil-N-(3-sulfopropil)amonibetaína

20



Son copolímeros c) preferidos bipolímeros que contienen AMPS y uno de los comonómeros a) a z1) anteriormente citados. Se prefieren también bipolímeros que contienen AMPP y uno de los comonómeros a) a z1) anteriormente citados.

5 Son también utilizables terpolímeros de AMPS o AMPP con dos monómeros de (met)acrilato.

Si en los copolímeros c) están contenidos además de AMPS y/o AMPP y (met)acrilatos otros monómeros, estos se seleccionan preferiblemente del grupo de compuestos de vinilo como vinilésteres, estirenos, N-vinilcaprolactama, ácido vinilfosfórico y sus sales y ésteres, ácido vinilfosfónico y sus sales y ésteres, ácido vinilsulfónico y sus sales y ésteres, ácidos vinilcarboxílicos y sus sales y ésteres (p. ej. ácido vinilacético), ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos insaturados como ésteres de ácido maleico o sales de compuestos de amilo o compuestos de alilo. A continuación se citan comonómeros preferidos adicionales para AMPS, AMPP y monómeros de (met)acrilato:

1) compuestos de vinilo, p. ej. vinilésteres como acetato de vinilo, laurato de vinilo, propionato de vinilo o vinilésteres del ácido neononanoico, N-vinilcaprolactama, ácido vinilfosfórico y sus sales y ésteres, ácido vinilfosfónico y sus sales y ésteres, ácido vinilsulfónico y sus sales y ésteres, ácidos vinilcarboxílicos y sus sales y ésteres (p. ej. ácido vinilacético), o compuestos de vinilo aromáticos como comonómeros de estireno, por ejemplo estireno, alfa-metilestireno o estirenos funcionalizados polares como estirenos con grupos hidroxilo, amino, nitrilo, ácido carboxílico, ácido fosfónico, ácido fosfórico, nitro o ácido sulfónico y sus sales, en los que los estirenos están funcionalizados polares preferiblemente en posición para;

2) ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos insaturados, p. ej. ésteres de ácido maleico como maleinato de dibutilo o maleinato de dioctilo, como sales de compuestos de alilo p. ej. alilsulfonato de sodio o como sales de derivados de amilo p. ej. amilsulfonato de sodio.

Son por tanto copolímeros c) preferidos también terpolímeros que contienen AMPS, uno de los comonómeros a) a z1) anteriormente citados y un comonómero adicional seleccionado del grupo de los compuestos de vinilo como vinilésteres, estirenos, N-vinilcaprolactama, ácido vinilfosfórico y sus sales y ésteres, ácido vinilfosfónico y sus sales y ésteres, ácido vinilsulfónico y sus sales y ésteres, ácidos vinilcarboxílicos y sus sales y ésteres (p. ej. ácido vinilacético), ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos insaturados como ésteres de ácido maleico, o sales de compuestos de amilo o compuestos de alilo.

Son también preferidos terpolímeros que contienen AMPP, uno de los comonómeros a) a z1) anteriormente citados y un comonómero adicional seleccionado del grupo de los compuestos de vinilo como vinilésteres, estirenos, N-vinilcaprolactama, ácido vinilfosfórico y sus sales y ésteres, ácido vinilfosfónico y sus sales y ésteres, ácido vinilsulfónico y sus sales y ésteres, ácidos vinilcarboxílicos y sus sales y ésteres (p. ej. ácido vinilacético), ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos insaturados como ésteres de ácido maleico, o sales de compuestos de amilo o compuestos de alilo.

Son ejemplos de terpolímeros especialmente preferidos los terpolímeros de tipo AMPS + HEMA (comonómero i) + acetato de vinilo o terpolímeros de tipo AMPP + HEMA + acetato de vinilo, AMPS + HEMA + propionato de vinilo, AMPP + HEMA + propionato de vinilo, AMPS + HEMA + N-vinilcaprolactama, AMPP + HEMA + N-vinilcaprolactama, AMPS + HEMA + estireno, AMPP + HEMA + estireno, AMPS + HEMA + p-hidroxiestireno, AMPP + HEMA + p-hidroxiestireno, AMPS + HEMA + laurato de vinilo, AMPP + HEMA + laurato de vinilo, AMPS + HEMA + ácido vinilfosfórico, AMPP + HEMA + ácido vinilfosfórico, AMPS + HEMA + éster trimetílico del ácido vinilfosfórico, AMPP + HEMA + éster trimetílico del ácido vinilfosfónico, AMPS + HEMA + éster dimetílico del ácido vinilfosfónico, AMPP + HEMA + éster dimetílico del ácido vinilfosfónico, AMPS + HEMA + ácido vinilsulfónico, AMPP + HEMA + ácido vinilsulfónico, AMPS + HEMA + ácido vinilacético, AMPP + HEMA + ácido vinilacético;

AMPS + HEA (comonómero o) + acetato de vinilo, AMPP + HEA + acetato de vinilo, AMPS + HEA + propionato de vinilo, AMPP + HEA + propionato de vinilo, AMPS + HEA + N-vinilcaprolactama, AMPP + HEA + N-vinilcaprolactama, AMPS + HEA + estireno, AMPP + HEA + estireno, AMPS + HEA + p-hidroxiestireno, AMPP + HEA + p-hidroxiestireno, AMPS + HEA + laurato de vinilo, AMPP + HEA + laurato de vinilo, AMPS + HEA + ácido vinilfosfórico, AMPP + HEA + ácido vinilfosfórico, AMPS + HEA + éster trimetílico del ácido vinilfosfórico, AMPP + HEA + éster trimetílico del ácido vinilfosfónico, AMPS + HEA + éster dimetílico del ácido vinilfosfónico, AMPP + HEA + éster dimetílico del ácido vinilfosfónico, AMPS + HEA + ácido vinilsulfónico, AMPP + HEA + ácido vinilsulfónico, AMPS + HEA + ácido vinilacético, AMPP + HEA + ácido vinilacético;

AMPS + HPMA (comonómero b) + acetato de vinilo, AMPP + HPMA + acetato de vinilo, AMPS + HPMA + propionato de vinilo, AMPP + HPMA + propionato de vinilo, AMPS + HPMA + N-vinilcaprolactama, AMPP + HPMA + N-

