(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
27 de diciembre de 2012 (27.12.2012)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2012/175777 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
B01J 13/00 (2006.01) *C09K 5/06* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2012/070456

(22) Fecha de presentación internacional:
21 de junio de 2012 (21.06.2012)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201131063 24 de junio de 2011 (24.06.2011) ES

(71) Solicitante *(para todos los Estados designados salvo US)*:
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes *(para US solamente)*:
LANGARÓN CABELLO, José María [ES/ES]; Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos (IATA), Avda. Catedrático Agustín Escardino Benlloch, 7, E-46980 Paterna, Valencia (ES). **PÉREZ MASÍA, Rocío** [ES/ES]; Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos (IATA), Avda. Catedrático Agustín Escardino Benlloch, 7, E-46980 Paterna, Valencia (ES). **LÓPEZ RUBIO, Amparo** [ES/ES]; Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos (IATA), Avda. Catedrático Agustín Escardino Benlloch, 7, E-46980 Paterna, Valencia (ES).

(74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

(81) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

(54) **Title**: PCM ENCAPSULATION METHOD

(54) **Título** : PROCEDIMIENTO DE ENCAPSULACIÓN DE PCMs

(57) **Abstract**: The invention relates to a method for the production of encapsulated PCMs, comprising the following steps: a) preparing a viscous melt by means of heating or a solution of polymers or biopolymers that form encapsulates; b) preparing a solution or suspension of PCM without mixing with the solution or melt of polymer or biopolymer from step (a) or adding the PCM to the melt or solution from step (a) (i) directly, (ii) in solution or (iii) in suspension; and c) encapsulating the PCM directly or prepared according to step (b) in the polymer or biopolymer of step (a) using any of the following techniques, namely i) electro-drawing, ii) electro-spraying, iii) blow-drawing, iv) blow-spraying, or v) micro- and nano-atomization. In a subsequent step, structures or coatings containing said PCMs are prepared for use in multiple sectors.

(57) **Resumen**: La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de PCMs encapsulados que comprende las siguientes etapas: a) preparar un fundido viscoso por calentamiento o una disolución de polímeros o biopolímeros formadores deencapsulados; b) preparar una disolución o suspensión de PCM sin mezclar con la disolución o fundido del polímero o biopolímero de la etapa a) o adicionar el PCM al fundido o a la disolución de la etapa a): i) directamente; o ii) en disolución; o iii) ensuspensión; c) encapsular el PCM directamente o preparado según la etapa b) en el polímero o biopolímero de la etapa a) mediante una cualquiera de las siguientes técnicas: i) electroestirado; ii) electrosprayado; iii) estirado por soplado; i) sprayado por soplado; o v) micro-y nanoatomizado. En un paso posterior se formularán estructuras o recubrimientos que contienen dichos PCM para aplicaciones multisectoriales.

WO 2012/175777 A1

Procedimiento de encapsulación de PCMs

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de obtención de PCMs (materiales con transiciones de fase) encapsulados. Dicha formulación lleva entre sus etapas la encapsulación de los PCMs en polímeros o biopolímeros y mediante técnicas de electroestirado, electrosprayado, estirado y sprayado por soplado o micro- y nanoatomizado seguida de un proceso de formulación de estructuras o recubrimentos que contienen dichos PCM para aplicaciones multisectoriales.

ESTADO DE LA TECNICA ANTERIOR

Los PCM son compuestos capaces de absorber o liberar una determinada cantidad de energía cuando cambian de estado. De esta forma, estos materiales pueden ser utilizados para amortiguar las variaciones de temperatura que suceden en el entorno y evitar así el deterioro de numerosos productos cuya conservación depende de este parámetro. No obstante, la aplicación directa de los PCM es complicada, ya que tienen una baja estabilidad y conductividad térmica, están en estado líquido habitualmente a temperatura ambiente y tienen problemas de subenfriamiento [*Guiyin Fanga, Hui Li, Fan Yanga, Xu Liua, ShuangmaoWua. Chemical Engineering Journal,* ***2009****, 153, 217-221*]. Mediante la encapsulación, las partículas de PCM quedan encerradas en el interior de una matriz que protege al PCM, aumenta su capacidad de transferencia de calor y soporta sus variaciones de volumen cuando se produce el cambio de fase [*Cemil Alkan, Ahmet Sarı, Ali Karaipekli. Energy Conversion and Management,* ***2010****, 52, 687-692*]. Es decir, la encapsulación amplía las posibilidades de aplicación de estos materiales. Además, con la micro-, submicro- y nanoencapsulación se aumenta la eficacia de esta técnica, ya que así se previenen pérdidas de compuestos

volátiles, se incrementa su eficacia por alcanzar una mayor dispersión y se minimiza la cantidad de compuesto no encapsulado [*Risch SJ, Reineccius GA. **1988**. Flavor encapsulation. ACS Symposium Series, 370. Washington, D.C; Soottitantawat A, Yoshii H, Furuta T, Ohkawara M, Linko P. **2003**. J Food Sci. 68:2256–62*]. También, debido a su elevado ratio superficie-volumen, los submicro- y nano-encapsulados tienen un menor impacto en la textura, morfología, viscosidad y otras propiedades físicas del material donde se aplican [*Shefer A, Shefer S. **2003**. Food Technol 57:40–2*].

En la literatura previa existen descritos algunos procedimientos que conducen a la encapsulación de PCMs. Así, en algunas publicaciones científicas se ha reportado la preparación de nanofibras que contienen PCMs mediante la técnica de electrospinning [*McCann JT, Marquez M, Xia Y. **2006**. Nanoletters 6:2868-2872. Chen CZ, Wang LG, Huang Y. **2009**. Mater Lett. 63:569–71. Cai Y, Ke H, Dong J, Wei Q, Lin J, Zhao Y, Song L, Hu Y, Huang F, Gao W, Fong H. **2011**. Applied Energy 88:2106-2112*]. No obstante, en ninguna de ellas se utilizan PCMs líquidos a temperatura ambiente ni posteriormente se aplican las fibras obtenidas para formular materiales estructurales o de recubrimiento.

Las patentes CN 101298552, US 2008193653 y US 4708812 describen métodos de elaboración de nano- y microcápsulas compuestas por material polimérico y PCMs mediante reacciones de polimerización in situ. En las dos primeras, los PCMs son materiales orgánicos que quedan atrapados en el interior de una doble capa compuesta por resinas. Debido a esta doble encapsulación, estos materiales pueden presentar dificultades en la transferencia de calor desde el PCM hacia el exterior. Por su parte, en la patente US 4708812 se describe la encapsulación tanto de materiales orgánicos como inorgánicos en estado sólido. Estos materiales presentan importantes variaciones de volumen durante el cambio de fase, por lo que los compuestos que forman la capa externa de las microcápsulas deben

tener muy buenas propiedades elásticas. Este método puede presentar problemas, ya que durante la polimerización, las propiedades elásticas se pueden ver afectadas por los entrecruzamientos propios de la polimerización, lo que da lugar a cápsulas poco resistentes a los cambios de fase del PCM. Las patentes CN 1908257 y KR 20090084208 describen un método de preparación de fibras poliméricas que contienen PCMs. En la primera, las fibras se forman por polimerización y posterior estirado. En el segundo caso, las fibras se forman por electroestirado coaxial de una disolución polimérica de compuestos derivados del petróleo junto con disolventes orgánicos y el PCM. En ningún caso se ha descrito con anterioridad un proceso en el cual se lleve a cabo el diseño de las micro- y nanocápsulas a partir de, preferentemente, disolventes polares por técnicas de electroestirado (electrospinning), electrosprayado (electrospray) estirado o sprayado por soplado (solution blow spinning o spraying) a partir bien de una disolución polimérica o del polímero en estado fundido y atomizado (spray drying), ni haciendo uso de los materiales compuestos descritos en el presente documento como vectores de encapsulación, típicamente biopolímeros y refuerzos. Tampoco se han descrito los procesos para su incorporación en matrices plásticas con el objetivo de constituir materiales micro- y nanocompuestos y estructuras multicapas con capacidad de gestión del calor. La ventaja de esta nueva metodología de obtención es que las estructuras típicamente submicrométricas y nanométricas alcanzadas y que contienen PCM's permiten una mejor dispersión, eficacia y versatilidad de preparación del producto en materiales de recubrimiento y de envase.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

A continuación se describe el método de obtención de PCMs encapsulados en polímeros o biopolímeros mediante técnicas de electroestirado,

electrosprayado, estirado o sprayado por soplado o micro- y nanoatomizado.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de PCMs encapsulados que comprende las siguientes etapas:

a) preparar un fundido viscoso por calentamiento, típicamente por encima del punto de fusión del polímero o una disolución de polímeros o biopolímeros formadores de encapsulados;

b) preparar una disolución o suspensión del PCM sin mezclar con la disolución o fundido del polímero o biopolímero de la etapa a) o adicionar el PCM al fundido o a la disolución de la etapa a):

i) directamente; o

ii) en disolución; o

iii) en suspensión

c) encapsular el PCM directamente o preparado según se describe en la etapa b) en el polímero o biopolímero de la etapa a) mediante una cualquiera de las siguientes técnicas:

i) electroestirado;

ii) electrosprayado;

iii) estirado por soplado;

iv) sprayado por soplado; o

v) micro- y nanoatomizado;

En la presente invención cuando se encapsula el PCM en modo coaxial es cuando se encapsula directamente o bien en disolución o en suspensión sin estar disuelto o disperso en la disolución de polímero o biopolímero

En la presente invención, en el caso del electroestirado, electroesprayado, estirado por soplado o sprayado por soplado el proceso se podrá realizar de manera uniaxial o coaxial cuando se quiera obtener una estructura del

tipo “core-shell” en la que el PCM constituye el interior (“core”) de la fibra o cápsula y el polímero forma las paredes (“shell”).

