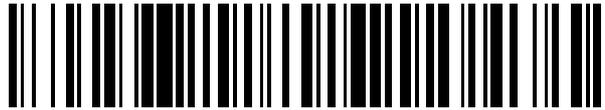


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 246**

51 Int. Cl.:

C08F 20/18 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2010 E 10729921 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 2451849**

54 Título: **Microcápsulas con monómeros de polivinilo como reticulante**

30 Prioridad:

10.07.2009 EP 09165134

26.04.2010 US 327729 P

26.04.2010 EP 10160998

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.12.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JUNG, MARC RUDOLF;
KOPLIN, TOBIAS JOACHIM;
ALTMANN, STEPHAN;
MORARU, BOGDAN;
SCHMIDT, MARCO;
SCHRÖDER-GRIMONPONT, TINA;
WILLAX, HANS y
KATZ, BRITTA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 433 246 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).

DESCRIPCION

Microcápsulas con monómeros de polivinilo como reticulante

5 La presente invención se refiere a microcápsulas que comprenden un núcleo de cápsula y una pared de cápsula, constituida por ésteres de alquilo con 1 a 24 átomos de carbono de ácido acrílico y/o metacrílico, monómeros de polivinilo, así como, en caso dado, otros monómeros sin restos ionizables. La presente invención se refiere además a un procedimiento para su obtención, a su empleo en aglutinantes de construcción, materiales textiles y líquidos portadores de calor.

10 En los últimos años ha habido múltiples desarrollos en el campo de acumuladores de calor latente microencapsulados. El modo de funcionamiento de acumuladores de calor latente, frecuentemente denominados también PCM (phase change material), se basa en la entalpía de reacción que se presenta en el caso de transferencia de fase sólida/líquida, que significa una absorción de energía o un desprendimiento de energía en el ambiente. Por consiguiente, éstos se pueden emplear para el mantenimiento de constancia de temperatura en un intervalo de temperaturas determinado.

15 De este modo, la EP-A-1 029 018 y la EP-A 1 321 182 enseñan el empleo de microcápsulas con una pared de cápsula constituida por polímero de metacrilato altamente reticulado y un núcleo acumulador de calor latente en aglutinantes, como hormigón o yeso. La DE-A-101 39 171 describe el empleo de materiales acumuladores de calor latente microencapsulados en placas de cartón al yeso. Las paredes de microcápsula se sintetizan mediante polimerización de metacrilato de metilo y diacrilato de butanodiol en presencia de partículas inorgánicas sólidas como coloide de protección. La WO 2005/116559 muestra además el empleo de materiales acumuladores de calor latente microencapsulados en placas de virutas, junto con resinas de melamina-formaldehído como agente aglutinante.

20 Como materiales acumuladores de calor latente se emplean frecuentemente ceras orgánicas que se funden al sobrepasar la transición de fases. Si se emplean tales microcápsulas en materiales de construcción porosos, como hormigón o yeso, en cápsulas con hermeticidad insuficiente se puede observar una salida reducida de ceras durante un intervalo de tiempo más largo. No obstante, tales evaporaciones son indeseables, en especial en espacios interiores, de modo que la presente invención toma como base la tarea de desarrollar cápsulas más herméticas.

25 La solicitud anterior PCT/EP 2009/050319 muestra paredes de cápsula constituidas por metacrilato de metilo, metacrilato de dimetilaminoetilo y una mezcla de reticulantes con sustancias aromáticas como material de núcleo.

30 A modo de ejemplo, en la WO 2008/071649 describen microcápsulas con hermeticidad mejorada, cuyas paredes se reticularon por medio de una mezcla de reticulantes que contenían un 20 a un 80 % en peso de un monómero de polivinilo. No obstante, las paredes contienen hasta un 70 % en peso, referido a los monómeros totales de ácido metacrílico incorporados por polimerización. En el caso de tamaños de partícula de 1,5 a 2,5 µm en el sector textil, estas cápsulas muestran buenas hermeticidades respecto a estabilidad al lavado y buenas velocidades de evaporación a 180°C.

35 No obstante, se ha mostrado que las microcápsulas con tamaños de cápsula de 1 a 50 µm, como se emplean habitualmente en el sector de construcción, elaboradas en placas de construcción de yeso, presentan una hermeticidad suficiente. Por consiguiente, no solo parece ser importante presentar una buena hermeticidad a las altas temperaturas de elaboración, sino que un requisito adicional es una buena velocidad de evaporación a temperaturas a las que las zonas de pared de las cápsulas no muestran aún una movilidad elevada. Se supone que esta temperatura se sitúa en el intervalo de temperatura de transición vítrea de homopolímero del monómero principal no reticulante. Por lo tanto, una tarea de la presente invención era poner a disposición microcápsulas para aplicaciones en construcción, con buena velocidad de evaporación en el intervalo de temperaturas de 15 a 105°C. Otra tarea era desarrollar materiales de construcción con valores de emisión reducidos, referidos a componentes de punto de ebullición elevados.

40 Por consiguiente se descubrieron microcápsulas que comprenden un núcleo de cápsula y una pared de cápsula, estando constituida la pared de cápsula por

un 50 a un 90 % en peso de uno o varios ésteres de alquilo con 1 a 24 átomos de carbono de ácido acrílico y/o metacrílico (monómero I),

un 10 a un 50 % en peso de uno o varios monómeros de polivinilo (monómeros II), así como

50 un 0 a un 30 % en peso de uno o varios monómeros monoinsaturados, no ionizables (monómeros III), que son diferentes a los monómeros I,

referido respectivamente al peso total de monómeros, un procedimiento para su obtención, así como su empleo en aglutinantes de construcción, materiales textiles y líquidos portadores de calor.

5 Las microcápsulas según la invención comprenden un núcleo de cápsula y una pared de cápsula. El núcleo de cápsula está constituido predominantemente, en más de un 95 % en peso, por sustancia lipófila. El tamaño de partícula medio de las cápsulas (media de Z por medio de dispersión lumínica) asciende a 1 hasta 50 μm . Según una forma de ejecución preferente, el tamaño medio de partícula de las cápsulas asciende a 1,5 hasta 15 μm , preferentemente 4 a 10 μm . En este caso, preferentemente un 90 % de partículas tienen un tamaño de partícula menor que el tamaño de partícula medio doble.

10 La proporción ponderal de núcleo de cápsula respecto a la pared de cápsula asciende en general a 50 : 50 hasta 95 : 5. Es preferente una proporción núcleo/pared de 70 : 30 a 93 : 7.

15 Los polímeros de la pared de cápsula contienen en general al menos un 50 % en peso, de forma preferente al menos un 55 % en peso, y de modo especialmente preferente al menos un 60 % en peso, así como, en general, un máximo de un 90 % en peso, preferentemente un máximo de un 80 % en peso, y de modo especialmente preferente un máximo de un 75 % en peso de ésteres de alquilo con 1 a 24 átomos de carbono de ácido acrílico y/o metacrílico (monómeros I) incorporados por polimerización, referido al peso total de monómeros.

20 Según la invención, los polímeros de la pared de cápsula contienen en general al menos un 10 % en peso, preferentemente al menos un 15 % en peso, preferentemente al menos un 20 % en peso, así como, en general, un máximo de un 50 % en peso, preferentemente un máximo de un 40 % en peso, y de modo especialmente preferente un máximo de un 30 % en peso de uno o varios monómeros de polivinilo (monómeros II) incorporados por polimerización, referido al peso total de monómeros.

Según otra forma de ejecución preferente, los polímeros de la pared de cápsula contienen al menos un 20 % en peso, preferentemente al menos un 25 % en peso, preferentemente al menos un 30 % en peso, así como en general un máximo de un 50 % en peso, preferentemente un máximo de un 45 % en peso de uno o varios monómeros de polivinilo (monómeros II) incorporados por polimerización, referido al peso total de monómeros.

25 Los polímeros pueden contener además hasta un 30 % en peso, preferentemente hasta un 20 % en peso, en especial hasta un 10 % en peso, de modo especialmente preferente un 1 a un 5 % en peso, de uno o varios monómeros monoinsaturados, no ionizables (monómero III), que son diferentes a los monómeros I, incorporados por polimerización, referido al peso total de monómeros.

