

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2005.08.02	(73) Titular(es): BASF SE 67056 LUDWIGSHAFEN	DE
(30) Prioridade(s): 2004.08.10 EP 04018933		
(43) Data de publicação do pedido: 2007.05.09	(72) Inventor(es): EKKEHARD JAHNS KARL KOLTER GABRIELE LANG-WITTKOWSKI MARCO SCHMIDT MICHAEL SENGE	DE DE DE DE DE
(45) Data e BPI da concessão: 2012.09.26 243/2012	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **PREPARAÇÃO DE MICROCÁPSULAS COM PARTÍCULAS GROSSEIRAS**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO INCLUI A PREPARAÇÃO DE UMA DISPERSÃO DE MICROCÁPSULAS COM PARTÍCULAS GROSSEIRAS CONTENDO PARTÍCULAS COM UM TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULAS ENTRE 200 µM E 5 CM. A REFERIDA PREPARAÇÃO CONTÉM IGUALMENTE MICROCÁPSULAS CONTENDO UM NÚCLEO DE CÁPSULA CONTENDO UM MATERIAL ACUMULADOR DE CALOR LATENTE, UM POLÍMERO DUROPLÁSTICO COMO UMA PAREDE DE CÁPSULA, E PELO MENOS UM AGENTE DE COESÃO AO POLÍMERO, SENDO QUE O AGENTE DE COESÃO AO POLÍMERO DESTA CONTÉM PROPRIEDADES TERMOPLÁSTICAS PARA ALÉM DAS PROPRIEDADES DE FORMAÇÃO DE PELÍCULA SOB AS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO. O AGENTE DE COESÃO CALCULADO COM BASE NAS QUANTIDADES EM SÓLIDO REPRESENTA CERCA DE 1 A 30 % MASSA/PESO EM RELAÇÃO AO PESO TOTAL DA PREPARAÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS COM PARTÍCULAS GROSSEIRAS.

RESUMO

"PREPARAÇÃO DE MICROCÁPSULAS COM PARTÍCULAS GROSSEIRAS"

A presente invenção inclui a preparação de uma dispersão de microcápsulas com partículas grosseiras contendo partículas com um tamanho médio de partículas entre 200 μm e 5 cm . A referida preparação contém igualmente microcápsulas contendo um núcleo de cápsula contendo um material acumulador de calor latente, um polímero duroplástico como uma parede de cápsula, e pelo menos um agente de coesão ao polímero, sendo que o agente de coesão ao polímero deste contém propriedades termoplásticas para além das propriedades de formação de película sob as condições de processamento. O agente de coesão calculado com base nas quantidades em sólido representa cerca de 1 a 30 % massa/peso em relação ao peso total da preparação das micropartículas com partículas grosseiras.

DESCRIÇÃO

"PREPARAÇÃO DE MICROCÁPSULAS COM PARTÍCULAS GROSSEIRAS"

A presente invenção inclui uma preparação de micropartículas grosseiras contendo um armazenador de calor latente microencapsulado e um ou mais agentes de coesão poliméricos bem como procedimentos para o seu fabrico e a sua aplicação em permutadores de calor e materiais de construção.

Nos últimos anos têm-se procurado desenvolver novas combinações de materiais de construção com armazenamento de calor latente. A sua funcionalidade é baseada na transição de fase sólida/líquida associada à entalpia de transição, o que significa que há o consumo de energia ou dissipação de energia para o ambiente. Assim, eles podem ser utilizados para manter uma temperatura constante numa gama de temperatura pré-determinada. Uma vez que os materiais de armazenamento de calor latente estão presentes, dependendo da temperatura e do líquido, estes não podem ser processados diretamente com os materiais de construção, uma vez que existe o risco de emissões para o ar e a separação de materiais de construção.

EP-A-1 029 018 descreve a utilização de microcápsulas com uma parede de cápsula feita de um éster metacrílico altamente reticulado e um polímero de núcleo de armazenamento de calor latente, em materiais de construção de ligação, tais como cimento ou gesso. Uma vez que as paredes das cápsulas têm uma espessura na gama de 5 a 500 nm, são muito sensíveis à pressão, efeito esse que é usado no seu uso em papéis de cópia sem carbono. Isto limita no entanto a sua utilidade.

DE-A-101 39 171 descreve a utilização de materiais microencapsulados de armazenamento de calor latente em gesso. Adicionalmente, o anterior pedido de patente EUA n°. de série 60/573420 ensina a utilização de materiais microencapsulados de armazenamento de calor latente num aglomerado de partículas de melamina-formaldeído como agente de coesão.

Em todas estas diferentes aplicações, as microcápsulas são utilizadas na sua forma de pó com tamanhos de partícula na gama de 1 a 50 μm . Os pós são contudo muitas vezes difíceis de processar. Isto leva a formulações com um elevado teor de agente de coesão. Considerando-se os documentos acima descritos, a proporção de agente de coesão face às microcápsulas na sua forma de sólido, calculada com base na sua soma total, o conteúdo de microcápsulas varia até 30 % massa/peso, e o teor de agente de coesão é de 70 % massa/peso ou mais. É desejável uma optimização através do aumento da proporção do componente de armazenamento de calor latente, face à proporção de microcápsulas.

JP 2001098259 descreve a mistura de material microencapsulado de armazenamento de calor latente com água e cimento e subsequente esmagamento do material curado até se obter tamanhos de partícula $> 1 \text{ mm}$. Essas partículas são usadas como camas em paredes e pisos.

JP 2001303032 ensina um extruído microencapsulado de um pigmento de gel de sílica e uma dispersão de microcápsulas em que as microcápsulas têm um núcleo de cápsula de material de armazenamento de calor latente.

US 6,703,127 ensina macropartículas, que são formadas através da suspensão microencapsulada de material de

armazenamento de calor latente, numa solução de um agente espessante, cujas gotas são curadas através de uma adição gota a gota numa solução de reticulação. Assim, as gotas endurecidas desta forma possuem propriedades de desempenho significativamente mais pobres.

GB 870 476 descreve macrocápsulas contendo microcápsulas com um material de parede que forma de películas como a gelatina, que são mantidas juntas, de modo a formar aglomerados, por uma parede de cápsula feita de um tal polímero que forma películas. As macrocápsulas deste tipo têm características de desempenho muito mais pobres, uma vez que tendem a inchar e são sensíveis a bactérias.

DE-A-102 00 316 ensina a produção de peças moldadas por injeção de plástico a partir de grânulos de plástico, que podem ser adicionados, antes da injeção no molde de cavidade de substrato com partes de armazenamento de calor latente. Os espaços capilares dos materiais de suporte minerais têm uma estrutura absorvente sólido, em que o podem ser realizados os materiais de armazenamento de calor latente. Os espaços capilares no substrato, são, no entanto, em última análise, sistemas abertos, de modo a que quando a temperatura aumenta, é esperada uma descarga de cera líquida, aquando da passagem para a fase líquida do material de armazenamento de calor latente.

DE-A-100 58 101 descreve o corpo de armazenamento de calor latente com um invólucro exterior do corpo feito de plástico duro, tais como metacrilato de polimetilo e um enchimento de material de armazenamento de calor latente. Estes corpos são preparados por um método de injeção de dois componentes. O material de armazenamento de calor latente é solidificado por meio da adição de um copolímero de bloco do tipo gel. Desta forma, por revestimento do

corpo por rolamento podem ser feitos discos de grande armazenamento de calor. No presente documento, como também na DE-A-102 00 316, os materiais de armazenamento de calor latente podem ser processados diretamente e alcançar uma estabilização através dos aditivos de cera.

Finalmente, a DE-A-100 48 536 ensina um armazenador dinâmico de calor latente com um material de armazenamento de calor espesso do tipo gel, no interior do qual e entre cujas partículas pequenas, flui um permutador de calor. O princípio funcional baseia-se no facto de que o calor da transferência de fluidos vaporiza e condensa em contacto com o acumulador de calor latente, e transfere energia ao mesmo. É, no entanto, problemático que as partículas sejam amolecidas pelo calor, e os caminhos de fluxo sejam estreitados.

A utilização de materiais de gel solidificado como materiais de armazenamento de calor latente bem como uma estrutura de suporte adicional, tem também a consequência de a proporção do material de armazenamento de calor latente seja inferior a 60 % massa/peso, com base no peso total da composição em peso.

WO 200224789 diz respeito a misturas de polímeros de polietileno, que são obtidas através da mistura do polietileno fundido com material de armazenamento de calor latente e subsequente trituração e são seguidamente extrudidas num segundo passo de processamento em conjunto com polipropileno. Os grânulos assim obtidos têm, no entanto, uma muito baixa proporção de material de armazenamento de calor latente, de modo que a capacidade de armazenamento de calor é apenas reduzida.

Portanto, um aspecto da presente invenção consistiu em encontrar uma preparação de armazenamento de calor latente, cuja quantidade de material de armazenamento de calor latente é elevada e, portanto, exhibe um elevado armazenamento de energia e alta eficiência.

Além disso, as composições de armazenamento de calor latente podem ser vantajosamente utilizadas em permutadores de calor e em sistemas abertos, tais como a ventilação centralizada e descentralizada.

Por conseguinte, foi descoberta uma formulação de microcápsulas grosseira, a qual exhibe partículas cujos tamanhos de partículas se situam na gama de 200 μm a 5 cm, contendo microcápsulas as quais possuem um núcleo de cápsula de material de armazenamento de calor latente e de um polímero termoendurecível como cápsula de parede e um ou mais agentes de coesão poliméricos, cujo polímero de coesão exhibe uma temperatura de transição vítrea compreendida entre -60 a +150 °C, e é termoplástico, tendo características de formação de película nas condições de manuseamento e é composto de um ou mais monómeros etilenicamente insaturados M através de polimerização em emulsão aquosa, em que o teor de agente de coesão calculado enquanto sólido se situa entre 1 a 30 % massa/peso, com base no peso total da preparação de microcápsulas grosseira bem como um método para a sua preparação e sua utilização em permutadores de calor e materiais de construção.