Además se entiende que en el modo “coaxial” el PCM y la disolución polimérica sólo se juntan en el momento del electroestirado/ electrosprayado/estirado por soplado/sprayado, para formar una estructura de al menos dos capas, donde el PCM se encuentra típicamente en la capa interna.

En una realización preferida, el disolvente usado en la etapa a) se selecciona del grupo formado por agua, alcoholes, disolventes orgánicos, ácidos y bases tales como, y sin sentido limitativo triclorometano, diclorometano, acetona, acido trifluoroacético, hexafluoruro de propanol, dimetilsulfóxido, dimetilformamida.

En otra realización preferida los polímeros o biopolímeros, se seleccionan del grupo formado por polímeros derivados del petróleo solubles en medios orgánicos o fundibles por calentamiento, así como biopolímeros como biopoliésteres (ácido poliláctico, policaprolactona o polihidroxialcanoatos), proteínas, polisacáridos, lípidos o cualquier combinación de los mismos.

De manera preferida, los biopolímeros se seleccionan del grupo formado por zeina, gliadinas, gluten, polihidroxialcanoatos, PLA (ácido poliláctico) o PCL (policaprolactona).

De manera opcional, los polímeros o biopolímeros pueden comprender aditivos típicamente utilizados, seleccionados del grupo formado por plastificantes, entrecruzantes, surfactantes, ácidos, bases, emulsionantes, antioxidantes, ayudantes del procesado en general o cualquiera mezcla de los mismos u otros que faciliten la formación de los encapsulados o la incorporación de los PCMs.

De manera preferida en la etapa a) se usarán biopolímeros por su carácter sostenible y su mejor manejabilidad en soluciones apolares o polares.

Según otra realización preferida, los PCMs se seleccionan del grupo formado por parafinas, ácidos grasos, otros oligómeros o polímeros o biopolímeros de bajo peso molecular, cristales líquidos, agua, alcoholes, óxidos, sales orgánicas o inorgánicas o mixtas con o sin hidratación, y en general todos aquellos materiales que muestren transiciones de fase durante el calentamiento y el enfriamiento en un rango estrecho de temperaturas, sin histéresis o con una histéresis muy baja o cualquier combinación de los mismos seleccionando de entre estos compuestos. De forma genérica se podrá controlar el tamaño del PCM encapsulado para obtener transiciones de fase a temperaturas y rangos de temperaturas variables. De esta forma, para obtener una cristalización en un rango estrecho de temperatura, se fabricarán estructuras con un tamaño más grande. En el caso de preferir una cristalización múltiple y/o en un rango de temperatura más amplio, las estructuras obtenidas se fabricarán con un tamaño menor.

Según otra realización preferida, los PCMs pueden incorporar agentes nucleantes como parafinas que presenten un punto de fusión mayor al del PCM seleccionado o alcoholes alifáticos derivados de los alcanos que favorezcan la disminución de la histéresis. Según otra realización preferida se usa talco, zeolitas, arcillas, nanomateriales en general tales como nanosilice, nanoarcillas, nanotalco, nanoagujas minerales u orgánicos y nanomateriales carbonaceos tales como fulerenos, nanotubos, nanofibras de carbono y grafenos y sus derivados u otros refuerzos o nanorefuerzos con modificación orgánica o inorgánica o sin modificación. Todos estos se utilizarán también para favorecer la cristalización del PCM y reducir el subenfriamiento y la histéresis de estos materiales.

El electroestirado (electrospinning) y el electrosesprayado son unas tecnologías basadas en la aplicación de campos eléctricos elevados para producir fluidos eléctricamente cargados a partir de disoluciones poliméricas viscoelásticas, las cuales al secarse producen micro-, submicro- y nanofibras o micro-, submicro- y nanocápsulas, respectivamente. El equipo de electroestirado y electrosprayado se compone de una fuente de alimentación que suministra corriente, una bomba donde se colocan los depósitos con las disoluciones y uno o dos propelentes conductores, típicamente agujas, de un material conductor, según si el proceso se realiza de manera uniaxial o coaxial. Las agujas se conectan a los depósitos y se focalizan hacia el colector donde se recogerá el material seco.

Por su parte, el estirado/esprayado por soplado a partir de una solución (solution blow spinning/spraying) consiste en la aplicación de diferencias de presión para acelerar un fluido. Para ello se utiliza un gas presurizado que al entrar en contacto con el ambiente genera una fuerza (debido a la caída de presión que se produce) que acelera una disolución polimérica hasta llegar a producir un flujo continuo de dicha disolución, la cual al secarse da lugar a las estructuras fibrilares. Para el caso de electroestirado por soplado, se utiliza una bomba donde se colocan los depósitos con las disoluciones. Estos depósitos se conectan a una boquilla a través de la cual también se hace pasar un flujo de gas presurizado. La boquilla queda focalizada hacia el colector donde se recoge el material.

Por último, el micro-, submicro- y nanoatomizado (spray drying) consiste en la eliminación del disolvente de una disolución mediante aire caliente. En este caso, una cabeza de esprayado dispersa la disolución en finas gotas que al secarse dan lugar a micro- submicro- o nanocápsulas. El equipo de nanoatomizado consiste en un secador al que se conecta una cabeza de

esprayado que a su vez está conectado al depósito que contiene la disolución.

En todos los casos menos en el atomizado, el material recolectado consiste en un sistema encapsulado compuesto por fibras y/o cápsulas ("beads") de biopolímero que contienen el PCM en su interior. En el caso del atomizado se obtienen generalmente sólo micro-, submicro- o nanocápsulas.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a los PCM encapsulados en polímeros o biopolímeros, obtenidos directamente por el procedimiento anteriormente descrito.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a materiales multicapa con capacidad de gestión del calor que comprenden los PCMs obtenidos anteriormente.

Para llevar a cabo la formación de estos materiales multicapa se lleva a cabo la deposición directa de los PCM encapsulados sobre un sustrato y/o su posterior laminación con otras capas aisladas o múltiples de productos electroestirados/electrosprayados/atomizados/estirados por soplado o sprayado o de polímeros o biopolímeros que se adhieran mediante adhesión química o física o por calor. En este caso, el PCM encapsulado puede formar parte de cualquiera de las capas o de los adhesivos entre capas.

Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere a materiales de recubrimiento termoestables o elastoméricos, que comprenden los PCMs obtenidos anteriormente.

Para llevar a cabo dichos materiales de recubrimiento se llevan a cabo las etapas de:

a) adición de los PCMs encapsulados obtenidos anteriormente sobre una matriz polimérica en disolución o pre-polimerizada; y
b) secado, curado o vulcanizado de la matriz de la etapa a).

En una realización preferida la temperatura de secado o curado de la matriz está por debajo de 300ºC, preferiblemente por debajo de 120ºC

El resultado final consiste en un nuevo material que, debido a la incorporación de un PCM encapsulado en su interior, permite amortiguar las variaciones de temperatura que se producen en el entorno. Estos compuestos están diseñados para poder utilizarse durante la conservación, transporte y almacenamiento de numerosos productos susceptibles a los cambios de temperaturas, ayudando así a mantener sus propiedades y evitando su deterioro durante estas etapas.

Un quinto aspecto de la presente invención se refiere a micro-, submicro- o nanocompuestos que comprenden los PCMs encapsulados obtenidos anteriormente.

La obtención de dichos micro-, submicro- o nanocompuestos se lleva a cabo por cualquier método de procesado de plásticos.

En la presente invención los métodos de procesado de plásticos se seleccionan entre casting, laminación, mezclado en fundido -que incluye sin sentido limitativo, amasado en caliente en mezcladora interna, calandrado, soplado, inyección, extrusión, extrusión-soplado, termoconformado, etc.- o polimerización in-situ, preferiblemente mezclado en fundido, puesto que los PCMs se encapsularán bien en el mismo material de la matriz a procesar en fundido o en materiales de más alto punto de fusión, los cuales se dispersarán más tarde por cualquier método de mezclado en fundido en otras matrices de materiales con temperaturas de fusión inferiores. En el

caso de utilizar el mismo material, el PCM quedará liberado dentro de la matriz con el tamaño original que presentaba dentro de la cápsula. Durante el procesado se pueden añadir todo tipo de aditivos de procesado o de protección típicamente utilizados en el procesado de polímeros, incluidos micro, submicro o nanomateriales de refuerzo o incluso otros PCM sin encapsular que incrementen el efecto de gestión de calor del material final. Durante la incorporación de los PCM por los métodos descritos, se puede generar un masterbatch (enriquecido del PCM en el polímero) o la composición final de PCM requerida. En el caso del masterbatch se procederá posteriormente a diluir con el mismo u otro polímero para hacer un articulo plástico o se utilizará de forma para fabricar artículos plásticos por cualquier técnica de conformado de plásticos.

