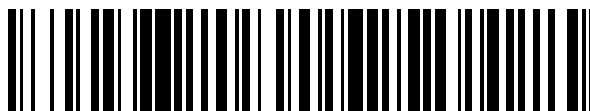


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 254**

51 Int. Cl.:

**B01J 13/14** (2006.01)

**D06M 23/12** (2006.01)

**F28D 20/02** (2006.01)

**C09K 5/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2007 E 07857312 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2099557**

54 Título: **Microcápsulas**

30 Prioridad:

**13.12.2006 EP 06126017**

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

**06.06.2016**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**JUNG, MARC RUDOLF;  
HENTZE, HANS-PETER;  
DYLLICK-BREZINGER, RAINER;  
NIEDERBERGER, DIETER y  
WILLAX, HANS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 573 254 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

## Microcápsulas

5 La presente invención se refiere a microcápsulas que comprenden un núcleo de cápsula y una pared de cápsula constituida por ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> del ácido acrílico y/o ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico, agentes reticuladores así como eventualmente otros monómeros. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para su preparación, a su uso en materiales textiles, materiales de construcción adhesivos y líquidos portadores de calor.

10 En los últimos años se han sometido a estudio como nueva combinación de material materiales textiles con acumuladores de calor latente. El modo de funcionamiento de los acumuladores de calor latente, con frecuencia designados también como PCM (*phase change material*), se basa en la entalpía de conversión que se produce durante la transferencia de fases sólido/líquido, que significa una absorción de energía o emisión de energía al entorno. Pueden usarse con ello para el mantenimiento constante de la temperatura en un intervalo de temperatura determinado.

15 El documento EP-A 1 029 018 enseña el uso de microcápsulas con una pared de cápsula compuesta de un polímero de éster de ácido metacrílico altamente reticulado y un núcleo acumulador de calor latente en materiales de construcción adhesivos tales como hormigón o yeso. El documento DE-A 101 39 171 describe el uso de materiales acumuladores de calor latente microencapsulados en placas de cartón-yeso. Además, el documento WO 2005/116559 enseña el uso de materiales acumuladores de calor latente microencapsulados en placas de virutas junto con resinas de melamina-formaldehído como aglutinante.

20 El documento EP-A 1 321 182 enseña materiales acumuladores de calor latente microencapsulados con una pared de cápsula compuesta de un polímero de éster de ácido metacrílico altamente reticulado y menciona también su uso en materiales textiles. La enseñanza de este documento son dispersiones de microcápsulas con una proporción especialmente baja en cápsulas del tamaño de partícula  $\leq 4 \mu\text{m}$ .

25 El documento EP-A 1 251 954 y el documento WO 2005/105291 enseñan microcápsulas a base de poli(ácido metacrílico) sin o con diacrilato de butanodiol como agente reticulador. Las cápsulas con tamaños de partícula de  $1,2 \mu\text{m}$  se usan para la impregnación de fibras.

30 Para aplicaciones para el acabado en el sector textil es un criterio importante la estabilidad frente a la limpieza química. Con esto se quiere decir la estabilidad frente a disolventes clorados o perclorados. Así ha de observarse en microcápsulas convencionales con frecuencia una reducción del peso, que significa cápsulas defectuosas o insuficientemente herméticas. Las pérdidas de lavado de este tipo pueden encontrarse a este respecto en el intervalo del 5-15 % en peso.

Las dos solicitudes europeas más antiguas n.º 06117092.4 y 06122419.2 proponen para resolver este problema microcápsulas cuya superficie se modificó adicionalmente con un polielectrolito.

35 Además de una pérdida por lavado más baja es también una baja velocidad de evaporación un requerimiento importante en las cápsulas, dado que las cápsulas se procesan por regla general a altas temperaturas. Mientras que esto depende de cargas de temperatura más bien cortas con la velocidad de evaporación para aplicaciones textiles, entonces es necesario para aplicaciones en el sector de la construcción una buena hermeticidad durante un espacio de tiempo largo.

40 Por tanto, el objetivo de la presente invención eran microcápsulas, que presentaran una velocidad de evaporación baja con las distintas distribuciones de tamaño de cápsula.

