

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 725**

51 Int. Cl.:

C09K 5/06 (2006.01)

F28D 20/02 (2006.01)

C04B 20/10 (2006.01)

B01J 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05775925 .0**

96 Fecha de presentación: **02.08.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1781752**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.05.2007**

54 Título: **Preparación de microcápsulas de partícula gruesa**

30 Prioridad:

10.08.2004 EP 04018933

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

27.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

27.12.2012

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**LANG-WITKOWSKI, GABRIELE;
JAHNS, EKKEHARD;
SCHMIDT, MARCO;
SENGE, MICHAEL;
STEFFEN, MARKUS y
KOLTER, KARL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 393 725 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

Preparación de microcápsulas de partícula gruesa

La presente invención se relaciona con una preparación de microcápsulas de partícula gruesa, la cual contiene almacenamiento del calor latente microencapsulado y uno o varios ligantes poliméricos, así como procedimientos para su elaboración y su empleo en intercambiadores de calor y materiales de construcción.

En los últimos años se han investigado, como nuevas combinaciones de materiales, los materiales de construcción con almacenamiento del calor latente. Su modo de funcionamiento se basa en la entalpía de transformación que aparece en el cambio de fase sólido/líquido, que implica una absorción o cesión de energía del/al entorno. Pueden utilizarse, por tanto, para la conservación de la temperatura en un determinado rango de temperatura. Como los materiales de almacenamiento del calor latente son, en función de la temperatura, también líquidos, no se pueden procesar directamente con materiales de construcción, pues habrían de temerse el riesgo de las emisiones al aire circundante, así como la separación del material de construcción.

La patente EP-A-1 029 018 muestra el empleo de microcápsulas altamente reticuladas, con una pared de la cápsula constituida por un polímero de éster del ácido metacrílico, y un núcleo de almacenamiento de calor latente en materiales de construcción como hormigón o yeso. Como las paredes de la cápsula sólo tienen un grosor en el rango de 5 a 500 nm, son todavía muy sensibles a la presión, un efecto que es aprovechado para su utilización en papel autocopiativo. Sin embargo, eso no limita su usabilidad.

La patente DE-A-101 39 171 describe la utilización de materiales de almacenamiento del calor latente, microencapsulados en láminas de cartón yeso. Además, la antigua solicitud estadounidense US N° Ser. 60/573420 muestra la aplicación de materiales de almacenamiento del calor latente microencapsulados en láminas de aglomerado, junto con resinas de formaldehído de melamina como ligante.

En todas estas diversas aplicaciones, las microcápsulas se integran en forma de polvo con tamaños de partícula en el rango de 1 a 50 µm. El polvo puede ser, sin embargo, a menudo malo de procesar. La consecuencia son formulaciones con un alto contenido en agente ligante. Si se tiene en consideración, en los documentos antes descritos, la relación de microcápsulas con ligante calculada como sólido en relación a su suma, la proporción de microcápsulas alcanza como máximo el 30% en peso y la proporción de ligante asciende al 70% en peso y más. Era por consiguiente deseable una optimización por aumento de la proporción de almacenamiento de calor latente, correspondiente a la proporción de microcápsulas.

La patente JP 2001098259 describe la mezcla de material de almacenamiento del calor latente microencapsulado con agua y cemento, y la molienda del material endurecido a tamaños de partícula > 1 mm. Estas partículas se integran como lechos en paredes y suelos.

La patente JP 2001303032 muestra un extrusionado de microcápsulas constituido por un pigmento de gel de sílice, y una dispersión de microcápsulas, donde dichas microcápsulas tienen un núcleo de la cápsula del material de almacenamiento del calor latente.

La patente US 6703 127 muestra macropartículas, formadas suspendiendo material de almacenamiento del calor latente microencapsulado en una disolución de un espesante, y endureciendo las gotas por goteo en una disolución de reticulante. Las gotas endurecidas de este modo tienen propiedades técnicas claramente peores.

La patente GB 870 476 describe macrocápsulas que contienen microcápsulas con un material de pared formador de película tal como la gelatina, cohesionada por una pared de la cápsula de uno de estos polímeros formadores de película en racimos. Estas macrocápsulas tienen propiedades técnicas mucho peores, ya que tienden a hincharse y son sensibles a las bacterias.

La patente DE-A-102 00 316 muestra la elaboración de piezas de inyección de plástico, a partir de granulado de plástico al que se le añaden, antes de la inyección en la cavidad del molde, fragmentos de material portador con almacenamiento del calor latente. Los espacios capilares de los materiales portadores minerales, tienen una estructura sólido absorbente en la que se mantienen los materiales de almacenamiento del calor latente. Los espacios capilares en el material portador son, sin embargo, en el fondo, sistemas abiertos, de forma que siempre que haya aumentos de la temperatura, cuando los medios de almacenamiento de calor latente pasan a la fase líquida, habrá de esperarse una filtración de cera líquida.

La patente DE-A-100 58 101 describe cuerpos de almacenamiento del calor latente con una corteza externa de material duroplástico, tal como el metacrilato polimetílico, y un relleno de material de almacenamiento del calor latente. Estos cuerpos se elaboran por medio de un procedimiento de inyección bicomponente. El material de almacenamiento del calor latente se solidifica, además, por adición de copolímeros en bloque a modo de gel. De este modo, pueden fabricarse, mediante laminado final del cuerpo, grandes láminas de almacenamiento de calor. Aquí, como también en la patente DE-A-102 00 316, los materiales de almacenamiento del calor latente se procesan directamente, y se logra una estabilización por adiciones de cera.

- La patente DE-A-100 48 536 muestra, finalmente, un dispositivo dinámico de almacenamiento del calor latente con un material de almacenamiento del calor latente espesado a modo de gel, entre cuyas pequeñas partículas circula un soporte térmico. El principio de funcionamiento se basa en que el fluido de soporte térmico se evapora y, al entrar en contacto con los medios de almacenamiento de calor latente, se condensa y les trasmite a estos la energía. Sin embargo, resulta un problema que las partículas se ablanden por la transmisión del calor, y se estrechen las vías de circulación.
- La utilización de materiales de almacenamiento del calor latente solidificados a modo de gel, así como una estructura de soporte adicional, tiene además la consecuencia de que la proporción de material de almacenamiento del calor latente, en relación al peso total de la preparación, es menor del 60% en peso.
- La patente WO 200224789 se ocupa de mezclas poliméricas de polietileno, obtenidas mezclando polietileno fundido con medios de almacenamiento del calor latente microencapsulados, y su posterior molienda, y que, en un segundo paso procedimental, se extrusionan junto con polipropileno. Estos pellets obtenidos tienen, sin embargo, una proporción muy baja de material de almacenamiento del calor latente, de forma que la capacidad de almacenamiento de calor es sólo pequeña.
- Por consiguiente, un aspecto de la presente invención era descubrir una preparación de almacenamiento del calor latente, cuya proporción de material de almacenamiento del calor latente sea alta y posea, por tanto, una alta energía de almacenamiento y un alto rendimiento.
- La preparación de almacenamiento del calor latente debería además poder utilizarse, favorablemente, en intercambiadores de calor y en sistemas abiertos, como para la ventilación centralizada y descentralizada.
- Conforme a esto se encontró una preparación de microcápsulas de partícula gruesa, con partículas cuyo tamaño de partícula se halla en el rango de 200 μm a 5 cm, conteniendo microcápsulas con un núcleo de la cápsula de material de almacenamiento del calor latente y un polímero duroplástico como pared de la cápsula, y uno o varios ligantes poliméricos, donde dicho ligante polimérico tiene una temperatura de transición vítrea de -60 a +150 $^{\circ}\text{C}$, y propiedades termoplásticas y formadoras de película en las condiciones del proceso, y se encuentra constituido por uno o varios monómeros M etilénicamente insaturados mediante polimerización en emulsión acuosa, ascendiendo el contenido en ligante, calculado como sólido, al 1-30% en peso, en relación al peso total de la preparación de microcápsulas de partícula gruesa; así como procedimientos para su elaboración y su empleo en intercambiadores de calor y materiales de construcción.
- Por de partícula gruesa han de entenderse, en el contexto de la presente invención, las partículas cuyas dimensiones oscilen en el rango de 200 μm a 5 cm, preferentemente de 500 μm a 2 cm. Estas partículas pueden tener además una forma desde amorfa o esférica, hasta una forma tipo varilla, en función del respectivo método de elaboración. Si la configuración es esférica, el diámetro medio asciende de 200 μm a 2 cm, preferentemente de 500 μm a 1 cm. Las formas tipo varilla tienen en su mayor extensión un valor de, como máximo, 5 cm, generalmente en el rango de 1 mm a 2 cm. La extensión menor tiene un valor de, al menos 200 μm , generalmente de 500 μm a 5 mm.
- En las partículas tipo varilla, la relación de longitud a diámetro no supera habitualmente el valor de 10: 1, preferentemente el valor 5: 1.
- En las preparaciones de microcápsulas preferentes conforme a la invención, el 90% en peso de las partículas son > 500 μm , preferentemente >700 μm , particularmente >1mm, determinado por la técnica de tamizado.
- Las partículas conformes a la invención son agregados asimétricos de partículas de polvo, que tienen la forma aproximadamente de una esfera, una varilla, un cilindro, cuya superficie es a menudo desigual y dentada. Estas partículas se designan a menudo también como granulado o aglomerado. Otra forma de los aglomerados son los materiales prensados llamados pellets o pastillas, tal como se conocen de la fabricación de fármacos.
- Las preparaciones de partícula gruesa conformes a la invención consisten en hasta, al menos, un 90% en peso principalmente de microcápsulas y ligantes poliméricos. El contenido en ligante, calculado como sólido, asciende preferentemente al 1-40% en peso, preferentemente al 1-30% en peso, de manera especialmente preferente al 1-25% en peso, particularmente al 1-20% en peso y de manera totalmente preferente al 2-15% en peso, en relación al peso total de preparación de partícula gruesa.
- Las preparaciones preferentes contienen, en relación a su peso total, un 55-94% en peso de material de almacenamiento del calor latente, un 1-30% en peso de ligante polimérico, calculado como sólido, material de la microcápsula, así como un 0-10% en peso de otros aditivos.
- Se prefieren especialmente las preparaciones, particularmente los granulados, constituidos por un 85-99% en peso de medios de almacenamiento del calor latente microencapsulados, un 1-15% en peso de ligante polimérico, calculado como sólido y un 0-5% en peso de otros aditivos.
- Como las preparaciones de microcápsulas de partícula gruesa se elaboran, por lo general, con procesamiento con agua o sustancias acuosas, las preparaciones pueden contener aún restos de agua. La cantidad de humedad residual asciende normalmente del 0 a aproximadamente el 2% en peso, en relación al peso total.