Un sexto aspecto de la presente invención se refiere al uso de los PCMs encapsulados para su incorporación en materiales de recubrimiento o de envase y su aplicación en la industria alimentaria, farmacéutica, biomédica, textil o electrónica. Mas específicamente, en materiales para máquinas o sistemas de refrigeración y envases alimentarios que requieran el mantenimiento de la cadena del frío.

Un séptimo aspecto de la presente invención se refiere al uso de los PCMs encapsulados para la elaboración de materiales de recubrimiento para su aplicación directa sobre alimentos, compuestos farmacéuticos o dispositivos electrónicos.

Un octavo aspecto de la presente invención se refiere al uso de los PCMs encapsulados para la elaboración de micro-, submicro- o nanocompuestos para su aplicación en envases o contenedores para controlar las variaciones de temperatura durante almacenamiento o transporte de alimentos, productos cosméticos, productos de higiene personal, medicamentos y productos biomédicos, y por tanto de aplicación en la

industria alimentaria, farmacéutica y biomédica, en la industria textil (por ejemplo, para trajes de inmersión o buceo y deportivos), así como para la protección de componentes electrónicos evitando su calentamiento excesivo y por tanto de aplicación en la industria de la electrónica.

Un noveno aspecto de la presente invención se refiere al uso de los PCMs encapsulados para la elaboración de materiales multicapa.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

FIGURAS

En la Figura 1 se observa el proceso de cristalización en un único pico de las fibras de zeína con dodecano encapsulado.

La Figura 2 muestra el proceso de cristalización en múltiples picos de las fibras de zeína con dodecano encapsulado.

En la Figura 3 se presentan los espectros medidos por espectroscopía infrarroja (ATR-FTIR) de la zeína, dodecano y de las fibras de zeína con el dodecano encapsulado.

La Figura 4 muestra las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los sistemas nanoencapsulados con un PCM en el interior del polímero. La figura presenta las diferentes morfologías que se

observan en los nanocompuestos electroestirados según la presente invención.

La Figura 5 muestra los espectros medidos por espectroscopía infrarroja (ATR-FTIR) de fibras de PLA puro, tetracosano y fibras de PLA con el tetracosano encapsulado obtenidas según el ejemplo 3. Por comparación de los tres espectros se observa que las fibras de polímero contienen el PCM encapsulado, ya que sus espectros incorporan las bandas características que aparecen en el aceite aislado.

La Figura 6 muestra las temperaturas de fusión medidas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las fibras de PCM y PLA (arriba) y de PLA puro (abajo). Al analizar la fibra, se observan las temperaturas de fusión del PCM utilizado (tetracosano) y del PLA, lo que significa que el PCM ha quedado encapsulado en el polímero.

En la Figura 7 se observa una imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) de un film de PCL con fibras de PLA con el PCM atrapadas en su interior.

La Figura 8 muestra las temperaturas de fusión y cristalización medidas por DSC de las fibras de PCL con PCM aditivado con microtalco (arriba) y sin aditivar (abajo). Se observa que el microtalco actúa como agente nucleante y reduce la diferencia entre estas temperaturas.

En la Figura 9 se ve la sección transversal de un film de PCL con PCM aditivado con microtalco. Se pueden observar las partículas de PCM dispersas por la sección del film

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Incorporación en zeína de PCM por electroestirado coaxial directo sobre un sustrato curado o sin curar, para formar recubrimientos o sistemas multicapas.

En primer lugar, se preparan las disoluciones formadoras de los sistemas nanoencapsulados. Por un lado se disuelve zeína (30-35% en peso) en una disolución de etanol y agua en una proporción 85:15. Por otro lado, se prepara el PCM, en este caso dodecano ($C_{12}H_{26}$), que tiene una temperatura de fusión de -10ºC. Debido a que este compuesto se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente no es necesario utilizar ningún disolvente para incorporarlo al sistema. Cada uno de los materiales se introduce en una jeringuilla de 5 ml para hacerlos pasar a continuación a través del equipo de electroestirado.

La segunda etapa consiste en la realización del proceso de electroestirado o nanoatomizado. El equipo de electroestirado se compone de una fuente de alimentación que suministra entre 0 y 30 kV de corriente, una bomba digital donde se colocan las jeringuillas que permite controlar el caudal de las disoluciones y dos agujas de acero inoxidable colocadas de forma concéntrica para realizar el proceso de manera coaxial. Las agujas se conectan a las jeringuillas a través de un cable de teflón y se colocan de forma perpendicular a una placa de cobre que se utiliza como colector del material formado. Para este ejemplo, las condiciones de electroestirado fueron las siguientes: electroestirado coaxial con un caudal de zeína de 0,9 ml/h y un caudal de PCM de 0,3 ml/h; 15 kV de corriente; 5 cm de distancia entre la aguja y el colector. El material recolectado bajo estas condiciones consiste en un sistema nanoencapsulado compuesto por fibras de zeína que contienen dodecano encapsulado en su interior.

En la Figura 1 se muestran las curvas de calentamiento y enfriamiento del DSC de las fibras obtenidas. Se observa que el proceso de cristalización se

produce con un único pico, puesto que en las estructuras formadas, las gotas de dodecano encapsuladas pueden alcanzar un diámetro suficiente como para cristalizar en una sola etapa. Tal y como se observa en la Figura 1, el material absorberá energía cuando la temperatura ambiente se incremente por encima de -10 ºC.Por el contrario, el material liberará energía cuando la temperatura sea menor que -10 ºC, de forma que el sustrato que contenga el PCM encapsulado mantendrá su temperatura inalterada.

Ejemplo 2: Incorporación en zeína de PCM por electroestirado uniaxial directo sobre un sustrato curado o sin curar, para formar recubrimientos o sistemas multicapas.

En primer lugar, se prepara la disolución formadora de los sistemas nanoencapsulados. Se disuelve zeína (30-35% en peso) en una mezcla de etanol y agua en una proporción 85:15. A continuación se añade el PCM, en este caso dodecano ($C_{12}H_{26}$) a la disolución polimérica en una relación zeína:dodecano de 90:10. La disolución final se introduce en una jeringuilla de 5 ml para hacerla pasar a continuación a través del equipo de electroestirado.

La segunda etapa consiste en la realización del proceso de electroestirado o nanoatomizado. El equipo de electroestirado se compone de una fuente de alimentación que suministra entre 0 y 30 kV de corriente, una bomba digital donde se colocan las jeringuillas que permiten controlar el caudal de las disoluciones y una aguja de acero inoxidable que se conecta a la jeringuilla a través de un cable de teflón y se coloca de forma perpendicular a una placa de cobre que se utiliza como colector del material formado. Para este ejemplo, las condiciones de electroestirado fueron las siguientes: electroestirado uniaxial con un caudal de la disolución de zeína-PCM de

0,3 ml/h; 15 kV de corriente; 10 cm de distancia entre la aguja y el colector. El material recolectado bajo estas condiciones consiste en un sistema nanoencapsulado compuesto por fibras de zeína que contienen dodecano encapsulado en su interior.

En la Figura 2 se muestran las curvas de calentamiento y enfriamiento del DSC de las fibras obtenidas. Se observa que el proceso de cristalización se produce con varios picos, puesto que en las estructuras formadas, las gotas de dodecano encapsuladas tienen un diámetro muy pequeño y la cristalización no puede realizarse en una sola etapa. Tal y como se observa en la Figura 2, el material absorberá energía cuando la temperatura ambiente se incremente por encima de -10 ºC Por el contrario, el material liberará energía cuando la temperatura sea menor que -10 ºC, de forma que el sustrato que contenga el PCM encapsulado mantendrá su temperatura inalterada.

En la Figura 3 se muestran los espectros obtenidos por FTIR de zeína, dodecano y de las fibras de zeína y dodecano obtenidas según este ejemplo. Se observa que la fibra incorpora ambos componentes.

Ejemplo 3: Incorporación en PLA de PCM por electroestirado uniaxial y mezclado en fundido con PCL para obtener micro, submicro y nanocompuestos de PCM.

La primera etapa consiste en la preparación de la disolución formadora de los sistemas nanoencapsulados. Para ello se disuelve PLA en triclorometano (TCM) en una concentración del 6% en peso. A continuación, se añade el PCM, en este caso tetracosano ($C_{24}H_{50}$), que funde a 50 ºC, en dicha disolución a una concentración del 30% en peso respecto al PLA. La mezcla se mantiene en agitación hasta que los

componentes quedan bien dispersos. La disolución final se introduce en una jeringuilla de 5 ml para hacerla pasar a continuación a través del equipo de electroestirado.

