



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 284 767**

51 Int. Cl.:
B01J 13/18 (2006.01)
E04C 2/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Número de solicitud europea: **02025472 .8**
86 Fecha de presentación : **15.11.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1321182**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **25.06.2003**

54 Título: **Microcápsulas.**

30 Prioridad: **20.12.2001 DE 101 63 162**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Jahns, Ekkehard;
Denu, Hans-Jürgen;
Pakusch, Joachim y
Seibert, Horst**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 284 767 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.

5 La presente invención se refiere a microcápsulas, que comprenden una o varias sustancias lipófilas como material para el núcleo y un polímero como envoltura para la cápsula, que pueden obtenerse mediante polimerización por medio de radicales de una emulsión de aceite-en-agua, que contiene

10 - desde un 30 hasta un 100% en peso, referido al peso total de los monómeros, de uno o varios ésteres de alquilo con 1 hasta 24 átomos de carbono del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico (monómero I),

- desde 0 hasta un 80% en peso, referido al peso total de los monómeros, de un monómero bifuncional o polifuncional (monómero II), que no sea soluble en agua o que sea difícilmente soluble en agua y

15 - desde 0 hasta un 40% en peso, referido al peso total de los monómeros, de otros monómeros (monómeros III),

20 la sustancia lipófila y partículas inorgánicas sólidas con un tamaño medio de las partículas desde 45 hasta 1.000 nm, a un procedimiento para su obtención así como a su empleo en aglutinantes para la construcción, textiles y placas de yeso encartonado.

25 Se conocen microcápsulas con un revestimiento de la cápsula, que se preparan mediante polimerización por medio de radicales, en los campos de aplicación más diversos. De este modo éstas se emplean, según la permeabilidad de la pared de la cápsula, en medicamentos o en agentes para la protección de las plantas para la encapsulación de productos activos, en papeles de calco exentos de carbón o como medio acumulador de calor. Mientras que, en el caso de los productos activos, es deseable una cierta permeabilidad, que posibilite una liberación controlada del producto activo, se requieren paredes de la cápsula herméticas para la aplicación como papel de calco y para medio acumulador de calor. Puesto que el espesor de la pared está relacionado, por regla general, con el tamaño de las cápsulas, son frecuentemente indeseables las cápsulas mínimas de una distribución. Otro requisito, que se exige al procedimiento de obtención, consiste en la fabricación de una distribución estrecha del tamaño de las cápsulas.

La publicación EP-A-463 926 enseña el empleo de polvo mineral finamente dividido para la fabricación de microcápsulas a partir de resinas de aminoplasto.

35 La publicación EP-A-539 142 describe la obtención de microcápsulas tanto a partir de resinas de aminoplasto como también a partir de poliureas con empleo de partículas inorgánicas, coloidales, con un diámetro medio de las partículas < 30 nm para la estabilización de la emulsión aceite-en-agua.

40 Según esta publicación, un tamaño de las partículas de 100 nm conduce a una distribución del tamaño de las partículas indeseablemente amplio, tal como puede verse por la tabla 1.

45 La publicación US 3 615 972 describe un procedimiento para la obtención de microcápsulas espumables a partir de metacrilato de metilo como pared para las cápsulas y neopentano como núcleo para las cápsulas con empleo de partículas inorgánicas, sólidas. Para la estabilización de la emulsión se emplea "Ludox® HS", que es una dispersión coloidal de ácido silícico, cuyo tamaño medio de las partículas es de 12 nm.

50 La publicación WO 99/24525 enseña la obtención de aceites y/o de ceras acumuladoras del calor latente, microencapsuladas, con paredes de las cápsulas a base de polimetacrilato de metilo y empleo de una dispersión coloidal de ácido silícico con un tamaño medio de las partículas de 12 nm de las partículas de dióxido de silicio. Los acumuladores del calor latente microencapsulados, resultantes, son ventajosos para el empleo en cuerpos moldeados minerales y en masas de recubrimiento.

55 La solicitud de patente anterior 10 139 171.4 enseña, además, el empleo de tales acumuladores de calor latente, microencapsulados, en placas de yeso encartonado.

60 Se ha indicado ya, que la proporción de microcápsulas con un diámetro $\leq 4 \mu\text{m}$ es aproximadamente de un 10% en el caso de la fabricación de microcápsulas a base de ésteres de alquilo del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico y del empleo de dispersiones de ácido silícico con un tamaño medio de las partículas del dióxido de silicio de 12 nm. Por lo tanto la presente invención tenía como cometido la puesta a disposición de dispersiones de microcápsulas con una proporción disminuida en microcápsulas, cuyo diámetro fuese $\leq 4 \mu\text{m}$. Además las dispersiones formadas de las microcápsulas deberían presentar una distribución estrecha del tamaño de las cápsulas. Las cápsulas deben presentar, especialmente para su empleo en placas de yeso encartonado y en cuerpos moldeados minerales y en masas de revestimiento, una elevada estanqueidad y buenas propiedades de acumulación del calor.

65 Por lo tanto, se encontraron las microcápsulas anteriormente citadas, un procedimiento para su obtención así como su empleo en placas de yeso encartonado, en cuerpos moldeados minerales así como en masas minerales de recubrimiento.

Las microcápsulas, según la invención, pueden obtenerse mediante una polimerización denominada *in situ*. La cápsula se forma por la substancia lipófila emulsionada en agua. La substancia lipófila sirve al mismo tiempo como disolvente y como agente dispersante para los monómeros, a partir de los cuales se forma la pared de la cápsula.

5 En primer lugar, se forma una emulsión estable de aceite-en-agua a partir de los monómeros, de la substancia lipófila y de las partículas inorgánicas, sólidas, en la que forman la fase dispersa esencialmente la substancia lipófila y los monómeros. La polimerización tiene lugar entonces en la fase oleaginosa de la emulsión estable de aceite-en-agua. Ésta se inicia mediante calentamiento de la emulsión. Mientras que los monómeros son esencialmente solubles en la fase oleaginosa, los oligómeros y los polímeros formados son insolubles y se desplazan hasta la superficie límite de las fases oleaginosa y acuosa. En la misma se forma, en el transcurso del avance de la polimerización, el material de la pared, que rodea a continuación a la substancia lipófila.