De acuerdo con esto se encontraron microcápsulas que comprenden un núcleo de cápsula y una pared de cápsula, en las que la pared de cápsula está constituida por

del 30 % al 90 % en peso de uno o varios ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> del ácido acrílico y/o ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico (monómeros I),

45 del 10 % al 70 % en peso de una mezcla de monómeros de divinilo y polivinilo (monómeros II), ascendiendo la proporción de los monómeros de polivinilo a del 2 % al 90 % en peso con respecto a los monómeros II así como

del 0 % al 30 % en peso de uno o varios otros monómeros (monómero III)

50 en cada caso con respecto al peso total de los monómeros, un procedimiento para su preparación así como su uso en materiales textiles, materiales de construcción adhesivos y líquidos portadores de calor.

Las microcápsulas de acuerdo con la invención comprenden un núcleo de cápsula y una pared de cápsula. El núcleo de cápsula está compuesto predominantemente, en más del 95 % en peso, de sustancia lipófila. El tamaño de partícula promedio de las cápsulas (promedio en número por medio de dispersión de luz) asciende a de 0,5 a 100

$\mu\text{m}$ , preferentemente de 1 a 80  $\mu\text{m}$ , en particular de 1 a 50  $\mu\text{m}$ .

De acuerdo con una forma de realización preferente asciende el tamaño de partícula promedio de las cápsulas a de 1,5 a 2,5  $\mu\text{m}$ , preferentemente a de 1,7 a 2,4  $\mu\text{m}$ . A este respecto tiene el 90 % de las partículas un tamaño de partícula (diámetro)  $\leq 4 \mu\text{m}$ , preferentemente  $\leq 3,5 \mu\text{m}$ , en particular  $\leq 3 \mu\text{m}$ . La anchura a media altura de la distribución de microcápsulas asciende preferentemente a de 0,2 a 1,5  $\mu\text{m}$ , en particular a de 0,4 a 1  $\mu\text{m}$ .

De acuerdo con una forma de realización igualmente preferente asciende el tamaño de partícula promedio de las cápsulas a de  $>2,5$  a 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 3,0 a 15  $\mu\text{m}$ .

La proporción en peso de núcleo de cápsula con respecto a pared de cápsula asciende en general a de 50 : 50 a 95 : 5. Se prefiere una proporción de núcleo/pared de 70 : 30 a 93 : 7.

Los polímeros de la pared de cápsula contienen en general al menos el 30 % en peso, de forma preferente al menos el 35 % en peso y de forma especialmente preferente al menos el 40 % en peso así como en general como máximo el 90 % en peso, preferentemente como máximo el 80 % en peso y de forma especialmente preferente como máximo el 75 % en peso de ésteres alquílicos  $C_1$ - $C_{24}$  del ácido acrílico y/o ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico (monómeros I) introducidos de manera polimerizada, con respecto al peso total de los monómeros.

De acuerdo con la invención contienen los polímeros de la pared de cápsula en general al menos el 10 % en peso, preferentemente al menos el 15 % en peso, preferentemente al menos el 20 % en peso así como en general como máximo el 70 % en peso, preferentemente como máximo el 60 % en peso y de forma especialmente preferente como máximo el 50 % en peso de una mezcla de monómeros de divinilo y polivinilo (juntos monómeros II) introducidos de manera polimerizada, con respecto al peso total de los monómeros. Pueden introducirse de manera polimerizada uno o varios monómeros de divinilo así como uno o varios monómeros de polivinilo.

A este respecto se usa como monómeros II una mezcla de monómeros de divinilo y polivinilo, ascendiendo la proporción de los monómeros de polivinilo a del 2 % al 90 % en peso con respecto a la suma de monómeros de divinilo y polivinilo. Preferentemente asciende la proporción de los monómeros de polivinilo a del 5 % al 80 % en peso, preferentemente del 10 % al 60 % en peso, con respecto a la suma de monómeros de divinilo y polivinilo. Para microcápsulas con un tamaño de partícula promedio  $< 2,5 \mu\text{m}$  asciende la proporción de monómeros de polivinilo preferentemente a del 20 % al 80 % en peso, en particular del 30 % al 60 % en peso con respecto a la suma de monómeros de divinilo y polivinilo. Para microcápsulas con un tamaño de partícula promedio  $\geq 2,5 \mu\text{m}$  asciende la proporción de monómeros de polivinilo preferentemente a del 5 % al 40 % en peso, en particular del 10 % al 30 % en peso con respecto a la suma de monómeros de divinilo y monómeros de polivinilo.

Además pueden contener los polímeros hasta el 30 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso, en particular hasta el 10 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 5 % en peso así como al menos el 1 % en peso, de otros monómeros III, preferentemente monómeros IIIa, introducidos de manera polimerizada con respecto al peso total de los monómeros.