No contexto das partículas da presente invenção estão compreendidas sob a designação grosseira as partículas cujas dimensões são da ordem de 200 μm a 5 cm, de preferência, de 500 μm a 2 cm. Estas partículas podem ter uma forma amorfa, esférica, em forma de bastonete, dependendo do seu método de produção. No caso de estruturas

esféricas, o diâmetro médio é de 200 μm a 2 cm, de preferência 500 μm a 1 cm. No caso de formas em bastonete, na sua dimensão mais longa tem um valor de mais de 5 cm, geralmente na gama de 1 mm a 2 cm. A menor dimensão tem um valor de pelo menos 200 μm , normalmente de 500 μm a 5 mm. No caso de as partículas serem semelhantes a uma haste, a proporção de comprimento face ao diâmetro situa-se tipicamente no valor de 10 : 1, de preferência um valor de não superior a 5 : 1.

Nas preparações de microcápsulas preferidas de acordo com a presente invenção, é preferível que 90 % massa/peso das partículas exiba um tamanho > 500 μm , de preferência > 700 μm , em especial > 1 mm, determinada através da técnica de peneiração.

As partículas de acordo com a presente invenção são agregados assimétricos de partículas de pó, os quais exibem apenas aproximadamente a forma de uma esfera, uma haste, um cilindro e cuja superfície é, frequentemente, desigual e irregular. Tais partículas são também muitas vezes referidas como um granulado ou aglomerado. Uma outra forma de aglomerados são materiais compactados, também chamados de pastilhas ou comprimidos, os quais são conhecidos a partir da produção de medicamentos.

As preparações grosseiras de acordo com a presente invenção compreendem pelo menos 90 % massa/peso de microcápsulas predominantemente e agentes de coesão poliméricos. De preferência, o teor de agente de coesão, calculado enquanto sólido, situa-se entre 1 - 40 % massa/peso, de preferência 1 - 30 % massa/peso, particularmente de preferência 1 - 25 % massa/peso, particularmente 1 - 20 % massa/peso, e ainda mais preferivelmente 2 - 15 % massa/peso, com base no peso total da preparação grosseira de partículas.

As composições preferidas compreendem, com base no seu peso total, 55 - 94 % massa/peso de material de armazenamento de calor latente, 1 - 30 % massa/peso de agente de coesão polimérico, calculados sob a forma de sólido, material da parede da microcápsula, bem como 0 - 10 % massa/peso de outros possíveis aditivos.

São particularmente preferidas as composições em grânulos, em particular de 85 - 99 % massa/peso de material de armazenamento de calor latente microencapsulado, 1 - 15 % massa/peso de polímeros enquanto agentes de coesão, calculados sob a sua forma sólida, e 0 - 5 % massa/peso de outros possíveis aditivos.

Uma vez que as preparações de microcápsulas grosseiras são geralmente preparados por tratamento com água ou com substâncias aquosas, as preparações podem conter resíduos de água. A quantidade do teor de água residual é normalmente de 0 a cerca de 2 % massa/peso, com base no peso total.

As microcápsulas contidas na preparação de microcápsulas são partículas que possuem um núcleo de cápsula constituída essencialmente de mais de 95 % massa/peso, de material de armazenamento de calor latente e de um polímero como parede da cápsula. O núcleo da cápsula está por isso líquido ou sólido, dependendo da temperatura. O tamanho médio de partícula das cápsulas (Z-médio através da dispersão de luz) é de 0,5 a 100 μm , de preferência 1 a 80 μm , de preferência 1 a 50 μm . A proporção em peso do núcleo da cápsula face ao peso da cápsula de parede é geralmente de 50:50 a 95:5. De preferência, é usada uma proporção de núcleo / parede entre 70:30 a 93:7.

Materiais de armazenamento de calor latente são definidos como substâncias que, no intervalo de temperatura no qual a transferência de calor está a ter lugar, exibam uma transição de fase. De preferência, os materiais de armazenamento de calor latente tem uma transição de fase sólida/líquida na gama de temperaturas entre -20 a +120 ° C. Normalmente, inclui-se como material de armazenamento de calor latente, uma substância orgânica, de preferência uma substância lipofílica.

Como substâncias adequadas podem ser referidas por exemplo:

- compostos de hidrocarbonetos alifáticos tais como hidrocarbonetos C₁₀-C₄₀ saturados ou insaturados, que podem ser ramificados ou de preferência lineares, tais como por exemplo, n-tetradecano, n-pentadecano, n-hexadecano, n-heptadecano, n-octadecano, n-nonadecano, n-eicosano, n-heneicosano, n-docosano, n-tricosano, n-tetracosano, n-pentacosano, n-hexacosano, n-heptacosano, n-octacosano, e hidrocarbonetos cíclicos, por exemplo, ciclohexano, ciclooctano, ciclodecano;

- compostos de hidrocarbonetos, tais como benzeno, naftaleno, bifenilo, o- ou n-terfenilo, hidrocarbonetos aromáticos com radicais alquilo C₁-C₄₀ como substituintes, tais como dodecilbenzeno, tetradecilbenzeno, hexadecilbenzeno, hexilonaftaleno ou decilonaftaleno;

- ácidos gordos C₆-C₃₀ saturados ou insaturados, como o ácido láurico, esteárico, ácido oleico ou ácido beénico, de preferência misturas eutéticas de ácido decanóico com p.e. ácido mirístico, ácido palmítico ou ácido láurico;

- Álcoois gordos tais como álcool laurico, álcool esteárico, álcool oleílico, álcool miristílico, álcool

cetílico, misturas como álcool gordo de coco bem como os denominados oxoálcoois, obtidos através da hidroformilação de α -olefinas e reações adicionais;

- aminas- C_6 - C_{30} gordas, tais como decilamina, dodecilamina, tetradecilamina ou hexadecilamina;

- Ésteres tais como ésteres de alquilo- C_1 - C_{10} com ácidos gordos, tais como palmitato de propilo, estearato de metilo ou palmitato de metilo, bem como de preferência suas misturas eutéticas ou metilocinamato;

- ceras naturais e sintéticas tais como cera de ácido montan, cera de ésteres de Montan, cera de carnaúba, cera de polietileno, ceras oxidadas, cera de éter de polivinilo, cera de etilenovinilacetato ou de ceras curadas através do processo de Fischer-Tropsch;

- os hidrocarbonetos halogenados, tais como parafina clorada, bromoctadecano, bromopentadecano, bromononadecano, bromoeicosano, bromodocosano.

São adicionalmente adequadas misturas destas substâncias, desde que não resulte numa redução do ponto de fusão para fora da gama desejada, ou o calor de fusão da mistura seja demasiado baixo para uma aplicação útil.

É por exemplo vantajosa, a utilização de n-alcanos puros, n-alcanos com uma pureza superior a 80%, como as misturas destes alcanos obtidas sob a forma de um destilado industrial e obtidas comercialmente como tal.

Além disso, pode ser vantajoso para as cápsulas de substâncias formadoras do núcleo nas quais sejam admitidos compostos solúveis, a prevenção parcial da ocorrência da

depressão do ponto de fusão, por vezes, das substâncias apolares. São vantajosamente utilizados, como descrito na patente US-5 456 852, compostos com um ponto de fusão 20 a 120 K superior ao da substância do núcleo em si. Os compostos adequados são as substâncias lipofílicas acima mencionadas como ácidos gordos, álcoois gordos, amidas gordas e compostos de hidrocarbonetos alifáticos. Estes são utilizados em quantidades de 0,1 a 10 % massa/peso, com base no núcleo da cápsula adicionado.

Dependendo do intervalo de temperatura em que o armazenamento de calor for desejado, assim são selecionados os materiais de armazenamento de calor latente. Por exemplo, para o armazenamento de calor em materiais de construção num clima temperado, são preferidos materiais de armazenamento de calor latente, cuja transição de fase sólida/líquida se situe na gama de temperaturas de 0 a 60 °C. Escolhem-se assim por norma substâncias individuais ou misturas para aplicação em interiores, com temperaturas de transição de 15 a 30 °C. Em aplicações de energia solar, como um meio de armazenamento, ou para evitar o sobreaquecimento do isolamento transparente, em especial como descrito na EP-A 333 145, são adequadas temperaturas de transição de 30 a 60 °C.

São preferidos como materiais de armazenamento de calor latente os hidrocarbonetos alifáticos, em particular de preferência aqueles listados acima a título de exemplo. Em particular, os hidrocarbonetos alifáticos com 14 a 20 átomos de carbono e suas misturas, são os preferidos.

Como polímeros para a parede da cápsula, principalmente para as microcápsulas conhecidas para a cópia de documentos, podem ser usados materiais conhecidos. Assim é possível, por exemplo, os materiais de armazenamento de

calor latente para encapsular em gelatina com outros polímeros de acordo com as condições descritas nos métodos GB-A 870 476, US 2,800,457, US 3,041,289.

Enquanto materiais de parede preferidos para a parede da cápsula das microcápsulas, são preferíveis polímeros termoendurecíveis, que sejam muito estáveis com o envelhecimento. Os materiais de parede termoendurecíveis são entendidos como sendo materiais que não podem ser amolecidos devido ao seu elevado grau de reticulação, mas os quais se decompõem a temperaturas elevadas. Os materiais adequados incluem resinas termoendurecíveis por exemplo resinas de formaldeído altamente reticuladas, poliureias altamente reticuladas e poliuretanos altamente reticulados bem como polímeros de éster de ácido acrílico e metacrílico altamente reticulados.