Las microcápsulas contenidas en la preparación son partículas con un núcleo de la cápsula compuesto principalmente por hasta más del 95% en peso de materiales de almacenamiento del calor latente, y un polímero como pared de la cápsula. El núcleo de la cápsula es, además, sólido o líquido, en función de la temperatura. El tamaño medio de partícula de las cápsulas (determinado por dispersión de la luz) asciende a de 0,5 a 100 μm , preferentemente de 1 a 80 μm , particularmente de 1 a 50 μm . La razón entre el peso de núcleo y pared de la cápsula asciende, en general, a de 50:50 a 95:5. Resulta preferente una razón entre peso de núcleo/pared de la cápsula de 70:30 a 93:7.

Los materiales de almacenamiento del calor latente son, conforme a la definición, sustancias, que experimentan un cambio de fase en el rango de temperatura, en el que debería efectuarse una transmisión de calor. Los materiales de almacenamiento del calor latente presentan, preferentemente, un cambio de fase sólido/líquido en el rango de temperatura de -20 a 120°C. El material de almacenamiento del calor latente es, generalmente, una sustancia orgánica, preferentemente lipofílica.

Como sustancias apropiadas han de citarse a modo de ejemplo:

- compuestos hidrocarbonados alifáticos como hidrocarburos $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ - saturados o insaturados, que pueden ser ramificados o, preferentemente, lineales, como 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, como por ejemplo, ciclohexano, ciclooctano, ciclododecano;

- compuestos hidrocarbonados aromáticos como benceno, naftalina, bifenil, o- o n-terfenil, hidrocarburos aromáticos $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ -alquilsustituídos como dodecilbenceno, tetradecilbenceno, hexadecilbenceno, hexilnaftalina o decilnaftalina;

- ácidos grasos $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ - saturados o insaturados como el láurico, esteárico, oleico o behénico, preferentemente mezclas eutécticas de ácido decanoico con, por ejemplo, ácido mirístico, palmítico o láurico;

- alcoholes grasos como láurico, esteárico, oleico, mirístico, alcohol cetílico, mezclas como alcohol graso de coco así como los denominados oxalcoholes, obtenidos por hidroformilación de α -olefinas y demás reacciones;

- aminas grasas $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -, como decilamina, dodecilamina, tetradecilamina o hexadecilamina;

- ésteres como los ésteres $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alquílicos de ácidos grasos como palmitato de propilo, estearato de metilo o palmitato de metilo, así como, preferentemente sus mezclas eutécticas o cinnamato de metilo;-natural y sintéticos;

- ceras como las ceras de ácido montánico o de éster montánico, cera Carnauba, cera de polietileno, ceras oxidadas cera de éter polivinílico, cera de acetato etilvinílico o ceras duras por el procedimiento de Fischer-Tropsch-;

- hidrocarburos halogenados como cloro-parafina, bromo-octadecano, bromo-pentadecano, bromo-nonadecano, bromo-eicosano, bromo-docosano.

Son además apropiadas las mezclas de estas sustancias, mientras no conlleven una disminución del punto de fusión fuera del rango deseado, o el calor de fusión de la mezcla se reduzca demasiado para una aplicación razonable.

Resulta favorable, por ejemplo, el empleo de puros n-alcanos, n-alcanos con una pureza de más del 80% o de mezclas de alcanos, como los obtenidos y comercializados como destilado industrial.

Puede ser además beneficioso, añadir compuestos solubles a las sustancias que forman el núcleo de la cápsula en las mismas, para así evitar la disminución del punto de congelación que aparece, en parte, en las sustancias apolares. Favorablemente, se utilizan, tal y como se describe en la US-A 5 456 852, compuestos con un punto de fusión de 20 a 120 K mayor que el de la propia sustancia del núcleo. Son compuestos apropiados los ácidos grasos, alcoholes grasos, amidas grasas y compuestos hidrocarbonados alifáticos citados anteriormente como sustancias lipofílicas. Se añaden en concentraciones del 0,1 al 10% en peso, en relación al núcleo de la cápsula.

Los materiales de almacenamiento del calor latente se seleccionan dependiendo del rango de temperatura en el que se deseen los almacenamientos de calor. Por ejemplo, para el almacenamiento de calor en materiales de construcción en clima templado se emplean, preferentemente, materiales de almacenamiento del calor latente cuyo cambio de fase sólido/líquido esté en el rango de temperatura de 0 a 60°C. Así, para aplicaciones en espacios cerrados se seleccionan, generalmente, sustancias individuales o mezclas con temperaturas de transformación de 15 a 30°C. Para aplicaciones solares, como medio de almacenamiento o para la prevención de recalentamientos de los aislamientos térmicos transparentes, como los descritos en la EP-A-333 145, son especialmente apropiadas las temperaturas de transformación de 30-60°C.

Los materiales de almacenamiento del calor latente preferidos son los hidrocarburos alifáticos, de manera especialmente preferente los detallados antes a modo de ejemplo. Se prefieren, particularmente, los hidrocarburos alifáticos con de 14 a 20 átomos de carbono así como sus mezclas.

Como polímero para la pared de la cápsula pueden utilizarse, en principio, los materiales conocidos para las microcápsulas para papel autocopiativo. Así es, por ejemplo, posible encapsular los materiales de almacenamiento del calor latente en gelatina con otros polímeros mediante el procedimiento descrito en las patentes GB-A 870476, US 2,800,457, US 3,041,289.

5 Los materiales preferidos para la pared de la cápsula de las microcápsulas son los polímeros duroplásticos, ya que han de ser muy resistentes al envejecimiento. Por duroplásticos han de entenderse, además, los materiales de pared, que, debido al alto grado de encadenamiento, no se ablandan, sino que se desintegran a altas temperaturas. Son materiales de pared duroplásticos apropiados, por ejemplo, las resinas de formaldehído, poliureas y poliuretanos altamente reticulados, así como polímeros de éster de ácido acrílico y metacrílico altamente reticulados.

10 Por resinas de formaldehído se conocen los productos de reacción de formaldehído con

- triazinas tales como la Melamina

- Carbamidas tales como urea

- Fenoles como fenol, m-cresol y resorcina

- Compuestos amínicos y amídicos como la anilina, sulfonamida de p-tolueno, etilenurea y guanidina,

15 o sus mezclas.

Como material de pared de la cápsula, son preferentes las resinas de formaldehído de urea- formaldehído, resinas de urea-resorcina-formaldehído, resinas de urea-melamina- y resinas de melamina- formaldehído. Así mismo, se prefieren los éteres C₁-C₄-alquílicos,- particularmente metílicos de estas resinas de formaldehído, así como las mezclas con estas resinas de formaldehído. Se prefieren, particularmente, las resinas de melamina-formaldehído-
20 y/o sus éteres metílicos.

En los procedimientos conocidos para el papel autocopiativo, las resinas se utilizan como prepolímeros. El prepolímero es aún soluble en la fase acuosa y se desplaza en el transcurso de la policondensación a la superficie límite y rodea las gotículas de aceite. Los procedimientos para el microencapsulado con resinas de formaldehído son generalmente conocidos, y se describen, por ejemplo, en las EP-A-562 344 y EP-A-974 394.

25 Las paredes de la cápsula de poliureas y poliuretanos se conocen asimismo del papel autocopiativo. Las paredes de la cápsula se originan por reacción de los reactivos portadores de grupos NH₂ y/o grupos OH con di- y/o poliisocianatos. Son isocianatos apropiados, por ejemplo, diisocianato de etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno y diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno. Habrían de citarse además los poliisocianatos como los derivados con estructura de biuret, poliuretoniminas e isocianuratos. Como reactivos se emplean:
30 hidracina, guanidina y sus sales, hidroxilamina, di- y poliaminas y aminoalcoholes. Estos procedimientos de poliadición en la superficie límite se conocen, por ejemplo, gracias a las patentes US 4,021,595, EP-A 0 392 876 y EP-A 0 535 384.

