



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 338 180**

51 Int. Cl.:
B01J 13/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07787082 .2**

96 Fecha de presentación : **05.07.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2043773**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.04.2009**

54 Título: **Microcápsulas modificadas por polielectrolitos.**

30 Prioridad: **13.07.2006 EP 06117092**
17.10.2006 EP 06122418

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.05.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.05.2010

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

72 Inventor/es: **Hentze, Hans-Peter;**
Niederberger, Dieter;
Willax, Hans;
Burger, Joachim y
Pascual Gienap, Daniel

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

ES 2 338 180 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 modificadas por polielectrolitos.

5 La presente invención comprende microcápsulas que comprenden un núcleo de cápsula que consiste en una pared de cápsula de polímero duroplástico, así como un polielectrolito dispuesto en la superficie exterior de la pared de la cápsula, con un peso molecular medio de 500 g/mol a 10000000 (10 millones) de g/mol. Además, la presente invención comprende un procedimiento para su obtención así como su utilización en material de construcción aglutinante, textiles, líquidos portantes de calor y cargas.

10 Las microcápsulas se conocen en los más diversos modos de ejecución y se utilizan con muy diversos fines, según la hermeticidad de la pared de cápsula. Por ejemplo, sirven como protección de materiales nucleares que sólo deben liberarse tras la destrucción mecánica adecuada de la pared de cápsula, por ejemplo, de colorantes para papel carbón o de aromatizantes encapsulados. En tales áreas de aplicación se conocen materiales de pared de cápsulas a base de gelatina, resina de poliuretano, resina de melamina y formaldehído, así como de poliacrilato. Otros requisitos se establecen para materiales de pared para sustancias activas de protección de plantas, o farmacéuticas como material nuclear, en cuyo caso lo importantes es una permeabilidad de la pared de cápsula, que posibilite la liberación controlada y el transporte orientado de las sustancias activas. En este caso, además de las cápsulas obtenidas mediante un procedimiento químico, también se conocen procedimientos de elaboración mecánico-físicos.

20 La memoria EP-A 1 064 087 presenta la obtención de microcápsulas con paredes permeables, gracias a que una microesfera orgánica es revestida con capas alternantes de polielectrolitos catiónicos y aniónicos y luego se origina un espacio hueco, por la posterior extracción de la microesfera.

25 Una utilización completamente diferente de las microcápsulas es el encapsulamiento de materiales de almacenamiento de calor, también denominados materiales de cambio de fase (MCF o PCM "Phase-Change-Materials").

30 Su modo de funcionamiento se basa en la presencia de una entalpía de conversión sólido/líquido que significa una absorción de energía o liberación de energía al entorno. Por ello, pueden utilizarse para mantener constante la temperatura en un rango de temperaturas determinado. Dado que los materiales de conservación de calor latente también se encuentran en estado líquido, según la temperatura, no pueden ser procesados directamente con textiles o fibras, dado que se podría temer una separación de las fibras o de los tejidos.

35 La obtención de microcápsulas con paredes a base polimetacrilato de metilo se describe, por ejemplo, en la memoria WO 2005/116559. La obtención de microcápsulas se lleva a cabo, a su vez, por polimerización de una emulsión de aceite en agua que contiene monómeros, sustancia lipófila y un coloide protector. Dichos coloides protectores presentes durante la polimerización se incorporan en la pared de cápsula, según la solubilidad (en el caso de sistemas de Pickering) o permanecen disueltos en la fase acuosa.

40 La memoria EP-A 1 321 182 presenta materiales de almacenamiento de calor latente microencapsulados con una pared de cápsula de un polímero de éster de ácido metacrílico muy reticulado y también menciona su utilización en textiles.

45 Para la utilización para el equipamiento en el sector textil, un criterio importante es la resistencia a la limpieza química. Con ello se hace referencia a la resistencia a solventes clorados o perclorados. Por ejemplo, en el caso de microcápsulas convencionales, frecuentemente se observa una reducción del peso que indica una hermeticidad insuficiente o cápsulas defectuosas. Tales pérdidas en el lavado pueden hallarse en el rango de 5-15% en peso.

50 La declaración anterior PCT/EP 2006/060439 propone, como solución a este problema, la utilización de microcápsulas basadas en un polvo de microcápsulas de éster de ácido metacrílico altamente reticulado, con un tamaño de partículas primarias de 0,5 a 30 μm y un tamaño de partículas medio de las partículas del polvo de 150-400 μm . Según la utilización, sin embargo, se prefiere un polvo de microcápsulas más fino.

55 Por ello, un aspecto de la presente invención fue hallar microcápsulas con material para el almacenamiento de calor latente como núcleo de cápsula que presentaran una mayor resistencia a la limpieza química. Otro aspecto de la presente invención son microcápsulas que presentan una mayor hermeticidad contra la difusión del material nuclear.

60 Acorde a ello, se hallaron microcápsulas que comprenden un núcleo de cápsula y una pared de cápsula de polímero duroplástico, así como un polielectrolito dispuesto en la superficie exterior de la pared de la cápsula, con un peso molecular medio de 500 g/mol a 10 millones de g/mol.

65 Las microcápsulas acordes a la invención comprenden un núcleo de cápsula y una pared de cápsula de polímero duroplástico. El núcleo de cápsula consiste, predominantemente, en más de un 95% en peso, en una sustancia lipófila. El núcleo de cápsula es, por ello, dependiendo de la temperatura, sólido o líquido. Dependiendo del procedimiento de elaboración y del coloide protector seleccionado para ello, éste también puede ser componente de las microcápsulas. Hasta un 3% en peso, en relación al peso total de las microcápsulas puede ser un coloide protector. Acorde a este modo de ejecución, las microcápsulas presentan en la superficie del polímero duroplástico el coloide protector, y el coloide

ES 2 338 180 T3

protector forma la superficie exterior de la pared de cápsula. Se supone que, acorde a la invención, los polielectrolitos se disponen en ella.

5 El tamaño de partículas medio de las cápsulas (promedio Z mediante dispersión de luz) es de 0,5 a 100 μm , preferentemente, de 1 a 80 μm , especialmente, de 1 a 50 μm . La relación en peso del núcleo de cápsula y el polímero duroplástico es, en general, de 50 : 50 a 95 : 5. Se prefiere una relación de núcleo/pared de 70 : 30 a 93 : 7.

10 Acorde a la invención, en la superficie exterior de la pared de cápsula están dispuestos los polielectrolitos. Según la cantidad de polielectrolito se trata de una disposición puntual del polielectrolito, de áreas de polielectrolito sobre la superficie hasta una distribución uniforme del polielectrolito, que se asemeja a una capa o envoltorio.

15 En general, la proporción del polielectrolito es de 0,1 a 10% en peso, en relación al peso total de las microcápsulas que portan polielectrolitos. Preferentemente, la proporción de polielectrolito es de 0,5 a 5% en peso, especialmente, de 1-3% en peso, en relación al peso total de las microcápsulas.

Según sea el área de aplicación pueden requerirse diferentes grosores de pared, de modo que también puede ser adecuado orientar la cantidad de polielectrolitos a la cantidad total de monómeros de la pared.

20 La cantidad de polielectrolitos preferida acorde a un modo de ejecución es de 10 a 30% en peso, en relación a la cantidad total de los monómeros del material de pared.

Según otro modo de ejecución, la cantidad de polielectrolitos preferida es de 5 a 15% en peso, en relación a la cantidad total de los monómeros del material de pared.

25 Se entiende por polielectrolitos, generalmente, aquellos polímeros con grupos ionizables o iónicamente disociables, que pueden ser un componente o sustituyente de la cadena de polímeros. Usualmente, el número de grupos ionizables o iónicamente disociables en los polielectrolitos es tan grande que los polímeros en la forma iónica (también denominados poliiiones) son solubles o hinchables en agua. Se prefieren los polielectrolitos que en agua a 25°C presentan una solubilidad de ≥ 4 g/l, especialmente, polielectrolitos con solubilidad o hinchabilidad ilimitadas en agua. Se prefieren los polielectrolitos que portan una funcionalidad de electrolitos en cada unidad de repetición.

30 A diferencia de los coloides protectores, los polielectrolitos no presentan, en general, un efecto emulsionante, o sólo presentan un efecto reducido, y poseen un efecto predominantemente espesante. En el marco de la presente invención, los polielectrolitos presentan un peso molecular medio de 500 a 10 000 000 g/mol, preferentemente, de 1000 a 100000 g/mol, especialmente, de 1000 a 10000 g/mol. Se pueden utilizar polielectrolitos lineales o de cadena ramificada.

35 A diferencia de los coloides protectores utilizados en el marco de la presente invención, agregados antes de la polimerización para la obtención de una emulsión de aceite en agua, los polielectrolitos en el marco de la presente invención son polímeros con grupos ionizables o iónicamente disociables, puestos en contacto con las microcápsulas, es decir, tras efectuar la polimerización, en un medio acuoso, preferentemente, agua. Se entiende por medio acuoso las mezclas acuosas que contienen hasta un 10% en peso, en relación al medio acuoso, de solvente miscible con agua, que puede ser mezclado con agua en la cantidad por utilizar deseada a 25°C y 1 bar. Entre ellos se cuentan los alcoholes como el metanol, etanol, propanol, isopropanol, glicol, glicerina y metoxietanol y éter soluble en agua, como tetrahidrofurano y dioxano, así como aditivos apróticos como dimetilformamida o dimetilsulfóxido.

40 Según el tipo de grupos disociables se diferencia entre polielectrolitos catiónicos y aniónicos (también denominados poliiión). En ese caso se tiene en cuenta la carga del poliiión (sin contraión). Los polielectrolitos catiónicos se originan a partir de polímeros que contienen grupos básicos (polibases) a través de la fijación por adición de protones o cuaternización.

Los polielectrolitos aniónicos se originan a partir de polímeros que contienen grupos ácidos (poliácidos) a través de la disociación de protones.

45 La asignación del polielectrolito se lleva a cabo, a su vez, según la carga total resultante del poliiión (es decir, sin contraión). Si el polielectrolito presenta predominantemente grupos de carga positiva, disociados, se trata de un polielectrolito catiónico. Si el polielectrolito presenta predominantemente grupos de carga negativa, se trata de un polielectrolito aniónico.

50 Se prefiere la implementación de uno o múltiples polielectrolitos catiónicos o uno o múltiples polielectrolitos aniónicos. De modo especialmente preferido se seleccionan uno o múltiples polielectrolitos catiónicos. Se supone que en el caso de la adición sucesiva de múltiples polielectrolitos de carga diferente se lleva a cabo la conformación de múltiples capas, en tanto la cantidad de polielectrolitos es suficiente para la conformación de una capa. En general, una cantidad de polielectrolitos de, al menos, 1% en peso de polielectrolito, en relación al peso total de las microcápsulas que portan polielectrolitos, produce un revestimiento. Preferentemente, sin embargo, sólo se aplica una capa de polielectrolito. En dicha capa se puede tratar de una mezcla de múltiples polielectrolitos de carga idéntica.

ES 2 338 180 T3

Los polielectrolitos aniónicos se obtienen, por ejemplo, por polimerización radical de monómeros insaturados etilénicamente en un medio acuoso.

Se pueden utilizar, por ejemplo, como monómeros aniónicos insaturados etilénicamente, ácidos carboxílicos C₃ a C₅ monoetilénicamente insaturados, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, ácidos sulfónicos, como ácido vinilsulfónico, ácido estiroilsulfónico y ácido acrilamidometilpropanosulfónico y ácidos fosfónicos como ácido vinilfosfónico, y/o, respectivamente, las sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos y/o de amonio de estos ácidos.