- vinilcaprolactama, AMPS + HPMA + estireno, AMPP + HPMA + estireno, AMPS + HPMA + p-hidroxiestireno, AMPP + HPMA + p-hidroxiestireno, AMPS + HPMA + laurato de vinilo, AMPP + HPMA + laurato de vinilo, AMPS + HPMA + ácido vinilfosfórico, AMPP + HPMA + ácido vinilfosfórico, AMPS + HPMA + éster trimetílico del ácido vinilfosfórico, AMPP + HPMA + éster trimetílico del ácido vinilfosfórico, AMPS + HPMA + ácido vinilfosfónico, AMPP + HPMA + ácido vinilfosfónico, AMPP + HPMA + éster dimetílico del ácido vinilfosfónico, AMPS + HPMA + ácido vinilsulfónico, AMPP + HPMA + ácido vinilsulfónico, AMPS + HPMA + ácido vinilacético, AMPP + HPMA + ácido vinilacético;
- 5 AMPS + HPA (comonomero p) + acetato de vinilo, AMPP + HPA + acetato de vinilo, AMPS + HPA + propionato de vinilo, AMPP + HPA + propionato de vinilo, AMPS + HPA + N-vinilcaprolactama, AMPP + HPA + N-vinilcaprolactama,
- 10 AMPS + HPA + estireno, AMPP + HPA + estireno, AMPS + HPA + p-hidroxiestireno, AMPP + HPA + p-hidroxiestireno, AMPS + HPA + laurato de vinilo, AMPP + HPA + laurato de vinilo, AMPS + HPA + ácido vinilfosfórico, AMPP + HPA + ácido vinilfosfórico, AMPS + HPA + éster trimetílico del ácido vinilfosfórico, AMPP + HPA + éster trimetílico del ácido vinilfosfórico, AMPS + HPA + ácido vinilfosfónico, AMPP + HPA + ácido vinilfosfónico, AMPS + HPA + éster dimetílico del ácido vinilfosfónico, AMPP + HPA + éster dimetílico del ácido
- 15 vinilfosfónico, AMPS + HPA + ácido vinilsulfónico, AMPP + HPA + ácido vinilsulfónico, AMPS + HPA + ácido vinilacético, AMPP + HPA + ácido vinilacético;
- AMPS + HBA (comonomero a) + acetato de vinilo, AMPP + HBA + acetato de vinilo, AMPS + HBA + propionato de vinilo, AMPP + HBA + propionato de vinilo, AMPS + HBA + N-vinilcaprolactama, AMPP + HBA + N-vinilcaprolactama,
- 20 AMPS + HBA + estireno, AMPP + HBA + estireno, AMPS + HBA + p-hidroxiestireno, AMPP + HBA + p-hidroxiestireno, AMPS + HBA + laurato de vinilo, AMPP + HBA + laurato de vinilo, AMPS + HBA + ácido vinilfosfórico, AMPP + HBA + ácido vinilfosfórico, AMPS + HBA + éster trimetílico del ácido vinilfosfórico, AMPP + HBA + éster trimetílico del ácido vinilfosfórico, AMPS + HBA + ácido vinilfosfónico, AMPP + HBA + ácido vinilfosfónico, AMPS + HBA + éster dimetílico del ácido vinilfosfónico, AMPP + HBA + éster dimetílico del ácido vinilfosfónico, AMPS + HBA + ácido vinilsulfónico, AMPP + HBA + ácido vinilsulfónico, AMPS + HBA + ácido vinilacético, AMPP + HBA + ácido
- 25 vinilacético;
- AMPS + PEM6LD (comonomero f) + acetato de vinilo, AMPP + PEM6LD + acetato de vinilo, AMPS + PEM6LD + propionato de vinilo, AMPP + PEM6LD + propionato de vinilo, AMPS + PEM6LD + N-vinilcaprolactama, AMPP + PEM6LD + N-vinilcaprolactama, AMPS + PEM6LD + estireno, AMPP + PEM6LD + estireno, AMPS + PEM6LD + p-hidroxiestireno, AMPP + PEM6LD + p-hidroxiestireno, AMPS + PEM6LD + laurato de vinilo, AMPP + PEM6LD + laurato de vinilo, AMPS + PEM6LD + ácido vinilfosfórico, AMPP + PEM6LD + ácido vinilfosfórico, AMPS + PEM6LD + éster trimetílico del ácido vinilfosfórico, AMPP + PEM6LD + éster trimetílico del ácido vinilfosfórico, AMPS + PEM6LD + ácido vinilfosfónico, AMPP + PEM6LD + ácido vinilfosfónico, AMPS + PEM6LD + éster dimetílico del ácido vinilfosfónico, AMPP + PEM6LD + éster dimetílico del ácido vinilfosfónico, AMPS + PEM6LD + ácido vinilsulfónico, AMPP + PEM6LD + ácido vinilsulfónico, AMPS + PEM6LD + ácido vinilacético, AMPP + PEM6LD +
- 30 ácido vinilacético;
- 35 AMPS + PPA6 (comonomero g) + acetato de vinilo, AMPP + PPA6 + acetato de vinilo, AMPS + PPA6 + propionato de vinilo, AMPP + PPA6 + propionato de vinilo, AMPS + PPA6 + N-vinilcaprolactama, AMPP + PPA6 + N-vinilcaprolactama, AMPS + PPA6 + estireno, AMPP + PPA6 + estireno, AMPS + PPA6 + p-hidroxiestireno, AMPP + PPA6 + p-hidroxiestireno, AMPS + PPA6 + laurato de vinilo, AMPP + PPA6 + laurato de vinilo, AMPS + PPA6 + ácido vinilfosfórico, AMPP + PPA6 + ácido vinilfosfórico, AMPS + PPA6 + éster trimetílico del ácido vinilfosfórico, AMPP + PPA6 + éster trimetílico del ácido vinilfosfórico, AMPS + PPA6 + ácido vinilfosfónico, AMPP + PPA6 + ácido vinilfosfónico, AMPS + PPA6 + éster dimetílico del ácido vinilfosfónico, AMPP + PPA6 + éster dimetílico del ácido vinilfosfónico, AMPS + PPA6 + ácido vinilsulfónico, AMPP + PPA6 + ácido vinilsulfónico, AMPS + PPA6 + ácido vinilacético, AMPP + PPA6 + ácido vinilacético.
- 40 AMPS + PPA6 + ácido vinilfosfórico, AMPP + PPA6 + ácido vinilfosfórico, AMPS + PPA6 + éster trimetílico del ácido vinilfosfórico, AMPP + PPA6 + éster trimetílico del ácido vinilfosfórico, AMPS + PPA6 + ácido vinilfosfónico, AMPP + PPA6 + ácido vinilfosfónico, AMPS + PPA6 + éster dimetílico del ácido vinilfosfónico, AMPP + PPA6 + éster dimetílico del ácido vinilfosfónico, AMPS + PPA6 + ácido vinilsulfónico, AMPP + PPA6 + ácido vinilsulfónico, AMPS + PPA6 + ácido vinilacético, AMPP + PPA6 + ácido vinilacético.
- 45 También son posibles tetrapolímeros, p. ej. AMPS o AMPP + HEMA + acetato de vinilo y copolímeros superiores mediante la incorporación de comonomeros adicionales, según el perfil de propiedades y requisitos.

Los copolímeros c) presentan en general una proporción de unidades de AMPS o unidades de AMPP de más de un 50 % en moles, preferiblemente en el intervalo de 60-95% en moles, con especial preferencia de 80 a 99 % en moles; la proporción de monómeros adicionales se encuentra en general por debajo de 50 % en moles, preferiblemente en el intervalo de 5 a 40 % en moles, con especial preferencia de 0,1 a 20 % en moles. La proporción de monómeros de (met)acrilato se encuentra en los bipolímeros en general en el intervalo de 0,1 % en moles a 40 % en moles y en los terpolímeros en el intervalo de 0,1 % en moles a 20 % en moles. La proporción de monómeros adicionales en terpolímeros se encuentra en general en el intervalo de 0,1 % en moles a 5 % en moles.

55 Los copolímeros c) pueden obtenerse mediante procedimientos en sí conocidos, por ejemplo en procedimientos por lotes o semicontinuos. Por ejemplo, se conducen en primer lugar las cantidades correspondientes de agua y monómeros a un reactor de temperatura regulable y se ponen bajo atmósfera de gas inerte. Se agita la muestra entonces, se lleva a la temperatura de reacción (preferiblemente en el intervalo de aprox. 70-80 °C) y se añade

60 iniciador, preferiblemente en forma de una solución acuosa. Son adecuados como iniciador iniciadores conocidos



- para polimerizaciones radicálicas, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, potasio o amonio, o mezclas basadas en 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 la temperatura máxima y tan pronto se reduce la temperatura en el reactor se realiza a) la dosificación del monómero residual y a continuación una reacción posterior (procedimiento semicontinuo) o b) directamente la reacción posterior (procedimiento por lotes). Después se enfría a
- 5 temperatura ambiente la mezcla de reacción obtenida y se aísla el copolímero de la solución acuosa, p. ej. mediante extracción con disolventes orgánicos como hexano o cloruro de metileno y a continuación destilación del disolvente. Después, puede lavarse el copolímero con disolvente orgánico y secarse. La mezcla de reacción obtenida puede reprocesarse también posteriormente, en este caso es ventajoso añadir a la solución acuosa de copolímero un agente conservante.
- 10 Los copolímeros son adecuados como coloides protectores en la preparación de microcápsulas. Las microcápsulas preferidas de la presente invención presentan los siguientes componentes a), b) y c):
- floroglucina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxietilo;
- 15 floroglucina, succindialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxietilo;
- floroglucina, glioxal, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxietilo;
- floroglucina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxietilo;
- floroglucina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxietilo;
- floroglucina, succindialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxietilo;
- 20 floroglucina, glioxal, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxietilo;
- floroglucina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxietilo;
- floroglucina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo;
- floroglucina, succindialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo;
- floroglucina, glioxal, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo;
- 25 floroglucina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo;
- floroglucina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxipropilo;
- floroglucina, succindialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxipropilo;
- floroglucina, glioxal, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxipropilo;
- floroglucina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxipropilo;
- 30 floroglucina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxibutilo;
- floroglucina, succindialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxibutilo;
- floroglucina, glioxal, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxibutilo;
- floroglucina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxibutilo;
- floroglucina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo;
- 35 floroglucina, succindialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo;
- floroglucina, glioxal, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo;
- floroglucina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo;
- floroglucina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;
- floroglucina, succindialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;
- 40 floroglucina, glioxal, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;
- floroglucina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;
- floroglucina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de polietilenglicol;
- floroglucina, succindialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de polietilenglicol;
- floroglucina, glioxal, copolímero de AMPS/monoacrilato de polietilenglicol;
- 45 floroglucina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monoacrilato de polietilenglicol;
- floroglucina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol;
- floroglucina, succindialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol;
- floroglucina, glioxal, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol;
- floroglucina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol;
- 50 floroglucina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de polipropilenglicol;
- floroglucina, succindialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de polipropilenglicol;
- floroglucina, glioxal, copolímero de AMPS/monoacrilato de polipropilenglicol;
- floroglucina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monoacrilato de polipropilenglicol;
- floroglucina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de metoxipolietilenglicol;
- 55 floroglucina, succindialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de metoxipolietilenglicol;
- floroglucina, glioxal, copolímero de AMPS/monometacrilato de metoxipolietilenglicol;
- floroglucina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monometacrilato de metoxipolietilenglicol;
- floroglucina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxipolietilenglicol;
- floroglucina, succindialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxipolietilenglicol;
- 60 floroglucina, glioxal, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxipolietilenglicol;