En segundo lugar se realiza el electroestirado o nanoatomizado de las disoluciones. El equipo de electroestirado se compone de una fuente de alimentación que suministra entre 0 y 30 kV de corriente, una bomba digital donde se coloca la jeringuilla y que permite controlar el caudal de la disolución y una aguja de acero inoxidable. La aguja se conecta a la jeringuilla a través de un cable de teflón y se coloca de forma perpendicular a una placa de cobre que se utiliza como colector del material formado. Para este ejemplo, las condiciones de electroestirado fueron las siguientes: electroestirado uniaxial con un caudal de disolución de 0,3 ml/h; 15 kV de corriente; 10 cm de distancia entre la aguja y el colector. En la Figura 4 se observan las imágenes obtenidas por SEM del material recolectado bajo estas condiciones. El resultado es un sistema nanoencapsulado compuesto por fibras y cápsulas de PLA que contienen tetracosano encapsulado en su interior.

La Figura 5 muestra los espectros obtenidos por FTIR defibras de PLA, tetracosano y fibras de PLA y tetracosano obtenidas según el ejemplo. En la Figura 6 se observan las curvas de calentamiento obtenidas por DSC de las fibras de PLA con PCM (arriba) y las fibras de PLA solo.

Finalmente, las fibras obtenidas se incorporan a otro polímero, en este caso policaprolactona (PCL), mediante la técnica de mezclado en fundido utilizando una minimezcladora de doble husillo. La mezcla se realiza a una temperatura de 90ºC y 100 rpm durante 2 minutos. La mezcla obtenida se plancha en una prensa de platos calientes para obtener films a 90ºC, de manera que el PCL funde, pero las fibras de PLA que contienen el PCM se mantienen sólidas y quedan atrapadas en la matriz de PCL. El resultado

final es un film de PCL con el sistema encapsulado en su interior. En la Figura 7 se observa la sección transversal de un film de PCL con fibras de PLA con tetracosano atrapadas en su interior. Estas fibras absorben energía cuando la temperatura supera los 50 ºC, mientras que cuando la temperatura se encuentra por debajo de 50 ºC, son capaces de liberar energía. De este modo, el film puede aplicarse sobre un sustrato o utilizarse en un material de envasado que amortigüe las variaciones de temperatura del ambiente.

Ejemplo 4: Incorporación en PCL de PCM aditivado con arcilla por electroestirado uniaxial y posterior incorporación en matriz de PCL por mezclado en fundido.

La primera etapa consiste en la preparación de la disolución formadora de los sistemas nanoencapsulados. Para ello se disuelve PCL en triclorometano (TCM) en una concentración del 6% en peso. A continuación, se añade el PCM aditivado en una concentración del 30% respecto al PCL en peso. Para este ejemplo se utilizó el dodecano ($C_{12}H_{26}$) como PCM al cual se le adicionó un 10% de microtalco como agente nucleante con el objetivo de reducir la diferencia entre las temperaturas de fusión y cristalización del material. La disolución final se introduce en una jeringuilla de 5 ml para hacerla pasar a continuación a través del equipo de electroestirado.

En segundo lugar se realiza el electroestirado o nanoatomizado de las disoluciones. El equipo de electroestirado se compone de una fuente de alimentación que suministra entre 0 y 30 kV de corriente, una bomba digital donde se coloca la jeringuilla y que permite controlar el caudal de la disolución y una aguja de acero inoxidable. La aguja se conecta a la jeringuilla a través de un cable de teflón y se coloca de forma perpendicular a una placa de cobre que se utiliza como colector del material formado.

Para este ejemplo, las condiciones de electroestirado fueron las siguientes: electroestirado uniaxial con un caudal de disolución de 0,3 ml/h; 15 kV de corriente; 10 cm de distancia entre la aguja y el colector. El material recolectado bajo estas condiciones consiste en un sistema nanoencapsulado compuesto por fibras y cápsulas de PCL que contienen dodecano encapsulado en su interior. En la Figura 8 se observa que al adicionar el microtalco, la cristalización se ve facilitada y ocurre varios grados antes que cuando el sistema no incorpora dicho material.

Por último, el material obtenido se incorpora a una matriz de PCL por mezclado en fundido con una minimezcladora de doble husillo. La mezcla se realiza a una temperatura de 90 ºC, a 100 rpm durante 2 minutos. Dicha mezcla se plancha utilizando un prensa de platos calientes para obtener un film a 90 ºC de manera que el PCL funde y el PCM queda disperso a lo largo de todo el film de forma que éste adquiere propiedades de capacidad de gestión de la temperatura. En la Figura 9 se ve la sección transversal del film con las partículas de PCM dispersas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de PCMs encapsulados que comprende las siguientes etapas:

a) preparar un fundido viscoso por calentamiento o una disolución de polímeros o biopolímeros formadores de encapsulados;

b) preparar una disolución o suspensión de PCM sin mezclar con la disolución o fundido del polímero o biopolímero de la etapa a) o adicionar el PCM al fundido o a la disolución de la etapa a):

i) directamente; o

ii) en disolución; o

iii) en suspensión;

c) encapsular el PCM directamente o preparado según la etapa b) en el polímero o biopolímero de la etapa a) mediante una cualquiera de las siguientes técnicas:

i) electroestirado;

ii) electrosprayado;

iii) estirado por soplado;

iv) sprayado por soplado; o

v) micro- y nanoatomizado.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el disolvente usado en la etapa a) se selecciona del grupo formado por agua, alcoholes, disolventes orgánicos, ácidos y bases.

3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde los polímeros son estructuras ultrafinas de polímeros derivados del petróleo solubles en medios orgánicos o fundibles por calentamiento.

4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde los biopolímeros se seleccionan del grupo formado por biopoliésteres, proteínas, polisacáridos, lípidos o cualquier combinación de los mismos.

5. El procedimiento según la reivindicación 4, donde los biopolímeros se seleccionan del grupo formado por gliadinas, gluten, ácido poliláctico, policaprolactona, polihidroxialcanoatos o zeina.

6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde los polímeros o biopolímeros comprenden adicionalmente aditivos seleccionados del grupo formado por plastificantes, entrecruzantes, surfactantes, ácidos, bases, emulsionantes, antioxidantes, ayudantes del procesado o cualquier combinación de los mismos.

7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde los PCMs se seleccionan del grupo formado por oligómeros o polímeros o biopolímeros de bajo peso molecular, cristales líquidos, agua, alcoholes, óxidos y sales orgánicas o inorgánicas o mixtas con o sin hidratación.

8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde los PCMs incorporan agentes nucleantes como parafinas, alcoholes alifáticos, talco, zeolitas, arcillas, nanosílice, nanoarcillas, nanoagujas minerales u orgánicas, nanotalco, nanomateriales carbonáceos, nanorefuerzos con modificación orgánica o inorgánica o sin refuerzo.

9. PCMs encapsulados en polímeros o biopolímeros, obtenidos mediante el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Materiales multicapa que comprenden los PCMs encapsulados de la reivindicación 9.

11. Materiales de recubrimiento que comprenden los PCMs encapsulados de la reivindicación 9.

12. Micro-, submicro- o nanocompuestos, que comprenden los PCMs encapsulados de la reivindicación 9.

13. Uso de los PCMs encapsulados de la reivindicación 9 para su incorporación en materiales de recubrimiento o en envases o en materiales para máquinas o sistemas de refrigeración.

14. Uso de los PCMs encapsulados de la reivindicación 9, para la elaboración de micro-, submicro- o nanocompuestos.

15. Uso de los micro-, submicro- o nanocompuestos según la reivindicación 14, en envases o contenedores para controlar las variaciones de temperatura durante almacenamiento o transporte de alimentos, productos cosméticos, productos de higiene personal, medicamentos, productos biomédicos, en la industria textil para trajes de inmersión o buceo o deportivos y para la protección de componentes electrónicos evitando su calentamiento excesivo.