Entre los monómeros aniónicos preferidos utilizados se encuentran el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Son especialmente preferidas las dispersiones acuosas de productos de polimerización en base a ácido acrílico. Los monómeros aniónicos pueden ser polimerizados o bien solos, para obtener homopolimerizados, o mezclados entre sí, para obtener copolimerizados. Ejemplos de ello son los homopolimerizados de ácido acrílico, homopolimerizados de ácido metacrílico o copolimerizados de ácido acrílico y ácido maleico, copolimerizados de ácido acrílico y ácido metacrílico así como copolimerizados de ácido metacrílico y ácido maleico.

Sin embargo, la polimerización de los monómeros aniónicos también puede ser realizada en presencia de, al menos, un monómero insaturado etilénicamente adicional. Estos monómeros pueden ser no iónicos o presentar una carga catiónica.

Ejemplos de comonómeros no iónicos son acrilamida, metacrilamida, alquilacrilamida N-C₁ a C₃, N-vinilformamida, éster de ácido acrílico de alcoholes monovalentes con 1 a 20 átomos de C, así como, especialmente, metacrilato, etilacrilato, isobutilacrilato y n-butilacrilato, éster de ácido metacrilo de alcoholes monovalentes con 1 a 20 átomos de C, por ejemplo, metilmetacrilato y etilmetacrilato, así como acetato de vinilo y propionato de vinilo.

Los monómeros catiónicos adecuados copolimerizables con los monómeros aniónicos, son dialquilaminoetilacrilatos, dialquilaminoetilmetacrilatos, dialquilaminopropilacrilatos, dialquilaminopropilmetacrilatos, dialquilaminoetilacrilamidas, dialquilaminoetilmetacrilamidas, dialquilaminopropilacrilamidas, dialquilaminopropilmetacrilamidas, cloruro de dialildimetilamonio, vinilimidazol así como los monómeros catiónicos respectivamente neutralizados con ácidos minerales y/o cuaternizados. Algunos ejemplos de monómeros catiónicos son dimetilaminoetilacrilato, dimetilaminoetilmetacrilato, dietilaminoetilacrilato, dietilaminoetilmetacrilato, dimetilaminopropilacrilato, dimetilaminopropilmetacrilato, dietilaminopropilacrilato y dietilaminopropilmetacrilato, dimetilaminoetilacrilamida, dimetilaminoetilmetacrilamida, dimetilaminopropilacrilamid, dimetilaminopropilmetacrilamida, dietilaminoetilacrilamida y dietilaminopropilacrilamida.

Los monómeros catiónicos pueden ser neutralizados o cuaternizados completamente o también sólo parcialmente, por ejemplo, de 1 al 99%. El agente de cuaternización utilizados preferentemente para los monómeros catiónicos es el dimetilsulfato. Sin embargo, la cuaternización de los monómeros también puede llevarse a cabo con dietilsulfato o con agentes de alquilación, especialmente, alquilhalogenuros, como cloruro de metileno, cloruro de etileno o cloruro de bencilo. Los comonómeros se utilizan para la fabricación de los polielectrolitos aniónicos, por ejemplo, en tales cantidades que las dispersiones de polímeros obtenidas al diluirlas en agua y con valores de pH por encima de 7,0 y una temperatura de 20°C son solubles en agua y presentan una carga aniónica. En relación con los monómeros utilizados en total en la polimerización, la cantidad de comonómeros no iónicos y/o catiónicos es de, por ejemplo, 0 a 99, preferentemente, 5 a 75% en peso y, generalmente, se halla en el área de 5 a 25% en peso. Los monómeros catiónicos se implementan, a su vez, como máximo, en una cantidad en que los polielectrolitos obtenidos portan, en total, a valores de pH < 6,0 y una temperatura de 20°C, una carga aniónica. La carga aniónica excedente en los polímeros anfóteros obtenidos es de, por ejemplo, al menos, 5% en mol, preferentemente, al menos, 10% en mol, de modo especialmente preferido, al menos, 30% en mol, de modo especialmente preferido, al menos, 50% en mol.

Los ejemplos de copolímeros preferidos son copolimerizados de 25 a 90% en peso de ácido acrílico y 75 a 10% en peso de acrilamida. Preferentemente, se polimeriza, al menos, un ácido carboxílico C₃ a C₅ insaturado etilénicamente, sin la presencia de otros monómeros monoetilénicamente insaturados. Son especialmente preferidos los homopolimerizados de ácido acrílico obtenidos por polimerización radical de ácido acrílico sin la presencia de otros monómeros.

Como reticuladores para la obtención de polielectrolitos ramificados pueden utilizarse todos los compuestos que cuentan con, al menos, dos dobles enlaces insaturados etilénicamente. Dichos compuestos se utilizan, por ejemplo, durante la fabricación de ácidos poliacrílicos reticulados como polímeros superabsorbentes, véase la memoria EPA 0 858 478, página 4, línea 30 a página 5, línea 43. Ejemplos de reticuladores son trietilamina, triéter de pentaeritrito, tetraaliléter de pentaeritrito, bisacrilamida de metileno, urea de N,N'-diviniletileno, aliléteres que contienen, al menos, dos grupos alilo o viniléteres que presentan, al menos, dos grupos vinilo de alcoholes polivalentes, por ejemplo, sorbitol, 1,2-etandiol, 1,4-butandiol, trimetilolpropano, glicerina, dietilenglicol y de azúcares como la sacarosa, glucosa, manosa, alcoholes bivalentes completamente esteificados con ácido acrílico o ácido metacrílico con 2 a 4 átomos C, como dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butandiol, diacrilato de butandiol, diacrilatos o dimetacrilatos de polietilenglicoles con pesos moleculares de 300 a 600, triacrilatos etoxilados de trimetilolpropano o trimetracrilatos etoxilados de trimetilolpropano, trimetracrilato de 2,2-bis(hidroximetil)butanol, triacrilato de pentaeritrito, tetraacrilato de pentaeritrito y cloruro de dialildimetilamonio. En el caso de que en la fabricación acorde a la invención de dispersiones se utilicen reticuladores, las cantidades respectivamente utilizadas de

ES 2 338 180 T3

reticuladores son de, por ejemplo, 0,0005 a 5,0, preferentemente, 0,001 a 1,0% en peso, en relación a los monómeros utilizados en totalidad en la polimerización. Los reticuladores preferentemente utilizados son trialiléteres de pentaeritrito, tetraliléter de pentaeritrito, urea de N,N'-diviniléter, aliléteres de azúcares con, al menos, dos grupos alquilo, como la sacarosa, glucosa o manosa y trialilamina, así como las mezclas de estos compuestos.

5 Como polielectrolito aniónico pueden utilizarse, además, policondensados, por ejemplo, resinas de ácido fenolsulfónico. Son adecuados los condensados de aldehído, especialmente, a base de formaldehído, acetaldehído, isobutiraldehído, propionaldehído, glutaraldehído y glioxal, de manera muy especial, condensados de formaldehído en base a ácidos fenolsulfónicos. Como otros compuestos reactivos pueden utilizarse, por ejemplo, aminas o amidas, espe-
10 cialmente, aquellas de ácido carbónico, por ejemplo, urea, melamina o dicianidamida para la obtención de resinas de ácido fenolsulfónico.

Las resinas de ácido fenolsulfónico se encuentran, preferentemente, como sales. Preferentemente, los productos de condensación acordes a la invención presentan un grado de condensación de 1 a 20 y un peso molecular medio de 500-
15 10000 g/mol. La obtención de resinas de ácido fenolsulfónico se lleva a cabo, preferentemente, de manera análoga a la manera indicada en la memoria EP-A 816 406.

Como polielectrolitos catiónicos pueden utilizarse, por ejemplo, polímeros del grupo de

- 20 (a) polímeros que contienen unidades de vinilimidazolio,
(b) halogenuros de polidialildimetilamonio,
25 (c) polímeros que contienen unidades de vinilamina,
(d) polímeros que contienen unidades de etileniminas,
(e) polímeros que contienen unidades de dialquilaminoalquilacrilato y/o dialquilaminoalquilmacrilatos y
30 (f) polímeros que contienen dialquilaminoalquilacrilamida y/o dialquilaminoalquilmacrilamidas.

Dichos polímeros son conocidos y se pueden adquirir en el mercado. Los monómeros que subyacen a los polielectrolitos catiónicos de los grupos a-f pueden, a su vez, ser utilizados en forma de bases libres, preferentemente, sin embargo, en forma de sus sales con ácidos minerales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico, así como en forma cuaternizada para la polimerización. Como agente de cuaternización pueden utilizarse, por ejemplo, dimetilsulfato, dietilsulfato, cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de cetilo o cloruro de bencilo.

Ejemplos de polielectrolitos catiónicos son

- 40 (a) homopolimerizados de metosulfato de vinilimidazolio y/o copolimerizados de metosulfato de vinilimidazolio y n-vinilpirrolidona,
(b) cloruros de polidialildimetilamonio,
45 (c) polivinilaminas así como polivinilformamidas parcialmente hidrolizadas,
(d) polietileniminas,
50 (e) polidimetilaminoetilacrilato, polidimetilaminoetilmacrilato, copolimerizados de acrilamida y dimetilaminoetilacrilato y copolimerizados de acrilamida y dimetilaminoetilmacrilato, asimismo, los monómeros básicos también pueden encontrarse en forma de sales con ácidos minerales o en forma cuaternizada, y
55 (f) polidimetilaminoetilacrilamida, polidimetilaminoetilmacrilamida y copolimerizados de acrilamida y dimetilaminoetilacrilamida, asimismo, los monómeros catiónicos también pueden encontrarse en forma de sales con ácidos minerales o en forma cuaternizada.

La masa molar media M_w de los polielectrolitos catiónicos son de, al menos, 500 g/mol. Se encuentran, por ejemplo, en el área de 500 g/mol a 10 millones de g/mol, preferentemente, en el área de 1000 a 500000 g/mol y, en general, a 1000 a 5000 g/mol.

Preferentemente, se utilizan como polímeros catiónicos

- 65 (a) homopolimerizados de metosulfato de vinilimidazolio y/o copolimerizados de metosulfato de vinilimidazolio y n-vinilpirrolidona con una masa molar media M_w de, respectivamente, 500 a 10000 g/mol,
(b) cloruros de polidialildimetilamonio con una masa molar media M_w de 1000 a 10000 g/mol,

ES 2 338 180 T3

(c) polivinilaminas y polivinilformamidas parcialmente hidrolizadas con una masa molar media M_w de 500 a 10000 g/mol y

(d) polietileniminas con una masa molar media M_w de 500 a 10 000 g/mol.

5

Los copolimerizados enumerados en (a) de metosulfato de vinilimidazolio y N-vinilpirrolidona contienen, por ejemplo, 10 a 90% en peso de N-vinilpirrolidona polimerizada. En lugar de N-vinilpirrolidona se puede utilizar, como comonomero, al menos, un compuesto del grupo de los ácidos carboxílicos C_3 a C_5 insaturados etilénicamente, por ejemplo, especialmente, ácido acrílico o ácido metacrílico o los ésteres de estos ácidos carboxílicos con alcoholes monovalentes que contienen 1 a 18 átomos de C, como metilacrilato, etilacrilato, isopropilacrilato, n-butilacrilato, isobutilacrilato, metilmetacrílico, etilmetacrílico o n-butilmetacrílico.