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

- 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;
- 5 urea, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxipropilo  
 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
- 10 urea, glutardialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo;  
 urea, succindialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo;  
 urea, glioxal, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo;  
 urea, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo  
 urea, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;
- 15 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;  
 urea, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de polietilenglicol;  
 urea, succindialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de polietilenglicol;
- 20 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;  
 urea, succindialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol;  
 urea, glioxal, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol;
- 25 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;  
 urea, glioxal, copolímero de AMPS/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 urea, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monoacrilato de polipropilenglicol;
- 30 urea, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 urea, succindialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 urea, glioxal, copolímero de AMPS/monometacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 urea, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monometacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 urea, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxipolietilenglicol;
- 35 urea, succindialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 urea, glioxal, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 urea, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 melamina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxietilo;  
 melamina, succindialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxietilo;
- 40 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;  
 melamina, succindialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxietilo;  
 melamina, glioxal, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxietilo;
- 45 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;  
 melamina, glioxal, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo;  
 melamina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxipropilo
- 50 melamina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxipropilo;  
 melamina, succindialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxipropilo;  
 melamina, glioxal, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxipropilo;  
 melamina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxipropilo  
 melamina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/metacrilato de hidroxibutilo;
- 55 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  
 melamina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo;  
 melamina, succindialdehído, copolímero de AMPS/acrilato de hidroxibutilo;
- 60 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;  
 melamina, succindialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;  
 melamina, glioxal, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;  
 5 melamina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;  
 melamina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de polietilenglicol;  
 melamina, succindialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de polietilenglicol;  
 melamina, glioxal, copolímero de AMPS/monoacrilato de polietilenglicol;  
 melamina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monoacrilato de polietilenglicol;  
 10 melamina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol;  
 melamina, succindialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol;  
 melamina, glioxal, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol;  
 melamina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monometacrilato de polipropilenglicol;  
 melamina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 15 melamina, succindialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 melamina, glioxal, copolímero de AMPS/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 melamina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 melamina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 melamina, succindialdehído, copolímero de AMPS/monometacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 20 melamina, glioxal, copolímero de AMPS/monometacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 melamina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monometacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 melamina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 melamina, succindialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 melamina, glioxal, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 25 melamina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxipolietilenglicol.

Son igualmente adecuadas para las microcápsulas según la invención combinaciones que contienen los componentes a) y b) anteriormente citados y como componente c) AMPP en lugar de AMPS. Son así especialmente preferidas las siguientes combinaciones de AMPP:

- 30 resorcina, glutardialdehído, copolímero de AMPP/monometacrilato de polietilenglicol;  
 resorcina, succindialdehído, copolímero de AMPP/monometacrilato de polietilenglicol;  
 resorcina, glioxal, copolímero de AMPP/monometacrilato de polietilenglicol;  
 resorcina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;  
 35 resorcina, glutardialdehído, copolímero de AMPP/monoacrilato de polietilenglicol;  
 resorcina, succindialdehído, copolímero de AMPP/monoacrilato de polietilenglicol;  
 resorcina, glioxal, copolímero de AMPP/monoacrilato de polietilenglicol;  
 resorcina, ácido glioxílico, copolímero de AMPP/monoacrilato de polietilenglicol;  
 resorcina, glutardialdehído, copolímero de AMPP/monometacrilato de polipropilenglicol;  
 40 resorcina, succindialdehído, copolímero de AMPP/monometacrilato de polipropilenglicol;  
 resorcina, glioxal, copolímero de AMPP/monometacrilato de polipropilenglicol;  
 resorcina, ácido glioxílico, copolímero de AMPP/monometacrilato de polipropilenglicol;  
 resorcina, glutardialdehído, copolímero de AMPP/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 resorcina, succindialdehído, copolímero de AMPP/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 45 resorcina, glioxal, copolímero de AMPP/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 resorcina, ácido glioxílico, copolímero de AMPP/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 resorcina, glutardialdehído, copolímero de AMPP/monometacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 resorcina, succindialdehído, copolímero de AMPP/monometacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 resorcina, glioxal, copolímero de AMPP/monometacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 50 resorcina, ácido glioxílico, copolímero de AMPP/monometacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 resorcina, glutardialdehído, copolímero de AMPP/monoacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 resorcina, succindialdehído, copolímero de AMPP/monoacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 resorcina, glioxal, copolímero de AMPP/monoacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 resorcina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 55 floroglucina, glutardialdehído, copolímero de AMPP/monometacrilato de polietilenglicol;  
 floroglucina, succindialdehído, copolímero de AMPP/monometacrilato de polietilenglicol;  
 floroglucina, glioxal, copolímero de AMPP/monometacrilato de polietilenglicol;  
 floroglucina, ácido glioxílico, copolímero de AMPS/monometacrilato de polietilenglicol;  
 floroglucina, glutardialdehído, copolímero de AMPP/monoacrilato de polietilenglicol;  
 60 floroglucina, succindialdehído, copolímero de AMPP/monoacrilato de polietilenglicol;

- floroglucina, glioxal, copolímero de AMPP/monoacrilato de polietilenglicol;  
 floroglucina, ácido glioxílico, copolímero de AMPP/monoacrilato de polietilenglicol;  
 floroglucina, glutardialdehído, copolímero de AMPP/monometacrilato de polipropilenglicol;  
 floroglucina, succindialdehído, copolímero de AMPP/monometacrilato de polipropilenglicol;  
 5 floroglucina, glioxal, copolímero de AMPP/monometacrilato de polipropilenglicol;  
 floroglucina, ácido glioxílico, copolímero de AMPP/monometacrilato de polipropilenglicol;  
 floroglucina, glutardialdehído, copolímero de AMPP/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 floroglucina, succindialdehído, copolímero de AMPP/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 floroglucina, glioxal, copolímero de AMPP/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 10 floroglucina, ácido glioxílico, copolímero de AMPP/monoacrilato de polipropilenglicol;  
 floroglucina, glutardialdehído, copolímero de AMPP/monometacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 floroglucina, succindialdehído, copolímero de AMPP/monometacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 floroglucina, glioxal, copolímero de AMPP/monometacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 floroglucina, ácido glioxílico, copolímero de AMPP/monometacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 15 floroglucina, glutardialdehído, copolímero de AMPP/monoacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 floroglucina, succindialdehído, copolímero de AMPP/monoacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 floroglucina, glioxal, copolímero de AMPP/monoacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 floroglucina, ácido glioxílico, copolímero de AMPP/monoacrilato de metoxipolietilenglicol.
- 20 Son también adecuadas para las microcápsulas según la invención combinaciones con dos o más componentes a), particularmente las combinaciones anteriormente citadas, en las que el componente a) esta sustituido por una combinación de dos o más compuestos a), preferiblemente por dos aminas a1) o por dos compuestos aromáticos o heteroaromáticos a2). Son igualmente adecuadas las combinaciones según la invención en las que el componente a) está compuesto por una combinación de componentes a1) y a2). Se citan a continuación ejemplos de tales  
 25 combinaciones con más de un componente a):

- floroglucina/melamina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 resorcina/melamina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 urea/melamina, glutardialdehído, copolímero de AMPS/monoacrilato de metoxipolietilenglicol;  
 30 urea/melamina, glutardialdehído, copolímero de AMPP/monoacrilato de metoxipolietilenglicol.

La invención comprende también mezclas físicas de distintas microcápsulas, de modo que, p. ej., están comprendidas mezclas de cápsulas basadas en los sistemas de microcápsulas anteriormente citados en cualquier combinación. A este respecto, pueden regularse las propiedades en función de los requisitos mediante el tipo de  
 35 microcápsulas mezcladas y su relación de mezcla.

Es un ejemplo de una de tales mezclas de microcápsulas una combinación de microcápsulas de melamina, glutardialdehído, AMPS y PEM63PHD con microcápsulas de floroglucina, glutardialdehído, AMPS y PEM63PHD, p. ej. en relaciones cuantitativas de 5:95 a 95:5, en que las propiedades pueden regularse en función de los requisitos,  
 40 p. ej. en el material de núcleo aceite aromático una mayor estabilidad al almacenamiento o una liberación continua a largo plazo (boost) de la fragancia.

En una realización de la invención pueden usarse para la preparación de microcápsulas según la invención adicionalmente uno o más agentes que contienen dióxido de silicio como gel de sílice hidrófobo amorfo. Estos son  
 45 adecuados particularmente para el tratamiento posterior de la superficie de microcápsulas, p. ej. para reducir la tendencia a la aglomeración.

En una realización de la invención pueden usarse para el tratamiento posterior de las microcápsulas según la invención también uno o varios agentes que contienen nitrógeno o que contienen oxígeno. Son adecuados como  
 50 ejemplos de agentes que contienen oxígeno particularmente resorcina y floroglucina.