16. Uso de los PCMs encapsulados de la reivindicación 9, para la elaboración de materiales multicapa.

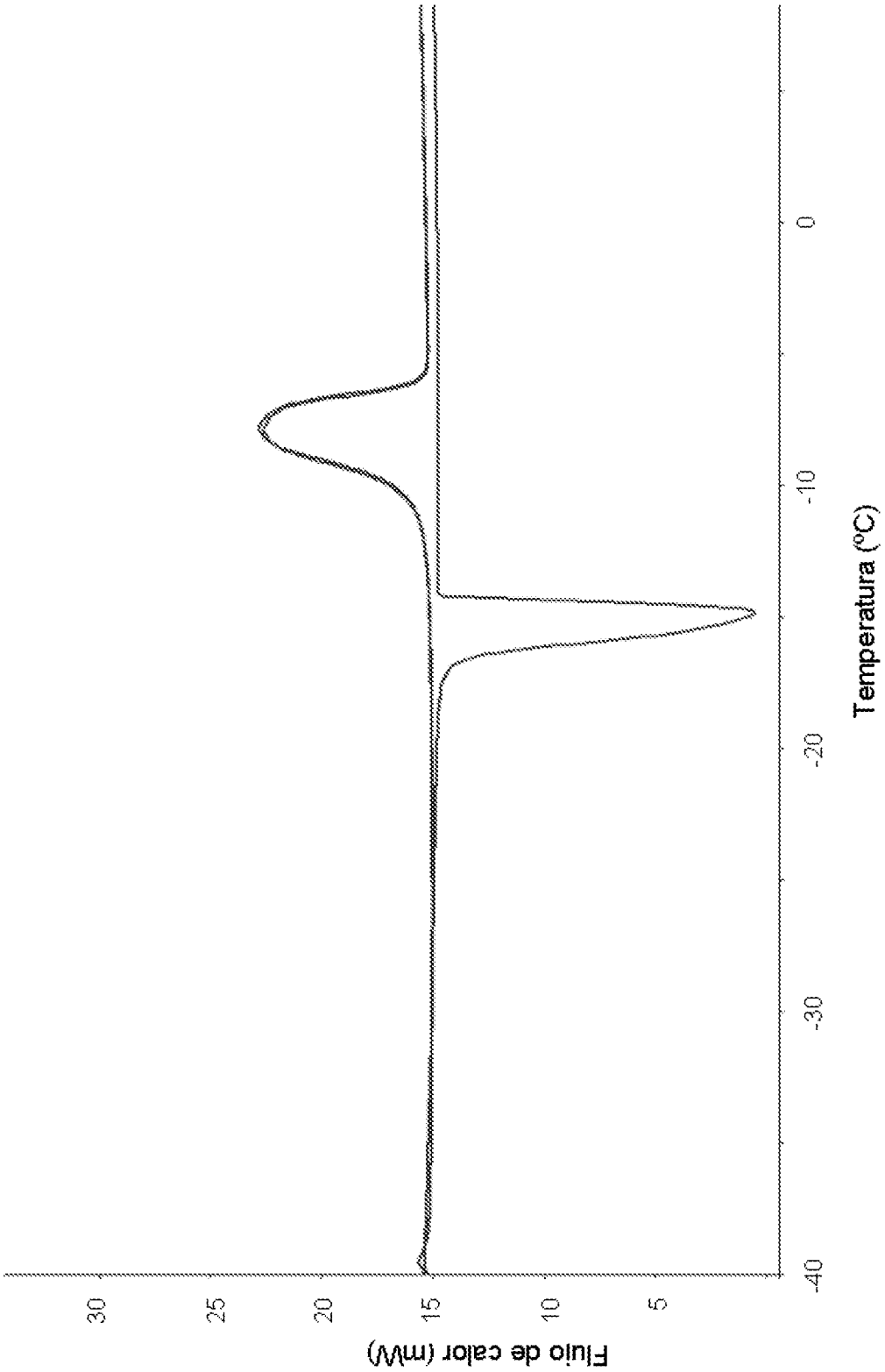

FIG 1

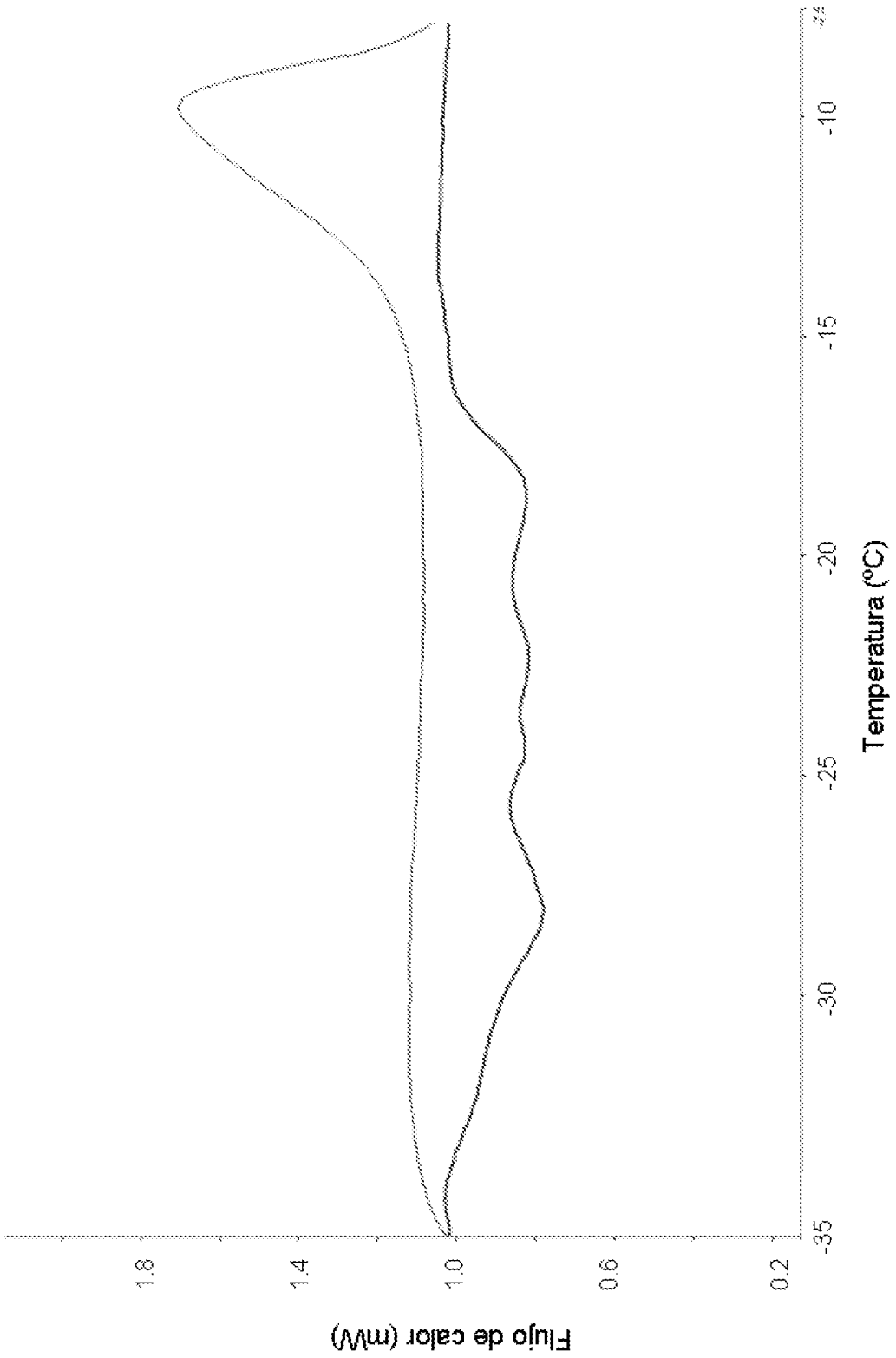

FIG 2

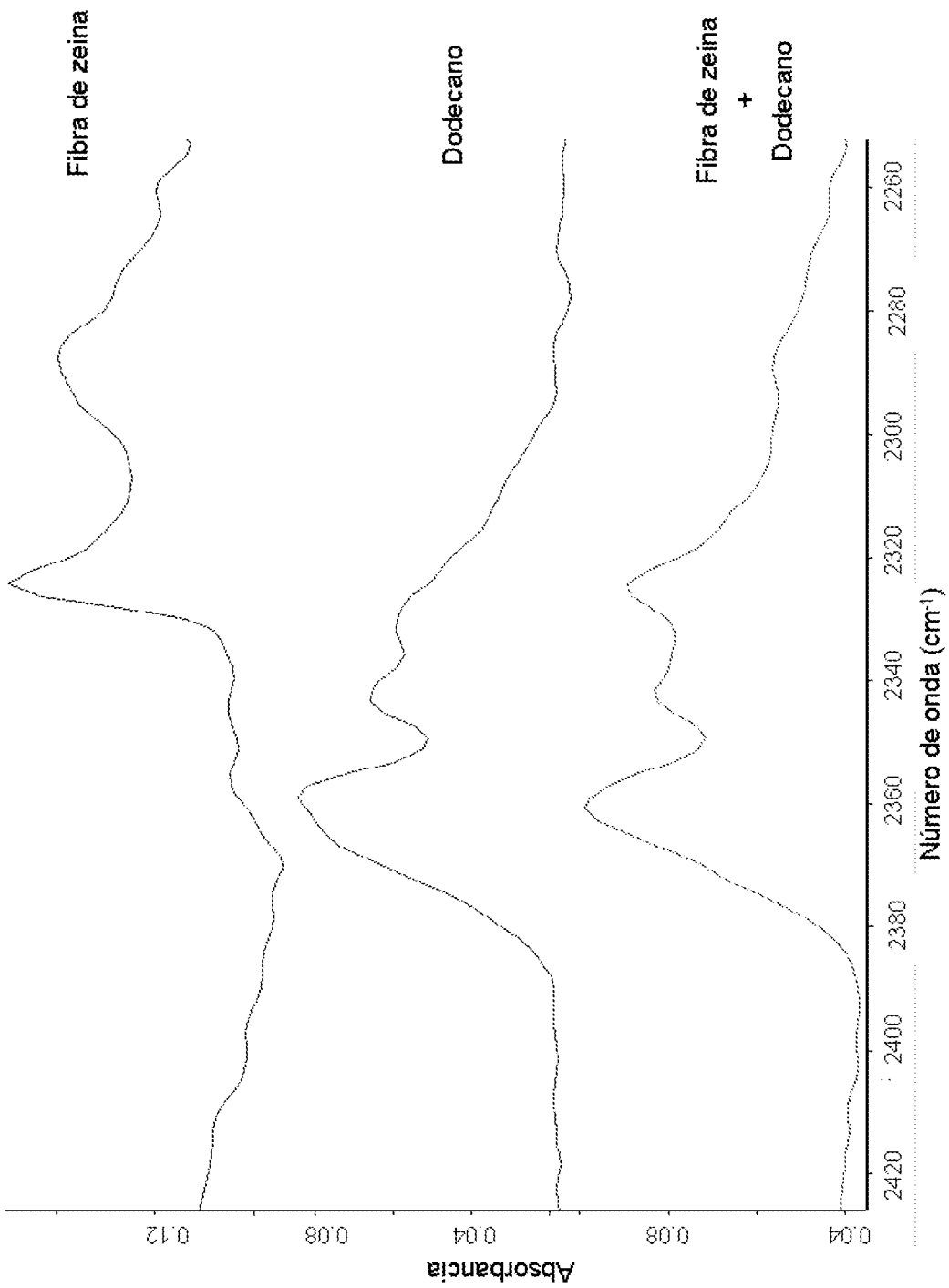
Fibra de zeina
Dodecano
Fibra de zeina
+
Dodecano
Absorbancia
0.12
0.08
0.04
0.08
0.04
2420
2400
2380
2360
2340
2320
2300
2280
2260
Número de onda (cm-1)