10

Como polímeros del grupo (b) se puede utilizar, preferentemente, cloruro de polidialildimetilamonio. Además son adecuados los copolimerizados a partir de cloruro de dialildimetilamonio y dimetilaminoetilacrilato, copolimerizados de cloruro de dialildimetilamonio y dimetilaminoetilmetacrílico, copolimerizados de cloruro de dialildimetilamonio y dietilaminoetilacrilato, copolimerizados de cloruro de dialildimetilamonio y dimetilaminopropilacrilato; copolimerizados de cloruro de dialildimetilamonio y dimetilaminoetilacrilamida y copolimerizados de cloruro de dialildimetilamonio y dimetilaminopropilacrilamida. Los copolimerizados de cloruro de dialildimetilamonio contienen, por ejemplo 1 a 50, en general, 2 a 30% en mol de, al menos, uno de los comonomeros polimerizados mencionados.

15

20

Los polímeros que contienen unidades de vinilaminas (c) se pueden obtener por polimerización de N-vinilformamida, eventualmente, en presencia de comonomeros, e hidrólisis de polivinilformamidas, al disociar grupos formilo formando grupos amino. El grado de hidrólisis de los polímeros puede, por ejemplo, ser de 1 a 100% y se encuentra, preferentemente, en el rango de 60 a 100%. Se entiende por polivinilformamidas parcialmente hidrolizadas, en el marco de la presente declaración, un grado de hidrólisis de $\geq 50\%$, preferentemente, de $\geq 90\%$. La obtención de homo y copolimerizados de N-vinilformamida así como la hidrólisis de estos productos de polimerización, formando polímeros que contienen unidades de vinilamina, se describe en detalla, por ejemplo, en la memoria US 6 132 558, columna 2, línea 36 a columna 5, línea 25.. Los polímeros que contienen unidades de vinilamina se comercializan, por ejemplo, como Catiofast® y Polymin®, marcas de BASF AG.

25

30

Los polímeros que contienen unidades de etilenimina, del grupo (d), como polietileniminas, también son productos comerciales. Se venden, por ejemplo, bajo la denominación Polymin® de BASF AG, por ejemplo, Polymin® SK. En el caso de estos polímeros catiónicos se trata de polímeros de etilenimina, obtenidos por polimerización de etilenimina en un medio acuoso, en presencia de cantidades reducidas de ácidos o compuestos acidificantes, como hidrocarburos halogenizados, por ejemplo, cloroformo, tetraclorocarbono, tetracloroetano o etilcloruro o de productos de condensación de compuestos que contienen epiclorhidrina y grupos amino, como mono y poliaminas, por ejemplo, dimetilamina, dietilamina, etilendiamina, dietilentriamina y trietilentetramina o amoníaco. Su masas molares M_w son de, por ejemplo, 500 a 1 millón, preferentemente, 1000 a 500000 g/mol.

35

40

A este grupo de polímeros catiónicos también pertenecen los copolimerizados injertados de etilenimina sobre compuestos que presenten un grupo amino primario o secundario, por ejemplo, poliamidoaminas de ácido dicarboxílico y poliaminas. Las poliamidoaminas injertadas con etilenimina eventualmente pueden ser convertidas con reticuladores bifuncionales, por ejemplo, con epiclorhidrina o éteres de bis-clorhidrina de polialquilenglicoles.

45

Como polímeros catiónicos del grupo (e) se pueden utilizar, preferentemente, polímeros que contienen unidades de dialquilaminoalquilacrilato y/o dialquilaminoalquilmetacrílico. Estos monómeros pueden ser utilizados en forma de bases libres, preferentemente, sin embargo, en forma de sus sales con ácidos minerales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico, así como en forma cuaternizada, para la polimerización. Como agente de cuaternización pueden utilizarse, por ejemplo, dimetilsulfato, dietilsulfato, cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de cetilo o cloruro de bencilo. A partir de estos monómeros pueden obtenerse tanto homopolimerizados como así también copolimerizados. Como comonomeros son adecuados, por ejemplo, acrilamida, metacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona, metilacrilato, etilacrilato, metilmetacrílico y mezclas de los monómeros mencionados.

50

55

Los polímeros catiónicos del grupo (f) son productos de polimerización que contienen unidades de dimetilaminoetilacrilamida o dimetilaminoetilmetacrilamida que contienen los monómeros catiónicos, preferentemente, en forma de sales con ácidos minerales o en forma cuaternizada. En este caso, por ejemplo, se puede tratar de homopolimerizados y de copolimerizados. Son ejemplos, los homopolímeros de dimetilaminoetilacrilamida, completamente cuaternizada con dimetilsulfato o con cloruro de bencilo, homopolímeros de dimetilaminoetilmetacrilamida, cuaternizada completamente con dimetilsulfato, cloruro de metileno, cloruro de etileno o cloruro de bencilo, así como copolimerizados de acrilamida y dimetilaminoetilacrilamida cuaternizada con dimetilsulfato.

60

Además de tales polimerizaciones, constituidos solamente por monómeros catiónicos, también pueden utilizarse polímeros anfóteros como polímeros catiónicos, con la condición de que porten en su totalidad una carga catiónica. La carga catiónica excedente en los productos de polimerización anfóteros es, por ejemplo, de, al menos, 5% en mol, preferentemente, al menos, 10% en mol y, en general, se encuentra en el rango de 15 a 95% en mol. Ejemplos de polímeros anfóteros con una carga catiónica excedente son

65

ES 2 338 180 T3

- copolimerizados de acrilamida, dimetilaminoetilacrilato y ácido acrílico, que contienen, al menos, 5% en mol más de dimetilaminoetilacrilato como ácido acrílico,
- copolimerizados de metosulfato de vinilimidazolio, N-vinilpirrolidona y ácido acrílico, que contienen, al menos, 5% en mol más de metosulfato de vinilimidazolio como ácido acrílico, polimerizado,
- copolimerizados hidrolizados de N-vinilformamida y un ácido carboxílico C₃ a C₅ insaturado etilénicamente, preferentemente, ácido acrílico o ácido metacrílico, con una proporción de, al menos, 5% en mol de unidades de vinilamina como unidades de ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente
- copolimerizados de vinilimidazol, acrilamida y ácido acrílico, asimismo, el valor del pH está seleccionado de modo tal que, al menos, 5% en mol más de vinilimidazol está cargado catiónicamente, en comparación con el ácido acrílico está polimerizado.

Polielectrolitos adecuados acorde a la invención pueden ser, asimismo, biopolímeros, como ácido algínico, goma arábica, ácido nucleico, pectinas, proteínas, así como biopolímeros químicamente modificados, como polisacáridos iónicos o ionizables, por ejemplo, carboximetilcelulosa, quitosano, sulfato de quitosano y sulfonato de lignina.

Se prefiere el polielectrolito seleccionado del grupo que comprende ácidos poliacrílicos, precondensados de ácido fenolsulfónico, cloruros de polidialildimetilamonio, polivinilaminas, polivinilformamidas parcialmente hidrolizadas y polietilenimina.

Acorde a un modo de ejecución, se prefieren los polielectrolitos aniónicos, especialmente, los ácidos poliacrílicos y resinas de ácido fenolsulfónico.

Acorde a un modo de ejecución, se prefieren los polielectrolitos catiónicos, especialmente, de los grupos (b), (c) y (d), es decir, cloruros de polidialildimetilamonio, polivinilaminas y polivinilformamidas y polietileniminas parcialmente hidrolizadas. Son especialmente preferidos como polielectrolitos catiónicos los cloruros de polidialildimetilamonio.

Se presupone que los polielectrolitos se acumulan en la pared de las microcápsulas cargada electroestáticamente, debido a las interacciones electroestáticas. a su vez, se pudo observar que no sólo los polielectrolitos catiónicos producen paredes de microcápsulas más herméticas sino que también la adición de polielectrolitos aniónicos incrementa la hermeticidad de las paredes de cápsula. Se presupone que éstos interactúan con la pared de la microcápsula a través de los enlaces por puentes de hidrógeno o a través de contraiones.

Las microcápsulas acordes a la invención se obtienen a través del tratamiento de las microcápsulas con uno o múltiples polielectrolitos. Para ello, las microcápsulas son puestas en contacto con uno o múltiples polielectrolitos en un medio acuoso, preferentemente, agua. Según un modo de ejecución, un polvo de microcápsulas es dispersado en un medio acuoso o agua y puesto en contacto con uno o múltiples polielectrolitos. Acorde a otro modo de ejecución, el polvo de microcápsulas es dispersado en una solución acuosa de polielectrolitos. Preferentemente, las microcápsulas se pueden obtener a través de polimerización radical de una emulsión de aceite en agua que contiene los monómeros, la sustancia lipófila y un coloide protector y un posterior tratamiento de las microcápsulas con un polielectrolito, así como, eventualmente, un posterior secado por pulverización. A través del primer paso de procedimiento de la polimerización radical, se obtiene una dispersión de microcápsulas inicial, tratada en un segundo paso con el polielectrolito.

El polielectrolito es agregado por dosificación a la dispersión de microcápsulas inicial en sustancia o en solución, preferentemente, como solución acuosa. La cantidad de polielectrolitos es, a su vez, de 0,1 a 5% en peso, preferentemente, 0,25 a 1,5% en peso, en relación a la dispersión de microcápsulas inicial.

La pared de cápsula es de polímero duroplástico. Se entiende por duroplásticos los materiales de pared que, debido al grado de reticulación, no se ablandan sino que se descomponen a temperaturas elevadas. Los materiales de pared duroplásticos adecuados son, por ejemplo, las resinas reticuladas de formaldehído, poliureas reticuladas, poliuretanos reticulados así como polímeros reticulados de ésteres de ácido acrílico y metacrílico.

Por resinas de formaldehído se entienden los productos de reacción de formaldehído con

- triazinas, como melamina
- carbamidas como ureas
- fenoles, como fenol, m-cresol y resorcina
- los compuestos amino y amido como anilina, p-toluolsulfonamida, urea de etileno y guanidina, o sus mezclas.

ES 2 338 180 T3

Las resinas de formaldehído preferidas como material de pared de cápsula son resinas de urea-formaldehído, resinas de ureas-resorcina-formaldehído, resinas de urea-melamina-formaldehído y resinas de melamina-formaldehído. Se prefieren, igualmente, las resinas de formaldehído de alquilo C₁-C₄, especialmente, metiléteres de dichas resinas de formaldehído, así como las mezclas con estas resinas de formaldehído. Se prefieren, sobre todo, las resinas de melamina-formaldehído y/o sus metiléteres.

En el procedimiento conocido por los papeles carbón, se utilizan resinas como prepolimeros. El prepólmero aún es soluble en la fase acuosa y en el desarrollo de la policondensación se desplaza hacia la superficie límite y rodea las gotitas de aceite. Los procedimientos para el microencapsulamiento con resinas de formaldehído son conocidos y están descritos, por ejemplo, en las memorias EP-A-562 344 y EP-A-974 394.

Las paredes de cápsula de poliureas y poliuretanos también se conocen por los papeles carbón. Las paredes de cápsula se obtienen por la conversión de reactantes que portan grupos NH₂ o grupos OH con di y/o poliisocianatos. Los isocianatos adecuados son, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato y 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato. Asimismo, cabe mencionar los poliisocianatos como derivados con estructura de biuret, poliuretoniminas e isocianuratos. Como reactantes se pueden utilizar: Hidracina, guanidina y sus sales, hidroxilamina, di y poliaminas y aminoalcoholes.

Dichos procedimientos de poliadición superficial son conocidos, por ejemplo, por las memorias US 4 021 595, EP-A 0 392 876 y EP-A 0 535 384.

Se prefieren las microcápsulas cuya pared de cápsula es un polímero a base de ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico.