De los agentes que contienen nitrógeno se emplean preferiblemente compuestos heterocíclicos con al menos un átomo de nitrógeno como heteroátomo, que es vecino de un átomo de carbono aminosustituido o un grupo carbonilo, como por ejemplo piridazina, pirimidina, pirazina, pirrolidona, aminopiridina y compuestos derivados de los mismos. Son compuestos ventajosos de este género las aminotriazinas y compuestos derivados de las mismas. Son  
 55 adecuadas en principio todas las aminotriazinas como por ejemplo melamina, 2,6-diaminotriazina, aminotriazinas sustituidas y diméricas y mezclas preparadas a partir de estos compuestos. Son ventajosas además poliamidas y diciandiamida, urea y sus derivados así como pirrolidona y compuestos derivados de la misma. Son ejemplos de pirrolidonas adecuadas, por ejemplo, imidazolidinona y compuestos derivados de la misma como, por ejemplo, hidantoína, cuyos derivados son especialmente ventajosos, son particularmente ventajosos de estos compuestos  
 60 alantoína y sus derivados. Son especialmente ventajosos adicionalmente triamino-1,3,5-triazina (melamina) y sus

derivados.

Se destaca especialmente que en el tratamiento posterior se trata de un tratamiento posterior "puro" de la superficie, para lograr esta forma de realización preferida de las microcápsulas según la invención. En otras palabras: en esta forma de realización preferida el agente que contiene nitrógeno, que contiene oxígeno o que contiene silicio utilizado no participa uniformemente en la estructura de la pared de cápsula total, sino que se concentra predominantemente sobre la superficie externa de las paredes de cápsula. Los compuestos utilizados para el tratamiento posterior se utilizan preferiblemente como suspensiones.

Son un objeto adicional de la presente divulgación dispersiones de microcápsulas que contienen una o más de las microcápsulas según la invención.

Es además objeto de la presente divulgación el uso de al menos una amina a1) para utilizar según la invención y/o al menos un compuesto aromático o heteroaromático como un alcohol aromático (o su derivado, particularmente éter) a2), para reacción con un componente aldehídico b) para reaccionar según la invención para la formación de las paredes de cápsula de microcápsulas. A este respecto, puede presentarse el alcohol libre o sus éteres también como mezcla. Se prefiere proporcionar por el uso divulgado microcápsulas libres de formaldehído. Pueden añadirse a la mezcla de reacción no obstante pequeñas cantidades de formaldehído, en general menores de 0,05 % en peso, preferiblemente menores de 0,01 % en peso, referidas respectivamente a la preparación total, por ejemplo como agente conservante.

La presente invención se basa como objeto adicional en un procedimiento para la preparación de las microcápsulas o dispersiones de microcápsulas según la invención, en que se reúnen al menos una amina y/o un compuesto aromático o heteroaromático como un alcohol aromático, al menos un componente aldehídico que presenta al menos dos átomos de C por molécula, y en presencia de al menos un copolímero que contiene unidades de AMPS y/o AMPP y uno o varios monómeros de (met)acrilato, eventualmente en presencia de al menos una sustancia para encapsular (material de núcleo) y se hacen reaccionar y se realiza el endurecimiento de las cápsulas mediante una elevación de temperatura posterior. A este respecto, se prefiere especialmente elevar el valor de pH en el transcurso del procedimiento, particularmente antes del endurecimiento.

Preferiblemente, se reúnen en el marco del procedimiento según la invención en primer lugar

a) al menos una amina a1) y/o al menos un compuesto aromático o heteroaromático como un alcohol aromático y/o su derivado (p. ej. éster) o éter a2) y al menos un componente aldehídico b), en presencia de al menos un copolímero c) que contiene unidades de AMPS y/o AMPP y uno o varios monómeros de (met)acrilato, y al menos una sustancia para encapsular a una temperatura de 40 a 65 °C y un valor de pH entre 6 y 9, preferiblemente entre 7 y 8,5 y

b) en una etapa de procedimiento posterior a una temperatura de 40 a 65 °C, se regula el valor de pH a entre 2 y 11, preferiblemente en el caso de resorcina a más de 9, preferiblemente entre 9,5 y 11, en el caso de floroglucina a menos de 4, preferiblemente entre 3 y 4, y en el caso de melamina y urea en el intervalo de 2 a 7, preferiblemente entre 3 y 6.

c) en que se lleva a cabo posteriormente el endurecimiento de las cápsulas mediante una elevación de la temperatura de 40 °C a 110 °C, preferiblemente de 70 °C a 90 °C, particularmente a 80 °C.

Mediante los parámetros seleccionados de velocidad de dosificación, temperatura, valor de pH y/o velocidad de agitación, puede influirse en el rendimiento y calidad de las microcápsulas o dispersiones de microcápsulas según la invención. Particularmente puede llegarse a una temperatura tan baja que se forme una pared de cápsula menos gruesa. Esto es evidente para el especialista por una fase oleosa permanente, rendimiento reducido así como precipitación del material de núcleo como condensado en el filtro del secador. Por otro lado, debería asegurarse que la velocidad de reacción no sea demasiado alta, ya que si no se asienta solo poco material de pared alrededor de las cápsulas, o se presenta demasiado material de pared libre fuera de las cápsulas. Este material de pared libre puede presentarse entonces en partículas que son mayores que las cápsulas.

La alcalinidad puede ser igualmente importante para la calidad de las microcápsulas según la invención. Además, el valor de pH influye en el marco del control del proceso en la tendencia a la gelificación de la preparación.

En una forma de realización del procedimiento según la invención, se usa para regular la alcalinidad una sal alcalina, preferiblemente carbonato alcalino, particularmente carbonato de sodio. El carbonato de sodio es preferido ya que así se reduce el peligro de gelificación. Son adecuados para determinados perfiles de requisitos, p. ej. sistemas de cápsula especialmente resistentes en medio ácido, particularmente lejías alcalinas de los grupos principales 1 y 2 del sistema periódico de los elementos.

- En el marco del procedimiento según la invención puede agitarse al inicio de la reacción (etapa de procedimiento a)) de la amina y/o alcohol aromático con el componente aldehídico, en que la velocidad de agitación puede encontrarse a 500 a 2500 rpm, particularmente a 1000 a 2000 rpm. Puede añadirse a la mezcla obtenida a continuación al menos un copolímero que contiene unidades de AMPS y/o AMPP y uno o varios monómeros de (met)acrilato y la sustancia para encapsular. Preferiblemente, se eleva la velocidad de agitación más tarde, de hecho inmediatamente antes o durante la elevación de la alcalinidad (etapa de procedimiento b), en que puede encontrarse entonces a 3000 a 5000 rpm, particularmente a 3500 a 4500 rpm, sobre todo a 4000 rpm.
- 5
- 10 Preferiblemente, se mantiene la velocidad de agitación así elevada hasta que los valores de viscosidad de la mezcla se reducen, en que después del inicio de la disminución de viscosidad se reduce la velocidad de agitación, preferiblemente a 500 a 2500 rpm, con especial preferencia a 1000 a 2000 rpm. Una reducción más temprana de la velocidad de agitación puede conducir igualmente a gelificación indeseada de la preparación.
- 15 Preferiblemente, se agita adicionalmente después del inicio de la disminución de viscosidad descrita al menos 20 minutos, con especial preferencia entre 30 y 180 minutos, preferiblemente a una velocidad de agitación de 1000 a 2000 rpm y una temperatura de 40 a 65 °C, antes de realizar en la etapa de procedimiento c) el endurecimiento de las cápsulas por elevación de temperatura. Esta fase después del inicio de la disminución de viscosidad descrita y antes del endurecimiento de las cápsulas se designa también en la presente invención como fase de reposo. La fase de reposo puede servir preferiblemente para conseguir la preformación de paredes de cápsula suficientemente estables, en otras palabras, formar paredes de cápsula tan estables que el material de núcleo no pueda escapar.
- 20

Las microcápsulas según la invención están libres de formaldehído. Pueden procesarse como microcápsulas de núcleo/cubierta estables a partir de la suspensión acuosa hasta un polvo fluido secado. La carga de las microcápsulas puede realizarse con materiales hidrófobos e hidrófilos, con sustancias gaseosas, líquidas y sólidas.

25

Es un objeto adicional de la presente divulgación el uso de microcápsulas o dispersiones de microcápsulas según la invención 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 que se seleccionan preferiblemente del grupo de las fragancias y sustancias aromáticas, plaguicidas, herbicidas, lubricantes, deslizantes (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), agentes autocurativos (p. ej. norborneno, dicitlopentadieno), sistemas de recubrimiento como lacas (p. ej. lacas fragantes), colorantes (p. ej. para sistemas autocopiantes sin carbono), ceras hidrófobas, componentes eno hidrófobos o disolventes hidrófobos.