15 Las partículas inorgánicas, sólidas, actúan en este caso como coloides protectores. Éstas posibilitan una estabilización por medio de las partículas finas, sólidas. Las partículas permanecen sólidas bajo las condiciones de la reacción. Éstas son insolubles en agua, pero son dispersables o no son solubles ni dispersables en agua pero pueden humedecerse por la substancia lipófila. Estas partículas inorgánicas, sólidas, se encuentran, preferentemente, en la superficie límite entre la fase oleaginosa y la fase acuosa. Las microcápsulas, según la invención, presentan un recubrimiento de partículas inorgánicas, sólidas, que pueden estar incorporadas también parcialmente en la pared. Debido a su forma de actuación se denominan las partículas inorgánicas, sólidas, también como sistema Pickering (véanse también las 20 publicaciones US 3 615 972 y US 4 016 110).

Un sistema Pickering puede estar constituido, en este caso, únicamente por las partículas inorgánicas, sólidas o, adicionalmente, a partir de productos auxiliares, que mejoren la dispersibilidad de las partículas en agua o la humectabilidad de las partículas por parte de la fase lipófila. Estos agentes auxiliares son, por ejemplo, tensioactivos no 25 iónicos, aniónicos, catiónicos o zwitteriónicos o coloides protectores polímeros, como los que se describen más adelante. Además pueden añadirse substancias tampón para ajustar determinados valores del pH, respectivamente valores ventajosos del pH de la fase acuosa. Esto puede reducir la solubilidad en agua de las partículas finas y aumentar la estabilidad de la emulsión. Las substancias tampón usuales son los tampones de fosfato, los tampones de acetato y los 30 tampones de citrato.

Las partículas inorgánicas, sólidas, pueden ser sales metálicas, tales como sales, óxidos e hidróxidos del calcio, del magnesio, del hierro, el cinc, del níquel, del titanio, del aluminio, del silicio, del bario y del manganeso. Deben citarse el hidróxido de magnesio, el carbonato de magnesio, el óxido de magnesio, el oxalato de calcio, el carbonato de calcio, el carbonato de bario, el sulfato de bario, el dióxido de titanio, el óxido de aluminio, el hidróxido de aluminio y el sulfuro de cinc. Igualmente pueden citarse los silicatos, la bentonita, la hidroxiapatita y la hidrotalcita. Son 35 especialmente preferentes los ácidos silícicos altamente dispersados, el pirofosfato de magnesio y el fosfato tricálcico.

Serán preferentes las partículas inorgánicas, sólidas, con un tamaño medio desde 45 hasta 500 nm, especialmente desde 45 hasta 200 nm. El límite medio inferior del tamaño de las partículas es, preferentemente, de 50, especialmente de 60 nm. Los datos cuantitativos se refieren al promedio Z de la dispersión coloidal empleada determinado mediante la dispersión de la luz.

Los sistemas Pickering pueden añadirse al agua en primer lugar o también pueden añadirse a la mezcla formada por la fase oleaginosa y por la fase acuosa. Algunas partículas inorgánicas, sólidas, se fabrican mediante una precipitación. De este modo, el pirofosfato de magnesio se fabrica mediante la combinación de soluciones acuosas de pirofosfato de sodio y de sulfato de magnesio.

Por regla general, se fabricará el pirofosfato inmediatamente antes de la dispersión, mediante combinación de una solución acuosa de un pirofosfato alcalino con, al menos, la cantidad estequiométricamente necesaria de una sal de magnesio, pudiéndose presentar la sal de magnesio en forma sólida o como solución acuosa.

En una forma preferente de realización, se fabricará el pirofosfato de magnesio mediante combinación de soluciones acuosas de pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) y de sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

55 Los ácidos silícicos, altamente dispersados, pueden dispersarse en agua en forma de partículas finas, sólidas. Sin embargo es posible también emplear las denominadas dispersiones coloidales de ácido silícico en agua. Las dispersiones coloidales son mezclas acuosas, alcalinas, de ácido silícico. Usualmente se estabilizarán las dispersiones coloidales del ácido silícico por medio de álcalis, por ejemplo por medio de la adición de lejía de hidróxido de sodio o de amoníaco. Sin embargo existen también dispersiones pobres en sal o exentas de sal, que son estables ("estables al almacenamiento") en el intervalo ácido de pH, aproximadamente entre pH 2 y 5. Si se emplean dispersiones estabilizadas de manera alcalina como sistema Pickering, será ventajoso ajustar el valor del pH de la mezcla, para la obtención de la emulsión de aceite-en-agua, con un ácido a pH 2 hasta 7, preferentemente a pH 2 hasta 6, especialmente a pH 2 hasta 5. Los ácidos preferentes para la obtención son los ácidos minerales tales como el ácido nítrico, el ácido clorhídrico, el ácido fosfórico y el ácido sulfúrico así como los ácidos orgánicos tales como el ácido cítrico, el ácido fórmico y el ácido amidosulfónico. Preferentemente se prepara la emulsión de aceite-en-agua a un valor del pH en el intervalo desde 2 hasta 6, que haya sido ajustado con ácido cítrico, con ácido fórmico, con ácido clorhídrico, con 65 ácido nítrico, con ácido fosfórico, con ácido sulfúrico y/o con ácido amidosulfónico. Preferentemente se han acredita-

ES 2 284 767 T3

do como ventajosos, para el empleo de las microcápsulas en productos de yeso, los ácidos minerales, especialmente los ácidos minerales monovalentes tal como el ácido nítrico.

5 Las partículas inorgánicas, sólidas, se emplearán, por regla general, en cantidades desde un 0,5 hasta un 15% en peso, referido a la fase acuosa.

10 De forma especialmente preferente se emplearán partículas inorgánicas, sólidas con un tamaño medio desde 45 hasta 1.000 nm, en caso dado en mezcla con coloides protectores orgánicos. La cantidad total de coloide protector y de partículas inorgánicas, sólidas con un tamaño medio desde 45 hasta 1.000 nm se encuentra comprendida entre un 0,5 y un 15% en peso, referido a la fase acuosa.

Se hace una distinción en el caso de los coloides protectores orgánicos entre los coloides protectores neutros y los coloides protectores aniónicos, que pueden ser empleados individualmente o de manera conjunta.

15 Los coloides protectores neutros son derivados de la celulosa tales como la hidroxietilcelulosa, la carboximetilcelulosa y la metilcelulosa, la polivinilpirrolidona, los copolímeros de la vinilpirrolidona, las gelatinas, la goma arábiga, el xantano, el alginato de sodio, la caseína, los polietilenglicoles, preferentemente el alcohol polivinílico y el acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado.

20 Como coloides protectores aniónicos son adecuados los ácidos polimetacrílicos, los copolímeros del acrilato y del metacrilato de sulfoetilo, el acrilato y del metacrilato de sulfopropilo, de la N-(sulfoetilo)-maleimida, de los ácidos 2-acrilamido-2-alquilsulfónicos, del ácido estirenosulfónico así como del ácido vinilsulfónico, del ácido naftalinsulfónico y de los condensados de ácido naftalinsulfónico-formaldehído, de los ácidos poliacrílicos y de los condensados de ácido fenolsulfónico-formaldehído.