Resultan preferentes las microcápsulas cuya pared de la cápsula sea un polímero de éster del ácido metacrílico, altamente reticulado. El grado de encadenamiento se obtiene, además, con una proporción de reticulante \geq 10% en peso, en relación al polímero completo.
35

En las microcápsulas preferentes, los polímeros que forman la pared están constituidos por del 10 al 100% en peso, preferentemente del 30 al 95% en peso de uno o de varios ésteres C₁-C₂₄-alquílicos del ácido acrílico y/o metacrílico como monómeros I. Aparte de esto, los polímeros pueden contener polimerizado hasta un 80% en peso, preferentemente del 5 al 60% en peso, particularmente del 10 al 50% en peso, de un monómero bi- o polifuncional como los monómeros II, que no sea hidrosoluble o que sea muy poco hidrosoluble. Además, los polímeros pueden contener polimerizado hasta un 90% en peso, preferentemente hasta un 50% en peso, particularmente hasta el 30% en peso de otros monómeros III.
40

Como monómeros I se utilizan los ésteres C₁-C₂₄-alquílicos del ácido acrílico y/o metacrílico. Son monómeros especialmente preferentes los acrilatos de I metilo, etilo, n-propilo y n-butilo y/o los correspondientes metacrilatos. Se prefieren los acrilatos de iso-propilo, iso-butilo, sec.-butilo y terc.-butilo y los correspondientes metacrilatos. Ha de citarse, además, el metacrilonitrilo. Generalmente se prefieren los metacrilatos.
45

Son monómeros II apropiados los monómeros bi- o polifuncionales, que no sean solubles en agua o que sean muy poco solubles en agua, pero tengan una solubilidad de buena a limitada en la sustancia lipófila. Por solubilidad muy baja ha de entenderse una solubilidad menor de 60 g/l a 20°C. Por monómeros bi- o polifuncionales se conocen los compuestos que tengan al menos 2 dobles enlaces etilénicos no conjugados. Entran en consideración, particularmente, los monómeros de divinilo y polivinilo que originen un encadenamiento de la pared de la cápsula durante la polimerización.
50

Son monómeros bifuncionales preferentes los diésteres de dioles con ácido acrílico o metacrílico, además de los éteres de dialilo- y divinilo de estos dioles.

5 Son monómeros de divinilo preferentes: diacrilato de etanodiol, divinilbenceno, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, metalilmetacrilamida y metacrilato de alilo. Se prefieren, especialmente, los diacrilatos de propanodiol, butanodiol, pentanodiol y hexanodiol o los metacrilatos correspondientes.

Son monómeros de polivinilo preferentes el triacrilato y metacrilato de trimetilolpropano, éter trialílico de pentaeritrita y tetraacrilato de pentaeritrita.

Como monómeros III entran en consideración otros monómeros, siendo preferentes los monómeros IIIa como acetato de vinilo, propionato de vinilo y vinilpiridina.

10 Resultan especialmente preferentes los monómeros IIIb hidrosolubles, por ejemplo, acrilonitrilo, metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, N-vinilpirrolidona, acrilato y -metacrilato de 2-hidroxietilo y ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Han de citarse, además, particularmente: N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, metacrilato de dimetilaminoetilo y metacrilato de dietilaminoetilo.

15 Conforme a otro modo de operación preferente, los polímeros formadores de la pared están formados por un 30 a 90% en peso de ácido metacrílico, del 10 al 70% en peso de un éster alquílico del ácido (met)acrílico, preferentemente metacrilato de metilo, metacrilato de tert-butilo, metacrilato de fenilo y metacrilato de ciclohexilo, y del 0 al 40% en peso de otros monómeros etilénicamente insaturados. Estos otros monómeros etilénicamente insaturados pueden ser los monómeros I, II ó III, no citados hasta ahora para este modo de realización. Debido a que, generalmente, no tienen ninguna influencia considerable sobre las microcápsulas formadas según este modo
20 de realización, su proporción es preferentemente <20%, particularmente <10% en peso. Estas microcápsulas, así como su elaboración se describen en la patente EP-A-1 251 954, a la que se hace referencia expresa.

Las microcápsulas apropiadas para la aplicación conforme a la invención, se pueden realizar mediante la llamada polimerización in-situ.

25 Las microcápsulas preferentes, así como su elaboración se conocen gracias a las patentes EP-A-457 154, DE-A-10 139 171, DE-A- 102 30 581 y EP-A-1 321 182, a las que se remite expresamente. Así, las microcápsulas se fabrican preparando, a partir de los monómeros, un iniciador radical, un coloide protector y la sustancia lipófila a encapsular, una emulsión aceite-en-agua estable en la que se encuentren como fase dispersa. A continuación, se activa la polimerización de los monómeros por calentamiento y se controla con aumento ulterior de la temperatura, formando los polímeros resultantes la pared de la cápsula que rodea a la sustancia lipófila.

30 La polimerización se efectúa generalmente a una temperatura de 20 a 100°C, preferentemente a de 40 a 80°C. Naturalmente, la temperatura de dispersión y polimerización debería ser superior a la temperatura de fusión de las sustancias lipófilas.

35 Tras la obtención de la temperatura final, se prosigue con la polimerización, de manera conveniente aun aproximadamente durante un periodo de hasta 2 horas, para reducir los contenidos monoméricos residuales. A raíz de la propia reacción de polimerización para un volumen del 90 al 99% en peso es, generalmente, beneficioso organizar las dispersiones acuosas de microcápsulas considerablemente libres de soportes odoríferos, como los monómeros residuales y otros componentes orgánicos volátiles. Esto puede lograrse físicamente, de manera conocida, por separación destilativa (particularmente por destilación de vapor de agua), o por eliminación con un gas inerte. Además, puede ocurrir químicamente, tal y como se describe en la patente WO 9924525, favorablemente por
40 polimerización iniciada por redox, tal y como se describe en las patentes DE-A 4 435 423, DE-A 4419518 y DE-A 4435422.

De este modo, pueden producirse microcápsulas con un tamaño medio de partícula en el rango de 0,5 a 1000, pudiendo ajustarse el tamaño de partícula, de forma conocida, a través de la fuerza de corte, la velocidad de agitación, el coloide protector y su concentración.

45 Son coloides protectores preferentes los polímeros hidrosolubles, ya que estos reducen la tensión superficial del agua de 73 mN/m, como máximo, a de 45 a 70 mN/m y, por consiguiente, garantizan la formación de las paredes cerradas de la cápsula, y forman microcápsulas con tamaños de partícula preferentes entre 1 y 30 µm, de manera preferente entre 3 y 12 µm.

50 Las microcápsulas se elaboran, generalmente, en presencia de, al menos, un coloide protector orgánico, que puede ser tanto aniónico como también neutro. También pueden integrarse coloides protectores aniónicos y no iónicos. Preferentemente, se utilizan coloides protectores inorgánicos, si fuera necesario, mezclados con coloides protectores orgánicos o no iónicos.

Son coloides protectores orgánicos neutros los derivados de la celulosa como hidroxietilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, metilcelulosa y carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona, copolímeros de la vinilpirrolidona,

gelatina, goma arábica, xantán, alginato sódico, caseína, polietilenglicoles, de manera preferente de alcohol polivinílico y acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, así como metilhidroxipropilcelulosa.

5 Como coloides protectores aniónicos se aplican los ácidos polimetacrílicos, los copolímeros del acrilato y metacrilato de sulfoetilo y sulfopropilo, de la N-(sulfoetil)-maleinimida, de los ácidos 2-acrilamido-2-alquilsulfónicos, estirenosulfónicos y vinilsulfónicos.

Son coloides protectores aniónicos preferentes ácido naftalinosulfónico y condensados de ácido naftalinosulfónico-formaldehído- así como, sobre todo, los ácidos poliacrílicos y condensados de ácido fenolsulfónico-formaldehído.

Los coloides protectores aniónicos y no iónicos se integran, generalmente, en concentraciones del 0,1 al 10% en peso, en relación a la fase acuosa de la emulsión.

10 Se prefieren los coloides protectores inorgánicos, los llamados sistemas Pickering, que proporcionan una estabilización mediante partículas sólidas muy finas e insolubles en agua, aunque sean dispersables o insolubles y no dispersables en agua, pero puedan humedecerse de la sustancia lipófila.

El modo de realización y su aplicación se describen en la patente EP-A 1 029 018 y la patente EP-A 1 321 182, a cuyo contenido se remite expresamente.

15 Un sistema Pickering puede consistir, además, sólo en las partículas sólidas, o adicionalmente en auxiliares que mejoren la dispersabilidad de las partículas en agua o la mojabilidad de las partículas por parte de la fase lipófila.