30

35

Son además objeto de la presente divulgación productos que contienen las microcápsulas o dispersiones de microcápsulas según la invención y cuyo uso preferiblemente se encuentra en un campo de aplicación que se selecciona de los ámbitos de los recubrimientos, como sistemas autocopiantes sin carbono, recubrimiento e impregnación de papeles y recubrimiento de elementos de seguridad, microcápsulas rellenas de catalizador, tecnología de lacas como preparación de laca, química de la construcción, tecnología dental preferiblemente como elemento para masas de empaste dental de endurecimiento rápido, sistemas autocurativos, cosméticos preferiblemente para aceites fragantes y aromáticos, farmacia preferiblemente como portador de principio activo, tecnología médica, p. ej. para encapsulación de emisores de neurotransmisores como NO, p. ej. nitroglicerina, ceras, limpiadores, desinfectantes, adhesivos, retardantes de llama, tratamiento de planta preferiblemente como fungicida, plaguicida, insecticida, herbicida o protector de corrosión.

40

45

Las microcápsulas según la invención pueden utilizarse, p. ej., para la preparación de lacas, p. ej. para lacas fragantes, y son utilizables con un grado de reticulación, tamaño, grosor de pared y equipamiento de superficie así como material de núcleo variables.

50

A causa de la alta resistencia química y física, son adecuados como sistemas de cápsula de núcleo/cubierta estables, también para empleo en medios agresivos. Así, es posible preparar lacas fragantes que se recubren con sistemas de rasquetas convencionales con grosores de capa conocidos en la industria de impresión sin destruir una proporción significativa de las cápsulas.

55

Las microcápsulas presentan en general un diámetro medio de 1-1000  $\mu\text{m}$ . En el marco de la presente invención, se comprenden por el término microcápsula también nanocápsulas, es decir cápsulas con un diámetro medio  $< 1 \mu\text{m}$ . Las cápsulas presentan preferiblemente un diámetro medio de 0,1 a 100  $\mu\text{m}$ . El grosor de pared es regulable y puede ascender a 0,01-100  $\mu\text{m}$ , particularmente por ejemplo a 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ .

60

También es posible la preparación de esferas macizas, así pues, partículas que no encierran material de núcleo. Estas esferas macizas pueden presentar un diámetro medio de menos de 500 nm (preferiblemente entre 300 y 400 nm). A este respecto, puede tratarse preferiblemente de esferas macizas monodispersadas. Para la preparación de estas esferas macizas puede usarse en una forma de realización floroglucina.

5

Las esferas macizas según la invención pueden encontrar uso como preparaciones estándares o de control, por ejemplo en la tecnología médica (p. ej. como solución de calibración en clasificadores de partículas o contadores de eritrocitos) o aprovecharse como elementos abrasivos en agentes abrasivos, para efectos decorativos o como espaciadores para lacas imprimibles con partículas sensibles a la presión.

10

Las microcápsulas según la invención pueden utilizarse en forma de dispersiones acuosas como resinas impregnantes en el sector de los materiales de madera y son adecuadas particularmente como resinas de impregnación con funciones adicionales como efectos catalíticos, efectos colorantes, efectos termocrómicos o efectos de seguridad para sistemas de recubrimiento decorativos.

15

A continuación, se ilustra la presente invención mediante algunos ejemplos de realización, estos tienen un carácter puramente ilustrativo y no limitan la invención en modo alguno:

#### **Ejemplo 1: Preparación de copolímeros**

20

a) AMPS-acrilato de hidroxibutilo

Para la preparación de 1500 g, se rellenan en el reactor 891 g de agua desmineralizada junto con 585 g de AMPS (solución acuosa al 50 %) y 7,5 g de acrilato de 4-hidroxibutilo (HBA) y se colocan bajo atmósfera de gas protector.

25

Se calienta a 75 °C la mezcla de reacción con agitación (400 rpm). Se disuelven 0,03 g del iniciador hidrosoluble peroxodisulfato de sodio en 15 g de agua y se inyectan mediante una jeringa en el reactor cuando se alcanza la temperatura de reacción. Después de alcanzar la temperatura máxima, empieza una hora de reacción posterior. A continuación, se enfría la preparación a temperatura ambiente y se mezcla con 1,5 g de agente conservante.

30

La solución acuosa se caracteriza por la viscosidad, contenido de cuerpos sólidos y valor de pH. La viscosidad asciende a 540 mPas (medida a 20 rpm en Brookfield), el contenido de cuerpos sólidos asciende al 21 % y el valor de pH se encuentra en 3,3. Se añaden 3 g de copolímero a una placa Petri y se seca durante 24 horas a 160 °C en cámara de secado. El peso final asciende a 0,69 g, lo que corresponde a un rendimiento del 21,6 %.

35

b) AMPS-Monometacrilato de polialquilenglicol

La muestra está compuesta por 912 g de agua desmineralizada, 240 g de AMPS y 7,5 g de monometacrilato de poli(etilen/propilen)glicol (Bisomer PEM63PHD de Cognis, nº CAS 589-75-9). Se coloca la mezcla bajo atmósfera de gas protector. Se calienta a 75 °C la mezcla de reacción con agitación (400 rpm). Se disuelven 1,5 g de

40

peroxodisulfato de sodio en 15 g de agua y se transfieren con jeringa al reactor. Después de que la temperatura en el reactor alcance un máximo y empiece a reducirse, se dosifican 240 g de AMPS con 83 g de PEM63PHD mediante bomba peristáltica durante un periodo de una hora. A continuación, se realiza una reacción posterior de media hora. A continuación se enfría la preparación a temperatura ambiente y se mezcla con 1,5 h de agente conservante.

45

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

50

#### **Ejemplo 2: Microcápsula de floroglucina-melamina**

a) Preparación del precondensado

Se dispersan 5,4 g de floroglucina y 0,6 g de melamina en 78,6 g de agua destilada. Se regula el valor de pH a 3 con

55

1,2 g de ácido fórmico al 85 %. Se calienta a 35 °C y se añaden 14,2 g de solución de glutaraldehído al 5 %. Después de 5 min empieza a formarse el precondensado soluble, reconocible porque se disuelven floroglucina y melamina apenas solubles en agua. El contenido de cuerpos sólidos del precondensado asciende al 14,0 % en peso.

60

b) Preparación de la microcápsula



Se mezclan 41,5 g del precondensado soluble obtenido en la etapa a) después de 5 min 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 fragante para encapsular. Para la formación de partículas, se eleva simultáneamente la velocidad de rotación de 500 rpm a 2500 rpm. Después de 20 min, empieza a endurecerse la resina hasta paredes de cápsula estructuradas. En la siguiente hora, se agita a una velocidad de rotación de 600 rpm. Durante esta hora, se dosifican después de 15 min 7,5 g de una suspensión de floroglucina al 14 % en peso acidificada con ácido fórmico (al 85 %) a pH 3 durante 45 min, así como después de 20 min se añaden 16 g de agua para evitar la coagulación de la suspensión. A esto sigue una fase de endurecimiento de 2 horas a 80 °C. A continuación, se dosifican 4,2 g de una suspensión de melamina al 33 % en peso acidificada con ácido fórmico al 85 % (suspensiones Folco) durante 1/2 h. Finalmente se endurece después durante 1/2 h a pH 3. Se enfría la suspensión de cápsulas a temperatura ambiente y se regula a pH 7 con lejía de sosa.

Datos técnicos de la microcápsula obtenida:

15	Diámetro D(90):	10 µm
	Cuerpos sólidos:	33 %
	Proporción de núcleo:	70 %
	Eficiencia:	90 %
20	Rendimiento de polvo:	90 %
	Contenido de aldehído residual:	<500 ppm, determinado por GC (FT-IR)

### Ejemplo 3: Microcápsula de melamina

25 Se calientan a 55 °C 31,0 g de solución de glutaraldehído (al 50 %) con 90 g de agua destilada y se regula con lejía de sosa (al 10 %) a pH 9,2. A continuación, se añaden 5,6 g de melamina y se precondensa esta mezcla durante 10 minutos a 55 °C. Se añaden además a 55 °C 9,5 g de copolímero de AMPS (ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico) y PEM 6 (monometacrilato de polietilenglicol) y además 78 g de ftalato de dietilo y se eleva la velocidad de rotación a 1600 rpm. Se reduce entonces el valor de pH a pH 6,1 con ácido amidosulfónico (al 15 %).

30 Después de aprox. 2 minutos, se regula un tamaño de cápsula estable de aprox. 30 µm. A una velocidad de rotación más baja (800 rpm), se endurecen las cápsulas durante 1 h a 55 °C y durante 3 h a 80 °C. Durante el endurecimiento, se añaden a la preparación 4 g de melamina y la última hora del endurecimiento se mantiene el valor de pH a pH 9-11 con lejía de sosa (al 20 %).