Son preferentes microcápsulas cuya pared de cápsula está constituida por

30 un 60 a un 85 % en peso de uno o varios ésteres de alquilo con 1 a 24 átomos de carbono de ácido acrílico y/o metacrílico (monómero I),

un 15 a un 40 % en peso de uno o varios monómeros de polivinilo (monómeros II), así como

un 0 a un 30 % en peso de uno o varios monómeros monoinsaturados, no ionizables (monómeros III), que son diferentes a los monómeros I,

35 referido respectivamente al peso total de monómeros.

Además son preferentes microcápsulas cuya pared de cápsula está constituida por

un 50 a un 70 % en peso de uno o varios ésteres de alquilo con 1 a 24 átomos de carbono de ácido acrílico y/o metacrílico (monómero I),

un 30 a un 50 % en peso de uno o varios monómeros de polivinilo (monómeros II), así como

40 un 0 a un 30 % en peso de uno o varios monómeros monoinsaturados, no ionizables (monómeros III), que son diferentes a los monómeros I,

referido respectivamente al peso total de monómeros.

Preferentemente, la pared de cápsula está constituida sólo por monómeros de los grupos I y II.

45 Como monómeros I son apropiados restos alquilo con 1 a 24 átomos de carbono de ácido acrílico y/o metacrílico. Monómeros I preferentes son acrilato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo, así como los correspondientes

metacrilatos. Son especialmente preferentes acrilato de iso-propilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, así como metacrilato de iso-propilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo. Generalmente son preferentes los metacrilatos.

Monómeros de polivinilo preferentes son los poliésteres de polioles con ácido acrílico y/o ácido metacrílico, además de los éteres polialfílicos y polivinílicos de estos polioles. Son preferentes monómeros de polivinilo con tres y/o cuatro dobles enlaces polimerizables a través de radicales. Son preferentes triacrilato y -metacrilato de trimetilolpropano, trialiléter de pentaeritrita, tetraaliléter de pentaeritrita, triacrilato de pentaeritrita y tetraacrilato de pentaeritrita, así como sus mezclas técnicas. De este modo, por regla general, tetraacrilato de pentaeritrita se presenta en mezclas técnicas mezclado con triacrilato de pentaeritrita y cantidades más reducidas de productos de oligomerización.

Como monómeros III entran en consideración monómeros monoinsaturados, no ionizables (monómero III), que son diferentes a los monómeros I, como acetato de vinilo, propionato de vinilo, vinilpiridina, estireno o α -metilestireno.

Las microcápsulas según la invención se pueden obtener mediante una denominada polimerización in situ. El principio de formación de las microcápsulas se basa en que a partir de los monómeros, iniciadores de reacciones a través de radicales, coloide de protección y la sustancia lipófila a encapsular se obtiene una emulsión de aceite en agua, en la que los monómeros y la sustancia lipófila se presentan como fase dispersa. Según una forma de ejecución es posible añadir el iniciador de reacciones a través de radicales justo después de la dispersión. A continuación se desencadena la polimerización de monómeros mediante calentamiento, y ésta se controla, en caso dado, mediante aumento de temperatura adicional, formando los polímeros producidos la pared de cápsula, que encierra la sustancia lipófila. Este principio general se describe, a modo de ejemplo, en la DE-A-10 139 171, a cuyo contenido se hace referencia expresamente.

Por regla general, las microcápsulas se obtienen en presencia de al menos un coloide de protección orgánico y/o inorgánico. Tanto coloides de protección orgánicos, como también coloides de protección inorgánicos, pueden ser iónicos o neutros. En este caso, los coloides de protección se pueden emplear tanto aislados, como también en mezclas de varios coloides de protección de carga igual o diferente. Las microcápsulas se obtienen preferentemente en presencia de un coloide de protección inorgánico, en especial en combinación con un coloide de protección orgánico.

Coloides de protección orgánicos son preferentemente polímeros hidrosolubles, que reducen la tensión superficial del agua de 73 mN/m como máximo a 45 hasta 70 mN/m, y por consiguiente garantizan la formación de paredes de cápsula cerradas, así como microcápsulas con tamaños de partícula preferentes en el intervalo de 0,5 a 50 μm , preferentemente 0,5 a 30 μm , en especial 0,5 a 10 μm .

Coloides de protección orgánicos aniónicos son alginato sódico, ácido polimetacrílico y sus copolímeros, los copolímeros de acrilato y metacrilato de sulfoetilo, acrilato y metacrilato de sulfopropilo, de N-(sulfoetil)-maleinimida, de ácidos 2-acril-amido-2-alkilsulfónicos, ácido estirenosulfónico, así como de ácido vinilsulfónico. Coloides de protección orgánicos aniónicos preferentes son ácido naftalinsulfónico y condensados de ácido naftalinsulfónico-formaldehído, así como, sobre todo, ácidos poliacrílicos y condensados de ácido fenolsulfónico-formaldehído.

Coloides de protección orgánicos neutros son, a modo de ejemplo, derivados de celulosa, como hidroxietilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, metilcelulosa y carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona, gelatina, goma arábiga, xantano, caseína, polietilenglicoles, alcohol polivinílico y acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, así como metilhidroxipropilcelulosa. Coloides de protección orgánicos neutros preferentes son alcohol polivinílico y acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, así como metilhidroxi-alkilo con 1 a 4 átomos de carbono-celulosa.

Según la presente invención se emplea preferentemente una combinación de un coloide de protección basado en SiO_2 , y una metilhidroxi-alkilo con 1 a 4 átomos de carbono-celulosa. En este caso se ha mostrado que la combinación con una metilhidroxi-alkilo con 1 a 4 átomos de carbono-celulosa de bajo peso molecular conduce a propiedades ventajosas. Según la invención se emplea una metilhidroxi-alkilo con 1 a 4 átomos de carbono-celulosa con un peso molecular medio (media ponderal) $\leq 50\ 000$ g/mol, preferentemente del intervalo de 5 000 a 50 000 g/mol, preferentemente de 10 000 a 35 000 g/mol, en especial 20 000 a 30 000 g/mol.

Se debe entender por metilhidroxi-alkilo con 1 a 4 átomos de carbono-celulosa metilhidroxi-alkilo con 1 a 4 átomos de carbono-celulosas de los más diversos grados de metilación, así como grados de alcoxilación. Metilhidroxi-alkilo con 1 a 4 átomos de carbono-celulosa se obtienen de modo conocido mediante dos pasos de reacción. En un paso tiene lugar la alcoxilación de celulosa con óxidos de alquileo. En el segundo paso tiene lugar la metilación de grupos hidroxilo presentes con un halogenuro de metilo. Ambas reacciones tienen lugar por regla general sucesivamente, pero también se pueden llevar a cabo simultáneamente. Según estequiometría de óxidos de alquileo y agentes de alquilación empleados respecto a la celulosa varía el grado de sustitución de la celulosa. El grado de sustitución promedio (DS) indica cuantas unidades hidroxilo se eterificaron en una unidad de dehidroglucosa en promedio, y puede ascender a 0 hasta 3. El grado de sustitución molar (MS) indica el número

medio de unidades alcoxi por unidad de dehidroglicosas, y también puede aumentar a más de 3 mediante la síntesis de cadenas laterales durante la alcoxilación.

Las metilhidroxi-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono-celulosa preferentes poseen un grado de sustitución promedio DS de 1,1 a 2,5, y un grado de sustitución molar MS de 0,03 a 0,9.

5 Metilhidroxi-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono-celulosa apropiadas son, a modo de ejemplo, metilhidroxietilcelulosa o metilhidroxipropilcelulosa. Es especialmente preferente metilhidroxipropilcelulosa. Tales metilhidroxi-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono-celulosa son accesibles, a modo de ejemplo, bajo los nombres comerciales Culminal® de la firma Hercules/Aqualon.