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

Como monómeros I son adecuados ésteres alquílicos  $C_1$ - $C_{24}$  del ácido acrílico y/o ácido metacrílico (monómeros Ia). Además son adecuados los ácidos carboxílicos  $C_3$  y  $C_4$  insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico así como ácido maleico (monómeros Ib). Los monómeros I especialmente preferentes son acrilato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo y/o los correspondientes metacrilatos. Se prefieren acrilato de iso-propilo, de iso-butilo, de sec-butilo y terc-butilo y los correspondientes metacrilatos. Generalmente se prefieren los metacrilatos y ácido metacrílico.

Según una forma de realización preferente están constituidas las paredes de microcápsulas por del 25 % en peso al 75 % en peso de ácido maleico y/o ácido acrílico en particular ácido metacrílico.

Los monómeros de divinilo adecuados son divinilbenceno, trivinilbenceno y divinilciclohexano y trivinilciclohexano. Los monómeros de divinilo preferentes son los diésteres de dioles con ácido acrílico o ácido metacrílico, además los dialil- y diviniléteres de estos dioles. A modo de ejemplo se mencionan diacrilato de etanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, metilmetacrilamida, acrilato de alilo y metacrilato de alilo. Se prefieren especialmente diacrilato de propanodiol, de butanodiol, de pentanodiol y de hexanodiol y los correspondientes metacrilatos.

Los monómeros de polivinilo preferentes son los poliésteres de polioles con ácido acrílico y/o ácido metacrílico, además los polialil- y poliviniléteres de estos polioles. Se prefieren triacrilato y trimetacrilato de trimetilolpropano, pentaeritritoltrialiléter, pentaeritritoltetraaliléter, triacrilato de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol así como sus mezclas técnicas.

Se prefieren las combinaciones de diacrilato de butanodiol y tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de hexanodiol y tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de butanodiol y triacrilato de trimetilolpropano así como diacrilato de

hexanodiol y triacrilato de trimetilopropano.

5 Como monómeros III se tienen en consideración otros monómeros que son distintos de los monómeros I y II, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, vinilpiridina y estireno o  $\alpha$ -metilestireno. Se prefieren especialmente monómeros IIIa que llevan carga o que llevan grupos ionizables, que son distintos de los monómeros I y II; tales como ácido itacónico, anhídrido maleico, acrilato y metacrilato de 2-hidroxietilo, ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, metacrilonitrilo, acrilonitrilo, metacrilamida, N-vinilpirrolidona, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, metacrilato de dimetilaminoetilo y metacrilato de dietilaminoetilo.

Preferentemente está constituida la pared de cápsula por

10 del 30 % al 90 % en peso de una mezcla de monómeros Ia y Ib, siendo la proporción de los monómeros Ib < 25 % en peso con respecto al peso total de todos los monómeros I, II y III,

del 10 % al 70 % en peso de una mezcla de monómeros de divinilo y polivinilo (monómeros II), ascendiendo la proporción de los monómeros de polivinilo a del 2 % al 90 % en peso con respecto a los monómeros II así como

del 0 % al 30 % en peso de otros monómeros III,

15 en cada caso con respecto al peso total de los monómeros.

Según otra forma de realización preferente está constituida la pared de cápsula por

del 30 % al 90 % en peso de una mezcla de monómeros Ia y Ib, siendo la proporción de los monómeros Ib  $\geq$  25 % en peso con respecto al peso total de todos los monómeros I, II y III,

20 del 10 % al 70 % en peso de una mezcla de monómeros de divinilo y polivinilo (monómeros II), ascendiendo la proporción de los monómeros de polivinilo a del 2 % al 90 % en peso con respecto a los monómeros II así como

del 0 % al 30 % en peso de otros monómeros III,

en cada caso con respecto al peso total de los monómeros.

25 Las microcápsulas de acuerdo con la invención pueden prepararse mediante una denominada polimerización *in-situ*. El principio de la formación de microcápsulas se basa en que se prepara una emulsión de aceite en agua estable a partir de los monómeros, un iniciador de radicales, un coloide protector y la sustancia lipófila que va a encapsularse. A continuación se desencadena la polimerización de los monómeros mediante calentamiento y se controla ésta eventualmente mediante aumento de la temperatura adicional, formando los polímeros producidos la pared de cápsula que envuelve la sustancia lipófila. Este principio general se describe por ejemplo en el documento DE-A-10  
30 139 171, a cuyo contenido se hace referencia de manera expresa.