35 Datos técnicos de la microcápsula obtenida:

	Diámetro (D90):	28 µm
	Cuerpos sólidos:	46,4 %
	Proporción de núcleo:	74,8 %
40	Eficiencia:	97 %
	Rendimiento de polvo:	50 %
	Contenido residual de aldehído:	<500 ppm, determinado por GC (FT-IR)

### Ejemplo 4: Instrucciones de síntesis generales para terpolímeros

45 Se transfieren 495,0 g de monómero 1 (AMPS o AMPP) y 7,5 g de monómero 2 (monómero de metacrilato/acrilato) y 898 g de agua desmineralizada como muestra a un reactor de vidrio de doble camisa. La muestra se entremezcla brevemente y se desgasifica entonces 10 minutos con argón. A continuación, se calienta la mezcla de reacción a 75 °C y se inicia con una solución iniciadora (0,75 g en 15 g de agua). Después de alcanzar la temperatura máxima del reactor, se dosifican monómero 2 (37,5 g) y monómero 3 (tercer monómero) (15 g) durante 1 hora mediante bomba peristáltica o bomba de inyección. Después de la dosificación, se realiza una reacción posterior de una hora y a continuación se enfría la solución acuosa de polímero obtenida. Cuando la temperatura en el reactor se encuentra por debajo de 40 °C, se añaden 1,5 g de conservante y se envasa el producto homogéneo.

### 55 Ejemplo 5: AMPS-monometacrilato de polialquilenglicol-N-vinilcaprolactama

La muestra está compuesta por 883 g de agua desmineralizada, 525 g de AMPS, 7,5 g de PEM 63 PHD y 15 g de N-vinilcaprolactama. Se pone la mezcla bajo atmósfera de gas protector y se calienta con agitación (250 rpm) a 75 °C. Se disuelven 0,75 g de peroxodisulfato de sodio en 15 g de agua y se inyectan con una jeringa en el reactor.

60 Después de alcanzar la temperatura un máximo y empezar a reducirse, se dosifican 15 g de N-vinilcaprolactama con

## ES 2 698 448 T3

37,5 g de PEM 63 PHD mediante bomba de inyección durante un periodo de 1 hora. A continuación, se realiza una reacción posterior de media hora. Después, se enfría la preparación a temperatura ambiente y se mezcla con 1,5 g de conservante.

- 5 La solución acuosa se caracteriza por la viscosidad, contenido de cuerpos sólido y valor de pH. La viscosidad asciende a 1800 mPas (medida a 20 rpm en Brookfield), el contenido de cuerpos sólidos asciende al 22,1 % y el valor de pH es de 3,5. Se añaden 3 g de terpolímero a una placa Petri y se seca durante 24 horas a 160 °C en cámara de secado. El peso final asciende a 0,67 g y corresponde a un rendimiento del 22,3 %.

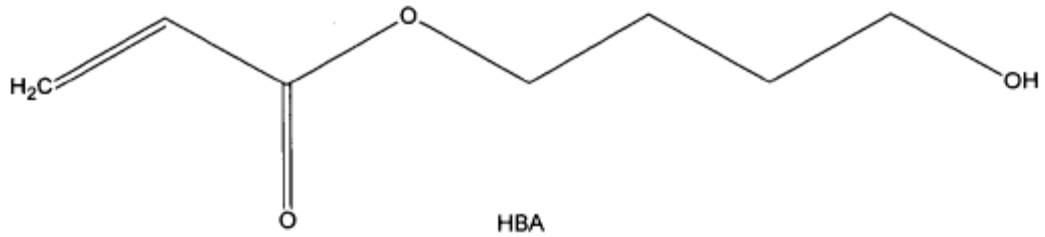
## REIVINDICACIONES

1. Microcápsulas cuyas paredes de cápsula comprenden una resina que es obtenible mediante reacción de
- 5 a) al menos un compuesto seleccionado del grupo de
- a1) amina y
- a2) compuestos aromáticos o heteroaromáticos que están no sustituidos o sustituidos con uno o varios sustituyentes del grupo de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, OH, OR, COOH, SH, SR, NHCOR, OCOR, halógeno o compuesto
- 10 aromático, en que R representa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>,
- con
- b) al menos un componente aldehídico que presenta al menos dos átomos de C por molécula, en presencia de
- 15 c) al menos un copolímero que contiene unidades de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o sus sales (AMPS) y/o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico o sus sales (AMPP) y unidades de uno o varios (met)acrilatos, en que se renuncia al uso de formaldehído.
- 20 2. Microcápsulas según la reivindicación 1, en que se seleccionan como componente a) uno o varios compuestos del grupo de ureas, melaminas y benzoguanaminas.
3. Microcápsulas según la reivindicación 1 en que se seleccionan como componente a) uno o varios
- 25 alcoholes aromáticos o heteroaromáticos y/o uno o varios ácidos carboxílicos aromáticos o heteroaromáticos.
4. Microcápsulas según la reivindicación 1 o 3, en que se selecciona como componente a) un alcohol aromático o su éter o derivado.
5. Microcápsulas según una de las reivindicaciones 3 o 4, en que el al menos un alcohol aromático se
- 30 selecciona de fenoles con dos o más grupos hidroxí, preferiblemente de pirocatequina, resorcina, hidroquinona y 1,4-naftohidroquinona, floroglucina, pirogalol o hidroxihidroquinona, más preferiblemente resorcina y floroglucina.
6. Microcápsulas según una de las reivindicaciones 3 a 5, en que los alcoholes se presentan en forma de sus sales, éteres o ésteres y los ácidos carboxílicos en forma de sus sales o ésteres.
- 35 7. Microcápsulas según la reivindicación 1, en que el componente a) contiene una mezcla de a1) una o varias aminas definidas como en una de las reivindicaciones 1 o 2, y a2) uno o varios compuestos aromáticos o heteroaromáticos, definidos como en una de las reivindicaciones 1 y 3 a 6.
- 40 8. Microcápsulas según una de las reivindicaciones anteriores, en que el componente aldehídico b) se selecciona de aldehídos alifáticos y aromáticos.
9. Microcápsulas según una de las reivindicaciones anteriores, en que el componente aldehídico se
- 45 selecciona de valeraldehído, capronaldehído, caprilaldehído, decanal, succindialdehído, 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, ácido fólico, fosmidomicina, furfural, glutaraldehído, glicerinaldehído, glicolaldehído, glioxal, ácido glioxílico, heptanal, 2-hidroxibenzaldehído, 3-hidroxibutanal, hidroximetilfurfural, 4-hidroxinonal, isobutanal, isobutiraldehído, metacroleína 2-metilundecanal, ácido mucoclórico, N-metilformamida, 2-
- 50 nitrobenzaldehído, nonanal, octanal, oleocantal, orlistat, pentanal, feniletanal, ficocianina, piperonal, propanal, propenal, protocatechualdehído, retinal, salicilaldehído, secologanina, estreptomina, estrofantidina, tilosina, vainillina y cinamaldehído.
10. Microcápsulas según una de las reivindicaciones anteriores, en que el componente aldehídico se
- 55 selecciona de glutardialdehído y/o succindialdehído.
11. Microcápsulas según una de las reivindicaciones anteriores, en que el copolímero es un bipolímero o un terpolímero.

12. Microcápsulas según una de las reivindicaciones anteriores, en que el copolímero c) está constituido por unidades de AMPS o AMPP, preferiblemente AMPS, y uno o más (met)acrilatos.

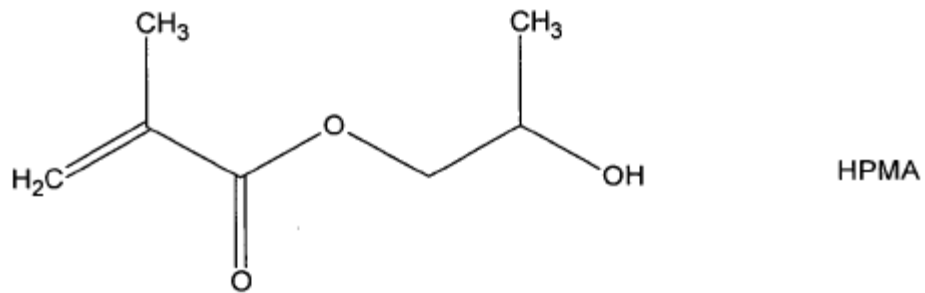
13. Microcápsulas según la reivindicación 1 o 12, en que en el copolímero c) se seleccionan los 5 (met)acrilatos del grupo de