10 Las microcápsulas se obtienen preferentemente obteniéndose una emulsión de aceite en agua, que comprende como componentes esenciales los monómeros, iniciadores de reacciones a través de radicales, coloide de protección inorgánico, y la sustancia lipófila a encapsular, y desencadenándose la polimerización. En caso dado, la polimerización se controla mediante aumento de temperatura, formando los polímeros producidos la pared de cápsula que encierra la sustancia lipófila.

15 En el caso del coloide de protección inorgánico se trata preferentemente de partículas inorgánicas sólidas, los denominados sistemas de Pickering. En este caso, tal sistema de Pickering puede estar constituido por las partículas sólidas únicamente, o de modo adicional por sustancias auxiliares que mejoran la dispersabilidad de las partículas en agua, o la humectabilidad de las partículas a través de la fase lipófila. El modo de acción y su empleo se describen en la EP-A-1 029 018, así como la EP-A-1 321 182, a cuyos contenidos se hace referencia expresamente.

20 Las partículas inorgánicas sólidas pueden ser sales metálicas, como sales, óxidos e hidróxidos de calcio, magnesio, hierro, cinc, níquel, titanio, aluminio, silicio, bario y manganeso. Se deben citar hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio, óxido de magnesio, oxalato de calcio, carbonato de calcio, carbonato de bario, sulfato de bario, dióxido de titanio, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio y sulfuro de cinc. Del mismo modo cítense silicatos, bentonita, hidroxiapatita e hidrotalcita. Son especialmente preferentes ácidos silícicos basados en SiO₂, pirofosfato de magnesio y fosfato de tricalcio.

25 Coloides de protección basados en SiO₂ apropiados son ácidos silícicos altamente dispersos. Estos se pueden dispersar en agua como partículas finas, sólidas. No obstante, también es posible emplear las denominadas dispersiones coloidales de ácido silícico en agua. Tales dispersiones coloidales son mezclas alcalinas, acuosas, de ácido silícico. En el intervalo de pH alcalino, las partículas están hinchadas y son estables en agua. Para un empleo de estas dispersiones como coloide de protección es ventajoso que el valor de pH de la emulsión de aceite en agua se ajuste con un ácido a pH 2 hasta 7. Dispersiones coloidales de ácidos silícicos preferentes tienen una superficie específica en el intervalo de 70 a 90 m²/g a pH 9,3.

30 Como coloides de protección basados en SiO₂ son preferentes ácidos silícicos altamente dispersos, cuyos tamaños de partícula medios se sitúan en el intervalo de 40 a 150 nm a valores de pH en el intervalo de 8 - 11. A modo de ejemplo menciónense Levasil® 50/50 (H. C. Starck), Köstrosol® 3550 (CWK Bad Köstritz) y Bindzil® 50/80 (Akzo Nobel Chemicals).

35 Según una forma de ejecución preferente se emplea una combinación de un coloide de protección basado en SiO₂ y una metilhidroxi-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono-celulosa. En este caso se ha mostrado que la combinación con una metilhidroxi-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono-celulosa de bajo peso molecular conduce a propiedades ventajosas. Según la invención se emplea una metilhidroxi-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono-celulosa con un peso molecular medio (media ponderal) ≤ 50 000 g/mol, preferentemente del intervalo de 5 000 a 50 000 g/mol, preferentemente de 10 000 a 35 000 g/mol, en especial 20 000 a 30 000 g/mol.

Los coloides de protección se emplean en general en cantidades de un 0,1 a un 20 % en peso, preferentemente un 0,1 a un 15, de modo preferente de un 0,5 a un 10 % en peso, referido a la fase acuosa.

45 En este caso, para coloides de protección inorgánicos se emplean preferentemente cantidades de un 0,5 a un 15, preferentemente de un 5 a un 15 % en peso, referido a la fase acuosa.

Coloides de protección orgánicos se emplean preferentemente en cantidades de un 0,1 a un 10 % en peso, referido a la fase acuosa de la emulsión. En este caso, la metilhidroxi-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono-celulosa empleada según una forma de ejecución preferente se emplea preferentemente en una cantidad de un 0,5 % en peso a un 1,5 % en peso, en especial de un 0,6 % en peso a un 0,8 % en peso, referido al coloide de protección basado en SiO₂.

Según otra forma de ejecución preferente, el coloide de protección basado en SiO₂ se emplea preferentemente en combinación con una cantidad de un 0,2 % en peso a un 0,65 % en peso, en especial de un 0,3 % en peso a un 0,6 % en peso de metilhidroxi-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono-celulosa, referido al coloide de protección basado en SiO₂.

5 Como iniciadores radicalarios para la reacción de polimerización que se desarrolla a través de radicales se pueden emplear los habituales compuestos peroxídicos y azoicos solubles en aceite, convenientemente en cantidades de un 0,2 a un 5 % en peso, referido al peso de monómeros. En este caso se debe entender por soluble en aceite que el iniciador de reacciones a través de radicales es componente de la fase oleaginoso de la emulsión de aceite en agua, y desencadena la polimerización en la misma.

10 No obstante, según estado de agregación del iniciador de reacciones a través de radicales y su comportamiento de solubilidad, éste se puede alimentar preferentemente como disolución, emulsión o suspensión, mediante lo cual se pueden dosificar de manera precisa en especial cantidades reducidas de iniciadores de reacciones a través de radicales.

15 Como iniciadores de reacciones a través de radicales preferentes se deben citar peroxoneodecanoato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-amilo, peróxido de dilauroilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, 2,2'-azobis-(2,4-dimetil)valeronitrilo, 2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo), peróxido de dibenzoilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano e hidroperóxido de cumol.

20 Iniciadores de reacciones a través de radicales especialmente preferentes son peróxido de di-(3,5,5-trimetilhexanoilo), 4,4'-azobisisobutironitrilo, perpivalato de terc-butilo, peróxido de dilauroilo, peroxoneodecanoato de terc-butilo y 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo. Estos presentan un período de vida media de 10 horas en un intervalo de temperaturas de 30 a 100°C.

Además es posible añadir reguladores conocidos por el especialista en cantidades habituales para la polimerización, como terc-dodecilmercaptano o tioglicolato de etilhexilo.

25 Por regla general, la polimerización se lleva a cabo a 20 hasta 100°C, preferentemente a 40 hasta 95°C. Dependiendo de la sustancia lipófila deseada, la emulsión de aceite en agua se puede formar a una temperatura a la que el material de núcleo es líquido/oleaginoso. Correspondientemente se debe seleccionar un iniciador de reacciones a través de radicales, cuya temperatura de descomposición se sitúe por encima de esta temperatura, y la polimerización se puede llevar a cabo igualmente 2 a 50°C por encima del punto de fusión de la sustancia lipófila.

30 Una variante de procedimiento común para sustancias lipófilas con un punto de fusión hasta aproximadamente 60°C es una temperatura de reacción que comienza a 60°C, que se aumenta a 85°C en el desarrollo de la reacción. Los iniciadores de reacciones a través de radicales ventajosos tienen un período de vida media de 10 horas en el intervalo de 45 a 65°C, como perpivalato de t-butilo.

35 Según otra variante de procedimiento para sustancias lipófilas con un punto de fusión por encima de 60°C se selecciona un programa de temperatura que comienza a temperaturas de reacción correspondientemente más elevadas. Para temperaturas iniciales alrededor de 85°C son preferentes iniciadores de reacciones a través de radicales con un período de vida media de 10 horas en el intervalo de 70 a 90°C, preferentemente como per-2-etilhexanoato de t-butilo.

40 La polimerización se lleva a cabo convenientemente a presión normal, pero también se puede trabajar a presión reducida o ligeramente elevada, por ejemplo a una temperatura de polimerización por encima de 100°C, es decir, aproximadamente en el intervalo de 0,5 a 5 bar.

Los tiempos de reacción de polimerización ascienden normalmente a 1 hasta 10 horas, en la mayor parte de los casos 2 a 5 horas.