Dichas paredes de cápsula están conformadas por 10 a 100% en peso, preferentemente, 30 a 99% en peso de uno o múltiples alquilésteres C₁-C₂₄ de ácido acrílico y/o metacrílico como monómeros I. Además, los polímeros pueden presentar, como monómero II, hasta 80% en peso, preferentemente, 1 a 70% en peso, de modo especialmente preferido, 5 a 60% en peso, especialmente, 10 a 50% en peso, de un monómero bi o polifuncional polimerizado, no soluble o de difícil disolución en agua. Además, los polímeros pueden presentar hasta 90% en peso, preferentemente, de 0,5 a 50% en peso y, especialmente, 1 a 30% en peso de otro monómero III polimerizado.

Como monómero I es adecuado el alquiléster C₁-C₂₄ de ácido acrílico y/o metacrílico. Se prefieren, especialmente, como monómero I, los metil, etil, n-propil, y n-butilacrilatos, y/o los correspondientes metacrilatos. Se prefieren los iso-propil, iso-butil, sec.-butil y tert.-butilacrilatos y los correspondientes metacrilatos. Además, debemos mencionar el metacrilnitrilo. En general se prefieren los metacrilatos.

Los monómeros adecuados II son monómeros bi o polifuncionales, no solubles en agua o difícilmente solubles en agua, pero con una solubilidad buena a limitada en la sustancia lipófila. Se entiende, por difícilmente soluble, una solubilidad inferior a 60 g/l a 20°C. Se entiende por monómeros bi o polifuncionales los compuestos que presentan, al menos, 2 dobles enlaces etilénicos no conjugados. Predominantemente, se consideran los monómeros de divinilo y polivinilo que provocan una reticulación de la pared de cápsula durante la polimerización.

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

Los monómeros de divinilo preferidos son diacrilato de etandiol, divinilbenzol, dimetacrilato de etilenglicol, dimeacrilato de 1,3-butilenglicol, metalilmetacrilamida y metacrilato de alilo. Son especialmente preferidos los diacrilatos de propandiol, butandiol, pentandiol y hexandiol o los correspondientes metacrilatos.

Los monómeros de polivinilo preferidos son triacrilato y metacrilato de trimetilolpropano, trialiléter de pentaeritrito y tetraacrilato de pentaeritrito.

Como monómeros III se pueden utilizar los demás monómeros III como acetato de vinilo, propionato de vinilo, vinilpiridina y estireno. Se prefieren especialmente los monómeros IIIa que portan una carga o grupos ionizables, diferentes de los monómeros I y II, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, acrilato y metacrilato de 2-hidroxietilo, ácido acrilamido-2-metilpropansulfónico, acrilnitrilo, metacrilamida, N-vinilpirrolidona, N-metilolactilamida, N-metilolmetacrilamida, dimetilaminoetilmetacrilato y dietilaminoetilmetacrilato.

Se prefiere especialmente un modo de ejecución en el cual la pared de cápsula de las microcápsulas está conformada por 30 a 99% en peso de uno o múltiples alquilésteres C₁-C₂₄ de ácido acrílico y/o ácido metacrílico como monómero I, 1-70% en peso, preferentemente, 5 a 60% en peso, especialmente, 10 a 50% en peso, de un monómero bi o polifuncional como monómero II, insoluble o difícilmente soluble en agua, 0,5 a 50% en peso, preferentemente, 1 a 30% en peso de otros monómeros IIIa, siempre en relación al peso total de los monómeros.

Según otro modo de ejecución preferido, los polímeros que conforman las paredes están formados por 30 a 90% en peso de ácido metacrílico, 10 a 70% en peso de un alquiléster de ácido (met)acrílico, preferentemente, metilmetacrilato, tert-butilmetacrilato, fenilmetacrilato y ciclohexilmetacrilato, y 0 a 40% en peso de otros monómeros insaturados

ES 2 338 180 T3

etilénicamente. Dichos otros monómeros insaturados etilénicamente pueden ser los monómeros I, II y/o III aún no mencionados para este modo de ejecución. Dado que, en general, no poseen influencia fundamental sobre las microcápsulas formadas en este modo de ejecución, su proporción es, preferentemente, < 20% en peso, especialmente, < 10% en peso. Tales dispersiones de microcápsulas, así como su obtención, están descritas en la memoria EP-A-1 251 954, a la cual se remite aquí de manera expresa.

Las dispersiones de microcápsulas preferidas son conocidas por las memorias EP-A 457 154, DE-A 101 39 171, DE-A 102 30 581 y EP-A 1 321 182, a las cuales se remite aquí de manera expresa. De esta manera se obtienen las microcápsulas de tal modo que, a partir de los monómeros, un iniciador radical, un coloide protector y la sustancia lipófila por encapsular, se obtiene una emulsión estable de aceite en agua, en la cual se encuentran en fase dispersa. Posteriormente, se inicia la polimerización de los monómeros a través de calentamiento y se la controla mediante otros incrementos de temperatura, en dicha polimerización, los polímeros obtenidos conforman la pared de cápsula que rodea la sustancia lipófila.

Como iniciador radical para la reacción de polimerización que se lleva a cabo, pueden utilizarse los peroxo y azo-compuestos habituales, convenientemente, en cantidades de 0,2 a 5% en peso, en relación al peso de los monómeros.

Según el estado de agregación del iniciador radical y su comportamiento de solubilidad puede ser suministrado como tal, preferentemente, sin embargo, como solución, emulsión (líquido en líquido) o suspensión (sólido en líquido), con lo cual se pueden dosificar con precisión, especialmente, cantidades reducidas de sustancia de iniciador radical.

Como iniciadores radicales preferidos podemos mencionar tert.-butilperoxoneodecanoato, tert.-amilperoxipivalato, peróxido de dilauroilo, tert.-amilperoxi-2-etilhexanoato, 2,2'-azobis-(2,4-dimetil)valeronitrilo, 2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo), peróxido de dibenzoil, tert.-butilper-2-etilhexanoato, peróxido de di-tert.-butilo, hidroperóxido de tert.-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(tert.-butilperóxi) hexano y hidroperóxido de cumol.

Son iniciadores radicales especialmente preferidos el peróxido de di-(3,5,5-trimetilhexanoilo), 4,4'-azobisisobutironitrilo, tert.-butilperpivalato y dimetil-2,2'-azobisisobutirato. Estos presentan una vida media de 10 horas en un rango de temperaturas de 30 a 100°C.

En general, la polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 100°C, preferentemente, de 40 a 95°C. Dependiendo de la sustancia lipófila deseada, la emulsión de aceite en agua se debe formar a una temperatura en la cual el material nuclear es líquido/aceitoso. Correspondientemente, se debe seleccionar un iniciador radical cuya temperatura de descomposición se halle por encima de dicha temperatura y la polimerización también se debe llevar a cabo de 2 a 50°C por encima de dicha temperatura, de modo que, eventualmente, se selecciona un iniciador radical cuya temperatura de descomposición se encuentra por encima del punto de fundición de la sustancia lipófila.

Una variante habitual de procedimiento para sustancias lipófilas con un punto de fundición de hasta, aproximadamente, 60°C, es una temperatura de reacción que inicia a 60°C y que durante el transcurso de la reacción se incrementa hasta llegar a los 85°C. Los iniciadores radicales ventajosos tienen una vida media de 10 horas en el rango de 45 a 65°C, como t-butilperpivalato.

Acorde a otra variante de procedimiento para sustancias lipófilas con un punto de fundición por encima de 60°C, se selecciona un programa de temperatura que se inicia a una temperatura de reacción correspondientemente mayor. Para temperaturas iniciales de alrededor de 85°C, se prefieren iniciadores radicales de una vida media de 10 horas en el rango de 70 a 90°C, como t-butilper-2-etilhexanoato.

Es conveniente que la polimerización se lleve a cabo a una presión normal, sin embargo, también se puede trabajar con una presión reducida o ligeramente elevada, por ejemplo, a una temperatura de polimerización por encima de los 100°C, es decir, en el rango de 0,5 a 5 bar.

Los tiempos de reacción de la polimerización son, normalmente, de 1 a 10 horas, en general 2 a 5 horas.

Preferentemente, las microcápsulas se forman a través del calentamiento gradual de la emulsión de aceite en agua. A su vez, se entiende por gradual que la reacción es accionada mediante del incremento de temperatura, por la descomposición del iniciador radical, y la polimerización es regulada mediante el posterior calentamiento, que se puede efectuar de manera continua o periódica. La velocidad de la polimerización puede ser controlada, a su vez, a través de la selección de la temperatura y de la cantidad de iniciadores radicales. Esto ocurre, preferentemente, mediante un programa con temperatura creciente. A este fin, el tiempo total de polimerización puede ser subdividido en dos o más periodos. El primer periodo de polimerización está caracterizado por una descomposición lenta del iniciador de polimerización. En el segundo periodo de polimerización y, eventualmente, en los demás periodos de polimerización, se eleva la temperatura de la mezcla de reacción para acelerar la descomposición de los iniciadores de polimerización. La temperatura puede ser incrementada en un paso o en múltiples pasos o de manera continua, de modo lineal o no lineal. La diferencia de temperatura entre el comienzo y el final de la polimerización puede ser de hasta 50°C. En general, esta diferencia es de 3 a 40°C, preferentemente, de 3 a 30°C.

Tras alcanzar la temperatura final, es conveniente que la polimerización se continúe, aproximadamente, por un lapso de 2 horas, para reducir la proporción de monómeros residuales. Posteriormente a la reacción de polimerización

ES 2 338 180 T3

en sí, con una conversión de 90 a 99% en peso, en general es ventajoso configurar las dispersiones acuosas de microcápsulas libres de portadores de aromas, como monómeros restantes y otros componentes orgánicos volátiles. Esto puede lograrse, de manera conocida, físicamente, por extracción destilativa (especialmente, por destilación de vapor de agua) o por desprendimiento mediante un gas inerte. Asimismo, puede llevarse a cabo químicamente, como descrito en la memoria WO 9924525, ventajosamente, por polimerización iniciada por sistemas Redox, como se describe en las memorias DE-A-4 435 423, DE-A-4419518 y DE-A-4435422.

De este modo, se puede obtener una dispersión de microcápsulas con microcápsulas de un tamaño de partículas medio en el rango de 0,5 a 30 μm , asimismo, el tamaño de partículas se puede regular de manera conocida a través de la fuerza de cizallado, la velocidad de agitación, el coloide protector y su concentración.

Los coloides protectores preferidos son polímeros solubles en agua, dado que éstos reducen la tensión superficial del agua de 73 mN/m como máximo, a 45 a 70 mN/m y, de ese modo, se garantiza la configuración de paredes cerradas de cápsulas y gracias a ello, se posibilita la configuración de microcápsulas con un tamaño de partículas medio en el rango de 0,5 a 30 μm , preferentemente, de 2 a 12 μm , en la dispersión.

En general, las microcápsulas son obtenidas en presencia de, al menos, uno de los coloides protectores orgánicos que puede ser tanto aniónico como así también neutral. También pueden utilizarse conjuntamente coloides protectores aniónicos y no iónicos. Preferentemente, se utilizan coloides protectores inorgánicos, eventualmente, mezclados con coloides protectores orgánicos o coloides protectores no iónicos.

Acorde a otro modo de ejecución, se prefieren los coloides protectores orgánicos.

Los coloides protectores orgánicos neutrales son derivados de la celulosa, como hidroxietilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, metilcelulosa y carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona, copolímeros de la vinilpirrolidona, gelatina, goma arábiga, xantano, alginato de sodio, caseína, polietilenglicoles, preferentemente, alcohol de polivinilo y acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, así como metilhidroxipropilcelulosa.