FIG 3

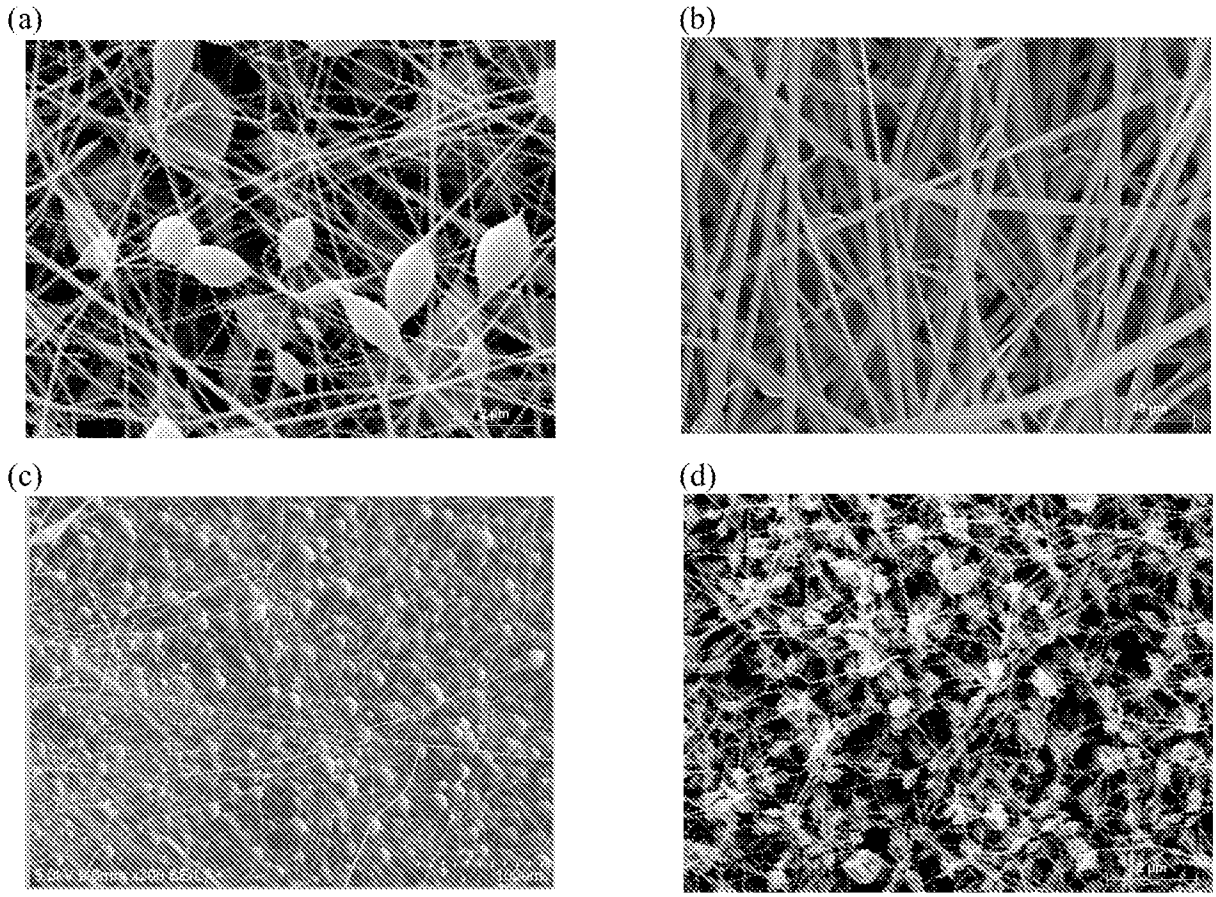

FIG 4

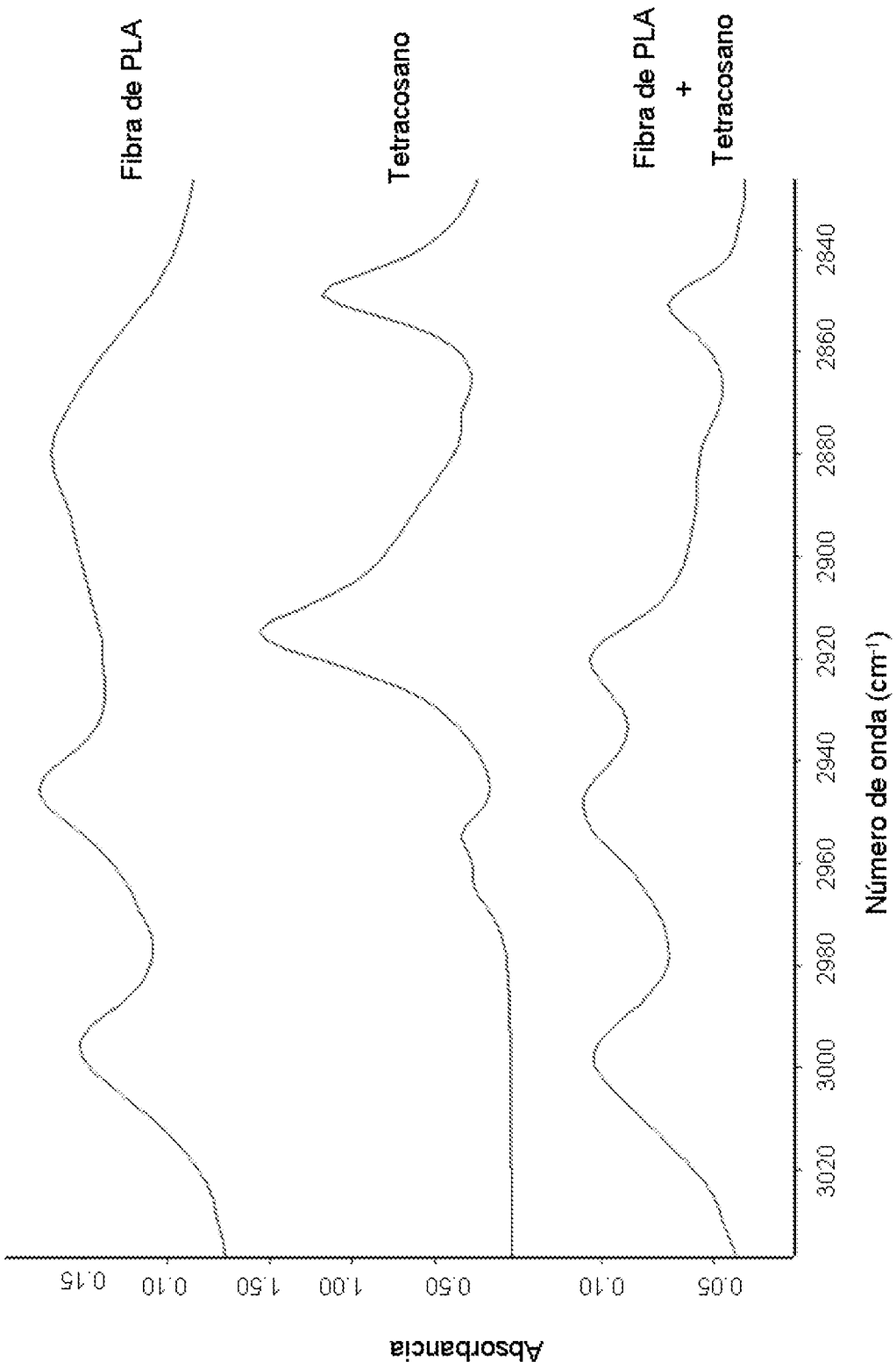
Fibra de PLA
Tetracosano
Fibra de PLA + Tetracosano
Absorbancia
0.15
0.10
1.50
1.00
0.50
0.10
0.05
3020
3000
2980
2960
2940
2920
2900
2880
2860
2840
Número de onda (cm-1)