Sob a designação de resinas de formaldeído incluem-se produtos da reação de formaldeído com

- Triazinas como melamina
- Ureias como a ureia
- Fenóis, tais como fenol, m-cresol e resorcinol
- Os compostos amino e amido, tais como a anilina, p-tolueno sulfonamida, etileno ureia e guanidina,

ou as suas misturas.

Como resinas de formaldeído preferíveis como parede da cápsula são resinas de ureia-formaldeído, resinas de ureia-resorcinol-formaldeído, resinas de melamina-ureia resinas e resinas de melamina-formaldeído. São também preferidos os grupos alquilo-C₁-C₄, em particular éter de metilo destas resinas de formaldeído bem como misturas destas resinas de formaldeído. São preferíveis em particular resinas de melamina-formaldeído e/ou de preferência os seus éteres metílicos.

Nos procedimentos bem conhecidos dos papeis de cópia sem carbono, são utilizadas resinas como pré-polímeros. O pré-polímero é ainda solúvel na fase aquosa e migra ao longo e no decurso da policondensação na interface e circunda as gotículas de óleo. Processos para a microencapsulação com resinas de formaldeído, são geralmente conhecidos e descritos por exemplo em EP-A-562 344 e EP-A-974 394.

As paredes das cápsulas de poliureias e poliuretanos são também conhecidos dos papeis de cópia sem carbono. As paredes da cápsula são formadas através da reação de reagentes contendo grupos NH_2 ou OH com di- e/ou poli-isocianatos. Os isocianatos adequados incluem diisocianato de etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno e diisocianato de 2,4- e de 2,6-toluileno. Além destes são também mencionados os derivados de poliisocianatos como derivados com uma estrutura de biureto, poliuretoniminas e isocianuratos. Enquanto reagentes são incluídos: a hidrazina, guanidina e os seus sais, hidroxilamina, di- e poliaminas e aminoálcoois. Procedimentos de poliadição interfacial são conhecidos por exemplo a partir da US 4,021,595, EP-A 0 392 876 e EP-A 0 535 384.

São preferidas microcápsulas, cuja parede da cápsula é um éster metacrílico altamente reticulado. O grau de reticulação é, neste caso, com um agente de reticulação ≥ 10 % massa/peso, com base no total do polímero obtido.

Nas microcápsulas preferidas, os polímeros de formação de parede são construídos de 10 a 100 % massa/peso, de preferência 30 a 95 % massa/peso de um ou mais ésteres de alquilo- $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ de ácido acrílico e/ou ácido metacrílico como monómeros I. Para além disso, os polímeros podem conter na

forma de copolímeros, até 80 % massa/peso, preferencialmente de 5 a 60 % massa/peso, em particular de 10 a 50 % massa/peso, de monómero bi- ou polifuncionais como monómero II, o qual não é solúvel ou apenas pouco solúvel em água. Adicionalmente, os polímeros podem conter até 90 % massa/peso, de preferência até 50 % massa/peso, em especial até 30 % massa/peso de outros monómeros III copolimerizados.

Enquanto monómeros I são adequados ésteres de alquilo-C₁-C₂₄ de ácido acrílico e/ou metacrílico. São particularmente preferidos enquanto monómeros I, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo e acrilato de n-butilo e/ou os metacrilatos correspondentes. São preferidos acrilato de isopropilo, acrilato de isobutilo, acrilato de sec-butilo e acrilato de tert.-butilo e os metacrilatos correspondentes. Para além destes é referido metacrilonitrilo. Geralmente, são preferíveis os metacrilatos.

Os monómeros II adequados são monómeros bi- ou polifuncionais, os quais não são solúveis em água ou dificilmente solúveis em água, mas têm uma boa a limitada solubilidade na substância lipofílica. Sob a designação de baixa solubilidade entende-se uma solubilidade inferior a 60 g/L a 20 °C. Sob monómeros bi-ou polifuncionais são entendidos os compostos que têm pelo menos duas ligações duplas não conjugadas. Incluem-se principalmente os monómeros de divinilo e de polivinilo, os quais exercem um efeito de reticulação da parede da cápsula durante a polimerização.

Monómeros bifuncionais preferidos são os diésteres de dióis com ácido acrílico ou metacrílico, e também os diésteres de dialilo e divinilobenzeno destes dióis.

Os monómeros de divinilo preferidos são o diacrilato de etanodiol, divinilobenzeno, dimetacrilato de etilenoglicol, dimetacrilato de 1,3-butileno-glicol, metacrilato de alilo e metalilometacrilamida. É dada particular preferência ao propanodiol, butanodiol, pentanodiol e hexanodiol ou os metacrilatos correspondentes.

Os monómeros de polivinilo preferidos são trimetilolpropanotriacrilato e metacrilato, éter trialílico de pentaeritritol e e pentaeritritol de tetracrilato.

Como monómeros III incluem-se outros monómeros, de preferência os monómeros IIIa, tais como o acetato de vinilo, propionato de vinilo e vinilopiridina.

São especialmente preferidos os monómeros IIIb solúveis em água, por exemplo, metacrilamida, acrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, anidrida de ácido maleico, N-vinilpirrolidona, acrilato e metacrilato de 2-hidroxietilo, e ácido acrilamido-2-metilopropanossulfónico. Além destes, são especialmente referidos N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, metacrilato de dimetilaminoetilo e metacrilato de dietilaminoetilo.

De acordo com outra forma de realização preferida, os polímeros de formação de parede são formados por 30 a 90 % massa/peso de ácido metacrílico, 10 a 70 % massa/peso de um éster de ácido (met)acrílico de alquilo, de preferência metacrilato de metilo, metacrilato de tert.-butilo, metacrilato de fenilo e metacrilato de ciclohexilo, e por 0 a 40 % massa/peso de outros monómeros etilenicamente insaturados. Estes outros monómeros etilenicamente insaturados, utilizados para esta forma de realização podem

ser monómeros ainda não mencionados como monómeros I, II ou III. Uma vez que estes não têm geralmente qualquer efeito significativo sobre as microcápsulas formadas desta forma de realização, a proporção é de preferência < 20 % massa/peso, especialmente < 10 % massa/peso. Microcápsulas deste tipo e a sua preparação são descritas em EP-A-1251954, que é aqui incorporado por referência.

As microcápsulas adequadas para utilização na presente invenção podem ser produzidas por uma assim chamada polimerização in-situ.

As microcápsulas preferidas bem como a sua preparação são reveladas na EP-A-457 154, DE-A-10139171, DE-A-102 30 581 e EP-A-1182321, as quais são incorporadas no presente documento por referência. As microcápsulas são assim produzidas de forma a que a partir dos monómeros, a partir de um radical iniciador, um colóide protetor e da substância lipofílica a ser encapsulada, se obtenha uma emulsão estável de óleo-em-água estável, em que as microcápsulas estão presentes como fase dispersa. Em seguida, desencadeia-se a polimerização dos monómeros, através do aquecimento e o qual é controlado, através do aumento ainda maior da temperatura, pelo qual os polímeros resultantes formam a parede da cápsula, o qual rodeia a substância lipofílica.

Geralmente, a polimerização é executada entre 20 a 100 °C, de preferência entre 40 até 80 °C. Naturalmente, a temperatura de polimerização e a temperatura de dispersão devem ser superiores à temperatura de fusão das substâncias lipofílicas.

Depois de se atingir a temperatura final, a polimerização é vantajosamente continuada durante um período de até 2

horas, a fim de se reduzir o conteúdo de monómeros residuais. No fim da reação de polimerização, em que se verifica um rendimento de 90 a 99 % massa/peso, é geralmente vantajoso tornarem-se dispersões aquosas de microcápsulas livres em grande parte de substâncias odoríferas, através da remoção das mesmas, tais como monómeros residuais e outros componentes voláteis orgânicos. Isto pode ser alcançado de uma forma convencional por remoção física por destilação (em particular, por meio de destilação a vapor), ou por extração com um gás inerte. Adicionalmente, esta remoção pode ser feita quimicamente, como descrito em WO 9924525, vantajosamente através de polimerização iniciada por redox, conforme descrito no documento DE-A 4 435 423, DE-A 4419518 e DE-A 4435422.

Podem ser produzidas microcápsulas desta forma, com um tamanho médio de partícula na gama de 0,5 a 100 μm , pelo qual o tamanho de partícula pode ser ajustado de um modo conhecido através da força de cisalhamento, da velocidade de agitação, do colóide protetor e da sua concentração.

Os colóides protetores preferidos são polímeros solúveis em água, os quais possibilitem uma redução da tensão superficial da água de 73 mN/m para 45 a 70 mN/m, e, assim, garantam a formação de paredes de cápsulas seladas bem como microcápsulas com tamanhos de partículas preferidas de 1 a 30 μm , de preferência 3 a 12 μm .

Em geral, as microcápsulas são preparadas na presença de pelo menos um colóide protetor orgânico, que pode ser tanto aniônico ou neutro. Podem também ser usados colóides aniônicos e não iônicos em conjunto, como colóides protetores. São utilizados de preferência colóides de

proteção inorgânicos, opcionalmente em mistura com colóides protetores orgânicos ou não iônicos.

Os colóides protetores orgânicos neutros são derivados de celulose, tais como hidroxietilcelulose, metilcelulose e carboximetilcelulose, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona, gelatina, goma arábica, goma de xantano, alginato de sódio, caseína, polietilenoglicóis, de preferência álcool polivinílico e acetato de polivinilo parcialmente hidrolisado bem como metilhidroxipropilcelulose.