45 A continuación de la verdadera reacción de polimerización, con una conversión de un 90 a un 99 % en peso, por regla general es ventajoso configurar las dispersiones acuosas de microcápsulas sensiblemente exentas de portadores de olor, como monómeros restantes y otros componentes orgánicos volátiles. Esto se puede conseguir físicamente de modo conocido en sí mediante eliminación por destilación (en especial a través de destilación por vapor de agua), o mediante rectificación con un gas inerte. Además, como se describe en la WO 99/24525, esto se puede realizar por vía química, ventajosamente mediante polimerización iniciada por un equilibrio redox, como se describe en la DE-A 44 35 423, la DE-A 44 19 518 y la DE-A 44 35 422.

50 Para reducir el contenido en monómeros restantes, según una forma de ejecución es necesaria además la nueva adición de un iniciador de reacciones a través de radicales, lo que define el comienzo de la polimerización subsiguiente. Según una forma de ejecución preferente, a continuación de la formación de cápsulas se desencadena

una polimerización subsiguiente con sales de ácido peroxodisulfúrico como iniciador de reacciones a través de radicales.

Sales apropiadas son, en especial, ácido peroxodisulfúrico amónico, sódico y potásico.

- 5 Las sales alcalinas de ácido peroxodisulfúrico son hidrosolubles, e inician la polimerización subsiguiente en la, o bien a partir de la fase acuosa. Las sales de ácido peroxodisulfúrico se emplean convenientemente en cantidades de un 0,2 a un 5 % en peso, referido al peso de monómeros. En este caso es posible añadir con dosificación los mismos de una vez, o durante un cierto intervalo de tiempo.

La temperatura para la polimerización subsiguiente asciende habitualmente a 60 hasta 100°C. El tiempo de polimerización subsiguiente asciende a 0,5 hasta 5 horas por regla general.

- 10 Según esta forma de ejecución preferente, con una polimerización subsiguiente con una o varias sales de ácido peroxodisulfúrico como iniciador de reacciones a través de radicales, se llega a microcápsulas especialmente pobres en olor.

- 15 Si es necesario, la polimerización subsiguiente se puede llevar a cabo también mediante adición de agentes reductores, como bisulfito sódico, también a temperaturas aún más bajas. La adición de agentes reductores puede reducir adicionalmente el contenido en monómeros restantes.

Frente a iniciadores de polimerización subsiguiente de uso común, constituidos por compuestos peroxídicos o azoicos orgánicos, hidrosolubles, como hidroperóxido de terc-butilo, cuya descomposición se puede acelerar, en caso dado, mediante adición de un agente reductor, como ácido ascórbico, las sales de ácido peroxodisulfúrico en el producto final muestran cantidades claramente más reducidas en portadores de olor, como por ejemplo aldehídos.

- 20 De este modo se puede obtener microcápsulas con un tamaño de partícula medio en el intervalo de 0,5 a 100 µm, pudiéndose ajustar el tamaño de partícula de modo conocido en sí a través de la fuerza de gravedad, la velocidad de agitación y su concentración. Son preferentes microcápsulas con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 0,5 a 50 µm, preferentemente 0,5 a 30 µm, en especial 3 a 10 µm, en especial 3 a 7 µm (media de Z por medio de dispersión luminica).

- 25 Las microcápsulas según la invención, según substancia lipófila, son apropiadas para papel copiativo, en la cosmética, para el encapsulado de pegamentos, componentes de adhesivos, substancias perfumantes, catalizadores, o en protección fitosanitaria, o bien en general para el encapsulado de biocidas, substancias activas y de efecto. Las microcápsulas según la invención son especialmente apropiadas para materiales acumuladores de calor latente.

- 30 Según definición, los materiales acumuladores de calor latente son substancias que presentan una transición de fases en el intervalo de temperaturas en el que se debe efectuar una transferencia de calor. La substancia lipófila presenta preferentemente una transición de fases sólida/líquida en el intervalo de temperaturas de -20 a 120°C.

Como substancias apropiadas se deben citar, a modo de ejemplo:

- 35 - compuestos de hidrocarburos alifáticos, como hidrocarburos saturados o insaturados con 10 a 40 átomos de carbono, que son ramificados, o preferentemente lineales, como n-tetradecano, n-pentadecano, n-hexadecano, n-heptadecano, n-octadecano, n-nonadecano, n-eicosano, n-heneicosano, n-docosano, n-tricosano, n-tetracosano, n-pentacosano, n-hexacosano, n-heptacosano, n-octacosano, así como hidrocarburos cíclicos, por ejemplo ciclohexano, ciclooctano, ciclodecano;

- 40 - compuestos de hidrocarburos aromáticos, como benceno, naftalina, bifenilo, o- o n-terfenilo, hidrocarburos aromáticos substituidos con alquilo con 1 a 40 átomos de carbono, como dodecilbenceno, tetradecilbenceno, hexadecilbenceno, hexilnaftalina o decilnaftalina;

- ácidos grasos saturados o insaturados con 6 a 30 átomos de carbono, como ácido láurico, esteárico, oleico o behénico, preferentemente mezclas eutécticas de ácido decanoico, por ejemplo con ácido mirístico, palmítico o láurico;

- 45 - alcoholes grasos, como alcohol láurico, esteárico, oleico, mirístico, cetílico, mezclas de alcohol graso de coco, así como los denominados oxalcoholes, que se obtienen mediante hidroformilación de α -olefinas y otras reacciones;

- aminas grasas con 6 a 30 átomos de carbono, como decilamina, dodecilamina, tetradecilamina o hexadecilamina;

- ésteres, como ésteres de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono de ácidos grasos, como palmitato de propilo, estearato de metilo o palmitato de metilo, así como preferentemente sus mezclas eutécticas, o cinamato de metilo;

5 - ceras naturales y sintéticas, como ceras de ácido montanoico, ceras de ésteres de montana, cera carnauba, cera de polietileno, ceras oxidadas, cera de poliviniléter, cera de acetato de etilenvinilo, o ceras duras según procedimiento de Fischer-Tropsch;

- hidrocarburos halogenados, como parafina clorada, bromooctadecano, bromopentadecano, bromononadecano, bromoeicosano, bromodocosano.

Además son apropiadas mezclas de estas sustancias, en tanto no se llegue a una reducción del punto de fusión fuera del intervalo deseado, o el calor de fusión de la mezcla se reduzca demasiado para una aplicación razonable.

10 A modo de ejemplo es ventajoso el empleo de n-alcanos puros, n-alcanos con una pureza de más de un 80 %, o de mezclas de alcanos, como se producen a modo de destilado técnico, y son comerciales como tales.

15 Además puede ser ventajoso añadir a las sustancias lipófilas compuestos solubles en las mismas, para impedir de este modo el retraso de cristalización que se presenta en el caso de sustancias apolares. Como se describe en la US-A 5 456 852, ventajosamente se emplean compuestos con un punto de fusión 20 a 120 K más elevados que la verdadera substancia del núcleo. Compuestos apropiados son los ácidos grasos, alcoholes grasos, amidas grasas, así como compuestos de hidrocarburo alifáticos, mencionados anteriormente como sustancias lipófilas. Estos se añaden en cantidades de un 0,1 a un 10 % en peso, referido al núcleo de cápsula.

20 Según intervalo de temperaturas en el que se desean los acumuladores de calor se seleccionan los materiales acumuladores de calor latente. A modo de ejemplo, para acumuladores de calor en materiales de construcción en clima moderado se emplean preferentemente materiales acumuladores de calor latente cuya transición de fase sólida/líquida se sitúa en el intervalo de temperaturas de 0 a 60°C. De este modo, para aplicaciones en espacios interiores se emplean generalmente sustancias aisladas, o mezclas con temperaturas de transformación de 15 a 30°C. En el caso de aplicaciones solares como medio acumulador o para evitar el sobrecalentamiento de aislamiento térmico transparente, como se describe en la EP-A-333 145, son apropiadas sobre todo temperaturas de transformación de 30-60°C. Para aplicaciones en el sector textil son ventajosas sobre todo temperaturas de transformación de 0 a 40°C, para líquidos portadores de calor de -10 a 120°C.