Como coloides protectores aniónicos son adecuados los ácidos de polimetacrilato, los copolimerizados de acrilato y metacrilato de sulfoetilo, acrilato y metacrilato de sulfopropilo, de maleinimida de N-(sulfoetilo), de ácidos 2-acrilamido-2-alquilosulfónicos, ácido estiroilsulfónico así como de ácido vinilsulfónico.

Los coloides protectores aniónicos preferidos son ácido naftalinsulfónico y condensados de ácido naftalinsulfónico-formaldehído, así como, sobre todo, ácidos poliacrílicos y condensados de ácido fenolsulfónico-formaldehído.

Los coloides protectores aniónicos y no iónicos, en general son utilizados en cantidades de 0,1 a 10% en peso, en relación a la fase acuosa de la emulsión.

Se prefieren los coloides protectores inorgánicos, los denominados sistemas Pickering, que posibilitan una estabilización a través de partículas sólidas muy finas e insolubles en agua, pero dispersables, o no solubles o no dispersables en agua, pero humectables mediante la sustancia lipófila.

La acción y su implementación están descritas en las memorias EP-A-1 029 018 y EP-A-1 321 182, a las cuales se remite aquí de manera expresa.

Un sistema Pickering puede, a su vez, consistir sólo en partículas sólidas o presentar, adicionalmente, sustancias auxiliares que mejoran la capacidad de dispersión de las partículas en agua o la humectabilidad de las partículas por la fase lipófila.

Las partículas inorgánicas sólidas pueden ser sales metálicas, como sales, óxidos e hidróxidos de calcio, magnesio, hierro, zinc, níquel, titanio, aluminio, silicio, bario y manganeso. Cabe mencionar hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio, óxido de magnesio, oxalato de calcio, carbonato de calcio, carbonato de bario, sulfato de bario, dióxido de titanio, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio y sulfuro de zinc. También debemos mencionar los silicatos, bentonita, hidroxiapatita e hidrotalcita. Son especialmente preferidos los ácidos silícicos altamente dispersos, pirofosfato de magnesio y tricalciofosfato.

Los sistemas Pickering pueden ser, primero, agregados al agua, como así también agregados a la emulsión agitada de aceite en agua. Algunas partículas sólidas finas son obtenidas a través de una precipitación, como se describe en la memoria EP-A-1 029 018 y en la memoria EP-A-1 321 182.

Los ácidos silícicos altamente dispersos pueden ser dispersados como partículas finas, sólidas en agua. Pero también es posible utilizar las denominadas dispersiones coloidales de ácido silícico en agua. Las dispersiones coloidales son mezclas alcalinas y acuosas de ácido silícico. En el rango alcalino de pH las partículas están hinchadas y son estables en agua. Para una utilización de estas dispersiones como sistema Pickering, es ventajoso si el valor del pH de la emulsión de aceite en agua se regula con un ácido a un pH de 2 a 7.

Los coloides protectores inorgánicos, en general, son utilizados en cantidades de 0,5 a 15% en peso, en relación a la fase acuosa.

ES 2 338 180 T3

En general, los coloides protectores orgánicos neutrales son utilizados en cantidades de 0,1 a 15% en peso, preferentemente, de 0,5 a 10% en peso, en relación a la fase acuosa.

5 Preferentemente, se seleccionan las condiciones de dispersión para la obtención de la emulsión estable de aceite en agua de modo tal que las gotitas de aceite presentan el tamaño de las microcápsulas deseadas.

Eventualmente, se agregan agentes auxiliares para el secado por pulverización, para facilitar el secado por pulverización, o para regular determinadas características del polvo, por ejemplo, reducción de polvillo, corrimiento o redispersabilidad mejorada. El especialista está familiarizado con una gran cantidad de agentes auxiliares de pulverización. 10 Encontramos ejemplos de ello en las memorias DE-A 19629525, DE-A 19629526, DE-A 2214410, DE-A 2445813, EP-A 407889 o EP-A 784449. Agentes auxiliares de pulverización son, por ejemplo, polímeros solubles en agua del tipo de alcohol de polivinilo o acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, derivados de la celulosa, como hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona, gelatina, preferentemente, alcohol de polivinilo y acetatos de 15 polivinilo parcialmente hidrolizados, así como metilhidroxipropilcelulosa.

En la obtención de la dispersión de microcápsulas se trabaja, preferentemente, con coloides protectores orgánicos neutrales, dado que, en este caso, no es necesaria la adición de agentes auxiliares de pulverización para el secado por pulverización. Los coloides protectores orgánicos neutrales actúan, adicionalmente, como agentes auxiliares de 20 pulverización, de modo que su utilización es especialmente ventajosa.

Las microcápsulas acordes a la invención son adecuadas, según la sustancia lipófila, para papel carbón, en la cosmética, para encapsular sustancias perfumadas, sustancias aromáticas o adhesivos o para la protección de plantas. Las microcápsulas acordes a la invención son especialmente adecuadas para material para el almacenamiento de calor 25 latente.

Los materiales para el almacenamiento de calor latente son, acorde a su definición, sustancias que presentan un paso de fase en el rango de temperaturas en el cual se debe llevar a cabo una transmisión de temperatura. Preferentemente, la sustancia lipófila presenta un paso de fase sólido/líquido en el rango de temperaturas de -20 a 120°C. 30

Como sustancias adecuadas mencionaremos, a modo de ejemplo:

- 35 - hidrocarburos alifáticos, como hidrocarburos C_{10} - C_{40} saturados o insaturado, de cadena ramificada o, preferentemente, lineales, por ejemplo, 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 así como hidrocarburos cíclicos, por ejemplo, ciclohexano, ciclooctano, ciclodecano;
- 40 - compuestos hidrocarburo aromáticos como benzol, naftalina, bifenilo, o- o n-terfenilo, hidrocarburos aromáticos de alquilo-sustitución C_1 - C_{40} , como dodecilbenzol, tetradecilbenzol, hexadecilbenzol, hexilnaftalina o decilnaftalina;
- 45 - ácidos grasos saturados o insaturados C_6 - C_{30} como ácido láurico, ácido esteárico, ácido oléico o ácido behénico, preferentemente, mezclas eutécticas de ácido decánico con, por ejemplo, ácido miristínico, ácido palmítico o ácido láurico;
- 50 - alcoholes grasos, como alcohol láurico, estearílico, oleílico, miristílico, cetílico, mezclas como alcohol de coco, así como los denominados oxoalcoholes, que se obtienen a través de la hidroformilación de α -olefinas y otras conversiones;
- 55 - aminas grasas C_6 - C_{30} , como decilamina, dodecilamina, tetradecilamina o hexadecilamina;
- ésteres como alquiléster C_1 - C_{10} de ácidos grasos, como palmitato de propilo, estearato de metilo o palmitato de metilo, así como, preferentemente, sus mezclas eutécticas o metilcinamato;
- 60 - ceras naturales y sintéticas, como cera de ácido montánico, cera de éster montánico, cera de carnaúba, ceras de polietileno, ceras oxidadas, ceras de éter de polivinilo, cera de etilvinilacetato o ceras duras acorde al procedimiento de Fischer-Tropsch;
- hidrocarburos halogenados, como cloroparafina, bromooctadecano, bromopentadecano, bromononadecano, bromoeicosano, bromodocosano.

Además son adecuadas las mezclas de dichas sustancias, mientras no se produzca una reducción del punto de fundición fuera del área deseada, o el calor de fundición de la mezcla sea demasiado reducido para una utilización adecuada. 65

ES 2 338 180 T3

Es ventajosa, por ejemplo, la utilización de n-alcános puros, n-alcános con una pureza mayor que el 80%, o mezclas de alcános como los obtenidos como producto de destilación técnica y son usuales en el mercado.

Además, puedes ser ventajoso agregarle a las sustancias que conforman el núcleo de cápsula, compuestos solubles en ellas para impedir, de ese modo, la reducción del punto de congelación que se presenta, en parte, en las sustancias no polares. Ventajosamente, y como se describe en la memoria US-A 5 456 852, se utilizan compuestos con un punto de fundición 20 a 120 K superior al de la sustancia nuclear en sí. Los compuestos adecuados son los ácidos grasos, alcoholes grasos, amidas grasas y compuestos alifáticos de hidrocarburos, mencionados anteriormente como sustancias lipófilas. Se agregan en cantidades de 0,1 a 10% en peso en relación al núcleo de cápsula.

Según el área de temperatura en el cual se desean los almacenamientos de calor, se seleccionan los materiales para el almacenamiento de calor latente. Por ejemplo, para almacenamientos de calor en material de construcción en un clima templado se utilizan, preferentemente, materiales para el almacenamiento de calor latente cuyo paso de fase sólido/líquido se encuentra en el rango de temperaturas de 0 a 60°C. En general se seleccionan, para aplicaciones en interiores, sustancias individuales o mezclas con temperaturas de conversión de 15 a 30°C. En el caso de aplicaciones solares como medio de almacenamiento o para evitar el sobrecalentamiento de aislamiento térmico transparente, como se describe en la memoria EP-A-333 145, son adecuadas las temperaturas de conversión de entre 30-60°C.

Los materiales preferidos para el almacenamiento de calor son hidrocarburos alifáticos, de modo especialmente preferido, los enumerados anteriormente a modo de ejemplo. Se prefieren, sobre todo, los hidrocarburos alifáticos con 14 a 20 átomos de carbono así como sus mezclas.

La utilización del polvo de microcápsulas acorde a la invención es muy diversa. Por ejemplo, se puede utilizar ventajosamente para la modificación de fibras y productos textiles, por ejemplo, de tejidos y non-wovens (tejidos sin tejer), etc. Como modos de aplicación cabe mencionar, especialmente, revestimiento de microcápsulas, espumas con microcápsulas y fibras textiles modificadas con microcápsulas. Para el revestimiento se aplican sobre un producto textil las microcápsulas junto con una sustancia aglutinantes polímera y, eventualmente, otras sustancias auxiliares, en general, como dispersión. Las sustancias aglutinantes usuales para tejidos son polímeros que conforman películas, con una temperatura de transición vítrea en el área de -45 a 45°C, preferentemente, -30 a 12°C. La obtención de tales revestimientos de microcápsulas se describen, por ejemplo, en la memoria WO-95/34609, la cual se remite expresamente. La modificación de espumas con microcápsulas se lleva a cabo de manera similar a la descrita en las memorias DE 981576T y US 5955188. La superficie del sustrato previamente espumado, preferentemente, un poliuretano o un poliéster, es tratada con una dispersión de microcápsulas que presenta una sustancia aglutinante. Posteriormente, la mezcla de sustancia aglutinante y microcápsulas accede, aplicando vacío, en la estructura de espuma de poros abiertos en la cual la sustancia aglutinante endurece y las microcápsulas se unen al sustrato. Otra posibilidad de procesamiento es la modificación de las fibras textiles mismas, por ejemplo, por hilado por a partir de una fusión o una dispersión acuosa, como se describe a en la memoria US 2002/0054964. Los procedimientos de hilado por fusión se utilizan para fibras de nylon, poliéster, polipropileno y fibras similares, mientras que el procedimiento de hilado húmedo se utiliza, sobre todo, para la fabricación de fibras acrílicas.

El polvo de microcápsulas acorde a la invención presenta una buena resistencia química a la limpieza.

Otro campo de aplicación son ya las sustancias aglutinantes para la construcción con sustancias aglutinantes minerales, silicáticas o polímeras. Se diferencia, a su vez, entre cuerpos moldeados y masas de revestimiento. Se caracterizan por ello por su estabilidad ante la hidrólisis en comparación con los materiales acuosos y, frecuentemente, alcalinos acuosos.