20 Las partículas inorgánicas sólidas pueden ser sales metálicas, como las sales, óxidos e hidróxidos de calcio, magnesio, hierro, zinc, níquel, titanio, aluminio, silicio, bario y manganeso. Han de citarse: hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio, óxido de magnesio, oxalato cálcico, carbonato cálcico, carbonato de bario, sulfato de bario, dióxido de titanio, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio y sulfuro de zinc. Han de citarse asimismo los silicatos, bentonita, hidroxiapatita e hidrotalcitas. Se prefieren, especialmente, los ácidos silícicos altamente dispersos, pirofosfato de magnesio y fosfato tricálcico.

25 Los sistemas Pickering pueden tanto añadirse primero a la fase acuosa, como también a la emulsión aceite-en-agua agitada. Algunas partículas sólidas finas se elaboran por precipitación, tal y como se describe en las patentes EP-A 1 029 018 y EP-A 1 321 182.

30 Los ácidos silícicos altamente dispersos pueden dispersarse en agua como partículas sólidas finas. Sin embargo, también es posible emplear las llamadas dispersiones coloidales de ácido silícico en agua. Las dispersiones coloidales son mezclas acuosas alcalinas de ácido silícico. En el de rango de pH alcalino, las partículas se hinchan y son estables en agua. Para un empleo de estas dispersiones como sistema Pickering es beneficioso ajustar el valor del pH de la emulsión aceite-en-agua a un pH de 2 a 7 con un ácido.

Los coloides protectores inorgánicos se integran, generalmente, en concentraciones del 0,5 al 15% en peso, en relación a la fase acuosa.

Los coloides protectores orgánicos neutros se emplean, en general, en concentraciones del 0,1 al 15% en peso, preferentemente del 0,5 al 10% en peso, en relación a la fase acuosa.

35 Las condiciones de dispersión para la elaboración de la emulsión aceite-en-agua estable se seleccionan, preferentemente, de manera conocida de forma que las gotículas de aceite tengan el tamaño de las microcápsulas deseadas.

40 Las dispersiones de microcápsulas obtenidas mediante la polimerización producen en el secado por atomizado un polvo fluido de cápsulas de buena calidad. El secado por atomizado de la dispersión de microcápsulas puede realizarse de modo habitual. Generalmente, se actúa de tal modo que la temperatura inicial de la corriente de aire caliente se encuentre en el rango de 100 a 200°C, preferentemente de 120 a 160°C, y la temperatura final de la corriente de aire caliente en el rango de 30 a 90°C, preferentemente de 60 a 80°C. La difusión de la dispersión polimérica acuosa en la corriente de aire caliente puede realizarse, por ejemplo, por medio de difusores mono- o multifluidos, o con un disco giratorio. La separación del polvo polimérico se lleva a cabo normalmente, utilizando 45 ciclones o separadores por filtración. La dispersión polimérica acuosa atomizada y la corriente de aire caliente se guían preferentemente en paralelo.

50 Si fuera necesario, se añaden auxiliares de atomizado para el secado por atomizado, para simplificar el secado por atomizado, o ajustar determinadas propiedades del polvo, por ejemplo, falta de polvo, fluidez o mejor redispersabilidad. Una multitud de auxiliares de atomizado son familiares para el experto. Ejemplos de estos, se encuentran en las patentes DE-A 196 29 525, DE-A 196 29 526, DE-A 22 14 410, DE-A 24 45 813, EP-A 407 889 o EP-A 784 449. Son auxiliares de atomizado favorables, por ejemplo, los polímeros hidrosolubles del tipo alcohol polivinílico o acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, derivados de la celulosa como hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa, polivinilpirrolidona,

copolímeros de la vinilpirrolidona, gelatina, preferentemente de alcohol polivinílico y acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, así como metilhidroxipropilcelulosa.

5 Los ligantes poliméricos son generalmente conocidos. Se trata además de sistemas fluidos, que contienen como fase dispersa en dispersante acuoso, ovillo polimérico consistente en varias cadenas poliméricas mutuamente entrelazadas, la llamada matriz polimérica, o partículas poliméricas presentes en distribución dispersa. El diámetro medio en peso de las partículas poliméricas se encuentra a menudo en el rango de 10 a 1000 nm, con frecuencia de 50 a 500 nm ó de 100 a 400 nm. Además del polímero, el ligante polimérico contiene los auxiliares descritos más adelante. Los ligantes poliméricos conforme a la invención, tienen, preferentemente, propiedades termoplásticas. Por termoplástico ha de entenderse, además, que los ligantes poliméricos se ablandan sin descomponerse por encima de la temperatura de transición vítrea.

15 Conforme a la invención, como ligante polimérico se pueden utilizar, fundamentalmente, todos los polímeros (ligantes poliméricos) finamente divididos, que a la temperatura del proceso sean capaces de formar una película polimérica, es decir, que sean filmógenos a estas temperaturas. Conforme a una variante preferente, los polímeros no son hidrosolubles. Esto posibilita un empleo de las preparaciones de partícula gruesa conforme a la invención en sistemas húmedos o acuosos.

20 Conforme a la invención, se pueden utilizar aquellos polímeros cuya temperatura de transición vítrea se encuentra en un rango de -60 a +150°C, con frecuencia de -20 a +130°C y a menudo de 0 a +120°C. Con temperatura de transición vítrea (Tg) se hace referencia al valor límite de la temperatura de transición vítrea, conforme a G. Kanig (Kolloid-revista & revista de polímeros, vol. 190, página 1, ecuación 1) con peso molecular creciente. La temperatura de transición vítrea se determina por el procedimiento DSC- (calorimetría diferencial de barrido, 20 rpm, medición del midpoint, DIN 53 765).

25 Se prefieren de manera totalmente especial, los polímeros con una temperatura de transición vítrea en el rango de 40 a 120°C. Estos se procesan, generalmente, a temperaturas en el rango de 20 a 120°C. Las composiciones de partícula gruesa obtenidas de tal manera muestran una estabilidad mecánica especialmente buena, y tienen buenos valores de abrasión.

La temperatura de transición vítrea de los polímeros, constituidos por monómeros etilénicamente insaturados, puede controlarse de manera conocida a través de la composición monomérica (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] y Enciclopedia Ullmann de Química Industrial 5ª Ed., Vol. A21, Weinheim (1989) pág. 169).

30 Son polímeros preferentes los constituidos por monómeros M etilénicamente insaturados que contengan, en general, al menos un 80% en peso, particularmente al menos un 90% en peso, de monómeros A etilénicamente insaturados seleccionados entre los monómeros con una hidrosolubilidad <10 g/l (25°C y 1 bar), y sus mezclas con acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, no superando la proporción de acrilonitrilo y metacrilonitrilo, en líneas generales, el 30% en peso y encontrándose, por ejemplo, en un 1 al 30% en peso o del 5 al 25% en peso de los monómeros A. Los polímeros contienen, además del 0,5 al 20% en peso de monómeros B, diferentes monómeros A. Aquí y en lo sucesivo, todas las descripciones de concentraciones para los monómeros se dan en % en peso, en relación al 100% en peso de los monómeros M.

Los monómeros A son, generalmente, simples diolefinas etilénicamente insaturadas o conjugadas. Son ejemplos de monómeros A:

40 - ésteres de un ácido C₃-C₆-monocarboxílico α, β-etilénicamente insaturado, o ácido C₄-C₈-dicarboxílico con un C₁-C₁₀-alcohol. Preferentemente, se trata además de ésteres del ácido acrílico o metacrílico, como (met)acrilato de metilo, etilo, n-butilo, t-butilo, 2-etilhexilo, etc.;

- compuestos vinilaromáticos, como estireno, 4-cloroestireno, 2-metilestireno, etc.;

- ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos con, preferentemente, de 1 a 10 átomos de carbono, como acetato, propiato, laurato y estearato de vinilo, ésteres vinílicos de ácido versático, etc.;

45 - olefinas, como etileno o propileno;

- diolefinas conjugadas, como butadieno o isopreno;

- cloruros de vinilo o vinilideno.

Los polímeros filmógenos preferentes se seleccionan entre las clases de polímero I a IV especificadas a continuación:

50 I) copolímeros de estireno con (acrilatos) alquílicos, es decir, copolímeros, que contengan polimerizado como monómero A, estireno y al menos un éster C₁-C₁₀-alquílico del ácido acrílico y, si fuera necesario, uno o varios éster(es) C₁-C₁₀-alquílico(s) del ácido metacrílico;

II) copolímeros de estireno con butadieno, es decir, copolímeros, que contengan polimerizado como monómero A estireno y butadieno, así como, si fuera necesario, éster del ácido (met)acrílico de C₁-C₈-alcanoles, acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo;

5 III) homo- y copolímeros de (met)acrilatos alquílicos (acrilatos puros), es decir, homo-y copolímeros, que contengan polimerizado como monómeros A al menos un éster C₁-C₁₀-alquílico del ácido acrílico, y/o un éster C₁-C₁₀-alquílico del ácido metacrílico, particularmente copolímeros, que contengan polimerizado como monómeros A, metacrilato de metilo, al menos un éster C₁-C₁₀-alquílico del ácido acrílico y, si fuera necesario, un éster C₂-C₁₀-alquílico del ácido metacrílico;

10 IV) homopolímeros de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos y copolímeros de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos con olefinas y/o (met)acrilatos alquílicos, es decir, homo- y copolímeros, que contengan polimerizado como monómero A al menos un éster vinílico de un ácido carboxílico alifático, con de 2 a 10 átomos de carbono y, si fuera necesario, una o varias C₂-C₆-olefinas y/o, si fuera necesario, uno o varios ésteres C₁-C₁₀-alquílicos de ácido acrílico y/o metacrílico;

V) copolímeros de estireno con acrilonitrilo.