Enquanto colóides protetores aniônicos são adequados os ácidos polimetacrílicos, os copolímeros de acrilato e metacrilato de sulfoetilo, acrilatos e metacrilatos de sulfopropilo, N-(sulfoetilo)maleimida, ácidos 2-acrilamido-2-alquilossulfônicos, ácidos estirenosulfônicos bem como ácido vinilossulfônico.

Os colóides de proteção aniônicos preferidos são os ácidos naftalenossulfônicos e os condensados de ácido naftalenossulfônico-formaldeído, bem como especialmente ácidos poliacrílicos e condensados de ácido fenolossulfônico-formaldeído.

Os colóides protetores aniônicos e não iônicos são geralmente utilizados em quantidades de 0,1 a 10 % massa/peso, com base na fase aquosa da emulsão.

São preferíveis colóides protetores inorgânicos, conhecidos por sistemas de Pickering, os quais permitem a estabilização através de partículas muito finas sólidas, as quais podem ser insolúveis em água, mas dispersáveis ou insolúveis e não-dispersáveis em água, mas as quais podem ser molhadas na substância lipofílica.

O modo de ação e a sua utilização são descritos em EP-A 1 029 018 e EP-A 1 321 182, cujos conteúdos são incorporados no presente documento por referência.

Um sistema de Pickering pode consistir em partículas sólidas, isoladamente ou adicionalmente consistir em agentes auxiliares para melhorar a dispersibilidade das partículas em água ou a molhabilidade das partículas através da fase lipofílica.

As partículas inorgânicas sólidas podem ser sais metálicos, tais como sais, óxidos e hidróxidos de cálcio, magnésio, ferro, zinco, níquel, titânio, alumínio, silício, bário e manganês. Estes incluem carbonato de magnésio, carbonato de cálcio, óxido de magnésio, oxalato de cálcio, carbonato de bário, sulfato de bário, dióxido de titânio, óxido de alumínio, hidróxido de alumínio e sulfureto de zinco. Podem também ser mencionados silicatos, bentonite, hidroxiapatite, e hidrotalcites. São particularmente preferidas sílicas de elevada dispersão, pirofosfato de magnésio e fosfato tricálcico.

O sistema de Pickering pode ser adicionado tanto em primeiro lugar na fase de água, como também ser adicionado à emulsão agitada de óleo em água. Algumas partículas finas sólidas são preparadas através de precipitação, como descrito em EP-A 1 029 018, e EP-A 1 321 182.

As sílicas de elevada dispersão podem ser dispersas enquanto partículas finas de sólidos em água. No entanto, é também possível utilizar as chamadas dispersões coloidais de sílica em água. As dispersões coloidais são misturas aquosas alcalinas de sílica. Na gama de pH alcalino, as partículas são inchadas e são estáveis na água. Para o uso

destas dispersões como sistema de Pickering, é vantajoso se o valor de pH da emulsão óleo-em-água for ajustado com um ácido para um valor de pH de 2 a 7.

Os colóides inorgânicos de proteção são geralmente utilizados em quantidades de 0,5 a 15 % massa/peso, com base na fase de água usada.

Em geral, os colóides de proteção orgânicos neutros, são usados em quantidades de 0,1 a 15 % massa/peso, de preferência 0,5 a 10 % massa/peso, com base na fase de água.

Preferencialmente, as condições da dispersão para a preparação de uma emulsão de óleo-em-água estável de uma forma convencional são escolhidas de modo a que as gotículas de óleo tenham o tamanho desejado de microcápsulas.

Os resultados da secagem por pulverização obtidos para as dispersões de microcápsulas resultantes da polimerização revelam uma cápsula de pó com um bom fluxo livre. A secagem por atomização da dispersão de microcápsulas pode ser efectuada de uma maneira convencional. Em geral, o procedimento é executado de forma a que a temperatura de entrada do fluxo de ar quente se situe na gama de 100 a 200 °C, de preferência de 120 a 160 °C, e a temperatura inicial do fluxo de ar quente se situe na gama de 30 a 90 °C, de preferência de 60 a 80 °C. A pulverização da dispersão aquosa de polímero na corrente de ar quente tem lugar, por exemplo, por meio de um único ou vários bicos ou por meio de um disco rotativo. A deposição do polímero em pó é normalmente executada com recurso a ciclones ou filtros. A pulverização da dispersão polimérica aquosa e o fluxo de ar quente são preferencialmente realizados em paralelo.

Quando apropriado para a secagem por pulverização, podem ser adicionados agentes auxiliares da vaporização, para facilitar a secagem por pulverização, ou para definir certas propriedades do pó, tais como fluidez, poeira ou melhoria da redispersibilidade. O trabalhador especializado está familiarizado com uma variedade de agentes auxiliares de pulverização. Exemplos destes podem ser encontrados na DE-A 196 29 525, DE-A 196 29 526, DE-A 22 14 410, DE-A 24 45 813, EP-A 407 889 ou EP-A 784 449. Auxiliares de pulverização vantajosos são, por exemplo, polímeros solúveis em água do tipo de álcool polivinílico ou de polivinilo parcialmente hidrolisado, derivados de celulose, tais como hidroxietilcelulose, carboximetilcelulose, metilcelulose, metilhidroxietilcelulose e hidroxipropilometilcelulose, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona, gelatina, sendo preferível o álcool polivinílico e polivinilo parcialmente hidrolisado bem como metilhidroxipropilcelulose.

Os agentes de coesão poliméricos são geralmente bem conhecidos. Estes incluem sistemas de fluidos, os quais contêm como fase dispersa num meio de dispersão aquoso, uma pluralidade de cadeias de polímeros interligadas, conhecida como a matriz de polímero ou de partículas de polímero, distribuídas por dispersão. O diâmetro médio do peso do polímero é frequentemente na gama de 10 a 1000 nm, frequentemente de 50 a 500 nm ou de 100 a 400 nm. Para além do polimerizado (agente de coesão polimérico), o agente de coesão polimérico contém os excipientes abaixo descritos. Os agentes de coesão poliméricos de acordo com a presente invenção têm de preferência propriedades termoplásticas. Por termoplástico devem ser entendidos os polímeros de coesão que possam ser amolecidos, sem decomposição, acima da temperatura de transição vítrea.

De acordo com a presente invenção podem ser usados, em princípio, como um agente de coesão polimérico, todos os polímeros (agentes de coesão poliméricos) que se encontrem finamente divididos à temperatura de processamento e em condições de formar uma película de polímero, isto é, que sejam formadores de películas a estas temperaturas. De acordo com uma variante preferida, os polímeros não são solúveis em água. Isto permite a utilização das composições de acordo com a presente invenção em sistemas grosseiros húmidos ou aquosos.

De acordo com a presente invenção, podem ser usados polímeros, cuja temperatura de transição vítrea se situe entre -60 a $+150$ °C, frequentemente de -20 ° a $+130$ °C e, muitas vezes de 0 a 120 °C. Com a temperatura de transição vítrea (T_g), o limite da temperatura de transição vítrea devem ser entendidos aqueles que, de acordo com G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, vol 190, página 1, equação 1) tendam a aumentar o seu peso molecular. A temperatura de transição vítrea é determinada através do método DSC (calorimetria diferencial de varrimento, de 20 K/min, ponto central de medição, DIN 53 765).

São muito particularmente preferidos os polímeros que têm uma temperatura de transição vítrea na gama entre 40 a 120 °C. Em geral, estes podem ser processados a temperaturas na gama de 20 a 120 °C. Assim, as composições grosseiras resultantes exibem uma muito boa estabilidade mecânica e têm uma boa resistência à abrasão.

A temperatura de transição vítrea de polímeros que são formados a partir de monómeros etilenicamente insaturados pode ser controlada de uma forma conhecida através da

composição dos monómeros (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] e Ullmanns Enzyklopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edição, Vol. A21, Weinheim (1989), página 169).

Os polímeros preferidos são formados a partir de monómeros etilenicamente insaturados M, que normalmente representam pelo menos 80 % massa/peso, em particular pelo menos 90 % massa/peso, de monómeros etilenicamente insaturados A que são selecionados a partir de monómeros com uma solubilidade em água de < 10 g/L (25 °C e 1 bar), e as suas misturas com acrilonitrilo e/ou metacrilonitrilo, em que a proporção de acrilonitrilo e metacrilonitrilo não ultrapassa por regra os 30 % massa/peso, e por exemplo 1 a 30 % massa/peso, ou 5 a 25 % massa/peso dos monómeros A. Além disso, os polímeros contêm ainda diferentes monómeros B, que representam 0,5 a 20 % massa/peso dos monómeros A. Aqui e em seguida, todas as quantidades de monómeros apresentadas em % massa/peso são apresentadas tendo como referência 100 % massa/peso dos monómeros M.

Os monómeros A são geralmente mono-etilenicamente insaturados ou diolefinas conjugadas. Exemplos de monómeros A são os seguintes:

- éster de um ácido monocarboxílico C₃-C₆ α,β-etilenicamente insaturado, ou dicarboxílico C₄-C₈ α,β-etilenicamente insaturado, com um álcool C₁-C₁₀. De preferência, estes são os ésteres do ácido acrílico ou do ácido metacrílico, tais como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, etc.;

- Compostos aromáticos de vinilo tais como estireno, 4-cloroestireno, 2-metilestireno, etc.;

- ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos alifáticos possuindo de preferência de 1 a 10 átomos de carbono, tais como acetato de vinilo, vinilopropionato, laurato de vinilo, estearato de vinilo, éster de ácido versatático de vinilo, etc;
- olefinas, tais como etileno ou propileno;
- as diolefinas conjugadas, tais como butadieno ou isopreno;
- cloreto de vinilo ou cloreto de vinilideno.