Por regla general se preparan las microcápsulas en presencia al menos de un coloide protector orgánico o inorgánico. Los coloides protectores tanto orgánicos como inorgánicos pueden ser iónicos o neutros. Los coloides protectores pueden usarse a este respecto tanto individualmente como también en mezclas de varios coloides protectores cargados de manera igual o distinta.

35 Los coloides protectores orgánicos son preferentemente polímeros solubles en agua que reducen la tensión superficial del agua desde 73 mN/m hasta como máximo de 45 a 70 mN/m y por consiguiente garantizan la formación de paredes de cápsula cerradas así como forman microcápsulas con tamaños de partícula preferentes en el intervalo de 0,5 a 50  $\mu$ m, preferentemente de 0,5 a 30  $\mu$ m, en particular de 0,5 a 10  $\mu$ m.

40 Los coloides protectores neutros orgánicos son por ejemplo derivados de celulosa tales como hidroxietilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, metilcelulosa y carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona, copolímeros de la vinilpirrolidona, gelatina, goma arábiga, goma xantana, caseína, polietilenglicoles, poli(alcohol vinílico) y poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados así como metilhidroxipropilcelulosa. Los coloides protectores neutros orgánicos son poli(alcohol vinílico) y poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados así como metilhidroxipropilcelulosa.

45 Los coloides protectores aniónicos orgánicos son alginato de sodio, poli(ácido metacrílico) y sus copolímeros, los copolímeros del acrilato y metacrilato de sulfoetilo, de acrilato y metacrilato de sulfopropilo, de N-(sulfoetil)-maleinimida, de los ácidos 2-acrilamido-2-alkilsulfónicos, ácido estirenosulfónico así como del ácido vinilsulfónico. Los coloides protectores aniónicos orgánicos preferentes son ácido naftalenosulfónico y condensados de ácido naftalenosulfónico-formaldehído así como sobre todo poli(ácidos acrílicos) y condensados de ácido fenolsulfónico-formaldehído.

50 Como coloides protectores inorgánicos pueden mencionarse los denominados sistemas Pickering, que permiten una estabilización mediante partículas sólidas muy finas y son insolubles en agua, sin embargo dispersables en agua o son insolubles y no dispersables en agua sin embargo pueden humectarse por la sustancia lipófila. El modo de

acción y su uso está descrito en el documento EP-A-1029 018 así como el documento EP-A-1 321 182, a cuyos contenidos se hace referencia de manera expresa.

5 Un sistema Pickering puede estar constituido a este respecto por las partículas sólidas sólo o adicionalmente por coadyuvantes, que mejoran la dispersabilidad de las partículas en agua o la humectabilidad de las partículas mediante la fase lipófila.

10 Las partículas sólidas inorgánicas pueden ser sales metálicas, tales como sales, óxidos e hidróxidos de calcio, magnesio, hierro, cinc, níquel, titanio, aluminio, silicio, bario y manganeso. Pueden mencionarse 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. Igualmente se mencionan silicatos, bentonita, hidroxiapatita e hidrotalcitas. Se prefieren especialmente ácidos silícicos altamente dispersos, pirofosfato de magnesio y fosfato de tricalcio.

Los sistemas Pickering pueden añadirse tanto en primer lugar a la fase acuosa, como pueden añadirse a la emulsión agitada de aceite en agua. Algunas partículas sólidas finas se preparan mediante una precipitación, tal como se describe en el documento EP-A 1 029 018, así como el documento EP-A 1 321 182.

15 Los ácidos silícicos altamente dispersos pueden dispersarse como partículas sólidas finas en agua. Sin embargo es también posible usar las denominadas dispersiones coloidales de ácido silícico en agua. Tales dispersiones coloidales son mezclas acuosas alcalinas de ácido silícico. En el intervalo de pH alcalino están las partículas hinchadas y son estables en agua. Para un uso de estas dispersiones como sistema Pickering es ventajoso cuando el valor de pH de la emulsión de aceite en agua se ajusta con un ácido hasta pH de 2 a 7.