Materiales acumuladores de calor latente preferentes son hidrocarburos alifáticos, de modo especialmente preferente los enumerados anteriormente a modo de ejemplo. En especial son preferentes hidrocarburos alifáticos con 14 a 20 átomos de carbono, así como sus mezclas.

30 Las microcápsulas según la invención se pueden elaborar directamente como dispersión acuosa de microcápsulas o en forma de un polvo. Las microcápsulas según la invención se pueden aislar a continuación, en caso dado, mediante secado por pulverizado.

35 El secado por pulverizado de la dispersión de microcápsulas se puede efectuar de modo habitual. En general se procede de modo que la temperatura de entrada de la corriente de aire caliente se sitúa en el intervalo de 100 a 200°C, preferentemente 120 a 160°C, y la temperatura de salida de la corriente de aire caliente se sitúa en el intervalo de 30 a 90°C, preferentemente 60 a 80°C. El pulverizado de la dispersión acuosa de polímeros en la corriente de aire caliente se puede efectuar, a modo de ejemplo, por medio de toberas de una o varias sustancias, o a través de un disco rotativo. La separación de polvo polímero se efectúa normalmente bajo empleo de ciclones o separadores de filtro. La dispersión acuosa de polímero pulverizada y la corriente de aire caliente se conducen preferentemente en paralelo.

40 En caso dado, para el secado por pulverizado se añaden agentes auxiliares de pulverizado para facilitar el secado por pulverizado, o para ajustar determinadas propiedades de polvo, por ejemplo bajo contenido en polvo, susceptibilidad de esparcido o redispersabilidad mejorada. Para el especialista son comunes una pluralidad de agentes auxiliares de pulverizado. Se encuentran ejemplos a tal efecto en la DE-A 19629525, la DE-A 19629526, la DE-A 2214410, la DE-A 2445813, la EP-A 407889 o la EP-A 784449. Agentes auxiliares de pulverizado ventajosos son, a modo de ejemplo, polímeros hidrosolubles de tipo alcohol polivinílico o acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, derivados de celulosa, como hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa, almidón, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona, gelatina, preferentemente alcohol polivinílico y acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, así como metilhidroxipropilcelulosa. Preferentemente se trabaja sin adición de agentes auxiliares de pulverizado.

La aplicación de polvo de microcápsula según la invención es múltiple. Un amplio campo de aplicación son aglutinantes de construcción con agentes aglutinantes minerales, de silicatos o polímeros. En este caso se

diferencia entre cuerpos moldeados y masas de revestimiento. De este modo, éstos se distinguen por su estabilidad a la hidrólisis frente a los materiales acuosos, y frecuentemente alcalinos.

- 5 Se entiende por un cuerpo moldeado mineral un cuerpo moldeado que se produce a partir de una mezcla constituida por un agente aglutinante mineral, agua, áridos, así como, en caso dado, agentes auxiliares, tras conformado, endureciéndose la mezcla mineral de agente aglutinante-agua como función del tiempo, en caso dado bajo acción de temperatura elevada. Agentes aglutinantes minerales son generalmente conocidos. Se trata de substancias inorgánicas finamente divididas, como cal, yeso, arcilla, barro y/o cemento, o bien cemento de magnesia, que se transforman en su forma lista para empleo mediante agitación con agua, solidificando de modo pétreo estos últimos, al dejarlos en reposo al aire, o también bajo agua, en caso dado bajo acción de temperatura elevada.
- 10 Los áridos están constituidos por regla general por piedra granulada o fibrosa, natural o artificial (grava, arena, fibras de vidrio o minerales), en casos especiales también por metales o áridos orgánicos, o por mezclas de los citados áridos, con tamaños de grano o longitudes de fibra que se adaptan al respectivo fin de empleo de modo conocido en sí. Frecuentemente, con el fin de la coloración, también se emplean concomitantemente pigmentos de color como áridos.
- 15 Como agente auxiliar entran en consideración en especial aquellas substancias que aceleran o retrasan el endurecimiento, o influyen sobre la elasticidad o porosidad del cuerpo moldeado mineral solidificado. En este caso se trata en especial de polímeros, como son conocidos, por ejemplo, por la US-A 4 340 510, la GB-PS 1 505 558, la US-A 3 196 122, la US-A 3 043 790, la US-A 3 239 479, la DE-A 43 17 035, la DE-A 43 17 036, la JP-A 91/131 533, y otros documentos.
- 20 Las microcápsulas según la invención son apropiadas para la modificación de aglutinantes de construcción minerales (preparados tipo mortero), que contienen un agente aglutinante mineral, que está constituido por un 70 a un 100 % en peso de cemento y un 0 a un 30 % en peso de yeso. Esto es válido en especial si el cemento es el único agente aglutinante mineral. En este caso, la acción según la invención es dependiente esencialmente del tipo de cemento. Es decir, según propósito se puede emplear cemento de altos hornos, cemento de esquisto, cemento de Portland, cemento de Portland hidrofobizado, cemento rápido, cemento hinchador o cemento de óxido de aluminio, mostrándose especialmente conveniente el empleo de cemento de Portland. Respecto a otros detalles remítase a la DE-A 196 23 413. De modo típico, las composiciones secas de aglutinantes de construcción, referido a la cantidad de agente aglutinante mineral, contienen típicamente un 0,1 a un 50 % en peso, preferentemente un 5 a un 40 % en peso, de modo especialmente preferente un 10 a un 30 % en peso de microcápsulas. Las microcápsulas según la invención se emplean preferentemente como aditivo en masas de revestimiento minerales, como revoque. Tal revoque para la zona interior se compone habitualmente de yeso como agente aglutinante. Por regla general, la proporción ponderal yeso/microcápsula asciende a 95 : 5 hasta 70 : 30. Naturalmente son posibles fracciones de microcápsula más elevadas.
- 25
- 30
- 35 Revestimientos para la zona exterior, como fachadas exteriores o locales húmedos, pueden contener cemento (revoque de cemento), cal o vidrio soluble (revoque mineral o de silicato), o dispersiones de material sintético (revoque de resina sintética) como agentes aglutinante junto con cargas, y en caso dado pigmentos para la coloración. La fracción de microcápsulas en el producto sólido total corresponde a las proporciones ponderales para revoques de yeso.
- 40 Además, las microcápsulas según la invención son apropiadas como aditivo en cuerpos moldeados polímeros o masas de revestimiento de polímeros. Se debe entender por éstos los materiales sintéticos o duroplásticos, en cuya elaboración no se destruyen las microcápsulas. Son ejemplos resinas epoxi, de urea, melamina, poliuretano y silicona, y también esmaltes, tanto a base de disolvente, base altamente sólida, esmalte pulverulento o esmalte de base acuosa, y películas en dispersión. El polvo de microcápsula es apropiado también para la incorporación en espumas de material sintético y fibras. Son ejemplos de espuma espuma de poliuretano, espuma de poliestireno, espuma de látex y espuma de resina de melamina.
- 45
- Las microcápsulas según la invención son apropiadas además como aditivo en cuerpos moldeados que contienen lignocelulosa, como placas de virutas, placas de MDF y HDF, placas de corcho o placas de OSB, como se describen en la WO2005/116559, a la que se hace referencia expresamente.
- 50 Además se pueden conseguir efectos ventajosos si las microcápsulas según la invención se elaboran en cuerpos moldeados minerales, que se espuman.
- Una forma de ejecución especialmente preferente para la incorporación de las microcápsulas en agentes aglutinantes minerales es la modificación de placas de construcción de yeso o placas de magnesia. Son igualmente componente de la presente invención placas de construcción que contienen las microcápsulas según la invención.