15 Son ésteres C₁-C₁₀-alquílicos del ácido acrílico típicos en los copolímeros de las clases I a IV: los acrilatos de etilo, n- butilo, tert.-butilo, n-hexilo y 2-etilhexilo.

20 Los copolímeros de Clase I típicos contienen como monómeros A del 20 al 80% en peso, y particularmente del 30 al 70% en peso, de estireno, y del 20 al 80% en peso, particularmente del 30 al 70% en peso, de al menos un éster C₁-C₁₀-alquílico del ácido acrílico, como los acrilatos de n-butilo, etilo o 2-etilhexilo, en cada caso, en relación a la cantidad total de monómeros A.

25 Los copolímeros de Clase II típicos contienen como monómeros A, en cada caso, en relación a la cantidad total de monómeros A, del 30 al 85% en peso, preferentemente del 40 al 80%, y de manera especialmente preferente del 50 al 75% de estireno, y del 15 al 70% en peso, preferentemente del 20 al 60% en peso, y de manera especialmente preferente del 25 al 50% de butadieno, pudiendo estar del 5 al 20% en peso de los monómeros A citados anteriormente, sustituido por éster del ácido (met)acrílico de C₁-C₈-alcanoles y/o por acrilonitrilo o metacrilonitrilo.

30 Los copolímeros de Clase III típicos contienen polimerizados como monómeros A, en cada caso, en relación a la cantidad total de monómeros A, del 20 al 80% en peso, preferentemente del 30 al 70% en peso de metacrilato de metilo, y al menos otro, preferentemente uno o dos monómeros adicionales, seleccionados entre los ésteres de ácido acrílico de C₁-C₁₀-alcanoles, particularmente acrilato de n-butilo, 2-etilhexilo y etilo y, si fuera necesario, un éster de ácido metacrílico de C₂-C₁₀-alcanol en una cantidad total del 20 al 80% en peso, y preferentemente del 30 al 70% en peso.

35 Los homo- y copolímeros de Clase IV típicos contienen polimerizados como monómeros A, en cada caso, en relación a la cantidad total de monómeros A, del 30 al 100% en peso, preferentemente del 40 al 100% en peso, y de manera especialmente preferente del 50 al 100% en peso de un éster vinílico de un ácido carboxílico alifático, particularmente acetato de vinilo, y del 0 al 70% en peso, preferentemente del 0 al 60% en peso, y de manera especialmente preferente del 0 al 50% en peso de una C₂-C₆-olefina, particularmente etileno y, si fuera necesario, uno o dos monómeros adicionales, seleccionados entre los ésteres de ácido (met)acrílico de C₁-C₁₀-alcanoles en una proporción del 1 al 15% en peso.

Entre los polímeros citados anteriormente, son especialmente apropiados los polímeros de Clases IV y V.

40 Se prefieren los homopolímeros de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos, particularmente de acetato de vinilo. Modos de operación especiales son aquellos, estabilizados con coloides protectores como polivinilpirrolidona y emulgentes aniónicos. Un modo de operación de este tipo se describe en la WO 02/26845, a la que se remite expresamente.

45 Como monómeros B entran en consideración, fundamentalmente, todos los monómeros que sean diferentes de los monómeros citados anteriormente y copolimerizables con los monómeros A. Estos monómeros son conocidos para el experto, y se utilizan generalmente para modificar las propiedades del polímero.

50 Los monómeros B preferentes se seleccionan entre ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con de 3 a 8 átomos de C, particularmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, sus amidas como acrilamida y metacrilamida, sus N-alquilolamidas como N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida, sus ésteres hidroxí-C₁-C₄-alquílicos como acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2- y 3-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2- y 3-hidroxipropilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo y monómeros monoetilénicamente insaturados con cadenas de óxido de oligoalquileo, preferentemente con cadenas de óxido de polietileno con grados de oligomerización preferentemente en el rango de 2 a 200, por ejemplo, éteres monovinílico y monoalílico de oligoetilenglicoles, así como ésteres del ácido acrílico, maleico o metacrílico con oligoetilenglicoles.

La proporción de monómeros con grupos ácidos asciende, preferentemente, a no más del 10% en peso, y particularmente no más del 5% en peso, por ejemplo, del 0,1 al 5% en peso, en relación a los monómeros M. La proporción de ésteres hidroxialquílicos y monómeros con cadenas óxido de oligoalquileno se encuentra, si existen, preferentemente en el rango del 0,1 al 20% en peso, y particularmente en el rango del 1 al 10% en peso, en relación a los monómeros M. La proporción de amidas y amidas de N-alquilol se encuentra, si existen, preferentemente en el rango del 0,1 al 5% en peso.

Además de los monómeros B citados anteriormente, entran en consideración como otros monómeros B también los monómeros reticulantes, tal como éteres y ésteres glicidílicos, por ejemplo, éter glicidílico de vinilo, alilo y metalilo, acrilato y metacrilato glicidílico, las diacetoniámidas de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados citados anteriormente, por ejemplo, (met)acrilamida de diacetona, y los ésteres del ácido acetilacético con los ésteres hidroxialquílicos de ácido carboxílico etilénicamente insaturados citados anteriormente, por ejemplo, (met)acrilato de acetilacetoxietilo. Como monómeros B entran además en consideración los compuestos que tengan dos enlaces etilénicamente insaturados no-conjugados, por ejemplo, los di- y oligoésteres de alcoholes polivalentes con ácidos C₃-C₁₀-monocarboxílicos a, b-monoetilénicamente insaturados como diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, por ejemplo, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol, diacrilato de propilenglicol, así como, además, divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilénbisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo, (met)acrilato de triclododecenilo, N,N'-divinilimidazolin-2-ona o cianurato de trialilo. La proporción de monómeros reticulantes no se encuentra, generalmente, por encima del 1% en peso, en relación a la proporción total de monómero y no sobrepasa particularmente el 0,1% en peso.

Además, son también apropiados como monómeros B los silanos de vinilo, por ejemplo, los trialcóxidos de vinilo. Estos se integran, cuando se desee, en la elaboración de los polímeros en una proporción del 0,01 al 1% en peso, en relación a la proporción total.

Las dispersiones poliméricas acuosas pueden obtenerse, particularmente, mediante polimerización radicalmente iniciada en emulsión acuosa de monómeros etilénicamente insaturados. Estos métodos se han descrito antes en múltiples ocasiones, y son, por tanto, de sobra conocidos para el experto [comp., por ejemplo, con la Enciclopedia de Ciencia e Ingeniería de Polímeros, Vol. 8, pág.659 a 677, John Wiley & Sons, Inc., 1987; D.C. Blackley, Polimerización por Emulsión, pág.155 a 465, Applied Science Publishers, Ltd., Essex, 1975; D.C. Blackley, Látices de Polímeros, 2ª Ed., Vol. 1, pág. 33 a 415, Chapman & Hall, 1997; H. Erason, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, pág. 49 a 244, Ernest Benn, Ltd., London, 1972; D. Diederich, Química en nuestros tiempos 1990, 24, pág. 135 a 142, Ed. Chemie, Weinheim; J. Piirma, Polimerización por Emulsión, pág. 1 a 287, Academic Press, 1982; F. Hölscher, dispersiones de polímeros altos sintéticos, pág. 1 a 160, Ed. Springer, Berlín, 1969 y el documento de patente DE-A 40 03 422]. La polimerización en emulsión acuosa radicalmente iniciada se lleva a cabo de manera convencional, de tal modo que se distribuyan los monómeros etilénicamente insaturados, a menudo empleando conjuntamente sustancias de superficie activa, dispersas en medio acuoso y que polimericen por medio de, al menos, un iniciador de polimerización radical. Con frecuencia, en las dispersiones poliméricas acuosas obtenidas, se reduce el contenido residual en monómeros no transformados por métodos químicos y/o físicos, asimismo conocidos para el experto [véanse, por ejemplo, las patentes EP-A 771 328, DE-A 196 24 299, DE-A 196 21 027, DE-A 197 41 184, DE-A 197 41 187, DE-A 198 05 122, DE-A 198 28 183, DE-A 198 39 199, DE-A 198 40 586 y DE-A 198 47 115], se ajusta el contenido en sólido polimérico por dilución o concentración a un valor deseado, o se añaden a la dispersión polimérica acuosa otros aditivos habituales, como por ejemplo bactericidas o aditivos desemulsificantes. Los contenidos en polímero sólido de las dispersiones poliméricas acuosas alcanzan, a menudo, del 30 al 80% en peso, del 40 al 70% en peso o del 45 al 65% en peso. Se prefieren, asimismo, los polvos poliméricos elaborados a partir de las dispersiones poliméricas, así como dispersiones acuosas obtenibles redispersando el polvo polimérico en agua. Tanto dispersiones poliméricas acuosas como también los polvos elaborados a partir de ellas pueden obtenerse, además, comercialmente, por ejemplo, bajo las marcas ACRONAL®, STYRONAL®, BUTOFAN®, STYROFAN® y KOLLICOAT® de BASF-Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Alemania, VINNOFIL® y VINNAPAS® del Fab. Wacker Chemie-GmbH, Burghausen, y RHODIMAX® del Fab. Rhodia S.A.