Os polímeros formadores de películas preferidos são escolhidos de entre as seguintes classes de polímeros I a V:

I) os copolímeros de estireno com alquilo(acrilatos), isto é, copolímeros compreendendo pelo menos estireno como monómero A, e pelo menos um éster de alquilo C_1-C_{10} do ácido acrílico e, opcionalmente, um ou mais ésteres de alquilo C_1-C_{10} de ácido metacrílico, como unidades polimerizadas;

II) copolímeros de estireno e de butadieno, i. e. copolímeros que contêm, como monómero A, estireno e butadieno e opcionalmente, ésteres de ácidos (met)acrílicos com alcanóis C_1-C_8 , acrilonitrilo e/ou metacrilonitrilo, como unidades polimerizadas;

III) homo- e copolímeros de alquil(met)acrilatos (acrilatos puros), isto é, homo- e copolímeros, que contêm como monómero A, pelo menos, um éster de alquilo- C_1-C_{10} de ácido acrílico e/ou um éster de alquilo C_1-C_{10} alquilo de ácido metacrílico como unidades polimerizadas, em particular,

copolímeros compreendendo pelo menos, como monómero A, metilometacrilato, pelo menos um éster de alquilo C₁-C₁₀ do ácido acrílico e, opcionalmente, um éster de alquilo C₂-C₁₀ de ácido metacrílico, como unidades polimerizadas;

IV) homopolímeros de ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos alifáticos e copolímeros de ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos alifáticos com olefinas e/ou alquil(met)acrilatos, ou seja, homo- e copolímeros, os quais contêm como monómero A pelo menos um éster de vinilo de um ácido carboxílico alifático com 2 a 10 átomos de carbono e, opcionalmente, um ou mais olefinas C₂-C₆ e/ou opcionalmente um ou mais ésteres de alquilo C₁-C₁₀ do ácido acrílico e/ou do ácido metacrílico, como unidades polimerizadas;

V) copolímeros de estireno e de acrilonitrilo.

Os ésteres de alquilo-C₁-C₁₀ do ácido acrílico típicos dos copolímeros de classe I a IV, são acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de tert-butilo, acrilato de n-hexilo e acrilato de 2-etilohexilo.

Os copolímeros típicos de classe I contêm, como monómeros A, 20 a 80 % massa/peso, especialmente 30 a 70 % massa/peso de estireno e 20 a 80 % massa/peso, em particular de 30 a 70 % massa/peso, de pelo menos éster de alquilo C₁-C₁₀ de ácido acrílico, tais como acrilato de n-butilo, acrilato de etilo ou 2-etilohexilo, cada um com base na quantidade total dos monómeros A.

Os copolímeros típicos da classe II contêm como monómeros A, em cada caso com base na quantidade total dos monómeros A, 30 a 85 % massa/peso, de preferência de 40 a 80 % masas/peso, sendo de especial preferência de 50 a 75 %

massa/peso de estireno e 15 a 70 % massa/peso, de preferência, de 20 a 60 % massa/peso, e especialmente de preferência de 25 a 50 % massa/peso de butadieno, em que 5 a 20 % massa/peso dos monómeros A acima mencionados podem ser substituídos por ésteres de ácido (met)acrílico de alcanóis-C₁-C₈ e/ou por acrilonitrilo ou metacrilonitrilo.

Os copolímeros típicos da classe III contêm, como monómeros A, respectivamente com base na quantidade total dos monómeros A, de 20 a 80 % massa/peso, de preferência 30 a 70 % massa/peso de metacrilato de metilo e pelo menos um monómero adicional, de preferência um ou dois monómeros adicionais, selecionados a partir de ésteres de ácido acrílico de alcanóis-C₁-C₁₀, em particular acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilohexilo e acrilato de etilo, e, opcionalmente, um éster metacrílico de um álcool C₂-C₁₀, numa quantidade total de 20 a 80 % massa/peso, e de preferência, de 30 a 70 % massa/peso como unidades polimerizadas.

Os homopolímeros típicos e copolímeros da classe IV contêm, como monómeros A, em cada caso e com base na quantidade total dos monómeros A, de 30 a 100 % massa/peso, preferivelmente de 40 a 100 % massa/peso e, particularmente de preferência de 50 a 100 % massa/peso de um éster de vinilo de um ácido carboxílico alifático, em particular acetato de vinilo, e de 0 a 70 % massa/peso, de preferência, 0 a 60 % massa/peso, e especialmente de preferência 0 a 50 % massa/peso de uma olefina C₂-C₆, em particular de etileno, e opcionalmente um ou dois monómeros adicionais, selecionados a partir de ésteres de ácido (met)acrílico de alcanóis C₁-C₁₀ numa quantidade de 1 a 15 % massa/peso, como unidades polimerizadas.

Entre os polímeros acima mencionados, os polímeros da classe IV e V são particularmente adequados.

São preferidos os homopolímeros de ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos alifáticos, especialmente acetato de vinilo. Uma forma de realização específica é aquela que é estabilizada através de colóides protetores, tais como polivinilpirrolidona e através de emulsionantes aniônicos. Esta forma de realização é descrita em WO 02/26845, que é aqui incorporado por referência.

Como monómeros B são, em princípio, incluídos todos os monómeros diferentes dos acima mencionados e que sejam copolimerizáveis com os monómeros A. Estes monómeros são conhecidos do especialista e são geralmente usados para modificar as propriedades do polímero.

Os monómeros B preferidos são selecionados a partir de ácidos mono- e dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados com 3 a 8 átomos de carbono, em particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, as suas amidas, tais como acrilamida e metacrilamida, e as suas N-alquilolamidas, tais como N-metilolacrilamida e N-metilolmetacrilamida, os seus ésteres de hidroxialquilo-C₁-C₄, tais como acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2- e 3-hidroxi-propilo, acrilato de 4-hidroxi-butilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2- e 3-hidroxi-propilo, metacrilato de 4-hidroxi-butilo, e monómeros monoetilenicamente insaturados com cadeias de óxidos de oligoalquilenos, preferencialmente com cadeias de óxido de polietileno com graus de oligomerização no intervalo de preferência de 2 a 200, p. e. éteres de monovinilo e de monoalilo de oligoetilenoglicóis bem como ésteres de ácido acrílico, ácido maleico ou de ácido metacrílico com oligoetilenoglicóis.

A proporção de monómeros que contêm grupos de ácido é de preferência não mais do que 10 % massa/peso, e especialmente não mais de 5 % massa/peso, por exemplo 0,1 a 5 % massa/peso, com base nos monómeros M. A proporção de ésteres de hidroxialquilo e monómeros com cadeias de óxido de oligoalquilenos, quando presentes, está preferivelmente na gama 0,1 a 20 % massa/peso, e especialmente na gama de 1 a 10 % massa/peso, com base nos monómeros M. A proporção das amidas e N-alquilol-amidas situa-se, quando presentes, de preferência, na gama de 0,1 a 5 % massa/peso.

Além dos monómeros B acima mencionados, são também incluídos como monómeros B adicionais os monómeros de ligações cruzadas, tais como éteres de glicidilo e ésteres glicidílicos, p. e., tais como éteres de vinilglicidilo, aliloglicidilo e metaliloglicidilo, acrilato de glicidilo e metacrilato de glicidilo, as diacetilamidas dos referidos ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados, por exemplo diacetona(met)acrilamida, e os ésteres de ácido acetilacético com os ésteres acima mencionados de hidroxialquilo de ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados, por exemplo, acetilacetoxietil(met)acrilato. Como monómeros B são incluídos, além destes, compostos que exibam duas ligações não conjugadas etilenicamente insaturadas, por exemplo o di- e oligoésteres de álcoois polihídricos, com ácidos monocarboxílicos C_3-C_{10} α,β -monoetilenicamente insaturados, tais como diacrilatos e dimetacrilatos de alquilenoglicol, por exemplo, diacrilato de etilenoglicol, diacrilato de 1,3-butilenoglicol, diacrilato de 1,4-butilenoglicol, diacrilato de propilenoglicol, e também divinilbenzeno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilenobisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo,

(met)acrilato de triciclodecenilo, N,N'-divinilimidazolin-2-ona ou cianurato de trialilo. A proporção de monómeros de ligação cruzada é normalmente não mais de 1 % massa/peso, com base na quantidade total de monómeros, e em particular não excede os 0,1 % massa/peso.

Enquanto monómeros B são adequados também silanos vinílicos, por exemplo, viniltrialquiloxisilanos. Eles são, se desejado, numa quantidade de 0,01 a 1 % massa/peso, com base na quantidade total de monómeros usada para a preparação dos polímeros.