25 Los coloides protectores neutros se emplearán, por regla general, en cantidades desde 0,001 hasta 5% en peso, referido a la fase acuosa de la emulsión, preferentemente desde 0,01 hasta 2% en peso.

30 Los coloides protectores aniónicos se emplearán, por regla general, en cantidades desde 0,01 hasta 5% en peso, referido a la fase acuosa de la emulsión.

Como coloides protectores orgánicos se emplearán, preferentemente, coloides protectores neutros en combinación con las partículas inorgánicas, sólidas. El coloide protector neutro, especialmente preferente, es la metilcelulosa.

35 Preferentemente se emplea desde un 1 hasta un 10% en peso, especialmente desde un 2 hasta 8% en peso de partículas inorgánicas, sólidas y desde un 0,01 hasta un 2% en peso, especialmente desde un 0,01 hasta un 1% en peso de coloides protectores neutros, referido respectivamente a la fase acuosa de la emulsión.

40 Las microcápsulas, obtenidas de este modo, presentan propiedades ventajosas en el momento de su incorporación en los productos de yeso.

45 La fase dispersa contiene los monómeros, las sustancia lipófila y el iniciador por medio de radicales. La proporción de la fase dispersa en la emulsión de aceite-en-agua se encuentra comprendida preferentemente entre un 20 y un 60% en peso. La pared de la cápsula se prepara mediante polimerización por medio de radicales de la mezcla monómera anteriormente citada. Preferentemente, la mezcla monómera está constituida por un 30 hasta un 95% en peso de los monómeros I, por un 5 hasta un 60% en peso, especialmente desde un 10 hasta un 50% en peso de los monómeros II y por 0 hasta un 40% en peso, preferentemente desde 0 hasta un 30% en peso de los monómeros III, dando la cantidad total de los monómeros el 100% en peso.

50 Como monómeros I son adecuados los ésteres de alquilo con 1 hasta 24 átomos de carbono del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico. Los monómeros I especialmente preferentes son el acrilato de metilo, de etilo, de n-propilo y de n-butilo y/o los metacrilatos correspondientes. Son preferentes el acrilato de iso-propilo, de iso-butilo, de sec.-butilo y de terc.-butilo y los metacrilatos correspondientes. Además debe citarse el metacrilonitrilo. En general serán preferentes los metacrilatos.

55 Los monómeros II adecuados son los monómeros bifuncionales o polifuncionales, que no sean solubles en agua o que sean difícilmente solubles en agua, pero que tengan una solubilidad buena hasta limitada en la sustancia lipófila. Se entenderá por la expresión difícilmente soluble una solubilidad menor que 60 g/l a 20°C.

60 Se entenderá por monómeros bifuncionales o polifuncionales, aquellos compuestos que tengan, al menos, 2 dobles enlaces etilénicos, no conjugados.

Especialmente entran en consideración los monómeros de divinilo y de polivinilo, que provoquen una reticulación de la pared de la cápsula durante la polimerización.

65 Los monómeros bifuncionales preferentes son los diésteres de dioles con ácido acrílico o con ácido metacrílico, además los dialiléteres y los diviniléteres de estos dioles.

ES 2 284 767 T3

Los monómeros de vinilo preferentes son el diacrilato de etanodiol, el vinilbenceno, el dimetacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, la metalilmetacrilamida y el metacrilato de alilo. Son especialmente preferentes el diacrilato de propanodiol, de butanodiol, de pentanodiol y de hexanodiol o los metacrilatos correspondientes.

5 Los monómeros de polivinilo preferentes son el triacrilato y el trimetacrilato de trimetilpropano, el pentaeritritoltrialiléter y el tetraacrilato de pentaeritrita.

Como monómeros III entran en consideración otros monómeros, siendo preferentes los monómeros IIIa tales como el estireno, el α -metilestireno, el β -metilestireno, el butadieno, el isopreno, el acetato de vinilo, el propionato de vinilo y la vinilpiridina.

Son especialmente preferentes los monómeros IIIb solubles en agua, por ejemplo el acrilonitrilo, la metacrilamida, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido itacónico, el ácido maleico, el anhídrido del ácido maleico, la N-vinilpirrolidona, el acrilato y el metacrilato de 2-hidroxietilo y el ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Además deben citarse especialmente la N-metilolacrilamida, la N-metilolmetacrilamida, el metacrilato de dimetilaminoetilo y el metacrilato de dietilaminoetilo.

Como sustancias lipófilas entran en consideración los productos que sean sólo limitadamente solubles en agua. La solubilidad en agua no debe sobrepasar, preferentemente, de un 5% en peso. Pueden citarse, a modo de ejemplo, las alquilnaftalinas, los terfenilos parcialmente hidrogenados, los hidrocarburos aromáticos tales como el xileno, el tolueno, el dodecilbenceno, los hidrocarburos alifáticos tales como la bencina y el aceite mineral, las cloroparafinas, los hidrocarburos fluorados, los aceites naturales tales como el aceite de cacahuete, el aceite de soja, además los pegamentos, los productos aromáticos y las esencias perfumantes. Estos líquidos pueden contener, disueltos o suspendidos, productos activos tales como agentes para la protección de las plantas o productos farmacéuticos, colorantes o pinturas para cuadros.

Serán especialmente preferentes las microcápsulas con sustancias lipófilas, que tengan su transición de fase sólido/líquido en el intervalo de temperaturas desde -20 hasta 120°C, que son los denominados materiales acumuladores del calor latente.