En este caso se incorpora preferentemente un 5 a un 40 % en peso, en especial un 20 a un 35 % en peso de polvo de microcápsula, referido al peso total de la placa de construcción, en especial placa de construcción de yeso (substancia seca). La obtención de placas de yeso de construcción con materiales acumuladores de calor latente microencapsulados es conocida generalmente, y se describe en la EP-A 1 421 243, a la que se hace referencia expresamente. Habitualmente se obtienen de modo que aplica papilla de yeso acuosa, de manera discontinua, o preferentemente continua, entre dos capas cubrientes, como hojas de cartón a base de celulosa, o vellón de fibra de vidrio, formándose placas. La papilla de yeso se obtiene mediante adición continua y mezclado continuo de sulfato de calcio β -hemihidrato en agua con aditivos. Las microcápsulas se pueden dosificar tanto junto con el sulfato de calcio, como también presentarse ya en forma de dispersión acuosa. La papilla de yeso obtenida de este modo se aplica sobre la capa cubriente, a modo de ejemplo se pulveriza y se cubre con la segunda capa cubriente. Durante el endurecimiento incipiente, las placas de construcción se moldean en una prensa. Estas bandas se endurecen en el intervalo de pocos minutos, y se cortan en placas. En este estadio, las placas contienen por regla general un tercio de su peso como agua libre. Para eliminar el agua residual, las placas se someten a un tratamiento térmico a temperaturas hasta 250°C. Las placas de construcción de yeso obtenidas de este modo tienen una densidad de 750-950 kg/m³. En este caso, en lugar del cartón a base de celulosa empleado habitualmente se emplean también productos alternativos tipo fibras como cubiertas de ambos lados para la "placa de construcción de yeso". Materiales alternativos son fibras polímeras, por ejemplo de polipropileno, poliéster, poliamida, poliácridatos, poliacrilonitrilo y similares. También son apropiadas fibras de vidrio. Los materiales alternativos se pueden emplear como tejido y como los denominados "materiales no tejidos", es decir, como productos tipo vellones, a modo de ejemplo vellón de fibra de vidrio. Tales placas de construcción son conocidas, a modo de ejemplo, por la US 4 810 569, la US 4 195 110 y la US 4 394 411. Son preferentes placas de construcción de yeso con una cubierta de ambos lados constituida por vellón de fibra de vidrio, que contiene las microcápsulas según la invención. Otros materiales cubrientes alternativos son cartones, láminas y papeles forrados de aluminio, láminas de material sintético, papeles forrados y similares. Estos se pueden emplear por uno o por ambos lados. También es posible laminar posteriormente otras capas cubrientes de tal naturaleza sobre una capa cubriente aplicada en primer lugar. En este caso se pueden utilizar, a modo de ejemplo, procedimientos de encolado/pegado y soldadura.

Las microcápsulas según la invención, incorporadas en la placa de construcción de yeso, muestran buenas hermeticidades también a menores temperaturas, también durante un intervalo de tiempo más largo. Además, los registros por microscopía electrónica en la zona marginal, especialmente sometida a esfuerzo mecánico y térmico, muestran destrucción de cápsulas más reducida que las microcápsulas empleadas según la DE-A 101 39 171. Además, las nuevas placas de yeso de construcción son pobres en olor, y se distinguen por valores de emisión reducidos para compuestos de volatilidad media y baja, SVOC (semi volatile organic compound) y TVOC (total volatile organic compound).

Además, las microcápsulas según la invención son apropiadas ventajosamente para la modificación de fibras y productos textiles, a modo de ejemplo de tejidos y materiales no tejidos (por ejemplo vellones), etc. Como formas de aplicación, en este caso se deben citar en especial revestimientos de microcápsula, espumas con microcápsulas y fibras textiles modificadas con microcápsulas. Para revestimientos, las microcápsulas se aplican sobre un producto textil junto con un agente aglutinante polímero, y en caso dado otras sustancias auxiliares, por regla general como dispersión. Agentes aglutinantes textiles habituales son polímeros filmógenos con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -45 a 45°C, preferentemente -30 a 12°C. La obtención de tales revestimientos de microcápsulas se describe, a modo de ejemplo, en la WO 95/34609, a la que se hace referencia expresamente. La modificación de espumas con microcápsulas se efectúa de modo habitual, como se describe en la DE 981576T y la US 5 955 188. El sustrato pre-espumado, preferentemente un poliuretano o poliéter, se trata superficialmente con una dispersión de microcápsulas que contiene agente aglutinante. A continuación, la mezcla de agente aglutinante-microcápsulas, mediante aplicación de vacío, llega a la estructura de espuma de poros abiertos, en la que el agente aglutinante se endurece, y las microcápsulas se enlazan al sustrato. Otra posibilidad de elaboración es la modificación de las propias fibras textiles, por ejemplo mediante hilatura a partir de una fusión a partir de una fusión o una dispersión acuosa, como se describe en la US 2002/0054964. En este caso, los procedimientos de hilatura por fusión se emplean para fibras de nylon, poliéster, polipropileno y similares, mientras que el procedimiento de hilatura por fusión sirve sobre todo para la obtención de fibras acrílicas.

Las microcápsulas según la invención son apropiadas además para la obtención de líquido portador de calor. En el ámbito de esta solicitud, bajo el concepto líquido portador de calor se entiende tanto líquidos para el transporte de calor, como también líquidos para el transporte de frío, es decir, líquidos refrigerantes. El principio de transferencia de energía térmica es igual en ambos casos, y únicamente se diferencia en el sentido de la transferencia.

Los siguientes ejemplos explicarán la invención más detalladamente. En el caso de datos porcentuales en los ejemplos se trata de porcentaje en peso, en tanto no se indique lo contrario.

El tamaño de partícula de la dispersión de microcápsulas se determinó con un Malvern Particle Sizer Typ 3600E, o bien un Malvern Mastersizer 2000 según un método de medida standard, que está documentado en la literatura. El valor $D [v, 0,1]$ significa que un 10 % de las partículas tienen un tamaño de partícula (según la media volumétrica) hasta este valor. Correspondientemente, $D [v, 0,5]$ significa que un 50 % de las partículas, y $D [v, 0,9]$ significa que

ES 2 433 246 T3

un 90 % de las partículas tienen un tamaño de partícula (según la media volumétrica) menor/igual que este valor. El valor de corte resulta del cociente de la diferencia $D[v, 0,9] - D[v, 0,1]$ y $D[v, 0,5]$.

Determinación de la velocidad de evaporación a 180°C (ADR)

5 Para el tratamiento previo se secaron 2 g de dispersión de microcápsulas en una cubeta metálica durante dos horas a 105°C, para eliminar agua residual eventual. Después se determinó el peso (m_0). Después de calentamiento de una hora a 180°C se determinó el peso (m_1) tras enfriamiento. La diferencia de peso ($m_0 - m_1$), referida a m_0 y multiplicada por 100, indica la velocidad de evaporación en %. Cuanto más reducido es el valor, tanto más herméticas son las microcápsulas. En este caso se debe considerar que las comparaciones en la velocidad de evaporación se deban llevar a cabo siempre con tamaños de cápsula y sistemas estabilizadores comparables.

10 Determinación de la velocidad de evaporación (ADR) a 95°C

15 Para el tratamiento previo se secaron 2 g de dispersión de microcápsulas en una cubeta metálica durante dos horas a 105°C, para eliminar agua residual eventual. Después se determinó el peso (m_0). Después de calentamiento de 24 horas a 95°C se determinó el peso (m_1) tras enfriamiento. La diferencia de peso ($m_0 - m_1$), referida a m_0 y multiplicada por 100, indica la velocidad de evaporación en %. Cuanto más reducido es el valor, tanto más herméticas son las microcápsulas. En este caso se debe considerar que las comparaciones en la velocidad de evaporación se deban llevar a cabo siempre con tamaños de cápsula y sistemas estabilizadores comparables.