Como sustancias de superficie activa para la polimerización por emulsión entran en consideración los emulgentes y coloides protectores utilizados convencionalmente para la polimerización por emulsión. Son emulgentes preferentes los emulgentes aniónicos y no iónicos, que, a diferencia de los coloides protectores, tienen generalmente un peso molecular inferior a 2000 g/mol, y se integran en concentraciones de hasta el 0,2 al 10% en peso, preferentemente del 0,5 al 5% en peso, en relación al polímero en la dispersión y/o a los monómeros M a polimerizar.

Estos coloides protectores se han citado ya antes a modo de ejemplo para la formación de las microcápsulas.

A los emulgentes aniónicos pertenecen las sales alcalinas y amónicas de sulfatos alquílicos (radical alquílico: C₈-C₂₀), de semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes etoxilados (grado de EO-: 2 a 50, radical alquílico: C₈ a C₂₀) y alquifenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, radical alquílico: C₄-C₂₀), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquílico: C₈ a C₂₀), de mono- y diéteres de C₆-C₁₈-alquildifenilo sulfonados, como los descritos en la patente US-A-4,269,749, y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquílico: C₄-C₂₀). Otros emulgentes aniónicos apropiados se encuentran en

Houben-Weil, métodos de la química orgánica, Vol. XIV/1, Sustancias macromoleculares, Ed. Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, pág. 192-208.

5 Son emulgentes no iónicos apropiados los emulgentes no iónicos aralifáticos o alifáticos, por ejemplo, los mono-, di- y trialkilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, radical alquílico: C₄-C₉), etoxilatos de alcoholes de cadena larga (grado de EO: 3 a 50, radical alquílico: C₈-C₃₆), así como copolímeros en bloque óxido de polietileno/óxido de polipropileno. Se prefieren los etoxilatos de alcanoles de cadena larga (radical alquílico: C₁₀-C₂₂, grado de EO medio: 3 a 50) e inferiores, de manera especialmente preferente aquellos a base de oxoalcoholes y alcoholes nativos con un radical C₁₂-C₁₈-alquílico lineal o ramificado y un grado de EO de 8 a 50.

10 El peso molecular de los polímeros puede ajustarse claramente añadiendo reguladores en una baja proporción, generalmente de hasta un 2% en peso, en relación a los monómeros M a polimerizar. Como reguladores entran particularmente en consideración los tiocompuestos orgánicos, otros alcoholes arílicos y aldehídos. En la elaboración de los polímeros que contienen butadieno de la clase I se integran con frecuencia reguladores en una proporción del 0,1 al 2% en peso, preferentemente tiocompuestos orgánicos como mercaptano de tert.-dodecilo.

15 Una vez concluida la polimerización, a menudo se ajustan alcalinamente las dispersiones poliméricas utilizadas antes de su empleo conforme a la invención, preferentemente a valores del pH en el rango de 7 a 10. Para la neutralización pueden utilizarse amoniaco o aminas orgánicas, así como, preferentemente, hidróxidos, como los de sodio, potasio o calcio.

20 Para la elaboración de polvos poliméricos, las dispersiones poliméricas acuosas se someten de manera conocida a un procedimiento de secado, preferentemente en presencia de auxiliares de secado convencionales. El procedimiento de secado preferente es el secado por atomizado. Si fuera necesario, el auxiliar de secado se integra en una proporción del 1 al 30% en peso, preferentemente del 2 al 20% en peso, en relación al contenido polimérico de la dispersión a secar.

25 El secado por atomizado de las dispersiones poliméricas a secar, se lleva a cabo, generalmente, tal y como ya se ha descrito para la dispersión de microcápsulas, a menudo en presencia de un auxiliar de secado convencional como homo- y copolímeros de la vinilpirrolidona, homo- y copolímeros de los ácidos acrílico y/o metacrílico con monómeros portadores de grupos hidroxílicos, monómeros vinilaromáticos, olefinas y/o ésteres de ácido (met)acrílico, alcohol polivinílico, y en particular productos de condensación de ácido arilsulfónico-formaldehído, así como mezclas de los mismos.

30 Además, pueden añadirse a la dispersión polimérica a secar, durante el procedimiento de secado, un agente desmoldeador (Anticaking) habitual como un óxido inorgánico finamente dividido, por ejemplo un ácido silícico finamente dividido o un silicato finamente dividido, por ejemplo, talco.

35 La elaboración de la preparación de partícula gruesa puede verificarse de tal manera que se lleven las microcápsulas junto con el ligante polimérico y agua a una forma de partícula gruesa, por ejemplo, granulando o extrusionando, y, a continuación, si fuera necesario, se seque. El ligante puede añadirse al polvo de microcápsulas. Conforme a otro modo de operación, puede añadirse el ligante ya como auxiliar de atomizado durante el secado por atomizado de las microcápsulas. Estos ligantes preferentes son los indicados anteriormente para el secado por atomizado de las microcápsulas. Se añaden, habitualmente, en una proporción del 1 al 10% en peso en relación a la proporción de sólido de la dispersión de microcápsulas. En estos casos es posible la adición de otro ligante, aunque, generalmente, no sea necesaria.

40 La elaboración de la preparación puede realizarse por los métodos conocidos para los aglomerados como pellets, pastillas y granulados.

45 Los aglomerados conformes a la invención, se obtienen desplazando el polvo de microcápsulas junto con el ligante a un tambor o a platos apropiados, los llamados platos de pelletizado. En la granulación en tambor, las microcápsulas pasan de modo continuo en dirección axial a través de un tambor giratorio ligeramente inclinado y se atomizan además con el ligante polimérico. En la granulación en plato, las microcápsulas se aplican de modo continuo por medio de un dispositivo dosificador sobre un plato de pelletizado, se rocían con el ligante polimérico y pasan por encima del borde del plato tras alcanzar un tamaño de granulado determinado. Los procesos de granulación en tambor y en plato resultan especialmente apropiados para la operación continua y, por tanto, para productos de gran volumen. El secado se lleva a cabo, favorablemente, en un secador continuo de lecho fluidizado o de tambor.

50 En los procedimientos comerciales se emplea también el secado al vacío.

55 Además, se pueden elaborar granulados en granuladores convencionales de lecho fluidizado. Además, los polvos de microcápsulas, suspendidos por una corriente de aire caliente dirigida hacia la parte superior, se rocían en corrientes paralelas o contracorriente con la dispersión ligante polimérica y se secan. Es decir, el ligante polimérico se rocía sobre un polvo fluidizado. La granulación en lecho fluidizado se utiliza, igualmente, para la operación por lotes como para la continua. En una variante de la granulación en lecho fluidizado, en el granulador también puede rociarse una dispersión acuosa de microcápsulas, y una dispersión acuosa de ligante en conjunto o a través de dos boquillas

diferentes y secarse. Este modo de operación ofrece la ventaja de que la dispersión de microcápsulas no tiene que secarse previamente de manera adicional, sino que puede granularse junto con la dispersión ligante.

Además, se pueden elaborar granulados mediante granulación en mezclador. Se utilizan mezcladores, provistos de insertos fijos o rotatorios (por ejemplo, Diosna-Pharmamischer) y que, en caso ideal, mezclan, granulan y secan en una operación. El polvo de microcápsulas se conforma añadiendo ligante polimérico y, dado el caso, agua, mediante el movimiento de transposición para dar granulados. Estos se secan, a continuación, en el secador de lecho fluidizado, aire circulante o vacío, y se desmenuza por medio de máquinas de tamiz o molinos. Especialmente cuidadoso y libre de polvo es, por ejemplo, un secador mixto rotatorio-vacío.

Conforme a otro modo de operación, se extrusionan las microcápsulas junto con el ligante polimérico.

La elaboración de la preparación de partícula gruesa se lleva a cabo añadiendo agua y el ligante polimérico. Además, es posible introducir el agua en la microcápsula y/o polvo de ligante. Conforme a un modo de operación preferente, el polvo de microcápsulas se mezcla directamente con una dispersión ligante del contenido deseado en agua. El contenido en agua asciende al 10- 40% en peso, en relación a la mezcla completa. Un menor contenido en agua conlleva un mezclado incompleto de ambos componentes y peor maleabilidad. En principio, son posibles mayores contenidos en agua, pero, por encima del 50% en peso, la masa no puede extrusionarse más, sino que se deshace. Resulta preferente un contenido en agua del 20-35% en peso en el punto de salida, ya que en esta zona los pellets obtenidos tienen ya una buena firmeza.

Son apropiadas las extrusoras como las de uno o dos husillos, y los llamados calandrado o tableteado por fusión. Las extrusoras de dos husillos trabajan según el principio de un agregado mixto, transportado y comprimido simultáneamente en una herramienta de rociado.