Como sustancias lipófilas, adecuadas, pueden citarse, por ejemplo:

- compuestos hidrocarbonados alifáticos tales como hidrocarburos con 10 hasta 40 átomos de carbono, saturados o insaturados, ramificados o, preferentemente, lineales, tales como, por ejemplo, el n-tetradecano, el n-pentadecano, el n-hexadecano, el n-heptadecano, el n-octadecano, el n-nonadecano, el n-eicosano, el n-heneicosano, el n-docosano, el n-tricosano, el n-tetracosano, el n-pentacosano, el n-hexacosano, el n-heptacosano, el n-octacosano así como los hidrocarburos cíclicos, por ejemplo el ciclohexano, el ciclooctano, el ciclodecano;
- los compuestos hidrocarbonados aromáticos tales como el benceno, la naftalina, el bifenilo, el o- o n-terfenilo, los hidrocarburos aromáticos substituidos por alquilo con 1 hasta 40 átomos de carbono tales como el dodecilbenceno, el tetradecilbenceno, el hexadecilbenceno, la hexilnaftalina o la decilnaftalina;
- los ácidos grasos con 6 hasta 30 átomos de carbono, saturados o insaturados, tales como el ácido láurico, el ácido esteárico, el ácido oleico o el ácido behénico, preferentemente mezclas eutécticas constituidas por el ácido decanoico con, por ejemplo, el ácido mirístico, el ácido palmítico o el ácido láurico;
- los alcoholes grasos tales como el alcohol laurílico, el alcohol estearílico, el alcohol oleílico, el alcohol mirístico, el alcohol cetílico, mezclas tales como los alcoholes grasos de coco así como los denominados oxoalcoholes, que se obtienen mediante hidroformilación de α -olefinas y otras reacciones;
- aminas grasas con 6 hasta 30 átomos de carbono, tales como la decilamina, la dodecilamina, la tetradecilamina o la hexadecilamina;
- los ésteres tales como los ésteres de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono de los ácidos grasos tales como el palmitato de propilo, el estearato de metilo o el palmitato de metilo así como, preferentemente, sus mezclas eutécticas o el cinamato de metilo;
- ceras naturales y sintéticas tales como la cera de Montana, la cera de ésteres de Montana, la cera de carnauba, la cera de polietileno, las ceras oxidadas, la cera de poliviniléter, la cera de acetato de etilvinilo o las ceras duras según el procedimiento Fischer-Tropsch;
- los hidrocarburos halogenados tales como la cloroparafina, el bromoctadecano, el bromopentadecano, el bromononadecano, el bromoeicosano, el bromodocosano.

Además son adecuadas mezclas de estas sustancias, en tanto en cuanto no se produzca una disminución del punto de fusión fuera del intervalo deseado o sea demasiado bajo el calor de fusión de la mezcla para una aplicación conveniente.

ES 2 284 767 T3

Desde el punto de vista de la aplicación industrial puede ser conveniente añadir compuestos solubles a la sustancia lipófila para evitar, de este modo, una disminución del punto de congelación. Tales compuestos tienen un punto de fusión desde 20 hasta 120° mayor que la sustancia lipófila, tal como se ha descrito en la publicación US-A 4 797 160. A modo de ejemplo pueden citarse los ácidos grasos, los alcoholes grasos, las amidas grasas o los compuestos hidrocarbonados alifáticos.

Lo mismo es válido para los agentes protectores contra la llama tales como los hidrocarburos halogenados anteriormente citados, el óxido de decabromodifenilo, el óxido de octabromodifenilo, el óxido de antimonio o los aditivos protectores contra la llama descritos en la publicación US-A 4 797 160, que pueden añadirse igualmente por motivos de aplicación industrial.

Las sustancias lipófilas se elegirán de acuerdo con el intervalo de temperaturas, en el cual sea deseable la acumulación de calor. De manera ejemplificativa, se emplean para acumuladores de calor en el sector de la construcción civil en Europa preferentemente sustancias lipófilas cuya transición entre las fases sólido/líquido se encuentre en el intervalo de temperaturas desde 0 hasta 60°C. De este modo, se eligen, por regla general, para aplicaciones en el exterior, productos individuales o mezclas con temperaturas de transformación desde 0 hasta 25°C y para aplicaciones internas desde 15 hasta 30°C. En el caso de aplicaciones solares en combinación con materiales como medio acumulador o para evitar el recalentamiento de aislantes térmicos transparentes, como los que se han descrito en la publicación EP-A 333 145, son adecuadas, ante todo, temperaturas de transformación desde 30 hasta 60°C. Es ventajosa, por ejemplo, la aplicación de mezclas de alcanos tales como las que se forman como destilado industrial y aquellas que son usuales en el comercio.

La proporción en peso entre la sustancia monómera/lipófila es ≤ 1 , preferentemente $\leq 0,5$, especialmente $\leq 0,35$.

Una emulsión de aceite-en-agua, estable, puede prepararse tanto mediante emulsión de la sustancia lipófila en agua y adición subsiguiente de los monómeros así como también mediante emulsión de la solución de los monómeros en la sustancia lipófila en agua. En caso dado debe dosificarse la sustancia lipófila en estado fundido, según su temperatura de transición de fases. El técnico en la materia conoce las condiciones y los aparatos generales para la fabricación de una emulsión.

Para la fabricación, a escala industrial, de emulsiones de aceite-en-agua, especialmente de materiales acumuladores del calor latente, es recomendable, como se ha descrito en la solicitud de patente anterior 101 560 17.6, conducir la mezcla constituida por la fase oleaginosa y por la fase acuosa, varias veces a través de un campo de cizallamiento situado fuera del recipiente de almacenamiento/recipiente de polimerización, hasta que se alcance el tamaño deseado para las gotículas. La energía de cizallamiento aplicada a la emulsión de aceite-en-agua está comprendida entre 250 y 25.000 vatios \cdot h/m³ de carga menos la energía necesaria para el bombeo.

Los dispositivos adecuados para la generación de un campo de cizallamiento son las máquinas desmenuzadoras que trabajan según el principio de rotor-estator tales como las máquinas dispersoras con rueda dentada, los molinos coloidales y los molinos de discos de corindón así como los homogeneizadores a alta presión y por medio de ultrasonidos. Para la regulación del tamaño de las gotículas puede ser conveniente conectar además bombas y/o estrangulaciones en el circuito cerrado de la emulsión.

Tras la fabricación de la emulsión de aceite-en-agua, estable, con el tamaño medio deseado para las partículas desde 0,5 hasta 100 μ m, preferentemente desde 1 hasta 80 μ m, especialmente desde 1 hasta 50 μ m, de forma muy especialmente preferente desde 1 hasta 30 μ m, se inicia la polimerización mediante calentamiento. Cuando no se haya producido ya durante el proceso de emulsión, se añadirá el iniciador por medio de radicales como paso previo a la polimerización.

Como iniciadores, por medio de radicales, para la reacción de polimerización, que transcurre con ayuda de radicales, pueden emplearse los compuestos peroxo y los compuestos azoicos usuales, convenientemente en cantidades desde 0,2 hasta 5% en peso, referido al peso de los monómeros.

De acuerdo con el estado de agregación del iniciador por medio de radicales y de su comportamiento a la solubilidad podrá añadirse como tal, preferentemente sin embargo en forma de solución, de emulsión (líquido en líquido) o de suspensión (sólido en líquido), mediante lo cual pueden dosificarse de manera precisa, especialmente, pequeñas cantidades del iniciador por medio de radicales.