FIG 5

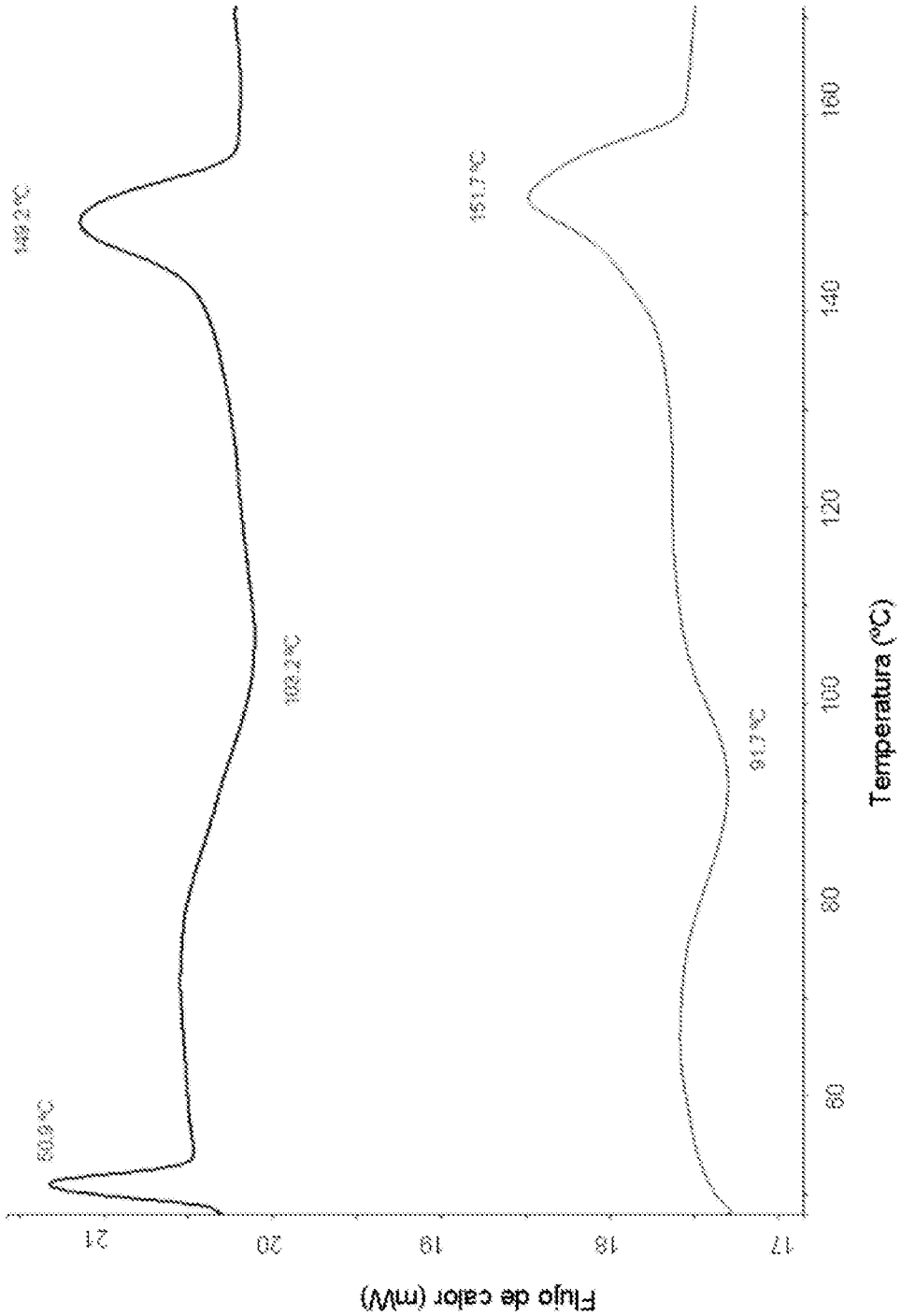
Flujo de calor (mW)
21
20
19
18
17
Temperatura (°C)
60
80
100
120
140
160
59.6 °C
100.2 °C
98.2 °C
91.7 °C
151.7 °C