Por un cuerpo moldeado mineral se entiende un cuerpo moldeado obtenido a partir de una mezcla de una sustancia aglutinante mineral, agua, suplementos así como, eventualmente, sustancias auxiliares tras la conformación, gracias a que la mezcla de sustancia aglutinante mineral y agua endurece gracias a la acción del tiempo, eventualmente, bajo efecto de temperatura elevada. Las sustancias aglutinantes minerales son en sí conocidas. Se trata de sustancias inorgánicas finas como cal, yeso, arcilla, légamo y/o cemento, que mezcladas con agua son llevadas a la forma adecuada para el uso, asimismo, si no son alteradas, se endurecen hasta alcanzar a dureza de piedra, tanto al aire como bajo agua, eventualmente, bajo efecto de temperatura elevada.

Los suplementos en general consisten en minerales granulosos o fibrosos, naturales o artificiales (grava, arena, fibras de vidrio o minerales), en casos excepcionales, también en minerales o suplementos orgánicos o en mezclas de los suplementos mencionados, con un tamaño de granos o longitud de fibras adaptados de manera conocida a la finalidad de uso respectiva. Frecuentemente también se utilizan, adicionalmente, pigmentos como aditivos, a los fines de dotarlos de color.

Como sustancia auxiliar se pueden utilizar, especialmente, aquellas sustancias que aceleran o desaceleran el endurecimiento o influyen en la elasticidad o porosidad del cuerpo moldeado mineral solidificado. En este caso se trata, especialmente, de productos de polimerización, como se conoce, por ejemplo, por las memorias 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 otras memorias.

ES 2 338 180 T3

Las microcápsulas acordes a la invención son adecuadas para la modificación de sustancias aglutinantes minerales (preparación tipo argamasa), que contienen una sustancia aglutinante mineral que consiste en un 70 a 100% en peso de cemento y 0 a 30% en peso de yeso. Esto vale, especialmente, si el cemento es la única sustancia aglutinante mineral. El efecto acorde a la invención es, a su vez, bastante independiente del tipo de cemento. Según el propósito se puede utilizar cemento siderúrgico, cemento petrolífero, cemento Pórtland, cemento Pórtland hidrófobo, cemento de fraguado rápido, cemento hinchable o cemento de arcilla, asimismo, demostró ser especialmente adecuado el uso de cemento Pórtland. En lo tocante a los demás detalles, se remite a la memoria DE-A 19 623 413. De manera habitual, las composiciones en seco de componentes aglutinantes minerales presentan, en proporción a la cantidad total de sustancia aglutinante mineral, de 0,1 a 20% en peso de microcápsulas.

Preferentemente, las microcápsulas acordes a la invención se utilizan como aditivo en masas de revestimiento minerales, como revoques. Un revoque de ese tipo, para el interior, se compone, usualmente, de yeso como sustancia aglutinante. En general, la relación en peso de yeso/microcápsulas es de 95:5 a 70:30. Proporciones mayores de microcápsulas también son posibles, naturalmente.

Los revestimientos para el exterior, como fachadas o ambientes húmedos, pueden contener cemento (revoques cementosos), cal o silicatos (revoques minerales o de silicatos) o dispersiones plásticas (revoques de resinas artificiales) como sustancias aglutinantes, junto con material de relleno y, eventualmente, pigmentos para la coloración. La proporción de microcápsulas en la sustancia sólida total corresponde a las relaciones en peso para revoques de yeso.

Preferentemente, las microcápsulas acordes a la invención son adecuadas como aditivo en cuerpos moldeados polímeros o en masas de de revestimiento minerales. Se entiende por ello plásticos termoplásticos y duroplásticos en cuyo procesamiento no se destruyen las microcápsulas. Son ejemplos de ello las resinas epoxi, de urea, de melamina, de poliuretano, y de resina siliconada y también los barnices, tanto con base de solvente, High-Solid, barnices en polvo o barnices al agua y películas de dispersión. El polvo de microcápsulas también es adecuado para la incorporación en espumas plásticas y fibras. Ejemplos de espumas son las espumas de poliuretano, espumas de poliestireno, espumas de látex y espumas de resina de melamina.

Asimismo, las microcápsulas acordes a la invención son adecuadas como aditivo en cuerpos moldeados que contienen lignocelulosa, como planchas de virutas.

Los efectos ventajosos pueden ser obtenidos, asimismo, si las microcápsulas acordes a la invención son procesadas en cuerpos moldeados espumados.

Además, las microcápsulas acordes a la invención son adecuadas para la modificación de placas de cartón yeso. A su vez, se incorpora, preferentemente, un 5 a 40% en peso, preferentemente, de 20 a 35% en peso de polvo de microcápsulas en relación al peso total de la placa de cartón yeso (sustancia seca). La fabricación de placas de cartón yeso con almacenamiento de calor latente microencapsulado es ampliamente conocida y está descrita en la memoria WO-A-1421243, a la cual se hace referencia expresamente. A su vez, en lugar de cartón en base a celulosa se pueden utilizar otros productos alternativos fibrosos como revestimiento de ambas caras de la "placa de cartón yeso". Materiales alternativos son fibras de polímero de, por ejemplo, polipropileno, poliéster, poliamida, poliácridatos, poliácridonitrilo y similares. También son adecuadas las fibras de vidrio. Los materiales alternativos pueden ser utilizados como tejidos y como denominados "nonwovens", es decir, como material no tejido. Tales placas de construcción se conocen, por ejemplo, por las memorias US 4 810 569, US 4 195 110 y US 4 394 411.

Además, las microcápsulas acordes a la invención son adecuadas para la obtención de líquidos portadores de calor. Se entiende por líquidos portadores de calor, en el marco de la presente invención, tanto los líquidos para el transporte de calor como así también líquidos para el transporte de frío, es decir, líquidos de refrigeración. El principio de la transmisión de energía calórica es igual en ambos casos, y sólo se diferencia en la dirección de transmisión.

Por lo demás, las microcápsulas acordes a la invención son adecuadas para material para cargas.

Los siguientes ejemplos tienen la finalidad de explicitar la invención en mayor detalle. En las indicaciones de porcentajes en los ejemplos se trata de porcentajes en peso.

El tamaño de partículas del polvo de microcápsulas se determinó con un Malvern Particle Sizer Typ 3600E acorde a un método estándar de medición, documentado en la literatura. Método para la determinación de la resistencia química de las cápsulas de cera a la limpieza.

Para ello se mezclaron 5 g de polvo de microcápsulas con 45 g de tetracloroetileno, durante 2 horas y a temperatura ambiente, con un agitador magnético y, posteriormente, se separó el polvo a través de un filtro de papel plegado. Por medio de la agitación con tetracloroetileno se disolvió la cera saliente, pero no la pared de cápsula. Posteriormente, se determinó la pesada de la solución en un cuenco de chapa y los residuos tras la evaporación del solvente. La cantidad de residuos en relación al polvo pesado de microcápsulas corresponde a la pérdida de peso por lixiviación.

ES 2 338 180 T3

Determinación de la tasa de evaporación

5 Para el tratamiento previo se secaron 2 g de la dispersión de microcápsulas en un cuenco de aluminio, durante 2 horas a 105°C, para extraer el agua residual que pudiera contener. Luego se determinó el peso (m_0). Tras un calentamiento de una hora a 180°C, se determinó nuevamente el peso (m_1) tras el enfriamiento. La diferencia de peso ($m_0 - m_1$) en relación a m_0 , indica la tasa de evaporación.

Obtención de la dispersión de microcápsulas

10 Ejemplo 1

Fase acuosa

- 15 1.304 kg de agua
- 664 kg de hidroxipropilcelulosa (al 5% en agua)
- 166 kg de alcohol de polivinilo (grado de hidrólisis: 79%)
- 20 7,3 kg de nitrito sódico

Fase oleosa

- 25 1507 kg de octadecano
- 31,5 kg de cera de parafina (punto de fusión: 68-70°C)
- 34 kg de ácido metacrílico (20% en peso en relación al monómero completo)
- 30 68,5 kg de metilmetacrilato (40% en peso)
- 68,5 kg de butandiol acrilato (40% en peso)
- 35 2,45 kg de t-butilperpivalato

Alimentación 1

- 40 18,79 kg de hidroperóxido de t-butilo al 10% en agua

Alimentación 2

- 45 1,05 kg de ácido ascórbico, 15 kg de sosa cáustica (al 25% en agua), 100 kg de agua

Alimentación 3

- 50 190 kg de ácido poliacrílico ($M_w=1200$ g/mol, solución al 45% en agua).

55 Dicha fase acuosa se dispuso a temperatura ambiente y se reguló con ácido nítrico al 10% a un pH de 4. Tras agregar la fase oleosa se efectuó la dispersión con un dispersor de alta velocidad, a 4200 rpm. Tras 40 minutos de dispersión se obtuvo una emulsión estable con un tamaño de partículas de 2 a 12 μ m de diámetro. La emulsión se calentó bajo agitación con un agitador de anclas cruzadas durante 40 minutos a 56°C, en otros 20 minutos a 70°C, en otros 60 minutos, a 85°C. La dispersión de microcápsulas obtenida se refrigeró por agitación a 70°C y se agregó la alimentación 1. La alimentación 2 fue agregada por dosificación agitando a 70°C, en el transcurso de 80 minutos. Posteriormente, se refrigeró y el polielectrolito (alimentación 3) se agregó por dosificación sin interrumpir la agitación. La dispersión de microcápsulas obtenida presentaba una proporción de sustancias sólidas de 44% y un tamaño de partículas medio $D(4,3) = 8,2 \mu$ m (medido por difracción Fraunhofer, valor medio en volumen). La relación de la pared de cápsula respecto del material nuclear (parafina) es de 10:90.

65

ES 2 338 180 T3

El ejemplo 1 corresponde a la prueba V5 (sin alimentación 3) o 6 (véase tabla).

Ejemplo 2

5

Fase acuosa

330 kg de agua

10

180 kg de alcohol de polivinilo (grado de hidrólisis: 80%)

1,8 kg de nitrito sódico (al 2,5% en agua)

15

Fase oleosa

330 kg de agua

20

180 kg de alcohol de polivinilo (grado de hidrólisis: 80%)

1,8 kg de nitrito sódico (al 2,5% en agua)

440 kg de n-tetradecano

25

9 kg de cera de parafina (punto de fusión: 68-70°C)

15 kg de ácido metacrílico

77 kg de metilmetacrilato

30

28 kg de butandiol acrilato

1,35 kg de t-butilperpivalato

35

Alimentación 1

1,09 kg de hidroperóxido de t-butilo al 70% en agua

40

Alimentación 2

0,34 kg de ácido ascórbico, 56 kg de agua

45

Alimentación 3

34,2kg de cloruro de polidialildimetilamonio

50

($M_w = 400000$ g/mol solución acuosa al 30%).

55 Se dispuso dicha fase acuosa a temperatura ambiente. Tras agregar la fase oleosa se efectuó la dispersión con un dispersor de alta velocidad, a 4500 rpm. y 40°C. Tras 40 minutos de dispersión se obtuvo una emulsión estable con un tamaño de partículas de 2 a 12 μm de diámetro. La emulsión se calentó bajo agitación con un agitador de anclas cruzadas durante 60 minutos, llevándola de 40°C a 70°C, y en otros 60 minutos, de 70 °C a 85°C. La dispersión de microcápsulas obtenida se refrigeró por agitación a 70°C y se agregó la alimentación 1. La alimentación 2 fue agregada por dosificación agitando a 70°C, en el transcurso de 100 minutos. Posteriormente, se refrigeró y el polielectrolito (alimentación 3) se agregó por dosificación. La dispersión de microcápsulas obtenida presentaba una proporción de 60 sustancias sólidas de 48,0% y un tamaño de partículas medio de 4,7 μm (medido por difracción Fraunhofer, valor medio en volumen).