Como iniciadores por medio de radicales, preferentes, pueden citarse el peroxineodecanoato de terc.-butilo, el peroxipivalato de terc.-amilo, el peróxido de dilauroilo, el peroxi-2-etilhexanoato de terc.-amilo, el 2,2'-azobis-(2,4-dimetil)valeronitrilo, el 2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo), el peróxido de dibenzoilo, el per-2-etilhexanoato de terc.-butilo, el peróxido de di-terc.-butilo, el hidroperóxido de terc.-butilo, el 2,5-dimetil-2,5-di-(terc.-butilperoxi)hexano y el hidroperóxido de cumol.

Los iniciadores por medio de radicales, especialmente preferentes, son el peróxido de di-(3,5,5-trimetilhexanoilo), el 4,4'-azobisisobutironitrilo, el perpivalato de terc.-butilo y el 2,2-azobisisobutirato de dimetilo. Estos presentan un tiempo de semivida de 10 horas en un intervalo de temperaturas desde 30 hasta 100°C.

ES 2 284 767 T3

La polimerización se conduce, por regla general, a 20 hasta 100°C, preferentemente a 40 hasta 80°C. En función de la substancia lipófila, deseada, debe formarse la emulsión de aceite-en-agua a una temperatura, a la que sea líquido/oleaginoso el material del núcleo. De manera correspondiente debe elegirse un iniciador por medio de radicales, cuya temperatura de descomposición se encuentre por encima de esta temperatura y la polimerización se llevará a cabo a una temperatura situada entre 2 y 50°C por encima de la anterior, de tal manera que se elegirán, en caso dado, iniciadores por medio de radicales cuya temperatura de descomposición se encuentre por encima del punto de fusión de la substancia lipófila.

Una variante usual del procedimiento para las substancias lipófilas, con un punto de fusión de hasta 60°C aproximadamente, es una temperatura de la reacción comenzando a 60°C, que se aumenta en el transcurso de la reacción hasta 85°C. Los iniciadores por medio de radicales preferentes tienen un tiempo de semivida de 10 horas en el intervalo desde 45 hasta 65°C tal como el perpivalato de t-butilo.

De acuerdo con otra variante del procedimiento para las substancias lipófilas con un punto de fusión por encima de 60°C se elige un programa de temperaturas, que comience a temperaturas de reacción correspondientemente elevadas. Para las temperaturas de iniciación próximas a 85°C se elegirán iniciadores por medio de radicales con un tiempo de semivida de 10 horas en el intervalo de 70 hasta 90°C, preferentemente el per-2-etilhexanoato de t-butilo.

La polimerización se llevará a cabo, convenientemente, a presión normal, sin embargo puede trabajarse también a presión menor o a presión ligeramente mayor, por ejemplo en el caso de una temperatura de polimerización por encima de 100°C, aproximadamente en el intervalo desde 0,5 hasta 5 bares.

Los tiempos de la reacción para la polimerización están comprendidos normalmente entre 1 y 10 horas, en la mayoría de los casos entre 2 y 5 horas.

Preferentemente, se formarán las microcápsulas mediante calentamiento escalonado en la emulsión de aceite-en-agua. En este caso se entenderá por calentamiento escalonado el que se inicia la reacción mediante descomposición del iniciador por medio de radicales por aumento de la temperatura y se controla la polimerización mediante calentamiento adicional, que puede verificarse de manera continua o de manera periódica. En este caso, puede controlarse la velocidad de la polimerización mediante la elección de la temperatura y de la cantidad del iniciador por medio de radicales. Esto se verifica preferentemente con ayuda de un programa con temperatura ascendente. El conjunto del tiempo necesario para la polimerización puede subdividirse, con esta finalidad, en dos o varios períodos. El primer período de polimerización se caracteriza por una descomposición lenta del iniciador para la polimerización. En el segundo período de polimerización y, en caso dado, en los otros períodos de polimerización se aumenta la temperatura de la mezcla de la reacción para acelerar la descomposición de los iniciadores para la polimerización. La temperatura puede aumentarse en una etapa o en varias etapas o de manera continua, de manera lineal o de manera no lineal. La diferencia de temperaturas entre el inicio y el final de la polimerización puede ser de hasta 50°C. En general esta diferencia está comprendida entre 3 y 40°C, preferentemente entre 3 y 30°C.

Una vez que se ha alcanzado la temperatura final, se prosigue la polimerización convenientemente durante aproximadamente un tiempo de hasta 2 horas, para reducir el contenido de monómeros residuales.

Después de la reacción de polimerización, propiamente dicha, con una conversión del 90 hasta el 99% en peso es ventajoso, por regla general, configurar las dispersiones acuosas de microcápsulas de tal manera que estén ampliamente exentas de portadores de olor, tales como monómeros residuales y de otros componentes orgánicos, volátiles. Esto puede alcanzarse, en forma en sí conocida, por vía física mediante la eliminación por destilación (especialmente mediante destilación con vapor de agua) o mediante barrido con un gas inerte.

La reducción de los monómeros residuales puede llevarse a cabo también por vía química mediante la polimerización final por medio de radicales, especialmente bajo la acción de sistemas iniciadores Redox, como los que se han indicado, por ejemplo, en las publicaciones DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 así como en la publicación DE-A 44 35 422. Como agentes oxidantes para la polimerización final, iniciada por Redox, son adecuados especialmente el peróxido de hidrógeno, el hidroperóxido de terc.-butilo, el hidroperóxido de cumol o los peroxidosulfatos alcalinos. Los agentes reductores adecuados son el disulfito de sodio, el hidrógenosulfito de sodio, el ditionito de sodio, el hidroxiletanosulfonato de sodio, el ácido formamidinsulfínico, el bisulfito de acetona (= producto de adición de hidrógenosulfito de sodio sobre acetona), el ácido ascórbico o bien los compuestos sacáricos de acción reductora, o los mercaptanos solubles en agua, tal como el mercaptoetanol. La polimerización final con el sistema iniciador Redox se llevará a cabo en el intervalo de temperaturas desde 10 hasta 100°C, preferentemente desde 20 hasta 90°C. Los componentes Redox pueden añadirse a la dispersión de las microcápsulas, completamente, en porciones o bien de manera continua, independientemente entre sí, durante un período de tiempo de 10 minutos hasta 4 horas. Para mejorar la acción de la polimerización final del sistema iniciador por Redox pueden añadirse a la dispersión de las microcápsulas también sales solubles de metales con valencia variable, tales como sales de hierro, de cobre o de vanadio. Frecuentemente se añadirán también formadores de complejos, que mantengan en solución a las sales metálicas bajo las condiciones de la reacción.