a) acrilato de 4-hidroxibutilo

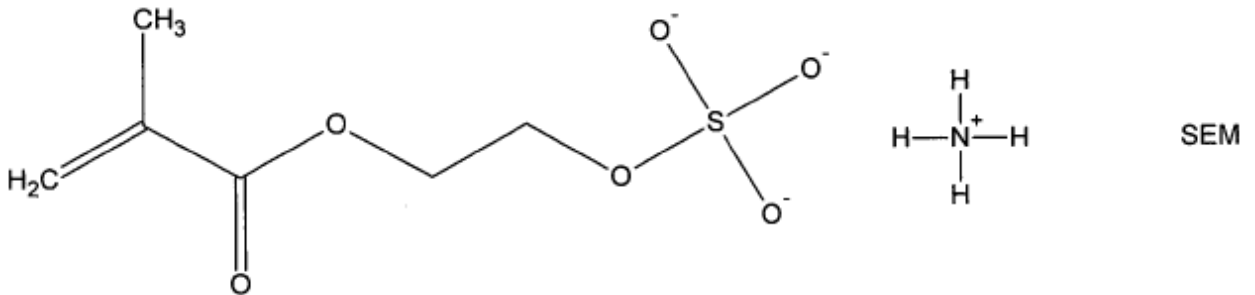


10

b) metacrilato de 2-hidroxipropilo

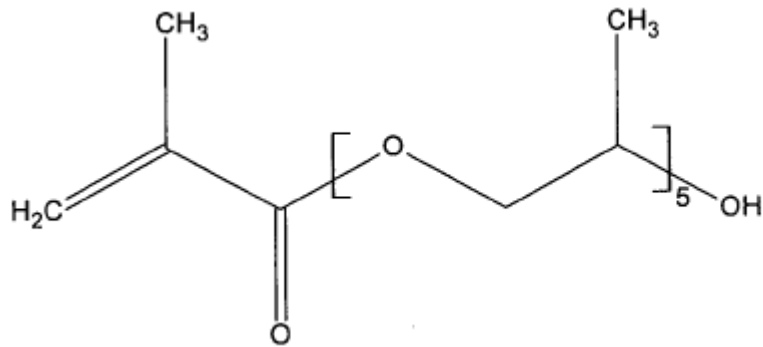


15 c) sulfatoetilmetacrilato de amonio



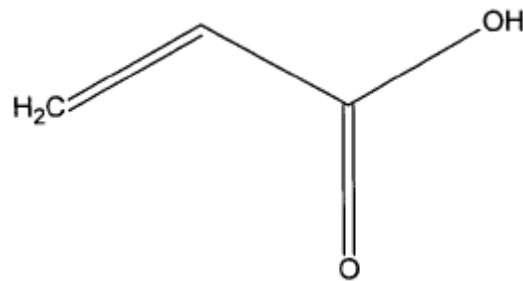
d) metacrilato de pentapropilenglicol

20



PPM 5 LI

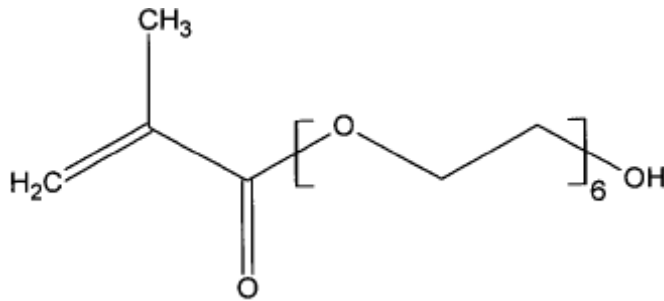
e) ácido acrílico



AS

5

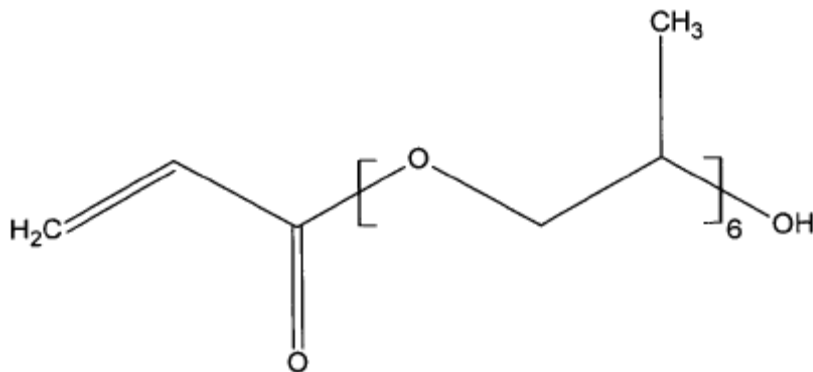
f) metacrilato de hexaetilenglicol



PEM 6 LD

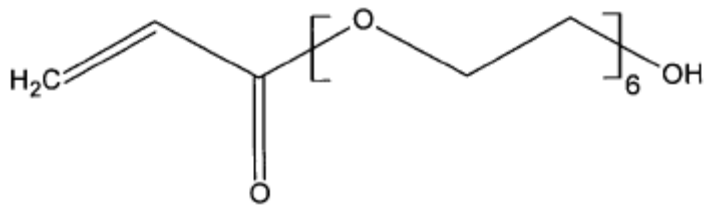
10

g) acrilato de hexapropilenglicol



PPA 6

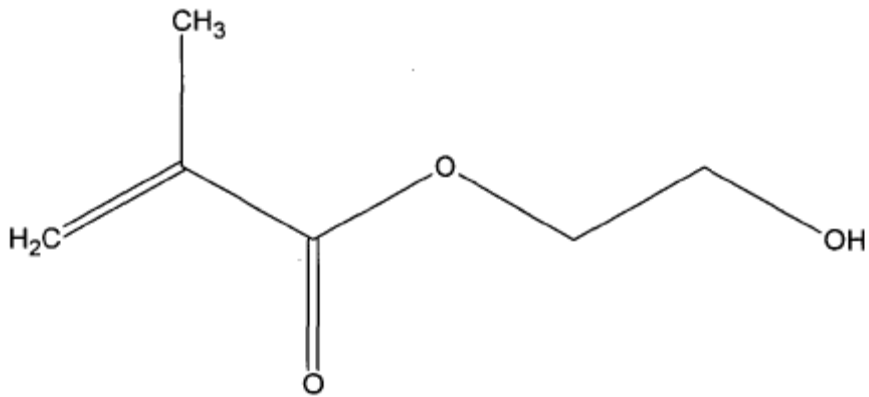
15 h) acrilato de hexaetilenglicol



PEA 6

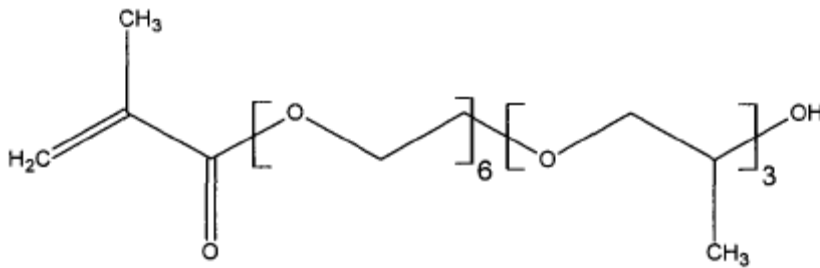
i) metacrilato de hidroxietilo

5



HEMA

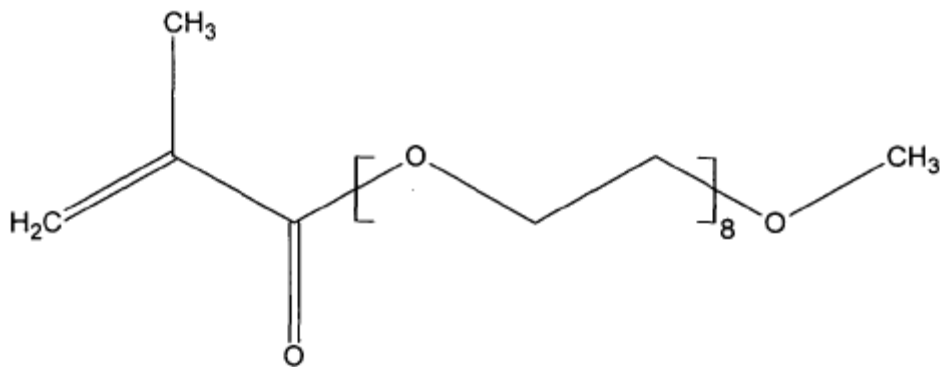
j) metacrilato de polialquilenglicol (n° CAS 589-75-9)



Bisomer PEM63PHD

10

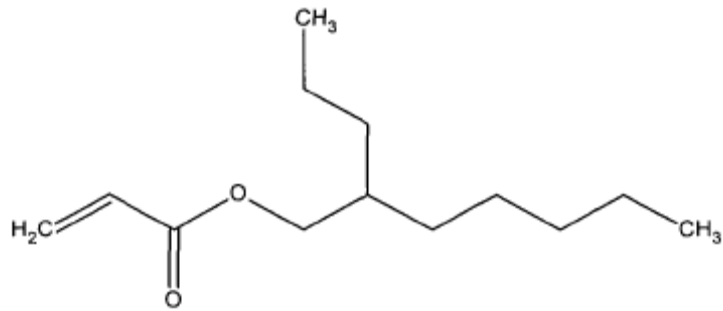
k) metacrilato de metoxipolietilenglicol