65

ES 2 338 180 T3

Ejemplo 3

Fase acuosa

- 5 1.304 kg de agua
670 kg de hidroxietilcelulosa (al 5% en agua)
180 kg de alcohol de polivinilo (grado de hidrólisis: 79%)
10 7,9 kg de nitrito sódico

Fase oleosa

- 15 1.504 kg de n-octadecano
68,5 kg de metilmetacrilato
20 54,8 kg de butandiol acrilato
13,7 kg de dimetilaminoetilmetacrilato
25 2,45 kg de t-butilperpivalato

Alimentación 1

- 30 18,79 kg de hidroperóxido de t-butilo al 10% en agua

Alimentación 2

- 35 1,05 kg de ácido ascórbico, 15 kg de sosa cáustica (al 25% en agua), 100 kg de agua

Alimentación 3

- 40 98,4 kg de resina de ácido fenolsulfónico-formaldehído
(solución acuosa al 50%, $M_w = 7000$ g/mol).

45 Se dispuso dicha fase acuosa a temperatura ambiente. Tras agregar la fase oleosa se efectuó la dispersión con un dispersor de alta velocidad, a 3800 rpm. Tras 40 minutos de dispersión se obtuvo una emulsión estable con un tamaño de partículas de 2 a 12 μm de diámetro. La emulsión se calentó bajo agitación con un agitador de anclas cruzadas durante 20 minutos, llevándola a 56°C, en otros 20 minutos, a 70°C, y en otros 60 minutos, a 85°C. La dispersión de microcápsulas obtenida se refrigeró por agitación a 70°C y se agregó la alimentación 1. La alimentación 2 fue agregada por dosificación agitando a 70°C, en el transcurso de 80 minutos. Posteriormente, se refrigeró y se
50 agregó el polielectrolito (alimentación 3). La dispersión de microcápsulas obtenida presentaba una proporción de sustancias sólidas de 42% y un tamaño de partículas medio de 5,8 μm (medido por difracción Fraunhofer, valor medio en volumen).

55 Ejemplo 4

Fase acuosa

- 60 1.606,7 kg de agua
825,5 kg de hidroxietilcelulosa (al 5% en agua)
221,8 kg de alcohol de polivinilo (grado de hidrólisis: 79%)
65 9,7 kg de nitrito sódico

ES 2 338 180 T3

Fase oleosa

- 1.027,4 kg de n-octadecano
- 5 34,3 kg de metilmetacrilato
- 11,4 kg de butandiol acrilato
- 10 68,5 kg de ácido metacrílico
- 2,45 kg de t-butilperpivalato

Alimentación 1

- 15 18,79 kg de hidroperóxido de t-butilo al 10% en agua

Alimentación 2

- 20 1,05 kg de ácido ascórbico, 15 kg de sosa cáustica (al 25% en agua), 100 kg de agua

Alimentación 3

- 25 98,4 kg de resina de ácido fenolsulfónico-formaldehído
- (solución acuosa al 50%, $M_w = 7000$ g/mol).

- 30 Se dispuso dicha fase acuosa a temperatura ambiente. Tras agregar la fase oleosa se efectuó la dispersión con un dispersor de alta velocidad, a 3800 rpm. Tras 40 minutos de dispersión se obtuvo una emulsión estable con un tamaño de partículas de 2 a 12 μm de diámetro. La emulsión se calentó bajo agitación con un agitador de anclas cruzadas durante 20 minutos, llevándola a 56°C, en otros 20 minutos, a 70°C, y en otros 60 minutos, a 85°C. La dispersión de microcápsulas obtenida se refrigeró por agitación a 70°C y se agregó la alimentación 1. La alimentación 2 fue agregada por dosificación agitando a 70°C, en el transcurso de 80 minutos. Posteriormente, se refrigeró y se agregó el polielectrolito (alimentación 3). La dispersión de microcápsulas obtenida presentaba una proporción de sustancias sólidas de 30,1% y un tamaño de partículas medio de 9,8 μm (medido por difracción Fraunhofer, valor medio en volumen).

- 40
- Ejemplos 5-15

- 45 De manera análoga al ejemplo 1, se obtuvieron microcápsulas acordes a la invención con los monómeros y polielectrolitos tomados de la tabla. Los ejemplos V5, V7, V9, V11 y V14 indican las muestras antes de la modificación con polielectrolitos. Las microcápsulas modificadas con polielectrolitos son los ejemplos 6, 8, 10, 12, 13 y 15. La tasa de evaporación, así como la pérdida de peso por lixiviación se deben tomar de la tabla. Los resultados demuestran que las microcápsulas acordes a la invención presentan valores notablemente mejores en relación con la hermeticidad y la resistencia a al limpieza.

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

ES 2 338 180 T3

Ejemplo	monómero completo [% en peso]	MMA [% en peso]	MAS [% en peso]	BDA-2 [% en peso]	DMAEMA [% en peso]	Proporción de sustancia sólida [% en peso]	Poliectrolito [% en peso]	Tasa de evaporación [%]	Pérdida de peso por lixiviación [%]
5	V5	10	40	20	40	0	-	7,3	-
	6	10	40	20	40	0	44	5% de ácido poliacrílico	2,9
	V7	15	70	5	25	0	-	9,1	6,4
10	8	15	70	5	25	0	45	3% de resina de ácido fenosulfónico-formaldehído	4,1
	V9	10	50	0	40	10	-	5,6	-
15	10	10	50	0	40	10	45	3% de resina de ácido fenosulfónico-formaldehído	3,3
	V11	15	65	10	25	0	-	6,9	-
20	12	15	65	10	25	0	1% de resina de ácido fenosulfónico-formaldehído	1,1	-
	13	15	65	10	25	0	43	3% de cloruros de polidialildimetilamonio	1,7
25	V14	10	30	60	10	0	-	3,4	-
	15	10	30	60	10	0	30	1% de resina de ácido fenosulfónico-formaldehído	3,1
30	MMA Metilmetacrilato; MAS: ácido metacrílico; BDA-2: 2-butandiol acrilato; DMAEMA: dimetilaminoetilmetacrilato; Cantidades de monómero en relación al monómero completo La cantidad total de monómero en % en peso está relacionada a la microcápsula. La cantidad total de monómeros es una medida del grosor de pared.								
35									

Fase acuosa

- 40 1.304 kg de agua
- 664 kg de una solución acuosa al 5% en peso de hidroxipropilcelulosa
- 166 kg de una solución acuosa al 10% en peso de alcohol polivinílico (grado de hidrólisis: 79%) Mowiol® 15-79
- 45 7,3 kg de una solución acuosa al 2,5% en peso de nitrito sódico

Fase oleosa

- 50 1507 kg de octadecano
- 31,5 kg de cera de parafina (punto de fusión: 68-70°C)
- 55 34 kg de ácido metacrílico (20% en peso en relación al monómero completo)
- 68,5 kg de metilmetacrilato (40% en peso)
- 68,5 kg de butandiol acrilato (40% en peso).
- 60 2,45 kg de una solución al 75% de t-butilperpivalato en hidrocarburos alifáticos

Alimentación 1

- 65 18,79 kg de una solución acuosa al 10% en peso de hidroperóxido de t-butilo,

ES 2 338 180 T3

Alimentación 2

98,5 kg de una solución acuosa al 1% de ácido ascórbico,

5

Alimentación 3

15 kg de una solución acuosa al 25% en peso de sosa cáustica

10 105 kg de agua

Alimentación 4

15 17,53 kg de una solución al 30% de Viscalex® HV 30 en agua,

Alimentación 5

20 190 kg de una solución acuosa al 45% en peso de ácido poliacrílico ($M_w=1200$ g/mol).

Dicha fase acuosa se dispuso a temperatura ambiente y se reguló con ácido nítrico al 10% a un pH de 4. Tras agregar la fase oleosa se efectuó la dispersión con un dispersor de alta velocidad, a 4200 rpm. Tras 40 minutos de dispersión se obtuvo una emulsión estable con un tamaño de partículas de 2 a 12 μm de diámetro. La emulsión se calentó bajo agitación con un agitador de anclas cruzadas durante 20 minutos, llevándola a 56°C, en otros 20 minutos, a 70°C, y en otros 60 minutos, a 85°C. La dispersión de microcápsulas obtenida se refrigeró por agitación a 70°C y se agregó la alimentación 1. La alimentación 2 fue agregada por dosificación agitando a 70°C, en el transcurso de 80 minutos. Posteriormente, se refrigeró y se agregaron sucesivamente las alimentaciones 3 y 4 y el polielectrolito (alimentación 5), por dosificación y sin interrumpir la agitación. La dispersión de microcápsulas obtenida presentaba una proporción de sustancias sólidas de 44% y un tamaño de partículas medio $D(4,3) = 8,2 \mu\text{m}$ (medido por difracción Fraunhofer, valor medio en volumen). La relación de la pared de cápsula respecto del material nuclear (parafina) es de 10:90. El ejemplo B1 corresponde a la prueba VB5 (sin alimentación 3) o 6 (véase tabla).

35

Ejemplo B2

Fase acuosa

40 387,8 kg de agua

193,9 kg de una solución acuosa al 10% en peso de alcohol polivinílico (grado de hidrólisis: 80%)

2,14 kg de una solución acuosa al 2,5% en peso de nitrito de sodio

45

Fase oleosa

440 kg de n-tetradecano

50

9,2 kg de cera de parafina (punto de fusión: 68-70°C)

7,9 kg de ácido metacrílico

55

51,5 kg de metilmetacrilato

19,8 kg de butandiol acrilato

0,8 kg etilhexiltioglicolato

60

0,71 kg de una solución al 75% de t-butilperpivalato en hidrocarburos alifáticos

Alimentación 1

65

5,5 kg de una solución acuosa al 10% en peso de hidroperóxido de t-butilo

ES 2 338 180 T3

Alimentación 2

28,9 kg de una solución acuosa al 1% en peso de ácido ascórbico

5

Alimentación 3

34,2 kg de una solución acuosa al 30% en peso de cloruro de polidialildimetilamonio

10 ($M_w = 400000$ g/mol).

Se dispuso dicha fase acuosa a temperatura ambiente. Tras agregar la fase oleosa se efectuó la dispersión con un dispersor de alta velocidad, a 4500 rpm. y 40°C. Tras 40 minutos de dispersión se obtuvo una emulsión estable con un tamaño de partículas de 2 a 12 μm de diámetro. La emulsión se calentó bajo agitación con un agitador de anclas cruzadas durante 60 minutos, llevándola de 40°C a 70°C, y en otros 60 minutos, de 70°C a 85°C. La dispersión de microcápsulas obtenida se refrigeró por agitación a 70°C y se agregó la alimentación 1. La alimentación 2 fue agregada por dosificación agitando a 70°C, en el transcurso de 100 minutos. Posteriormente, se refrigeró y el polielectrolito (alimentación 3) se agregó por dosificación. La dispersión de microcápsulas obtenida presentaba una proporción de sustancias sólidas de 46,0% y un tamaño de partículas medio de 4,7 μm (medido por difracción Fraunhofer, valor medio en volumen).