Una vez concluida la polimerización, las microcápsulas se presentan dispersadas en agua. Esta dispersión puede elaborarse ulteriormente como tal o bien pueden separarse las microcápsulas de la fase acuosa y secarse por pulverización, como se ha descrito en la publicación WO-A-9 924 525.

ES 2 284 767 T3

El secado por pulverización de la dispersión de las microcápsulas puede llevarse a cabo de manera usual. En general se procederá de tal manera que la temperatura de entrada de la corriente del aire caliente se encuentre en el intervalo desde 100 hasta 200°C, preferentemente desde 120 hasta 160°C, y que la temperatura de salida de la corriente del aire caliente se encuentre en el intervalo desde 30 hasta 90°C, preferentemente desde 60 hasta 80°C. La pulverización de la dispersión acuosa de los polímeros en la corriente del aire caliente puede llevarse a cabo, por ejemplo, por medio de toberas para uno o para varios productos o a través de un disco giratorio. La separación del polvo polímero se produce, normalmente, con empleo de ciclones o de separadores filtrantes. La dispersión acuosa polímeros, pulverizada y la corriente del aire caliente se conducen, preferentemente, de manera paralela.

Las microcápsulas, según la invención, tienen el tamaño medio de las partículas ajustado en la etapa de la emulsión. Estas se caracterizan por una distribución estrecha del tamaño de las partículas. Las microcápsulas, según la invención, tienen una pequeña proporción de cápsulas con un diámetro $\leq 4 \mu\text{m}$ referido a la distribución total con el mismo diámetro medio que las microcápsulas que el estado de la técnica. Además se ha encontrado que las microcápsulas según la invención presentan buenos calentamientos de fusión.

Las microcápsulas, según la invención, son adecuadas, según la sustancia lipófila, para papeles de calco, en la cosmética, para la encapsulación de productos perfumantes, aromatizantes o pegamentos o en la protección de las plantas. Especialmente las microcápsulas, según la invención son adecuadas como materiales acumuladores del calor latente. El empleo de tales acumuladores del calor latente es muy diverso. De este modo pueden incorporarse, ventajosamente, en textiles tales como tejidos textiles, recubrimientos textiles, no tejidos (por ejemplo tela en forma de vellón, etc.). Otro campo amplio de aplicación consiste en los materiales aglutinantes para la construcción con agentes aglutinantes minerales, de tipo silicatos o polímeros. En este caso se distingue entre cuerpos moldeados y masas de recubrimiento. De este modo se caracterizan por su estabilidad a la hidrólisis frente a los materiales acuosos y, frecuentemente, acuosos alcalinos.

Se entenderá por un cuerpo moldeado mineral, un cuerpo moldeado que se forme a partir de una mezcla formada por un agente aglutinante mineral, agua, aditivos así como, en caso dado, agentes auxiliares tras moldeo, endureciéndose la mezcla de agente aglutinante mineral-agua como función del tiempo, en caso dado bajo el efecto de la temperatura elevada. Los agentes aglutinantes minerales son conocidos en general. Éstos están constituidos por productos inorgánicos, finamente divididos, tales como la cal, el yeso, la arcilla, légamo y/o cemento, que se transforman en su estado listo para su utilización mediante agitación con agua, solidificándose en forma de piedra cuando ésta última se abandona a sí misma, al aire o incluso bajo el agua, en caso dado bajo la acción de temperatura elevada.

Los aditivos están constituidos, por regla general, por minerales en forma de grano o en forma de fibras, naturales o sintéticos (gravilla, arena, fibras de vidrio o minerales), en casos especiales incluso constituidos por metales o por aditivos orgánicos o por mezclas de los aditivos citados, con tamaños de grano o con longitudes de las fibras que estén adaptadas, en forma en sí conocida, a las finalidades de aplicación correspondientes. Frecuentemente se emplearán también, conjuntamente, pigmentos coloreados como aditivos para la generación de un color.

Como agentes auxiliares entran en consideración, especialmente, aquellas sustancias que aceleren o que retarden el endurecimiento o que influyan sobre la elasticidad y sobre la porosidad el cuerpo moldeado mineral solidificado. En este caso se trata especialmente de polímeros, como los que son conocidos por las publicaciones US-A 4 340 510, GB-PS 15 05 558, US-A 3 196 122, US-A 3 043 790, US-A 3 239 479, DE-A 43 17 035, DE-A 43 17 036, JP-A 91/131 533 y por otras bibliografías.

De manera especial, las microcápsulas son adecuadas para la modificación de materiales minerales aglutinantes (preparaciones que contengan mortero), que contengan un agente aglutinante mineral, que esté constituido en un 70 hasta un 100% en peso por cemento y por 0 hasta un 30% en peso de yeso. Esto es válido, especialmente, cuando el cemento sea el único agente aglutinante mineral. El efecto, según la invención, depende en este caso esencialmente del tipo de cemento. De acuerdo con el procedimiento pueden emplearse, por lo tanto, cemento de alto horno, cemento de pizarra bituminosa, cemento Portland, cemento Portland hidrofobado, cemento rápido, cemento hinchable o cemento de arcilla, habiéndose revelado como especialmente favorable el empleo del cemento Portland. Con relación a otros detalles se hará referencia a la publicación DE-A 19 623 413.

De manera típica, las composiciones secas de los materiales aglutinantes de construcción, minerales, contienen, con relación a la cantidad del agente aglutinante mineral, desde un 0,1 hasta un 20% en peso de microcápsulas. Los materiales de construcción aglutinantes, minerales, según la invención, presentan una buena capacidad almacenadora de calor frente a los materiales de construcción tradicionales.

De manera especialmente preferente, se emplearán las microcápsulas en masas de recubrimiento minerales, tales como revoques. Un revoque de este tipo para interiores está compuesto usualmente por yeso, como agente aglutinante. Cuanto mayor sea la proporción de las microcápsulas en la masa para el recubrimiento, tanto mayor será, naturalmente, la acción almacenadora del calor. Por regla general, la proporción en peso entre yeso/microcápsulas está comprendida entre 95:5 y 70:30. Naturalmente son posibles proporciones mayores de microcápsulas.

Los recubrimientos para exteriores, tales como fachadas exteriores o recintos húmedos, pueden contener cemento (revoque cementoso), cal o vidrio soluble (revoque mineral o de silicato) o dispersiones de materiales sintéticos (revo-

ES 2 284 767 T3

que de resina sintética) como aglutinantes junto con cargas y, en caso dado, pigmentos para la generación de un color. La proporción de las microcápsulas en el conjunto de la materia sólida corresponde a la proporción en peso para el revoque de yeso.