Determinación de los valores TOVC/SVOC por medio de medida por "Field and Laboratory Emission Cell" (medida FLEC)

20 La emisión de VOC (compuestos orgánicos volátiles) a partir de placas de yeso se registra con ayuda de una medida FLEC, tras almacenaje definido, y se determina mediante un sistema GC/MS cualitativa y cuantitativa, según DIN ISO 16000-6, DIN ISO16000-10 y DIN ISO 16017-1. En el transcurso de la medida, la placa de yeso se acondiciona en un marco metálico (medida interna: 10,5 x 14,0 x 1,5 cm), incluyendo fondo de placa, en primer lugar durante 24 horas a 30°C en un armario secador (Heraeus T 5042 EK). A continuación, la placa con marco y fondo de placa se coloca en un armario secador con muestreador gaseoso (Desaga GS 312) y unidad de medida de temperatura, y a través de un tubo superpuesto FLEC con hermetización situada sobre el marco, se dejan circular laminarmente 10 l de aire purificado previamente sobre la placa. El aire de escape se conduce a través de un tubito de adsorción cargado con Tenax TA. Los VOC emitidos a partir de la placa se desorben térmicamente a continuación a partir del tubito Tenax (Thermodesorber: Turbomatrix ATD de Perkin Elmer con GC 6890 y MS 5973 de Agilent o Thermodesorber TD20 con GC/MS-QP 2010 S de Shimadzu), y se analizan en el cromatógrafo de gases, como es conocido por el especialista.

30 Obtención de la placa de yeso para la medida FLEC

35 Se mezclaron 217,0 g de yeso de estucar, 0,34 g de acelerador y 1,7 g de almidón, y se esparcieron en aproximadamente 15 segundos sobre la superficie de una fase acuosa constituida por 109,4 g de agua, 203,0 g de dispersión de microcápsulas del ejemplo respectivo (contenido en producto sólido - 42 % en peso), 1,7 g de licuefactor y 0,2 g de Tego Foamex 1488. Después se mezcló 30 segundos más con un batidor, de modo que la mezcla de papilla de yeso se obtuvo en un total de 45 segundos. La papilla de yeso se vertió en un marco metálico (medida interna 10,5 x 14) (un vellón de vidrio se dispuso previamente sobre el fondo del marco metálico), se alisó, se aplicó un vellón de vidrio sobre la superficie, y se oprimió con un rodillo. Después de 30 minutos a temperatura ambiente, la placa se secó en un armario de aire de escape 30 minutos a 170°C, y una hora a 105°C. Después se secó la placa aproximadamente 15 horas a 40°C.

Obtención de la dispersión de microcápsulas

Ejemplo 1

Fase acuosa

680 g de agua,

45 110 g de un sol de sílice al 50 % en peso (superficie específica aproximadamente 80 m²/g),

8 g de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa con un peso molecular medio de 26000 g/mol,

2,1 g de una disolución acuosa de nitrito sódico al 2,5 % en peso,

ES 2 433 246 T3

4,0 g de una disolución acuosa de ácido nítrico al 20 % en peso en agua.

Fase oleaginosa

308,0 g de una mezcla de parafinas esencialmente lineales con un punto de fusión de aproximadamente 26°C,

123,2 g de hexadecano (técnico),

5 8,8 g de una parafina técnica con un punto de fusión de aproximadamente 65°C,

66,0 g de metacrilato de metilo,

44,0 g de tetraacrilato de pentaeritritol (técnico, firma Cytec).

Adición 1

0,92 g de una disolución al 75 % de perpivalato de t-butilo en hidrocarburos alifáticos.

10 Alimentación 1

22,0 g de una disolución acuosa de peroxodisulfato sódico al 5 % en peso,

30,0 g de agua.

15 Se dispuso la fase acuosa a 40°C, se añadió a ésta la fase oleaginosa fundida y mezclada de manera homogénea, y se dispersó durante 40 minutos con un agitador disolvedor de alta velocidad (diámetro de disco 5 cm) a 3500 rpm. Se alimentó la adición 1. La emulsión se calentó bajo agitación con un agitador de ancha en 60 min a 70°C, en el intervalo de otros 60 minutos a 90°C, y durante 60 minutos a 90°C. A la dispersión de microcápsulas producida se dosificó bajo agitación la alimentación 1 durante 90 minutos a 90°C, y a continuación se agitó durante 2 horas a esta temperatura. Después se enfrió a temperatura ambiente y se neutralizó con hidróxido sódico acuoso.

20 Se obtuvo una dispersión de microcápsulas con un tamaño medio de partícula de 7,2 µm y un contenido en producto sólido de un 43,6 %.

La velocidad de evaporación a 180°C (1 h) ascendía a un 11,5 %.

La velocidad de evaporación a 95°C (24 h) ascendía a un 0,2 %.

Mediante adición de espesantes tras adición a temperatura ambiente se puede impedir un cremaje de modo conocido en sí.

25 **Ejemplo 2**

Se procedió análogamente al ejemplo 1, pero la fase oleaginosa estaba constituida por los siguientes componentes:

Fase oleaginosa

308,0 g de una mezcla de parafinas esencialmente lineales con un punto de fusión de aproximadamente 26°C,

123,2 g de hexadecano (técnico),

30 8,8 g de una parafina técnica con un punto de fusión de aproximadamente 65°C,

99,0 g de metacrilato de metilo,

11,0 g de tetraacrilato de pentaeritritol (técnico, firma Cytec).

Se obtuvo una dispersión de microcápsulas con un tamaño medio de partícula de 5,7 µm y un contenido en producto sólido de un 43,2 %.

35 La velocidad de evaporación a 180°C (1 h) ascendía a un 45,8 %.

La velocidad de evaporación a 95°C (24 h) ascendía a un 0,3 %.

Ejemplo 3

Se procedió análogamente al ejemplo 1, pero la fase oleaginosa estaba constituida por los siguientes componentes:

Fase oleaginosa

- 5 321,2 g de una mezcla de parafinas esencialmente lineales con un punto de fusión de aproximadamente 26°C,
110,0 g de hexadecano (técnico),
9 g de una parafina técnica con un punto de fusión de aproximadamente 65°C,
82,5 g de metacrilato de metilo,
27,5 g de tetraacrilato de pentaeritritol (técnico, firma Cytec).

- 10 Se obtuvo una dispersión de microcápsulas con un tamaño medio de partícula de 7,0 µm y un contenido en producto sólido de un 43,3 %.

La velocidad de evaporación a 180°C (1 h) ascendía a un 16,5 %.

La velocidad de evaporación a 95°C (24 h) ascendía a un 0,7 %.

Ejemplo comparativo 4, no correspondiente a la invención

- 15 Se procedió análogamente al ejemplo 1, pero la fase oleaginosa estaba constituida por los siguientes componentes:

Fase oleaginosa

- 321,2 g de una mezcla de parafinas esencialmente lineales con un punto de fusión de aproximadamente 26°C,
110,0 g de hexadecano (técnico),
9 g de una parafina técnica con un punto de fusión de aproximadamente 65°C,
20 82,5 g de metacrilato de metilo,
27,5 g de diacrilato de butanodiol.

Se obtuvo una dispersión de microcápsulas con un tamaño medio de partícula de 6,5 µm y un contenido en producto sólido de un 42,5 %.

La velocidad de evaporación a 180°C (1 h) ascendía a > 60 %.

- 25 La velocidad de evaporación a 95°C (24 h) ascendía a un 1,5 %.

SVOC de placa de yeso: 270 µg/m³.

Ejemplo 5

- 30 Se procedió de manera análoga a la del ejemplo 3, pero se añadió a la dispersión de microcápsulas, tras el enfriamiento a temperatura ambiente, 33,44 g de una disolución acuosa de almidón 019S1 al 50 %, y 27,63 g de una disolución acuosa de Densodrin BA al 26 %. A continuación se ajustó la dispersión a pH neutro, y se mezcló con un 0,6 % de Viscalex HV 30.

Se obtuvo una dispersión de microcápsulas con un tamaño medio de partícula de 7,2 µm y un contenido en producto sólido de un 42,7 %.

La velocidad de evaporación a 180°C (1 h) ascendía a un 15,1 %.

SVOC de placa de yeso: 710 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Ejemplo 6

Se procedió de manera análoga a la del ejemplo 1, pero fase acuosa y fase oleaginosa tenían la siguiente composición:

5 Fase acuosa

680 g de agua,

165 g de un sol de sílice al 50 % en peso (superficie específica aproximadamente 80 m^2/g),

8 g de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa con un peso molecular medio de 26000 g/mol,

10 2,1 g de una disolución acuosa de nitrito sódico al 2,5 % en peso,

4,0 g de una disolución acuosa de ácido nítrico al 20 % en peso en agua.