As dispersões aquosas de polímeros são executadas principalmente através da polimerização iniciada por radicais em emulsão aquosa de monómeros etilenicamente insaturados. Este método foi amplamente descrito e é bem conhecido do especialista [ver por exemplo Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 8, páginas 659 a 677, John Wiley & Sons, Inc., 1987; D.C. Blackley, Emulsion Polymerisation, páginas 155 a 465, Applied Science Publishers, Ltd., Essex, 1975; D.C. Blackley, Polymer Latices, 2^a Edição, vol. 1, páginas 33 a 415, Chapman & Hall, 1997; . H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, páginas 49 a 244, Ernest Benn, Ltd., Londres, 1972; D. Diederich, Chemie in unserer Zeit, 1990, 24, páginas 135 a 142, Editora Chemie, Weinheim; J. Piirma, Emulsion Polymerisation, páginas 1 a 287, Academic Press, 1982; F. Holscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, páginas 1 a 160, Springer-Verlag, Berlim, 1969, e a patente DE-A 40 03 422]. A polimerização em emulsão aquosa iniciada por radicais efectua-se normalmente de tal modo que os monómeros etilenicamente insaturados são dispersos num meio aquoso, muitas vezes com o uso concomitante de agentes tensioativos comuns e polimerizados através de uma polimerização iniciada por pelo menos um

radical. Muitas vezes, nas dispersões aquosas de polímeros assim obtidas, o teor residual de monómeros que não reagiram, podem ser reduzidas pelo trabalhador qualificado através de métodos químicos e/ou métodos físicos conhecidos [ver, por exemplo, EP-A 771 328, DE-A 196 24 299, DE-A 196 21 027, DE-A 41 197 184, DE-A 197 41 187, DE-A 198 05 122, DE-A 198 28 183, DE-A 198 39 199, DE-A 198 40 586 e DE-A 198 47 115] reduzida, o teor de sólido do polímero pode ser ajustado a um valor desejado, através da diluição ou concentração ou a dispersão aquosa de polímero, podem conter compostos adicionais opcionais, como por exemplo aditivos bactericida ou aditivos anti-espuma. Muitas vezes, a quantidade de sólidos de polímero das dispersões aquosas de polímeros situa-se em 30 a 80 % massa/peso, 40 a 70 % massa/peso ou 45 a 65 % massa/peso. Igualmente preferidos são os pós de polímeros a partir dos quais são produzidas as dispersões de polímeros bem como as dispersões aquosas que são obtidas por redispersão do pó de polímero em água. Tanto as dispersões aquosas de polímeros como os pós dos quais elas são feitas podem ser obtidos comercialmente, por exemplo, sob as marcas ACRONAL®, STYRONAL®, BUTOFAN®, e STYROFAN®, KOLLICOAT® da BASF-Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Alemanha, e VINNOFIL® e VINNAPAS® da empresa Wacker-Chemie GmbH, Burghausen, e RHODIMAX® da empresa Rhodia S.A.

Como agentes tensioativos para a polimerização em emulsão são normalmente utilizados para a polimerização em emulsão, emulsionantes e colóides de proteção. Os emulsionantes preferidos são os emulsionantes aniônicos e não iônicos, os quais possuem, em contraste com os colóides de proteção, um peso molecular inferior a 2000 g/mol, e em quantidades de 0,2 a 10 % massa/peso, preferencialmente de 0,5 a 5 % massa/peso, baseado no polímero na dispersão ou nos monómeros M a serem polimerizados.

Foram já mencionados exemplos acima de colóides protetores deste tipo, próprios para a formação de microcápsulas.

Enquanto emulsionantes aniônicos incluem-se sais de metal alcalino e sais de amônio de sulfatos de alquilo (grupo alquilo: em C₈ a C₂₀), de hemiésteres de ácido sulfúrico de alcanóis etoxilados (grau-EO: 2 a 50, radical alquilo: C₈ a C₂₀) e alquilfenóis etoxilados (grau-EO: 3 a 50, radical alquilo: C₄ a C₂₀), de ácidos alquilosulfônicos (grupo alquilo: C₈ a C₂₀), de éteres sulfonados de mono- e di-alquilo-C₆-C₁₈-difênilo, tais como aquelas descritas em US-A-4,269,749, e de ácidos alquilarilsulfônicos (radical alquilo: C₄-C₂₀). Outros emulsionantes aniônicos apropriados são indicados em Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volume XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Estugarda, 1961, páginas 192-208.

Os emulsionantes não iônicos apropriados são emulsionantes não iônicos aralifáticos ou alifáticos, tais como mono-, di- e trialquilfenóis etoxilados (grau-EO: 3 a 50, radical alquilo: C₄-C₉), álcoois etoxilados de cadeia longa (grau-EO: 3 a 50, radical alquilo: C₈-C₃₆), bem como copolímeros de bloco de óxido de polietileno/óxido de polipropileno. São preferidos alcanóis de cadeia longa etoxilados (radical alquilo: C₁₀-C₂₂, grau médio de etoxilação de 3 a 50) e, particularmente de preferência os que se baseiam em álcoois oxo naturais que têm uma cadeia linear ou ramificada de um radical alquilo-C₁₂-C₁₈ e um grau de etoxilação de 8 a 50.

É evidente que, o peso molecular dos polímeros pode ser definido por adição de uma pequena quantidade de reguladores, geralmente, até 2 % massa/peso, com base nos monómeros M polimerizados M. Como reguladores incluem-se em particular os compostos de enxofre orgânicos, e também

álcoois alílicos e aldeídos também são adequados. Na preparação dos polímeros da classe I que contêm butadieno são muitas vezes adicionados reguladores numa quantidade de 0,1 a 2 % massa/peso, de preferência, compostos de enxofre orgânicos, tais como tert.-dodecilomercaptano.

Depois de completada a polimerização, o valor de pH das dispersões de polímeros utilizadas é frequentemente de preferência ajustado a um valor de pH na gama de 7 a 10, antes da sua utilização de acordo com a presente invenção. Para a neutralização podem ser adicionados amoníaco ou aminas orgânicas, bem como de preferência, hidróxidos, tais como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou hidróxido de cálcio.

Para a produção de pós de polímero, as dispersões aquosas de polímeros são sujeitas de uma maneira conhecida a um processo de secagem, de preferência, na presença de auxiliares de secagem opcionais. O método de secagem preferido é a secagem por pulverização. Se for caso disso, os auxiliares de secagem são adicionados numa quantidade de 1 a 30 % massa/peso, de preferência 2 a 20 % massa/peso, com base no conteúdo de polímero da dispersão que se pretende secar.

A secagem por pulverização das dispersões de polímeros a serem secas é geralmente executada como descrito acima para a dispersão de microcápsulas, com frequência, em presença de um adjuvante de secagem convencional tal como homopolímeros e copolímeros de vinilopirrolidona, homo- e copolímeros de ácido acrílico e/ou ácido metacrílico com monómeros que contêm grupos hidroxilo, monómeros aromáticos de vinilo, olefinas e/ou ésteres de ácido (met)acrílico, álcool polivinílico, e em particular produtos da

condensação de ácido arilosulfônicos com formaldeído, bem como as suas misturas.

Além disso, pode ser adicionado à dispersão de polímero a secar, durante o processo de secagem um agente anti-aglomerante opcional (agente anti-aglomerante) como um óxido inorgânico finamente dividido tal como sílica finamente dividida ou um silicato finamente dividido, p. e. talco.

A preparação do preparado de partículas grosseiras pode ser executado de tal forma, a que as microcápsulas juntamente com o agente de coesão polimérico e de água sejam colocadas numa forma de partículas grosseiras, por exemplo, granulado ou extrudida e, em seguida, opcionalmente, seca. O agente de coesão pode ser adicionado ao pó da microcápsula. De acordo com uma outra forma de realização, o agente de coesão pode ser adicionado mais cedo sob a forma de auxiliar de pulverização durante a secagem por aspersão das microcápsulas. Os agentes de coesão deste tipo preferidos são aqueles mencionados acima para a secagem por aspersão das microcápsulas. Estes são geralmente utilizados numa quantidade de 1 a 10 % massa/peso, com base no teor de sólidos da dispersão de microcápsula. Nestes casos, a adição de agentes de coesão adicionais é possível, mas em geral não é necessária.

A preparação pode assim ser feita de acordo com métodos conhecidos para a produção de aglomerados, tais como pastilhas, comprimidos e grânulos.

Os aglomerados de acordo com a presente invenção são obtidos através do movimento do pó de microcápsulas, em conjunto com o agente de coesão num tambor ou em placas apropriadas, chamadas pais dos aglomerados. No caso do

tambor de granulação, as microcápsulas migram continuamente na direção axial por uma ligeira inclinação do cilindro, do tambor rotativo e são assim pulverizados com o agente de coesão polimérico. No caso da granulação em prato, as microcápsulas são aplicadas e adicionadas continuamente ao prato de granulação, através de um doseador de admissão aplicado a um dispositivo de medição para uma panela de granulação, pulverizadas com o agente de coesão polimérico e depois de atingir um determinado tamanho de grânulo da caixa. A granulação por tambor e por prato são adequadas para uma operação contínua e, assim, para produtos de grande volume. A secagem é levada a cabo com vantagem num leito fluidizado ou num secador de tambor, em operação contínua. No caso de um processo de secagem em vácuo, deveria ser igualmente considerado no vácuo.

Além disso, os grânulos podem ser preparados em leito fluidizado convencional. Neste caso, o pó de microcápsulas, as quais são obtidas em suspensão através de um fluxo ascendente de ar quente, são vaporizadas com a dispersão de agente de coesão num co-fluxo ou em fluxo reverso e secas. Isto é, o agente de coesão de polímero é pulverizado sobre um pó fluidizado. O leito fluidizado é ideal tanto para a operação por lotes, como para a operação contínua. Numa variante da granulação em leito fluidizado, uma dispersão aquosa de microcápsulas e uma dispersão aquosa de agente de coesão pode ser pulverizada em conjunto ou através de dois doseadores diferentes no granulador e em seguida seca. Este procedimento tem a vantagem de que a dispersão de microcápsulas não necessita de ser adicionalmente seca, mas pode ser granulada em conjunto com a dispersão de agente de coesão.

Além disso, os granulados são produzidos através de misturador de granulação. São usados misturadores, os quais

são fornecidos com doseadores fixos ou rotativos de inserção (por exemplo misturador farmacêutico Diosna) e, de preferência, os granulados e secos são produzidos numa só operação. O pó de microcápsulas é granulado através da adição do agente de coesão polimérico e, opcionalmente, água, através do movimento de rearranjo. Estes são então secos num forno de leito fluidizado, num forno de ar ou num forno de vácuo e triturados por intermédio de crivos e moinhos. São especialmente preferíveis fornos de vácuo com misturador rotativo, para a obtenção de granulados especialmente bons e sem pó.

De acordo com outra forma de realização, as microcápsulas são extrudidas em conjunto com o agente de coesão polimérico.