Conforme a un modo de operación preferente, el producto se comprime en la zona de entrada contra la zona de calentamiento. En la zona central de la extrusora se dispersan y, dado el caso, se desgasifican las sustancias. En la zona final de la extrusora se extrae la mezcla a presión con una herramienta de rociado. La herramienta de rociado puede consistir, a voluntad, en una o varias boquillas perforadas o una boquilla plana, o también una forma más compleja, por ejemplo, tubular. Se extrusiona en el rango de temperaturas de la temperatura de transición vítrea del ligante polimérico, y preferentemente por debajo de la temperatura de ablandamientos o descomposición de la pared de la microcápsula. El ligante polimérico debería formar una película en las condiciones del proceso, es decir, debería fundirse o ablandarse, al menos parcialmente, sin volverse realmente un líquido fino, para darle forma a la preparación de microcápsulas. Un rango de temperatura apropiado es el rango de 25 K por debajo a, aproximadamente, 50 K por encima de la temperatura de transición vítrea. El rango de ablandamiento del ligante polimérico puede a veces reducirse, por supuesto, claramente con efectos plastificantes o disolventes, de forma que en presencia de estas sustancias también sea posible un procesamiento hasta 50 K por debajo de la temperatura de transición vítrea. En caso de empleo de plastificantes volátiles es, por consiguiente, posible eliminar estos tras el proceso de conformado, obteniéndose una mayor solidez. Como el agua es un plastificante para los polímeros polares y formadores de película hidrosolubles, en estos casos no se aplica la consideración de la temperatura de transición vítrea del polímero puro.

Conforme a una variante preferente, las temperaturas en la extrusora alcanzan los de 40 a 120°C. Además, es posible que previamente impere una temperatura constante. Es asimismo posible, que a lo largo de la dirección de desplazamiento de la mezcla microcápsula/ ligante impere un gradiente de temperatura de 40 a 120°C. Además, en los gradientes es posible cualquier gradación, desde en modo continuo hasta por etapas. La aglomeración a estas temperaturas ofrece la ventaja de que una parte del agua ya se ha evaporado durante el proceso de mezclado y/o compactación.

Otros aditivos de la preparación de microcápsulas de partícula gruesa pueden ser: colorantes, pigmentos, fragancias, antiestáticos e hidrofílicos.

Las preparaciones de microcápsulas conformes a la invención contienen el material de almacenamiento del calor latente encerrado de modo estanco, de forma que no pueda justificarse ninguna emisión al aire ambiental. Esto posibilita su aplicación, no sólo en sistemas cerrados, sino también en sistemas abiertos.

Las preparaciones de microcápsulas de partícula gruesa se utilizan, de manera excelente, en los materiales de construcción y como materiales acumuladores en intercambiadores de calor. Tienen una buena dureza y son resistentes a la abrasión. Su estructura de partícula gruesa posibilita una geometría de acumulación libremente seleccionable, por ejemplo, lechos para revestimientos para suelos, reactores químicos o colonias, así como en aplicaciones con circulación de fluidos como los intercambiadores de calor en instalaciones solares, calefacciones, en particular calefacciones de aire caliente, y Ventilación centralizada y descentralizada.

Debido a las razones favorables, entre las partículas es posible una gran transmisión de calor desde la superficie a los huecos, que puede extraerse rápidamente por la buena permeabilidad de un material portador cualquiera tal como el aire o el agua. Respecto al volumen de la preparación, las microcápsulas de partícula gruesa tienen una capacidad de almacenamiento muy alta y proporcionan, por tanto, un rendimiento muy alto. Por tanto, tienen, para el

mismo rendimiento de almacenamiento, en comparación con los medios convencionales de almacenamiento del calor, una baja necesidad de espacio y un menor peso del medio de almacenamiento.

5 Las preparaciones de microcápsulas de partícula gruesa conformes a la invención se pueden procesar, por otra parte, favorablemente junto con materiales de construcción minerales o silíceos. Los ligantes minerales apropiados son, generalmente, conocidos. Se trata de sustancias inorgánicas finamente divididas como cal, yeso, arcilla, limo y cemento, que se transforman por agitación con agua en su forma final y al secarse solidifican en función del tiempo, si fuera necesario, a mayor temperatura. Las preparaciones de microcápsulas de partícula gruesa conformes a la invención se transforman, junto con el ligante mineral, agua, suplementos como grava, arena, cristal o fibras minerales y, si fuera necesario, auxiliares en los cuerpos moldeados finales.

10 Los siguientes ejemplos deberían explicar la invención a fondo.

Se empleó un polvo de microcápsulas, como el obtenido conforme al ejemplo 1 de la patente DE 101 63 162 y posterior secado por atomizado. Las microcápsulas tuvieron un diámetro medio de 7,8 µm.

Ejemplo 1 (no conforme a la invención)

15 1900 g del polvo de microcápsulas antes descrito, se mezclaron en un mezclador Diosna tipo V 50, con agitación lenta, con 1963 g de dispersión de acetato de polivinilo al 30% en peso (Kollicoat SR 30 D). La masa humedecida se removió durante 6 min con conexión del pulsador (etapa 1), de forma que la cantidad de fluido quedara uniformemente distribuida. Esta masa se extrusionó entonces en un granulador húmedo Alexanderwerk de laboratorio tipo RSA con tamiz vertical, con una luz de malla de 3,0 mm. El secado de los extrusionados húmedos se realizó en un secador de lecho fluidizado Retsch tipo TG 100 a una temperatura de entrada del aire de 30°C. Se obtuvieron extrusionados secos con un diámetro de aprox. 3 mm y una longitud de 5 mm, que eran duros y estables.

Proporción de ligante en el granulado: 24% en peso.

Proporción de parafina (material de almacenamiento del calor latente) en el granulado: 66% en peso.

Ensayo de abrasión

25 La abrasión (friabilidad) se define como la pérdida de masa para una determinada carga mecánica y se indica, por tanto, en porcentaje de la masa final. Para la determinación de la abrasión (friabilidad) se pesa un número de extrusionados desempolvados, y se expone un determinado tiempo a una determinada carga de caída, rodadura, desprendimiento y sacudida. Tras el desempolvado se pesan los extrusionados y se calcula la pérdida de masa en porcentaje.

Determinación de la abrasión en el friabilador tipo TAR-20 (Fab. Erweka):

30 Los granulados de microcápsulas se pesaron y se hicieron rotar a 25 rpm en el tambor.

La duración del examen alcanzó los 4 min. El polvo abrasionado se separó con un tamiz de malla gruesa.

Se pesó la masa residual de los granulados y se determinó la pérdida de masa en porcentaje. La abrasión del producto del ejemplo 1 ascendió al 0,4%.

Ejemplo 2 (no conforme a la invención)

35 2940 g del polvo de microcápsulas antes descrito, se mezclaron en un mezclador Diosna tipo V 50, con agitación lenta, con 1779 g de disolución acuosa al 20% en peso de copolímero de injerto (Kollicoat IR) de polietilenglicol-alcohol polivinílico (25:75). La masa humedecida se removió durante 8 min con conexión del pulsador (etapa 1), de forma que la cantidad de fluido quedara uniformemente distribuida. Esta masa se extrusionó entonces en un granulador húmedo Alexanderwerk de laboratorio tipo RSA con tamiz vertical, con una luz de malla de 3,0 mm. El secado de los extrusionados húmedos se realizó en un secador de lecho fluidizado Retsch tipo TG 100 a una temperatura de entrada del aire de 40°C. Se obtuvieron extrusionados secos con un diámetro de aprox. 3 mm y una longitud de 4mm, que eran duros y resistentes a la abrasión.

Ejemplo 3 (no conforme a la invención)

(Dispersión de acetato de polivinilo como ligante)

45 3367 g del polvo de microcápsulas antes descrito (punto de fusión 28 °C) se procesaron con 2978 g de Kollicoat SR 30 D hasta lograr una pasta húmeda, y se granularon utilizando un granulador fino de rotor de Alexanderwerk. Los granulados producidos se secaron en el lecho fluidizado (40 °C, 1 h).

Proporción de ligante en el granulado: 21%

Proporción de parafina en el granulado: 69%

Ejemplo 4

Máquina: extrusora de doble husillo de engranaje compacto co-giratoria tipo FTS16mm, difusor de salida 1-3 mm, 5 zonas de calentamiento desde la abertura de entrada hasta el difusor de salida, la zona 1 a 4 se calienta a 75°C, la zona 5 se calienta a 85°C. El husillo de extrusora utilizado consiste en hasta un elemento (elemento de retorno) aproximadamente en el centro de elementos de avance habituales, garantizándose el mezclado con un fuerte campo de corte en la zona de la cuchilla. El rendimiento total asciende a 775 g/h, el número de revoluciones del husillo es 150 rpm. El desarrollo de la presión en el husillo se encarga de un vaciado continuo del polvo mojado de almacenamiento del calor latente.

Materiales:

10 A) polvo de microcápsulas de PMMA secado por atomizado conforme a la patente DE 197 49 731, con un núcleo de n-octadecano, compuesto por 87% en peso de núcleo, 10% en peso de pared de PMMA reticulado (PMMA = metacrilato polimetílico) y 3% de dispersante alcohol polivinílico.