- 5 El revoque de yeso endurecido se caracteriza, además, por un almacenamiento mejorado del calor debido a una menor tendencia a la absorción de agua y a una mayor elasticidad.

Además, las microcápsulas son adecuadas como aditivo en cuerpos moldeados polímeros o en masas de recubrimiento polímeras. Bajo esta expresión se entenderán materiales sintéticos termoplásticos y duroplásticos, durante cuya
10 elaboración no se destruyen las microcápsulas. Son ejemplos las resinas epoxi, de urea, de melamina, de poliuretano y de silicona y también los barnices tanto a base de disolventes, a base de un elevado contenido en materia sólida (High-Solid), los barnices pulverulentos o los barnices a base de agua y las películas en dispersión. Las microcápsulas son adecuadas también para la incorporación en espumas de material sintético y fibras. Ejemplos de espumas son la
15 espuma de poliuretano, la espuma de poliestireno, la espuma de látex y la espuma de resina de melamina.

Además, pueden conseguirse efectos ventajosos si las microcápsulas se incorporan en cuerpos moldeados minerales, que estén espumados.

Preferentemente, se emplearán las microcápsulas, según la invención, en cuerpos moldeados minerales, en masas
20 para recubrimiento minerales y en placas de yeso encartonado.

Las microcápsulas pueden incorporarse en forma de polvo o en forma de dispersión en las placas de yeso encartonado. En este caso se incorporará preferentemente desde un 5 hasta un 40% en peso, especialmente desde un 20 hasta un 35% en peso de microcápsulas, referido al peso total de la placa de yeso encartonado (substancia seca). La
25 obtención de las placas de yeso encartonado es conocida en general.

Las placas de yeso encartonado están constituidas, por regla general, por un núcleo de yeso con placas de cartón aplicadas por ambos lados. Estas se fabrican usualmente de tal manera que se dispone la pasta acuosa de yeso, de manera discontinua o de manera continua, entre dos placas de cartón a base de celulosa, efectuándose un moldeo de
30 las placas. La pasta de yeso se prepara, como es conocido en general, mediante adición continua y mezcla continua de β -semihidrato de sulfato de calcio en agua con aditivos. Las microcápsulas pueden dosificarse tanto junto con el sulfato de calcio, así como también pueden estar presentes ya en la dispersión acuosa. La pasta de yeso, obtenida de este modo, se aplica sobre las placas de cartón, por ejemplo por pulverización y se cubre con cartón.

Durante el endurecimiento inicial se moldean las placas de cartón en una prensa para dar tiras con una anchura de,
35 por ejemplo, 1,2 - 1,25 m y con un espesor de 9,25, de 12,5, de 15,0, de 18,0 o de 25 mm. Estas tiras se endurecen en el transcurso de algunos minutos y se cortan en placas. En este estadio las placas contienen, por regla general, todavía un tercio de su peso en agua libre. Para eliminar el agua residual se someten las placas a un tratamiento térmico a temperaturas de 250°C aproximadamente. Las placas de yeso encartonado, obtenidas de este modo, tienen
40 una densidad de 750 hasta 959 kg/m³.

Para las placas de yeso encartonado se empleará usualmente cartón con un peso de aproximadamente 300 g/m². Los cartones de este tipo se fabrican en la mayoría de los casos con varias capas, representando la última capa la capa de cobertura del cartón y tiene un peso desde 10 hasta 100 g/m², preferentemente desde 30 hasta 70 g/m².

En lugar de cartón a base de celulosa pueden emplearse alternativamente, también, estructuras fibrosas a modo de coberturas por ambos lados de las placas de yeso encartonado según la invención. Los materiales alternativos son fibras polímeras constituidas, por ejemplo, por polipropileno, por poliéster, por poliamida, por poliacrilatos, por
50 poliacrilonitrilo y similares. También son adecuadas las fibras de vidrio. Los materiales alternativos pueden emplearse como tejidos y en forma de las estructuras denominadas "no tejidas -nonwovens-", es decir como estructuras de tipo vellón.

Tales placas de yeso encartonado son conocidas, por ejemplo, por las publicaciones US 4,810,569, US 4,195,110 y US 4,394,411.

Puede conseguirse una mayor resistencia a la adherencia sobre las bases tales como cartón mediante la adición de polímeros naturales y/o sintéticos. Los polímeros solubles en agua, adecuados, son: almidones y éteres de almidón, metilcelulosas de elevado peso molecular y otros derivados de la celulosa, derivados de goma guar, polvos termoplásticos en dispersión y dispersiones líquidas a base de acetato de vinilo, de etileno-acetato de vinilo, de propionato de
60 vinilo, de estireno-butadieno, de acrilato de estireno y de acrilato puro. Las cantidades añadidas del polímero están comprendidas entre 0,1 y 5% en peso, referido al peso total seco del yeso y del acumulador del calor latente.

Además, es ventajoso añadir como otros aditivos, agentes para la retención del agua y/o espesantes. A este respecto son ejemplos el alcohol polivinílico, los derivados de la celulosa, tales como la hidroxietilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa, la carboximetilcelulosa, el ácido poliacrílico y copolímeros con ácido acrílico, tales como, por ejemplo, coacrilato de polietileno, ácido polimaleico-co-acrílico, co-acrilato de poliisobutileno y dispersiones polímeras ricas en ácido acrílico con estireno o con ésteres del ácido acrílico o acetato de vinilo, como los que se emplean a modo de espesantes por ejemplo para el ennoblecimiento del papel. Usualmente se emplearán los agentes para la retención del

ES 2 284 767 T3

agua y/o los espesantes en cantidades desde un 0,05 hasta un 2% en peso, referido al peso total seco del yeso y del acumulador del calor latente.

Las indicaciones en porcentaje en los ejemplos están constituidas por porcentajes en peso.