A preparação do preparado de partícula grosseiras, é conseguida através da adição de água e do agente de coesão polimérico. Neste caso, é possível o doseamento da adição da água ao pó de microcápsulas e/ou agente de coesão. Numa forma de realização preferida, o pó de microcápsulas é misturado diretamente com uma dispersão de agente de coesão até se obter o teor de água desejado. O teor de água é de 10 a 40 % massa/peso, com base na mistura total. Um conteúdo de água mais baixo conduz a uma mistura incompleta dos dois componentes e uma pobre moldabilidade. São em princípio possíveis teores mais elevados de água, acima de 50 % massa/peso, mas nestes casos a massa obtida não pode ser extrudida, mas deliquefeita. O conteúdo em água é de preferência de 20 a 35 % massa/peso no ponto de descarga, uma vez que nesta área os grânulos resultantes já tem uma boa resistência.

Os extrusores adequados incluem extrusores de uma única ou de dupla rosca, e os chamados extrusores por calandragem de

derretimento ou compressão de derretimento. Os extrusores de dupla rosca extrusora são baseados no princípio de uma unidade de mistura do agregado, a qual transporta a mistura para uma ferramenta doseadora e, em simultâneo, a compacta.

De acordo com uma forma de realização preferida, o produto é comprimido na zona de alimentação para a zona de aquecimento. Na zona central do dispositivo de extrusão, o material é disperso, e, opcionalmente desgaseificada. Na zona da extremidade final da máquina de extrusão, a mistura é descarregada sob pressão através de um bocal. O bocal pode, de acordo com o desejado, compreender um ou mais furos de doseamento ou de um doseador plano, ou também uma forma mais complexa, por exemplo, um doseador tubular. A extrusão é realizada na gama de temperaturas da temperatura de transição vítrea do polímero do agente de coesão e de preferência abaixo da temperatura de amolecimento ou de decomposição da parede da microcápsula. O agente de coesão polimérico deve formar uma película, sob as condições de processamento, isto é, ele deve, pelo menos parcialmente, derreter ou amolecer sem, no entanto, ser demasiado fino para ser adicionado à preparação e tomar a forma de microcápsulas. Uma gama de temperatura adequada é na gama de 25 K abaixo de 50 K acima da temperatura de transição vítrea. O amolecimento do agente de coesão polimérico pode, contudo, ser significativamente reduzido através dos efeitos de plastificante ou de solvente, de modo a que, na presença destas substâncias, a realização de um processo até 50 K abaixo da temperatura de transição vítrea seja possível. Quando se utiliza um plastificante volátil, é, assim, possível removê-lo após a sua utilização no processo de moldagem, proporcionando assim uma maior resistência. Uma vez que a água tem a ação de amolecimento e plastificante em polímeros formadores de película polares e

solúveis em água, nestes casos não é considerada a temperatura de transição vítrea do polímero puro.

De acordo com uma variante preferida, as temperaturas no extrusor são de 40 a 120 °C. Neste caso, é possível manter uma temperatura constante. Da mesma forma, é possível que, ao longo da direção de transporte da mistura de microcápsulas/agente de coesão, exista um gradiente de temperatura de 40 a 120 °C. Neste caso, são possíveis gradientes de quaisquer gradações, desde gradientes contínuos ou por etapas. A aglomeração a estas temperaturas tem a vantagem de que uma parte da água evapora já durante o processo de mistura e/ou compactação.

Outros aditivos de formulação de microcápsulas grosseiras podem incluir: corantes, pigmentos, perfumes, agentes anti-estáticos e agentes de hidrofilização.

As preparações de microcápsulas de acordo com a presente invenção têm incluído o material de armazenamento de calor latente de forma apertada, de modo a que nenhuma emissão para o ar ambiente seja detectável. Isto permite a sua utilização não só em sistemas fechados, como também em sistemas abertos.

As preparações de microcápsulas grosseiras são ideais para utilização em materiais de construção, bem como um material de armazenamento em permutadores de calor. Estas têm boa dureza e são resistentes à abrasão. A sua estrutura grosseira permite uma geometria arbitrária de armazenamento, por exemplo, para revestimento inferior de soalhos, reactores ou colunas químicas, bem como para aplicações de fluxo, tais como permutadores de calor de painéis solares, aquecedores, em particular, aquecedores de ar quente e de ventilação central e local.

Devido às condições favoráveis das superfícies, estas permitem o armazenamento, no espaço intermédio entre as partículas, uma grande transferência de calor, o qual pode ser removido rapidamente através da boa permeabilidade de qualquer material de suporte, como ar ou água. Com base no volume da preparação as microcápsulas grosseiras exibem uma capacidade de armazenamento muito elevada e por isso uma eficiência muito alta. Assim, elas têm a mesma capacidade de armazenamento, quando comparadas com aquecedores de armazenamento convencionais, e exibem um menor requisito de espaço, bem como um menor peso de armazenamento.

As preparações de acordo com a presente invenção de microcápsulas grosseiras podem também ser vantajosamente processadas, em conjunto com materiais aglutinantes minerais ou de silicato. Os agentes de coesão minerais adequados são geralmente conhecidos. Incluem-se materiais inorgânicos finamente divididos, tais como o calcário, gesso, argila e cimento, que são convertidos através da mistura com água na sua forma acabada, pronta a usar e podendo tornar-se sólidos a temperatura mais elevada, através da secagem como uma função do tempo. As preparações de acordo com a presente invenção de microcápsulas grosseiras são transferidas em conjunto com o agente de coesão inorgânico, água, aditivos, tais como gravilha, areia, vidro ou fibras minerais bem como, eventualmente, auxiliares na moldagem para utilização final.

Os exemplos seguintes ilustram a presente invenção.

Um pó de microcápsula foi utilizado tal como obtido no Exemplo 1 da DE 101 63 162, seguindo-se a sua secagem por pulverização. As microcápsulas tinham um diâmetro médio de 7,8 μm .

Exemplo 1 (Comparativo)

1900 g de pó de microcápsula acima descrito são adicionados num misturador Diosna do tipo V 50 e dissolvidos, sob uma lenta agitação, com 1963 g de uma dispersão de polivinilo de acetato a 30 % massa/peso (Kollicoat SR 30 D). A massa humedecida foi misturada durante 6 min pela comutação do interruptor inversor (fase 1), de modo a que a quantidade de líquido seja distribuída de maneira uniforme. Esta massa foi então extrudida num granulador de laboratório da Alexanderwerk do tipo RSA, com um malha vertical de 3,0 mm de crivo. Os extrudidos húmidos foram secos num secador de leito fluido Retsch do tipo TG 100, a uma temperatura de entrada de 30 ° C. São obtidos extrudidos secos com um diâmetro de aproximadamente 3 mm, e um comprimento de 5 mm, os quais são duros e resistentes à abrasão.

Proporção de agente de coesão nos grânulos: 24 % massa/peso
Proporção de parafina (material de armazenamento de calor latente) nos grânulos: 66 % massa/peso.

Teste de abrasão

A abrasão (friabilidade) é definida como a perda de massa de uma determinada carga mecânica e por isso é indicado como uma percentagem da massa inicial. Para determinar a abrasão (friabilidade), um certo número de extrudidos foram sujeitos a despoeiramento e em seguida os extrudidos foram pesados e submetidos durante um certo tempo a provas de carga, rolamento, deslizamento e agitação. Após a remoção da poeira, os extrudidos foram pesados e a perda de peso foi calculada como uma percentagem do peso inicial.

Determinação da abrasão num friabilador do tipo TAR-20 (empresa Erweka):

Os grânulos de microcápsulas foram pesados e rodados a 25 rotações/min no tambor.

O tempo do teste foi de 4 min. O pó foi raspado e separado através de um crivo grosseiro, tendo a massa residual dos grânulos sido pesada, e a perda de peso foi calculada em percentagem. A abrasão do produto do Exemplo 1 foi de 0,4%.

Exemplo 2 (Comparativo)

2940 g de pó de microcápsulas acima descrito foram suspensos num misturador Diosna de tipo V 50 e reagidos lentamente, com agitação, com 1779 g de uma solução aquosa mista a 20 % massa/peso de álcool polivinílico-polietilenoglicol (25:75) e de copolímero de enxerto (Kollicoat IR). A massa humedecida foi cuidadosamente misturada durante 8 min através da activação do interruptor inversor (fase 1), de modo a que a quantidade de líquido seja distribuída de maneira uniforme. Esta massa foi, então, extrudida num granulador Alexanderwerk do tipo RSA com uma malha vertical de 3,0 mm de peneira. Os extrudidos húmidos foram em seguida secos num secador de leito fluido Retsch do tipo TG 100, a uma temperatura de entrada de 40 °C. Foram obtidos extrudidos secos com um diâmetro de cerca de 3 mm e um comprimento de 4 mm, os quais eram duros e resistentes à abrasão.

Exemplo 3 (Comparativo)

(Dispersão de acetato de polivinilo como agente de coesão)

3367 g de pó de microcápsulas acima descrito (p.f. 28 °C) foram misturados com 2978 g Kollicoat SR 30 D de forma a se obter uma pasta húmida e a qual foi granulada utilizando um granulador de rotor de partículas finas da empresa

Alexanderwerk. Os grânulos assim obtidos foram secos num leito fluidizado (40 °C, 1 h).

Proporção do agente de coesão nos grânulos: 21%

Proporção de parafina no granulado: 69%

Exemplo 4

Máquina: extrusor de rosca dupla co-rotativa estreitamente entrelaçada do tipo FTS16mm, com a descarga do injetor 1-3 mm, 5 zonas de aquecimento a partir da entrada de abertura até o bocal de descarga, a zona 1 a 4 é aquecida a 75 °C, e a zona 5 é aquecida a 85 °C. O parafuso do extrusor usado consiste num elemento (elemento de retorno), aproximadamente no centro dos elementos de transporte convencionais através dos quais é assegurada a mistura por um campo de cisalhamento forte na área de reforço. O rendimento total é de 775 g/h, a velocidade de rotação é de 150 rpm. O aumento de pressão no parafuso proporciona uma descarga contínua do pó de armazenamento de calor latente.