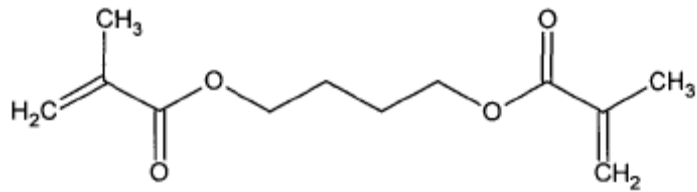
MPEG 350MA

15

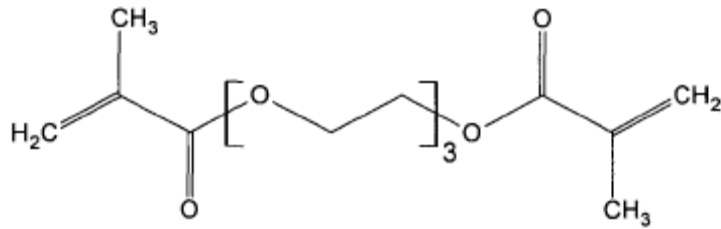
l) acrilato de 2-propilheptilo (2-PHA)



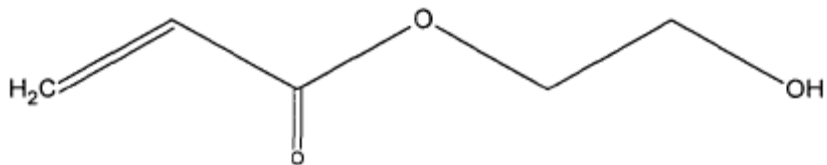
5 m) dimetacrilato de 1,3-butanodiol (BDDMA)



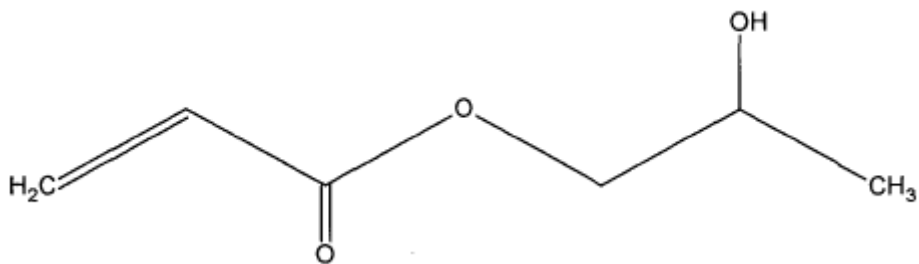
10 n) dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA)



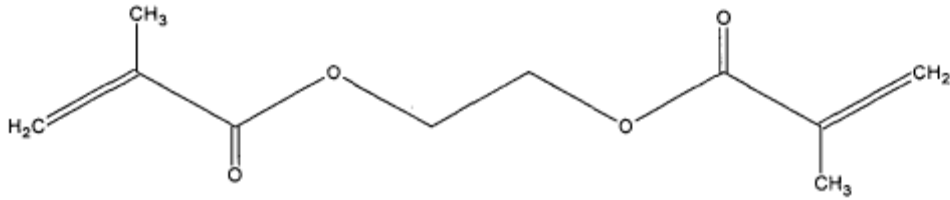
15 o) acrilato de hidroxietilo (HEA)



p) acrilato de 2-hidroxipropilo (HPA)

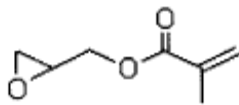


q) dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA)

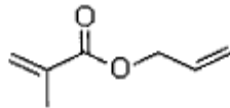


5

r) metacrilato de glicidilo (GMA)

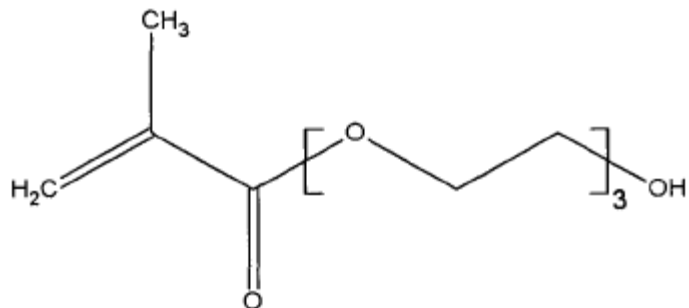


10 s) metacrilato de alilo (ALMA)

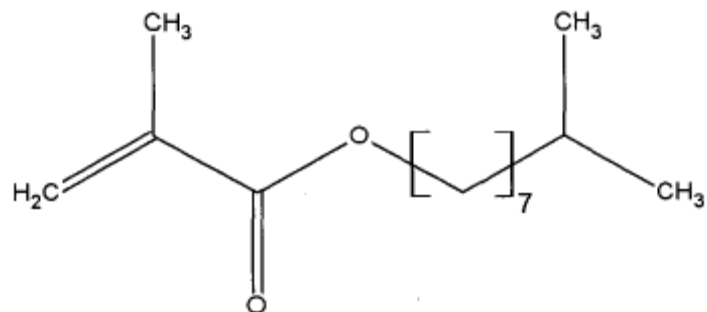


t) Bisomer PEM 3 (metacrilato de polietilenglicol)

15



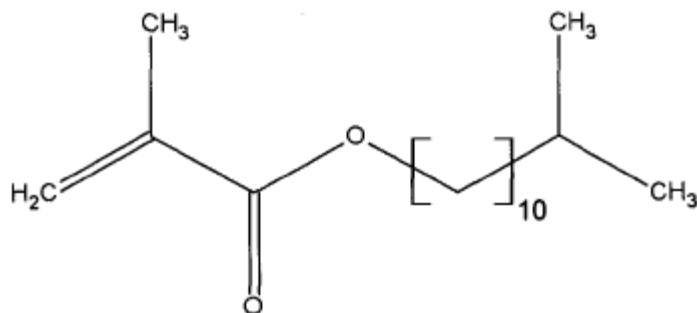
u) Bisomer IDMA (metacrilato de isodecilo)



20

v) Bisomer C13MA (metacrilato de isotridecilo)

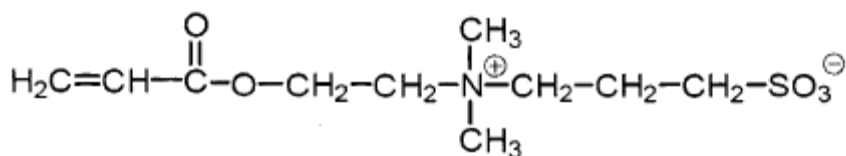




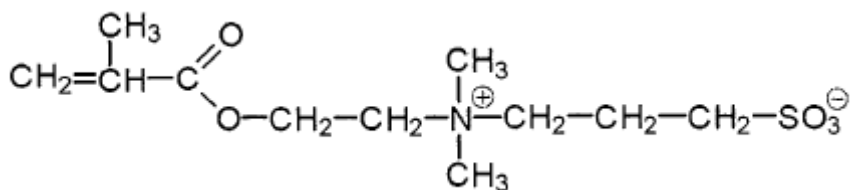
w) acrilato de (3-sulfopropilo)

x) N-(2-acriloiloietil)-N,N-dimetil-N-(3-sulfopropil)amoniobetaína

5



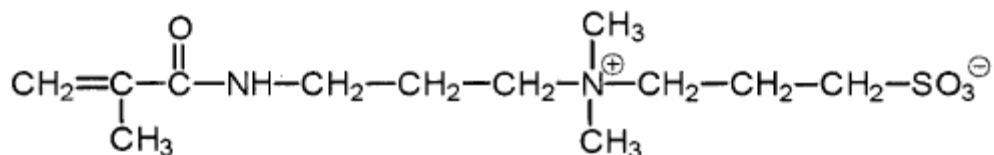
y) N-(2-metacrililoietil)-N,N-dimetil-N-(3-sulfopropil)amoniobetaína



10

z) metacrilato de (3-sulfopropilo),

z1) N-(3-metacrilamidopropil)-N,N-dimetil-N-(3-sulfopropil)amoniobetaína



15

14. Microcápsulas según una de las reivindicaciones anteriores, en que el copolímero c) contiene uno o varios monómeros adicionales, seleccionados del grupo de compuestos de vinilo, ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos insaturados y las sales de compuestos de amilo o compuestos de alilo.

20

15. Microcápsulas según una de las reivindicaciones anteriores, en que la relación molar del al menos un componente a) a al menos un componente aldehídico b) se encuentra entre 1:1 y 1:5, preferiblemente entre 1:1 y 1:3.

25

16. Microcápsulas según una de las reivindicaciones anteriores, en que la superficie de cápsula se trata después con un agente que contiene nitrógeno, que contiene oxígeno o que contiene silicio, preferiblemente con melamina, con gel de sílice o alcohol aromático a).

17. Procedimiento para la preparación de microcápsulas según una o varias de las reivindicaciones 1 a

16, en que

- 5 a) se reúnen una o varias aminas a1), definidas como en una de las reivindicaciones 1 a 2, y/o uno o varios compuestos aromáticos o heteroaromáticos a2), definidos como en una de las reivindicaciones 1 y 3 a 6, con un componente aldehídico b), definido como en una de las reivindicaciones 8 a 10, en presencia de un copolímero c) como se define en una de las reivindicaciones 1 y 11, eventualmente en presencia de un material de núcleo y se hacen reaccionar y
- b) se realiza más tarde el endurecimiento de las cápsulas por una elevación de temperatura, en que se renuncia al uso de formaldehído.