15 B) 55% en peso de dispersión polimérica acuosa de un polímero constituido por 88% en peso de estireno, 10% en peso de acrilonitrilo y 2% en peso de ácido acrílico, peso molecular medio Mn: 8000, peso molecular medio en volumen Mw:45 000, temperatura de transición vítrea Tg: 105°C.

20 En un vaso se mezclaron 92 g de la dispersión B), 183 g de agua y 500 g de polvo de microcápsulas A) y se introdujeron en el embudo de llenado de la extrusora. Esta cantidad de material se retiene completamente durante una hora y se procesa. La temperatura de cabeza de la extrusora alcanza, tras algunos minutos, los 91°C. Con esta temperatura se extrae el material de forma homogénea y uniforme del difusor, y mediante reducción en anhidro seco se obtienen formas granuladas de aprox. 3 mm de ancho y 5 mm de longitud. La proporción teórica de ligante en el granulado asciende al 9,2% en peso; la proporción de parafina en el producto final es del 79%. El granulado se secó, a continuación, en una corriente de aire caliente. El granulado se puede romper con los dedos con cierto esfuerzo, aunque es estable en caso de agitación del granulado. El granulado es también estable tras almacenarlo varios días bajo el agua, sin que surjan fenómenos de descomposición.

25 Ejemplo 5 (no conforme a la invención)

Con la estructura de ensayo de la extrusora conforme al ejemplo 4 se procesó el siguiente material:

30 A) polvo de microcápsulas de PMMA, obtenido elaborando una dispersión de microcápsulas conforme a la patente DE 101 63 162, ejemplo 1, con un núcleo de n-octadecano y secando, a continuación, por atomizado tal y como sigue a continuación. A la dispersión de microcápsulas se le añadió una disolución acuosa al 10% en peso de alcohol polivinílico (79% saponificado, peso molecular medio 90.000) y metilhidroxipropilcelulosa (viscosidad 100 mPas al 2% en agua) en una relación 1: 1. La cantidad de auxiliar del atomizado se seleccionó además de manera que integrara un 1,5% en peso de alcohol polivinílico, y un 1,5% en peso de metilhidroxipropilcelulosa, en cada caso, en relación al 100% en peso de las microcápsulas. Esta formulación se secó por atomizado.

Para los ensayos de extrusión descritos a continuación no se añade ningún otro ligante.

35 En un vaso se mezclaron 230 g de agua y 500 g de polvo de microcápsulas A) y se introdujeron en el embudo de llenado de la extrusora. Esta cantidad de material se retuvo completamente durante una hora y se procesó. La temperatura de cabeza de la extrusora alcanzó, tras algunos minutos, los 91°C. Con esta temperatura se extrajo el material homogénea y uniformemente del difusor, y mediante reducción en anhidro seco se obtuvieron formas granuladas de aprox. 3 mm de ancho y 5 mm de longitud. El granulado se secó, a continuación, en una corriente de
40 aire caliente. El granulado se podía romper con los dedos con cierto esfuerzo, aunque era estable en caso de agitación del granulado. El granulado era también estable tras almacenarlo varios días bajo el agua, sin que surgieran fenómenos de descomposición. El resultado demuestra que el auxiliar de atomizado añadido actúa como ligante.

Ejemplo 6

45 En un vaso, se removieron 2 g de la dispersión B) del ejemplo 4, 6 g de agua y 9 g de polvo de microcápsulas A) del ejemplo 1 con una espátula de madera hasta obtener una masa pastosa (contenido en ligante: aprox. 10,9% en peso). Con esta masa se rellenó una jeringuilla de plástico de 100 ml y se colocaron algunos cordones de aproximadamente 2 mm de ancho sobre un papel de silicona. Estos cordones se secaron durante 3 horas a 60°C en el secador por convección y, a continuación, se temperaron durante una hora a 120°C. Los cordones eran
50 compactos y sólo se rompían con esfuerzo. A continuación, se cortaron los cordones en trozos de aproximadamente 5 mm de longitud. El granulado producido no causaba, tras 24 horas de almacenamiento en agua, ningún enturbiamiento del agua.

De modo análogo se efectuó un ensayo con sólo 1 g de la dispersión B) del ejemplo 4 (contenido en ligante aprox. 5,8% en peso). Los cordones eran algo más fáciles de romper, aunque eran aún tan sólidos que al agitarlos en una botella de cristal no se rompían por sí mismos. Tras 24 horas de almacenamiento en agua, la consistencia de los granulados era aún un hecho y el agua apenas se enturbiaba.

REIVINDICACIONES

1. Preparación de microcápsulas de partícula gruesa, con partículas cuyo tamaño de partícula se halla en el rango de 200 μm a 5 cm , que comprende microcápsulas con un núcleo de la cápsula de material de almacenamiento del calor latente y un polímero duroplástico como pared de la cápsula, y uno o varios ligantes poliméricos, donde dicho ligante polimérico tiene una temperatura de transición vítrea de -60 a $+150$ $^{\circ}\text{C}$ y propiedades termoplásticas y formadoras de película en las condiciones del proceso, y está constituido por uno o varios monómeros M etilénicamente insaturados mediante polimerización en emulsión acuosa, ascendiendo el contenido en ligante, calculado como sólido, al 1- 30% en peso, en relación al peso total de la preparación de microcápsulas de partícula gruesa.
2. Preparación de microcápsulas de partícula gruesa acorde a la Reivindicación 1, caracterizada porque un 90% en peso de las partículas son mayores de 500 μm .
3. Preparación de microcápsulas de partícula gruesa acorde a la Reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el contenido en ligante, calculado como sólido, asciende al 1-25% en peso, en relación al peso total de la preparación de microcápsulas de partícula gruesa.
4. Preparación de microcápsulas de partícula gruesa según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el material de almacenamiento del calor latente es una sustancia lipofílica con un cambio de fase sólido/líquido en el rango de temperatura de -20 a 120°C .
5. Preparación de microcápsulas de partícula gruesa según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el material de almacenamiento del calor latente es un compuesto hidrocarbonado alifático.
6. Preparación de microcápsulas de partícula gruesa según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la pared de la cápsula es un polímero duroplástico, seleccionado entre las resinas de formaldehído altamente reticuladas, poliureas altamente reticuladas y poliuretanos altamente reticulados, así como polímeros de éster de los ácidos acrílico y metacrílico altamente reticulados.
7. Preparación de microcápsulas de partícula gruesa según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque la pared de la cápsula está constituida por:
- del 10 al 100% en peso de uno o de varios ésteres $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -alquílicos del ácido acrílico y/o metacrílico (monómeros I),
- del 0 al 80% en peso de un monómero bi- o polifuncional (monómeros II), que en agua no soluble o muy poco soluble es y
- del 0 al 90% en peso de otros monómeros (monómeros III)
- en cada caso, en relación al peso total de los monómeros.
8. Preparación de microcápsulas de partícula gruesa según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque la pared de la cápsula está constituido por:
- del 10 al 95% en peso de uno o de varios ésteres $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -alquílicos del ácido acrílico y/o metacrílico (monómeros I),
- del 5 al 80% en peso de un monómero bi- o polifuncional (monómeros II), que sea insoluble o muy poco soluble en agua y
- del 0 al 50% en peso de otros monómeros (monómero III);
- en cada caso, en relación al peso total de los monómeros.
9. Preparación de microcápsulas de partícula gruesa según, al menos, una de las Reivindicaciones 1 a 8, cuyo ligante polimérico está constituido por al menos 80% en peso de monómeros etilénicamente insaturados A seleccionados entre monómeros con una hidrosolubilidad <10 g/l a 25°C y 1 bar, sus mezclas con acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo.
10. Preparación de microcápsulas de partícula gruesa según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 9 caracterizada porque el ligante polimérico es un homopolímero de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos o un copolímero de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos con olefinas y/o (met)acrilatos alquílicos.
11. Preparación de microcápsulas de partícula gruesa según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el ligante polimérico es un copolímero de estireno con acrilonitrilo.
12. Procedimiento para la elaboración de preparaciones de microcápsulas de partícula gruesa acorde a la Reivindicación 1, caracterizado porque las microcápsulas se convierten junto con el ligante polimérico y agua en una forma de partícula gruesa y, a continuación, si fuera necesario, se secan.

13. Procedimiento para la elaboración de preparaciones de microcápsulas de partícula gruesa acorde a la Reivindicación 1, caracterizado porque las microcápsulas junto con la dispersión ligante polimérica a temperaturas en el rango de 25 K por debajo, a 50 K por encima de la temperatura de transición vítrea del ligante polimérico se extrusiona y, a continuación, si fuera necesario, se seca.
- 5 14. Procedimiento para la elaboración de preparaciones de microcápsulas de partícula gruesa acorde a la Reivindicación 13, caracterizado porque se extrusiona a temperaturas en el rango de 60 a 110°C.
15. Empleo de la preparación de microcápsulas de partícula gruesa conforme a la Reivindicación 1 en intercambiadores de calor.
- 10 16. Empleo de la preparación de microcápsulas de partícula gruesa conforme a la Reivindicación 1 en materiales de construcción.