Fase oleaginosa

321,0 g de una mezcla de parafinas esencialmente lineales con un punto de fusión de aproximadamente 26°C,

110,0 g de hexadecano (técnico),

15 8,8 g de una parafina técnica con un punto de fusión de aproximadamente 65°C,

66,0 g de metacrilato de metilo,

44,0 g de tetraacrilato de pentaeritritol (técnico, firma Cytec).

20 Como adición 1 se emplearon 1,5 g de una disolución al 75 % en peso de perpivalato de t-butilo en hidrocarburos alifáticos. Tras el enfriamiento se neutralizó en primer lugar la dispersión de microcápsulas, y a continuación se mezcló con un 1 % en peso de Sokalan AT 120. Se obtuvo una dispersión de microcápsulas con un tamaño medio de partícula de 50 μm y un contenido en producto sólido de un 43,4 %.

La velocidad de evaporación a 180°C (1 h) ascendía a un 47,1 %.

SVOC de placa de yeso: 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Ejemplo 7

25 Se procedió de manera análoga a la del ejemplo 1, pero fase acuosa y fase oleaginosa tenían la siguiente composición:

Fase acuosa

680 g de agua,

121 g de un sol de sílice al 50 % en peso (superficie específica aproximadamente 80 m^2/g),

30 8 g de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa con un peso molecular medio de 26000 g/mol,

2,1 g de una disolución acuosa de nitrito sódico al 2,5 % en peso,

4,0 g de una disolución acuosa de ácido nítrico al 20 % en peso en agua.

Fase oleaginosa

337,3 g de una mezcla de parafinas esencialmente lineales con un punto de fusión de aproximadamente 26°C,
115,5 g de hexadecano (técnico),

9,24 g de una parafina técnica con un punto de fusión de aproximadamente 65°C,

52,8 g de metacrilato de metilo,

5 35,2 g de tetraacrilato de pentaeritritol (técnico, firma Cytec).

Se obtuvo una dispersión de microcápsulas con un tamaño medio de partícula de 6,2 µm y un contenido en producto sólido de un 44,3 %.

La velocidad de evaporación a 180°C (1 h) ascendía a > 60 %.

SVOC de placa de yeso: 440 µg/m³.

10 **Ejemplo 8**

Se procedió de manera análoga a la del ejemplo 1, pero fase acuosa y fase oleaginosa tenían la siguiente composición:

Fase acuosa

680 g de agua,

15 137,5 g de un sol de sílice al 50 % en peso (superficie específica aproximadamente 80 m²/g),

8 g de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa con un peso molecular medio de 26000 g/mol,

2,1 g de una disolución acuosa de nitrito sódico al 2,5 % en peso,

3,8 g de una disolución acuosa de ácido nítrico al 20 % en peso en agua.

20 Fase oleaginosa

321,0 g de una mezcla de parafinas esencialmente lineales con un punto de fusión de aproximadamente 26°C,

110,0 g de hexadecano (técnico),

8,8 g de una parafina técnica con un punto de fusión de aproximadamente 65°C,

66,0 g de metacrilato de metilo,

25 44,0 g de tetraacrilato de pentaeritritol (técnico, firma Cytec).

Se obtuvo una dispersión de microcápsulas con un tamaño medio de partícula de 5,2 µm y un contenido en producto sólido de un 43,2 %.

La velocidad de evaporación a 180°C (1 h) ascendía a un 60,3 %.

SVOC de placa de yeso: 180 µg/m³.

30 **Ejemplo 9**

Se procedió de manera análoga a la del ejemplo 1, pero fase acuosa y fase oleaginosa tenían la siguiente composición:

Fase acuosa

ES 2 433 246 T3

680 g de agua,

192,5 g de un sol de sílice al 50 % en peso (superficie específica aproximadamente 80 m²/g),

8 g de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa con un peso molecular medio de 26000 g/mol,

5 2,1 g de una disolución acuosa de nitrito sódico al 2,5 % en peso,

4,5 g de una disolución acuosa de ácido nítrico al 20 % en peso en agua.

Fase oleaginosa

321,0 g de una mezcla de parafinas esencialmente lineales con un punto de fusión de aproximadamente 26°C,

110,0 g de hexadecano (técnico),

10 8,8 g de una parafina técnica con un punto de fusión de aproximadamente 65°C,

82,5 g de metacrilato de metilo,

27,5 g de tetraacrilato de pentaeritrita (técnico, firma Cytec).

Se obtuvo una dispersión de microcápsulas con un tamaño medio de partícula de 3,4 µm y un contenido en producto sólido de un 43,7 %.

15 La velocidad de evaporación a 180°C (1 h) ascendía a un 58,4 %.

SVOC de placa de yeso: 570 µg/m³.

REIVINDICACIONES

- 1.- Microcápsulas que comprenden un núcleo de cápsula y una pared de cápsula, estando constituida la pared de cápsula por
- 5 un 50 a un 90 % en peso de uno o varios ésteres de alquilo con 1 a 24 átomos de carbono de ácido acrílico y/o metacrílico (monómero I),
- un 10 a un 50 % en peso de uno o varios monómeros de polivinilo (monómeros II), así como
- un 0 a un 30 % en peso de uno o varios monómeros monoinsaturados, no ionizables (monómeros III), que son diferentes a los monómeros I,
- en forma incorporada por polimerización, referida respectivamente al peso total de monómeros.
- 10 2.- Microcápsulas según la reivindicación 1, caracterizadas porque las microcápsulas tienen un tamaño medio de partícula de 1,5 a 15 μm , y un 90 % de partículas tienen un tamaño de partícula menor que el tamaño de partícula medio doble.
- 3.- Microcápsulas según la reivindicación 1 o 2, caracterizadas porque el monómero de polivinilo se selecciona a partir del grupo constituido por triacrilato y -metacrilato de trimetilolpropano, trialiléter de pentaeritrita, tetraaliléter de pentaeritrita, triacrilato de pentaeritrita y tetraacrilato de pentaeritrita, así como sus mezclas técnicas.
- 15 4.- Microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 3, accesibles obteniéndose una emulsión de aceite en agua, que comprende los monómeros, iniciadores de reacciones a través de radicales, coloide de protección inorgánico, y la substancia lipófila a encapsular, y se desencadena la polimerización.
- 5.- Microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 4, accesibles obteniéndose una emulsión de aceite en agua, que comprende los monómeros, iniciadores de reacciones a través de radicales, coloide de protección inorgánico, y la substancia lipófila a encapsular, y se desencadena la polimerización, ascendiendo la fracción de coloide de protección inorgánico a un 0,5-15 % en peso, referido a la fase acuosa de la emulsión.
- 20 6.- Microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 5, accesibles desencadenándose una polimerización subsiguiente con sales de ácido peroxodisulfúrico como iniciador de reacciones a través de radicales a continuación de la formación de cápsula.
- 25 7.- Microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque el núcleo de cápsula es una substancia lipófila con una transición de fase sólida/líquida en el intervalo de temperaturas de -20 a 120°C.
- 8.- Microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 7 en forma de una dispersión acuosa.
- 9.- Procedimiento para la obtención de microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se obtiene una emulsión de aceite en agua a partir de monómeros, iniciadores de reacciones a través de radicales, coloide de protección y la substancia lipófila a encapsular, y se desencadena la polimerización de los monómeros mediante calentamiento, y en caso dado se controla la misma mediante aumento de temperatura adicional.
- 30 10.- Procedimiento para la obtención de microcápsulas según la reivindicación 9, caracterizado porque se selecciona un coloide de protección inorgánico.
- 35 11.- Procedimiento para la obtención de microcápsulas según la reivindicación 9, caracterizado porque a continuación de la formación de cápsula se desencadena una polimerización subsiguiente con sales de ácido peroxodisulfúrico como iniciador de reacciones a través de radicales.
- 12.- Empleo de microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 8 en aglutinantes de construcción.
- 13.- Empleo de microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 8 para la modificación de placas de construcción de yeso.
- 40 14.- Empleo de la dispersión de microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 8 en líquidos portadores de calor.