FIG 6

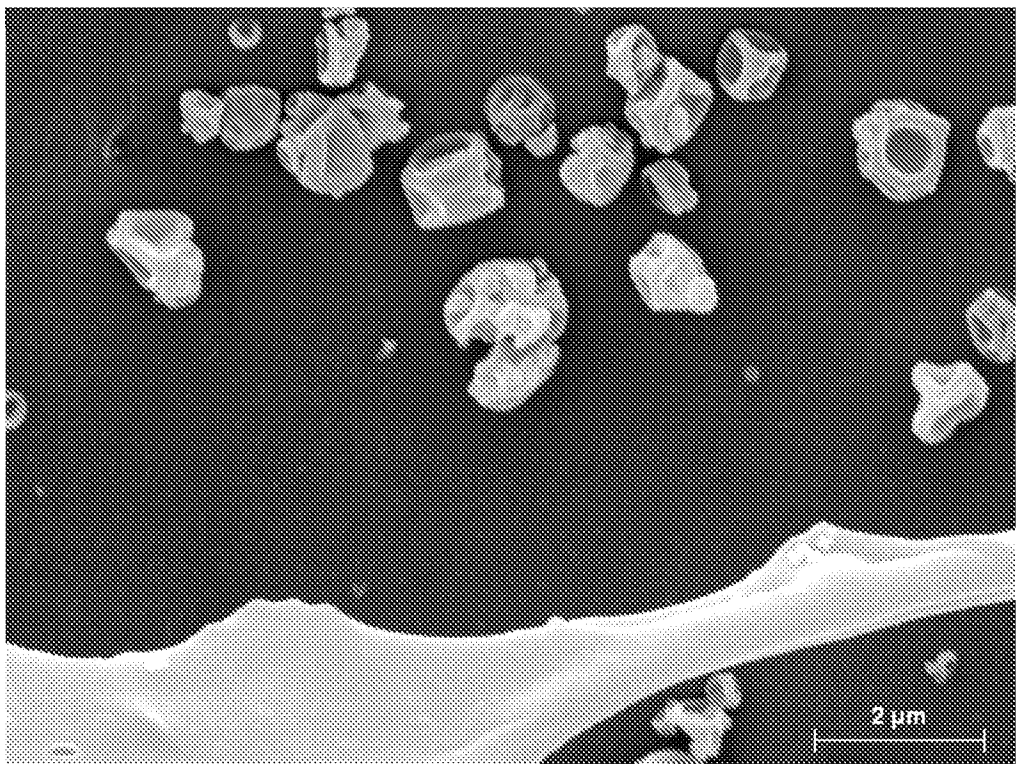

FIG 7

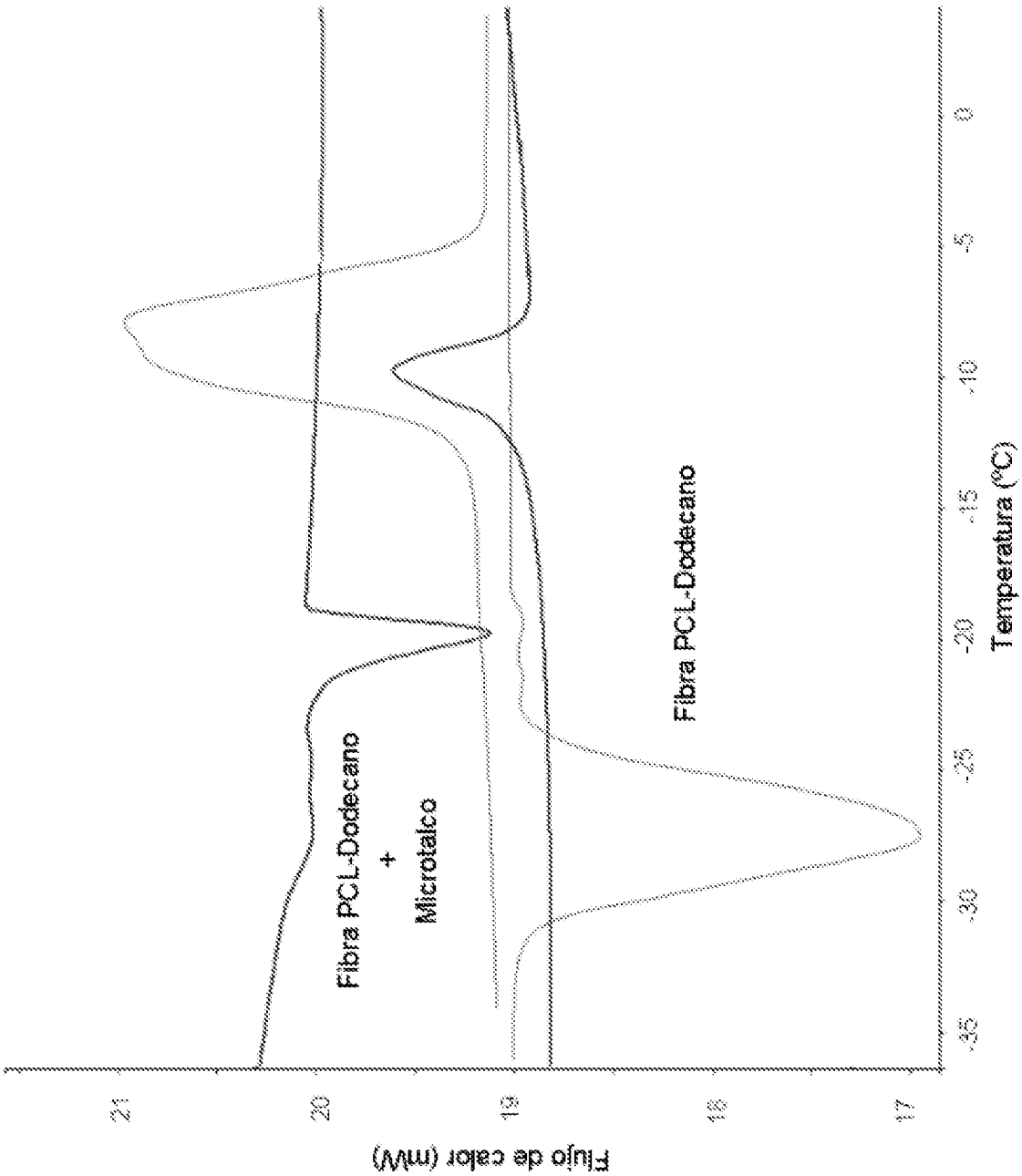
Fibra PCL-Dodecano
+
Microtalco
Fibra PCL-Dodecano
Flujo de calor (mW)
Temperatura (ºC)
21
20
19
18
17
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35

FIG 8

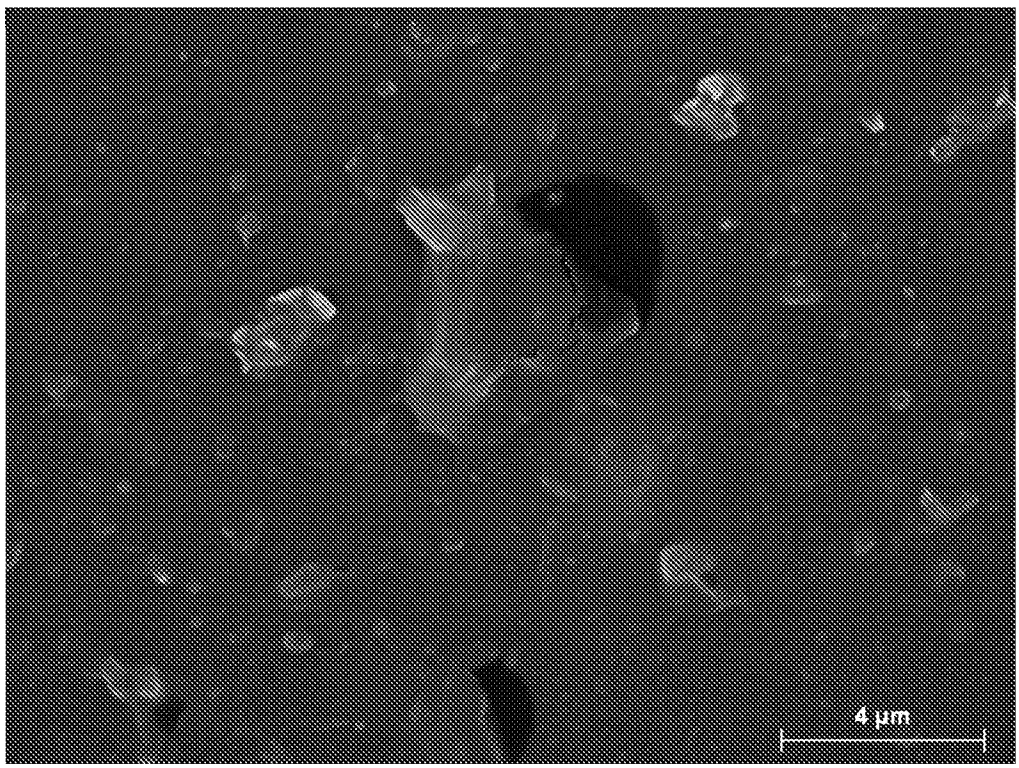

FIG 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2012/070456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J13/00 (2006.01)
C09K5/06 (2006.01)
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J, C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HAWLADER, M.N.A. et al., Microencapsulated PCM thermal-energy storage system, Applied Energy, 2003, Vol. 74, págs.195-202. Abstract; paragraphs: "Materials and methods", "encapsulation efficiency" and fig. 4.	1-9
X	ES 2306624 A1 (ACCIONA INFRAESTRUCTURA, S.A.) 01.11.2008,abstract; page 2, line 65 – page 3, line 67; example 1; figure 2.	1-3,6-16
X	PARK, J.S., Electrospinning and its applications, Adv. Nat. Sci.: Nanotechnol., 2010, Vol. 1, 043002, 5 págs. Apartado: "Experimental"; Figs. 4, 5 and 8.	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05/10/2012	**(10/10/2012)**
Name and mailing address of the ISA/ OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Facsimile No.: 91 349 53 04	Authorized officer M. García Poza Telephone No. 91 3495568

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2012/070456

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEN, C., et al., Ultrafine electrospun fibers based on stearyl stearate/polyethylene terephthalate composite as form stable change materials, Chemical Engineering Journal, 2009, Vol. 150, págs. 269-274. Abstract; paragraph: "experimental part"; figs. 2 and 4.	1-3,6-16
X	DE 102008031163 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH) 07.01.2010,(abstract) Retrieved from: WPI/Thomson, [on line], AN 2010-A33941[06], [retrieved on 19.09.2012].	1,2,6-9,13,15
X	WO 2008134908 A1 (GIVAUDAN SA) 13.11.2008.	1,2,3,6-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/ES2012/070456

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES2306624 AB	01.11.2008	EP2119498 A	18.11.2009
		EP20090153793	26.02.2009
DE102008031163 A	07.01.2010	NONE	
WO2008134908 A	13.11.2008	US2008277812 A	13.11.2008
		EP2158031 AB	03.03.2010
		EP20080733817	25.04.2008
		AT518590 T	15.08.2011

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2012/070456

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
B01J13/00 (2006.01)
C09K5/06 (2006.01)
De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
B01J, C09K

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)
EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	HAWLADER, M.N.A. et al., Microencapsulated PCM thermal-energy storage system, Applied Energy, 2003, Vol. 74, págs.195-202. Resumen; apartados: "Materials and methods", "encapsulation efficiency" y fig. 4.	1-9
X	ES 2306624 A1 (ACCIONA INFRAESTRUCTURA, S.A.) 01.11.2008, resumen; página 2, línea 65 – página 3, línea 67; ejemplo 1; figura 2.	1-3,6-16
X	PARK, J.S., Electrospinning and its applications, Adv. Nat. Sci.: Nanotechnol., 2010, Vol. 1, 043002, 5 págs. Apartado: "Experimental"; Figs. 4, 5 y 8.	1-16

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
05/10/2012	**10 de octubre de 2012 (10/10/2012)**
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Nº de fax: 91 349 53 04	Funcionario autorizado M. García Poza Nº de teléfono 91 3495568

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2012/070456

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	CHEN, C., et al., Ultrafine electrospun fibers based on stearyl stearate/polyethylene terephthalate composite as form stable change materials, Chemical Engineering Journal, 2009, Vol. 150, págs. 269-274. Resumen; apartado: "experimental part"; figs. 2 y 4.	1-3,6-16
X	DE 102008031163 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH) 07.01.2010, (resumen) Recuperado de: WPI/Thomson, [en línea], AN 2010-A33941[06], [recuperado el 19.09.2012].	1,2,6-9,13,15
X	WO 2008134908 A1 (GIVAUDAN SA) 13.11.2008.	1,2,3,6-9

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2012/070456

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
ES2306624 AB	01.11.2008	EP2119498 A	18.11.2009
		EP20090153793	26.02.2009
DE102008031163 A	07.01.2010	NINGUNO	
WO2008134908 A	13.11.2008	US2008277812 A	13.11.2008
		EP2158031 AB	03.03.2010
		EP20080733817	25.04.2008
		AT518590 T	15.08.2011