Materiais:

A) pó de microcápsulas de PMMA seco por vaporização de acordo com a DE 197 49 731, com um núcleo de n-octadecano, que consiste em 87 % massa/peso do núcleo, 10 % massa/peso de PMMA da parede reticulado (PMMA = metacrilato de polimetilo), e 3 % do agente dispersante álcool polivinílico.

B) 55 % massa/peso de uma dispersão polimérica aquosa de um polímero de 88 % massa/peso de estireno, 10 % massa/peso de acrilonitrilo e 2 % massa/peso de ácido acrílico, com o número médio de peso molecular M_n : 8000, com um volume médio de peso molecular M_w : 45000, e com uma temperatura de transição vítrea T_g : 105 °C.

Num recipiente, são misturados 92 g da dispersão B), 183 g de água e 500 g de pó de microcápsula A) e colocados na tremonha da máquina de extrusão. Esta quantidade de material é completamente processada e recolhida ao longo de uma hora. A temperatura da cabeça da máquina de extrusão de 91 °C é alcançada após alguns minutos de operação. A esta temperatura, o material é homogeneamente e uniformemente adicionado através do bocal doseador e através de uma secagem sem água são obtidos grânulos secos anidros de aproximadamente 3 mm de largura e 5 mm de comprimento. A quantidade teórica de agente de coesão nos grânulos é de 9,2 % massa/peso, e a proporção de parafina no produto final é de 79 %. Os grânulos são em seguida secos numa corrente de ar quente. Os grânulos podem ser quebrados com alguma força com os dedos, mas a agitação dos grânulos é estável. Os grânulos são também estáveis após o armazenamento durante vários dias dentro de água, sem sinais de desintegração.

Exemplo 5 (Comparativo)

Com a configuração experimental do extrusor tal como descrito no Exemplo 4, o seguinte material foi processado:

A) foi preparado pó de microcápsulas de PMMA, o qual foi obtido a partir de uma dispersão de microcápsulas de acordo com o documento DE 101 63 162, Exemplo 1, com um núcleo de n-octadecano, o qual foi em seguida seco por pulverização. A dispersão de microcápsulas foi dissolvida, numa solução aquosa a 10 % massa/peso de álcool polivinílico (79% hidrolisado, com um peso molecular médio de 90000) e metilhidroxipropilcelulose (viscosidade de 100 mPas a 2% em água), numa proporção de 1:1. A quantidade de agente auxiliar da vaporização foi escolhida de forma a que fossem adicionadas 1,5 % massa/peso de álcool polivinílico e 1,5 % massa/peso de metilhidroxipropilcelulose, cada uma com

base em 100 % massa/peso das microcápsulas usadas. Esta formulação foi seca por pulverização.

Para as experiências de extrusão descritas em seguida, não foi adicionado qualquer agente de coesão adicional.

Num recipiente de 230 g de água e 500 g de pó de microcápsula A) foram misturados e colocados na tremonha da máquina de extrusão. Esta quantidade de material foi recolhida ao longo de uma hora e completamente processada. A temperatura da cabeça da máquina de extrusão atinge os 91 °C, após alguns minutos. A esta temperatura, o material é homogeneamente e uniformemente administrado pelo bocal doseador e através de uma secagem obtêm-se grânulos secos anidros de aproximadamente 3 mm de largura e 5 mm de comprimento. Os grânulos são em seguida secos numa corrente de ar quente. Os grânulos podem ser quebrados com alguma força com os dedos, mas permanecem estáveis em agitação. Os grânulos são estáveis após o armazenamento durante vários dias dentro de água, sem sinais de desintegração. O resultado mostra que o assistente de pulverização adicionado actua como um agente de coesão.

Exemplo 6

Num recipiente, 2 g da dispersão B) do Exemplo 4, 6 g de água e 9 g de pó de microcápsula A) do Exemplo 1 foram misturados com uma espátula de madeira para formar uma massa pastosa (teor de agente de coesão cerca de 10,9 % massa/peso). Esta massa foi utilizada para encher uma seringa de plástico de 100 ml e foram depositados fios com cerca de 2 mm de largura sobre um papel de sílica. Estes fios foram secos durante 3 horas a 60 °C num forno de secagem de convecção de ar e, em seguida, tratados termicamente, durante uma hora a 120 °C. Os fios estavam sólidos e quebram apenas pelo uso da força. Os fios foram

divididos em pedaços de cerca de 5 milímetros de comprimento. Os grânulos resultantes não exibiram qualquer turvação da água, após 24 horas de armazenamento por imersão em água.

De forma análoga, foi realizada uma experiência com apenas 1 g da dispersão, B) do Exemplo 4 (teor de agente de coesão de cerca de 5,8 % massa/peso). As cordas foram um pouco mais fácil de quebrar, mas ainda estavam tão apertadas que, quando se mexem numa garrafa de vidro não quebraram por si só. Após 24 horas de armazenamento em água, a coesão dos grânulos permanecia ainda intacta e a água estava ligeiramente turva.

Lisboa, 29 de Novembro de 2012

REIVINDICAÇÕES

1. Uma preparação de microcápsulas grosseiras com partículas cujos tamanhos de partícula se situam no intervalo entre 200 μm e 500 μm , caracterizada por as microcápsulas terem um núcleo de cápsula com material de armazenamento latente de calor e um polímero disposto termicamente como parede da cápsula e um ou mais agentes de coesão poliméricos cujo polímero de coesão tem uma temperatura de transição vítrea de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e tem propriedades termoplásticas e propriedades de formação de películas sob as condições de processamento e é construída a partir de um ou mais dos monómeros etilenicamente insaturados M através de polimerização em emulsão aquosa, em que o conteúdo de coesão, calculado sob a sua forma sólida, representa 1 - 30 % massa/peso, com base num peso total da preparação de microcápsulas de grosseiras.

2. Preparação de microcápsulas grosseiras de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por 90 % massa/peso das partículas terem um tamanho superior a 500 μm .

3. Preparação de microcápsulas grosseiras de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada por o conteúdo de agentes de coesão, calculado sob a forma sólida representar 1 - 25 % massa/peso com base no peso total da preparação de microcápsulas grosseiras.

4. Preparação de microcápsulas grosseiras de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada por o material de armazenamento de calor latente ser uma substância lipofílica com uma transição de fase líquida/sólida no intervalo de temperaturas entre -20 e $+120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5. Preparação de microcápsulas grosseiras de acordo com a uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada por o material de armazenamento do calor latente ser um composto hidrocarboneto alifático.

6. Preparação de microcápsulas grosseiras de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada por a parede da cápsula ser um polímero disposto termicamente escolhido de entre as resinas de formaldeído altamente reticuladas, poliureias altamente reticuladas e poliuretanos altamente reticulados e polímeros de ésteres acrílicos e metacrílicos altamente reticulados.

7. Preparação de microcápsulas grosseiras de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada por a parede da cápsula ser construída por

10 a 100 % massa/peso de um ou mais ésteres de alquilo C_1-C_{24} de ácido acrílico e/ou metacrílico (monómeros I),

0 a 80 % massa/peso de um monómero bi- ou polifuncional (monómeros II), o qual é insolúvel ou fracamente solúvel em água e

0 a 90 % massa/peso de outros monómeros (monómero III) em cada caso baseado no peso total dos monómeros.

8. Preparação de microcápsulas grosseiras de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada por a parede da cápsula ser construída por

10 a 95 % massa/peso de um ou mais ésteres de alquilo C_1-C_{24} de ácido acrílico e/ou metacrílico (monómeros I),

5 a 80 % massa/peso de um monómero bi- ou polifuncional (monómeros II), o qual é insolúvel ou fracamente solúvel em água e

0 a 50 % massa/peso de outros monómeros (monómero III) em cada caso baseado no peso total dos monómeros.

9. Preparação de microcápsulas grosseiras de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada por o polímero de coesão ser construído a partir de pelo menos 80 % massa/peso de monómeros etilenicamente insaturados A escolhidos de entre monómeros com uma solubilidade em água < 10 g/L a 25 °C e 1 bar, misturas destes com acrilonitrilo e/ou metacrilonitrilo.

10. Preparação de microcápsulas grosseiras de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada por o polímero de coesão ser um homopolímero de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos ou um copolímero de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos com olefinas e/ou (met)acrilatos de alquilo.

11. Preparação de microcápsulas grosseiras de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada por o polímero de coesão ser um copolímero de estireno com acrilonitrilo.

12. Método para a produção de preparações de microcápsulas rudamente divididas de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por as microcápsulas em conjunto com o agente de coesão polimérico e a água, serem convertidas numa forma rudemente dividida e serem em seguida opcionalmente secas.

13. Método para a produção de preparações de microcápsulas grosseiras de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por as microcápsulas, em conjunto com a dispersão de agente de coesão polimérico, serem extruídas a temperaturas situadas no intervalo de 25 K abaixo a 50 K acima da temperatura de transição vítrea do polímero de coesão e ser opcionalmente seca em seguida.

14. Método para a produção de preparações de microcápsulas grosseiras de acordo com a reivindicação 13, caracterizado

por a extrusão ser realizada a temperaturas no intervalo entre 60 a 110 °C.

15. Uso da preparação de microcápsulas grosseiras de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser usada em permutadores de calor.

16. Uso da preparação de microcápsulas grosseiras de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser usada em materiais de construção.

Lisboa, 29 de Novembro de 2012