Ejemplo B3

25

Fase acuosa

1.062 kg de agua

30 531 kg de una solución al 5% en peso de hidroxietilcelulosa

132,8 kg de una solución acuosa al 10% en peso de alcohol polivinílico (grado de hidrólisis: 79%) Mowiol® 15-79

35 5,9 kg de una solución acuosa al 2,5% en peso de nitrito sódico

Fase oleosa

40 1.230 kg de n-octadecano

68,5 kg de metilmetacrilato

54,8 kg de butandiol acrilato

45 13,7 kg de dimetilaminoetilmetacrilato

1,96 kg de una solución al 75% de t-butilperpivalato en hidrocarburos alifáticos

Alimentación 1

15,0 kg de una solución acuosa al 50% en peso de resina de ácido fenolsulfónico-formaldehído

Alimentación 2

79,1 kg de una solución acuosa al 1% en peso de ácido ascórbico

Alimentación 3

4,2 kg de una solución al 25% en peso de sosa cáustica (en agua)

65

ES 2 338 180 T3

Alimentación 4

4 kg de agua

5 18,7 kg de una solución acuosa al 30% de espesante (Viscalex® HV 30)

Alimentación 5

10 98,4 kg de una solución acuosa al 10% en peso de hidroperóxido de t-butilo.

Se dispuso dicha fase acuosa a temperatura ambiente. Tras agregar la fase oleosa se efectuó la dispersión con un dispersor de alta velocidad, a 3500 rpm. Tras 40 minutos de dispersión se obtuvo una emulsión estable con un tamaño de partículas de 2 a 12 μm de diámetro. La emulsión se calentó bajo agitación con un agitador de anclas cruzadas durante 60 minutos a 70°C, en otros 60 minutos, a 85°C, y se mantuvo una hora a 85°C. A la dispersión de microcápsulas obtenida se le agregó la alimentación 1 sin dejar de agitar. La alimentación 2 fue agregada por dosificación en el transcurso de 90 minutos, mientras se refrigeraba hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se agregaron sucesivamente las alimentaciones 3 y 4. Posteriormente, se agregó el polielectrolito (alimentación 5). La dispersión de microcápsulas obtenida presentaba una proporción de sustancias sólidas de 42% y un tamaño de partículas medio de 5,6 μm (medido por difracción Fraunhofer, valor medio en volumen).

Ejemplo 84

25

Fase acuosa

2.100 kg de agua

30 443,5 kg de una solución acuosa al 5% en peso de hidroxietilcelulosa

110,9 kg de una solución acuosa al 10% en peso de alcohol polivinílico (grado de hidrólisis: 79%) (Mowiol® 15-79)

35 4,9 kg de una solución acuosa al 2,5% en peso de nitrito sódico

Fase oleosa

40 1.027,4 kg de n-octadecano

34,3 kg de metilmetacrilato

45 11,4 kg de butandiol acrilato

68,5 kg de ácido metacrílico

1,6 kg de una solución al 75% de t-butilperpivalato en hidrocarburos alifáticos

50

Alimentación 1

12,6 kg de una solución acuosa al 10% en peso de hidroperóxido de t-butilo

55

Alimentación 2

66,0 kg de una solución acuosa al 1% en peso de ácido ascórbico

60

Alimentación 3

34,2 kg de una solución acuosa al 25% en peso de NaOH

65

ES 2 338 180 T3

Alimentación 4

3,33 kg de agua

5 15,6 kg de una solución acuosa al 30% de espesante (Viscalex® HV 30)

Alimentación 5

10 98,4 kg de una solución acuosa al 50% en peso de resina de ácido fenolsulfónico-formaldehído ($M_w = 7000$ g/mol).

Se dispuso dicha fase acuosa a temperatura ambiente. Tras agregar la fase oleosa se efectuó la dispersión con un dispersor de alta velocidad, a 3500 rpm. Tras 40 minutos de dispersión se obtuvo una emulsión estable con un tamaño de partículas de 2 a 12 μm de diámetro. La emulsión se calentó bajo agitación con un agitador de anclas cruzadas durante 60 minutos a 70°C, en otros 60 minutos, a 85°C, y se mantuvo una hora a 85°C. A la dispersión de microcápsulas obtenida se le agregó la alimentación 1 sin dejar de agitar. La alimentación 2 fue agregada por dosificación en el transcurso de 90 minutos, mientras se refrigeraba hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se agregaron sucesivamente las alimentaciones 3 y 4. Posteriormente, se agregó el polielectrolito (alimentación 5). La dispersión de microcápsulas obtenida presentaba una proporción de sustancias sólidas de 30,1% y un tamaño de partículas medio de 9,8 μm (medido por difracción Fraunhofer, valor medio en volumen).

Ejemplos B5-B15

25 De manera análoga al ejemplo B1, se obtuvieron microcápsulas acordes a la invención con los monómeros y polielectrolitos tomados de la tabla. Los ejemplos VB5, VB7, VB9, VB11 y VB14 indican las muestras antes de la modificación con polielectrolitos. Las microcápsulas modificadas con polielectrolitos son los ejemplos B6, B8, B10, B12, B13 y B15.

30 La tasa de evaporación, así como la pérdida de peso por lixiviación se deben tomar de la tabla. Los resultados demuestran que las microcápsulas acordes a la invención presentan valores notablemente mejores en relación con la hermeticidad y la resistencia a al limpieza.

Ejemplo	Monómero completo [% en peso]	MMA [% en peso]	MAS [% en peso]	BDA-2 [% en peso]	DMAEMA [% en peso]	Proporción de sustancias sólidas [% en peso]	Polielectrolito [% en peso]	Tasa de evaporación [%]	Pérdida de peso por lixiviación [%]
VB5	10	40	20	40	0	-	-	7,3	-
B6	10	40	20	40	0	44	5% de ácido poliacrílico	2,9	-
VB7	15	70	5	25	0	-	-	9,1	6,4
B8	15	70	5	25	0	45	3% de resina de ácido fenolsulfónico-formaldehído	4,1	4,1
VB9	10	50	0	40	10	-	-	5,6	-
B10	10	50	0	40	10	45	3% de resina de ácido fenolsulfónico-formaldehído	3,3	-
VB11	15	65	10	25	0	-	-	6,9	-
B12	15	65	10	25	0	1% de resina de ácido fenolsulfónico-formaldehído	1,1	-	-
B13	15	65	10	25	0	43	3% de cloruro de polidialildimetilamonio	1,7	-
VB14	10	30	60	10	0	-	-	3,4	-
B15	10	30	60	10	0	30	1% de resina de ácido fenolsulfónico-formaldehído	3,1	-

MMA Metilmetacrilato; MAS: ácido metacrílico; BDA-2: 2-butandiol acrilato;

DMAEMA: dimetilaminoetilmetacrilato;

Cantidades de monómero en relación al monómero completo

65 La cantidad total de monómero en % en peso está relacionada a la cantidad total de microcápsula y monómero. La cantidad total de monómeros es una medida del grosor de pared. La cantidad de polielectrolitos en % en peso está relacionada a las microcápsulas (núcleo de cápsula + monómero + coloide protector).

REIVINDICACIONES

5 1. Microcápsulas que comprenden un núcleo de cápsula que consiste en más de un 95% en sustancia lipófila, y una pared de cápsula de polímero duroplástico, así como un polielectrolito dispuesto en la superficie exterior de la pared de la cápsula, con un peso molecular medio de 500 g/mol a 10 millones de g/mol.

10 2. Microcápsulas acordes a la reivindicación 1, en las cuales, la cantidad de polielectrolitos es de 0,1 a 10% en peso, en relación al peso total de las microcápsulas.

10 3. Microcápsulas acordes a la reivindicación 1 o 2, en las cuales se trata de uno o múltiples polielectrolitos catiónicos.

15 4. Microcápsulas acordes a la reivindicación 1 o 3, en las cuales el polielectrolito está seleccionado entre ácidos poliacrílicos, resinas de ácido fenolsulfónico, cloruros de polidialildimetilamonio, polivinilaminas y polivinilformamidas y polietileniminas parcialmente hidrolizadas.

20 5. Microcápsulas acordes a una de las reivindicaciones 1 a 4, en las cuales el polímero duroplástico está seleccionado entre resinas reticuladas de formaldehído, poliureas reticuladas, poliuretanos reticulados y polímeros de ésteres de ácido metacrílico y acrílico.

25 6. Microcápsulas acordes a una de las reivindicaciones 1 a 5, en las cuales la pared de las cápsulas está conformada por

25 10 a 100% en peso de uno o múltiples alquilésteres C₁-C₂₄ de ácido acrílico y/o metacrílico (monómero I),

0 a 80% en peso de un monómero bi o polifuncional (monómero II), no soluble en agua o poco soluble en agua y

30 0 a 90% en peso de otros monómeros (monómero III),

respectivamente, en relación con el peso total de los monómeros.

35 7. Microcápsulas acordes a una de las reivindicaciones 1 a 6, en las cuales la pared de las cápsulas está conformada por

30 a 99% en peso de uno o múltiples alquilésteres C₁-C₂₄ de ácido acrílico y/o metacrílico (monómero I),

40 1 a 70% en peso de un monómero bi o polifuncional (monómero II), no soluble en agua o poco soluble en agua y

0 a 90% en peso de otros monómeros (monómero III).

45 8. Microcápsulas acordes a una de las reivindicaciones 1 a 7, en las cuales el núcleo de las cápsulas es una sustancia lipófila con una transición de fase sólida/líquida en el rango de temperaturas -20 a 120°C.

50 9. Microcápsulas, acordes a las reivindicaciones 1 a 8, que se pueden obtener aplicando uno o múltiples polielectrolitos sobre la superficie de microcápsulas, que comprende un núcleo de cápsula y una pared de cápsula de polímero duroplástico.

55 10. Microcápsulas, acordes a la reivindicación 6, que se pueden obtener aplicando uno o múltiples polielectrolitos sobre la superficie de microcápsulas, que comprende un núcleo de cápsula y una pared de cápsula, conformados por

10 a 100% en peso de uno o múltiples alquilésteres C₁-C₂₄ de ácido acrílico y/o metacrílico (monómero I),

0 a 80% en peso de un monómero bi o polifuncional (monómero II), no soluble en agua o poco soluble en agua y

60 0 a 90% en peso de otros monómeros (monómero III),

respectivamente, en relación con el peso total de los monómeros.

65 11. Microcápsulas acordes a la reivindicación 6 o 10, que se pueden obtener a través de polimerización radical de una emulsión de aceite en agua que contiene los monómeros, la sustancia lipófila y un coloide protector y un posterior tratamiento de las microcápsulas con un polielectrolito, así como, eventualmente, un posterior secado por rociado.

ES 2 338 180 T3

12. Microcápsulas, acordes a una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizadas** porque la sustancia lipófila se selecciona entre compuestos alifáticos de hidrocarburos, compuestos aromáticos de hidrocarburos, ácidos grasos C₆-C₃₀ saturados o insaturados, alcoholes grasos, aminas grasas C₆-C₃₀, alquilésteres C₁-C₁₀ de ácidos grasos, ceras naturales y sintéticas e hidrocarburos halogenados.

5

13. Procedimiento para la obtención de microcápsulas acorde a las reivindicaciones 1 a 12, a través del contacto de las microcápsulas con uno o múltiples polielectrolitos en un medio acuoso o agua.

10

14. Procedimiento para la obtención de microcápsulas, acorde a la reivindicación 13, a través de la polimerización radical de una emulsión de aceite en agua que contiene los monómeros, la sustancia lipófila y un coloide protector y la adición de la dispersión de microcápsulas obtenidas a uno o múltiples polielectrolitos.

15

15. Utilización de las microcápsulas, acordes a las reivindicaciones 1 a 12, para la modificación de fibras y productos textiles.

20

16. Utilización de las microcápsulas, acordes a las reivindicaciones 1 a 12, para la modificación de materiales de construcción minerales aglutinantes.

25

17. Utilización de microcápsulas, acordes a las reivindicaciones 1 a 12, en cargas.

30

18. Utilización de las microcápsulas, acordes a las reivindicaciones 1 a 12, para la obtención de líquidos portantes de calor.

35

40

45

50

55

60

65