Ejemplo 1

Fase acuosa

572 g	de agua
80 g	de una dispersión coloidal al 50 % de SiO ₂ en agua, a pH 9,3 (tamaño medio de las partículas 108,6 nm, valor medio Z según la dispersión de la luz)
2,1 g	de una solución acuosa al 2,5 % de nitrito de sodio
20 g	de metilcelulosa, solución acuosa al 1 % (viscosidad 15.000 mPas al 2 % en agua)

Fase oleaginosa

440 g	de alcano con 18 hasta 20 átomos de carbono (destilado industrial)
77 g	de metacrilato de metilo
33 g	de diacrilato de butanodiol
0,76 g	de tioglicolato de etilhexilo
1,35 g	de perpivalato de t-butilo

Alimentación 1: 1,09 g de hidroperóxido de t-butilo, al 70% en agua

Alimentación 2: 0,34 g de ácido ascórbico, 0,024 g de NaOH, 56 g de H₂O

Se dispuso la fase acuosa anteriormente indicada a temperatura ambiente y se ajustó a pH 4 con 3 g de ácido nítrico al 10%. Tras adición de la fase oleaginosa se dispersó a 4.200 revoluciones por minuto con un agitador disolvedor rápido. Al cabo de 40 minutos de dispersión se obtuvo una emulsión estable con un tamaño de las partículas de 2 hasta 12 μm de diámetro. La emulsión se calentó hasta 56°C bajo agitación con un agitador de ancla en el transcurso de 4 minutos, hasta 58°C en el transcurso de otros 20 minutos, hasta 71°C en el transcurso de otros 60 minutos y hasta 85°C en el transcurso de otros 60 minutos. La dispersión de microcápsulas, formada, se enfrió bajo agitación a 70°C y se le añadió la alimentación 1. La alimentación 2 se dosificó bajo agitación a 70°C en el transcurso de 80 minutos. A continuación se enfrió. La dispersión de microcápsulas formada tenía un contenido en materia sólida del 46,8% y un tamaño medio de las partículas $D(4,3) = 9,5 \mu\text{m}$ (medido con difracción de Fraunhofer, valor medio en volumen).

La dispersión pudo secarse en un secadero por pulverización de laboratorio con tobera para dos productos y separación por ciclón con una temperatura de entrada de 130°C del gas caliente y con una temperatura de salida de 70°C del polvo procedente de la torre de pulverización, sin problemas. La dispersión de las microcápsulas y el polvo mostraron, por calentamiento en el ensayo de calorimetría diferencial a una velocidad de calentamiento de 1 K/minuto, un punto de fusión comprendido entre 26,5 y 29,5°C y una entalpía de transformación de 120 J/g de mezcla de alcanos. La proporción en cápsulas $\leq 4 \mu\text{m}$ fue del 3%.

ES 2 284 767 T3

Ejemplo 2

(No corresponde a la invención)

5 De manera análoga a la del ejemplo 1 se prepararon microcápsulas, con la diferencia de que se emplearon 263 g de una dispersión coloidal al 30% de SiO₂ en agua (pH 9,8, tamaño medio de las partículas 19 nm, valor medio Z según la dispersión de la luz; Ludox[®] HS, firma DuPont) y 10,1 g de una solución acuosa al 20% de un polímero formado por un 59% de sal sódica del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, 20% de ácido acrílico, 20% de acrilato de metilo y 1% de estireno (valor K 69) en lugar de la metilcelulosa. La dispersión de microcápsulas, formada, tenía
10 un contenido en materia sólida del 46,5% y un tamaño medio de las partículas $D(4,3) = 9,1 \mu\text{m}$. La proporción en cápsulas $\leq 4 \mu\text{m}$ fue del 30%.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Microcápsulas, que comprenden una o varias sustancias lipófilas como material para el núcleo y un polímero como vaina para la cápsula, que pueden obtenerse mediante polimerización por medio de radicales de una emulsión de aceite-en-agua, que contiene

- desde un 30 hasta un 100% en peso, referido al peso total de los monómeros, de uno o varios ésteres de alquilo con 1 hasta 24 átomos de carbono del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico (monómero I),
- 10 - desde 0 hasta un 80% en peso, referido al peso total de los monómeros, de un monómero bifuncional o polifuncional (monómero II), que no sea soluble en agua o que sea difícilmente soluble en agua y
- 15 - desde 0 hasta un 40% en peso, referido al peso total de los monómeros, de otros monómeros (monómeros III)

la sustancia lipófila y partículas inorgánicas, sólidas, con un tamaño medio de las partículas desde 45 hasta 1.000 nm.

20 2. Microcápsulas según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque las partículas inorgánicas, sólidas, se eligen entre el grupo formado por los ácidos silícicos altamente dispersados, el pirofosfato de magnesio y el fosfato tricálcico.

3. Microcápsulas según la reivindicación 1 o 2, **caracterizadas** porque las partículas inorgánicas, sólidas, tienen un tamaño medio desde 45 hasta 500 nm.

25 4. Microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas** porque la emulsión de aceite-en-agua contiene, adicionalmente, coloides protectores neutros.

5. Microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas** porque la mezcla de monómeros está constituida por

- 30 - desde un 30 hasta un 95% en peso, referido al peso total de los monómeros, de uno o varios ésteres de alquilo con 1 hasta 24 átomos de carbono del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico (monómero I),
- desde un 5 hasta un 60% en peso, referido al peso total de los monómeros, de un monómero bifuncional o polifuncional (monómero II), que no sea soluble en agua o que sea difícilmente soluble en agua y
- 35 - desde 0 hasta un 40% en peso, referido al peso total de los monómeros, de otros monómeros (monómeros III).

40 6. Microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas** porque la sustancia lipófila tiene su transición de fases sólido/líquido en el intervalo de temperaturas desde -20 hasta 120°C.

7. Procedimiento para la obtención de microcápsulas, según las reivindicaciones 1 a 6, en el que se polimeriza por medio de radicales una emulsión de aceite-en-agua, que contiene

- 45 - desde un 30 hasta un 100% en peso, referido al peso total de los monómeros, de uno o varios ésteres de alquilo con 1 hasta 24 átomos de carbono del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico (monómero I),
- desde 0 hasta un 80% en peso, referido al peso total de los monómeros, de un monómero bifuncional o polifuncional (monómero II), que no sea soluble en agua o que sea difícilmente soluble en agua y
- 50 - desde 0 hasta un 40% en peso, referido al peso total de los monómeros, de otros monómeros (monómeros III)

55 la sustancia lipófila y partículas inorgánicas, sólidas, con un tamaño medio de las partículas desde 45 hasta 1.000 nm y, en caso dado, se seca por pulverización.

60 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque la emulsión de aceite-en-agua se prepara a un valor del pH en el intervalo desde 2 hasta 6, que se ha ajustado con ácidos elegidos del grupo formado por el ácido cítrico, el ácido fórmico, el ácido clorhídrico, el ácido nítrico, el ácido fosfórico, el ácido sulfúrico y el ácido amidosulfónico.

9. Empleo de microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 6, en materiales aglutinantes para construcción, en textiles o en placas de yeso encartonado.

65 10. Placas de yeso encartonado que contienen desde un 5 hasta un 40% en peso de microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 6, con relación al peso de la placa de yeso encartonado.