20 Preferentemente se usan coloides protectores orgánicos eventualmente en mezcla con coloides protectores inorgánicos.

25 En general se usan los coloides protectores en cantidades del 0,1 % al 15 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 10 % en peso, con respecto a la fase acuosa. Para coloides protectores inorgánicos se seleccionan a este respecto preferentemente cantidades del 0,5 % al 15 % en peso, con respecto a la fase acuosa. Los coloides protectores orgánicos se usan preferentemente en cantidades del 0,1 % al 10 % en peso, con respecto a la fase acuosa de la emulsión.

De acuerdo con una forma de realización se prefieren coloides protectores inorgánicos así como sus mezclas con coloides protectores orgánicos.

30 De acuerdo con otra forma de realización se prefieren coloides protectores neutros orgánicos. Se prefieren especialmente coloides protectores que llevan grupos OH tales como poli(alcoholes vinílicos) y poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados.

35 En general se usan poli(alcohol vinílico) y/o poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado en una cantidad total de al menos el 3 % en peso, preferentemente del 6 % al 8 % en peso, con respecto a las microcápsulas (sin coloide protector). A este respecto es posible añadir otros coloides protectores mencionados anteriormente de manera adicional a las cantidades preferentes de poli(alcohol vinílico) o poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado. Preferentemente se preparan las microcápsulas sólo con poli(alcohol vinílico) y/o poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado y sin adición de otros coloides protectores.

De acuerdo con otra forma de realización se prefieren mezclas de coloides protectores orgánicos tales como poli(alcoholes vinílicos) junto con derivados de celulosa.

40 Puede obtenerse poli(alcohol vinílico) mediante polimerización de acetato de vinilo, eventualmente en presencia de comonómeros, e hidrólisis del poli(acetato de vinilo) con escisión de los grupos acetilo con formación de grupos hidroxilo. El grado de hidrólisis de los polímeros puede ascender por ejemplo a del 1 % al 100 % y se encuentra preferentemente en el intervalo del 50 % al 100 %, en particular del 65 % al 95 %. Por poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados ha de entenderse en el contexto de esta solicitud un grado de hidrólisis de < 50 % y por poli(alcohol vinílico) de ≥ 50 % al 100 %. Se conoce en general la preparación de homopolímeros y copolímeros de acetato de vinilo así como la hidrólisis de estos polímeros con formación de polímeros que contienen unidades de alcohol vinílico. Los polímeros que contienen unidades de alcohol vinílico se comercializan por ejemplo como marcas Mowiol® de Kuraray Specialities Europe (KSE).

50 Se prefieren poli(alcoholes vinílicos) y/o poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados, cuya viscosidad de una solución acuosa al 4 % en peso presenta a 20 °C según la norma DIN 53015 un valor en el intervalo de 3 a 56 mPa·s, preferentemente un valor de 14 a 45 mPa·s. Se prefieren poli(alcoholes vinílicos) con un grado de hidrólisis de ≥ 65 %, preferentemente ≥ 70 %, en particular ≥ 75 %.

55 El uso de poli(alcohol vinílico) y/o poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado conduce a emulsiones estables también con tamaños de gota promedio pequeños como 1,5 - 2,5 µm. A este respecto corresponde el tamaño de las gotas de aceite casi al tamaño de las microcápsulas existentes tras la polimerización.

Procedimiento para la preparación de microcápsulas, preparándose

a) una emulsión de aceite en agua que contiene los monómeros, la sustancia lipófila y poli(alcohol vinílico) y/o poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado, ascendiendo el tamaño promedio de las gotas de aceite a 1,5 - 2,5  $\mu\text{m}$  y

5 b) polimerizándose por radicales los monómeros de la emulsión de aceite en agua obtenida según a).

Como iniciadores de radicales para la reacción de polimerización que transcurre por radicales pueden usarse los compuestos peroxo y azoicos habituales, de manera conveniente en cantidades del 0,2 % al 5 % en peso, con respecto al peso de los monómeros.

10 Dependiendo del estado de agregado del iniciador de radicales y su comportamiento de solubilidad puede alimentarse éste como tal, preferentemente sin embargo como solución, emulsión o suspensión, de manera que pueden dosificarse en particular pequeñas cantidades de sustancia de iniciadores de radicales de manera más precisa.

15 Como iniciadores de radicales preferentes pueden mencionarse 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, hidroperóxido de terc-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano y hidroperóxido de cumeno.

Los iniciadores de radicales especialmente preferentes son peróxido de di-(3,5,5-trimetilhexanoilo), 4,4'-azobisisobutironitrilo, perpivalato de terc-butilo y 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo. Estos presentan una vida media de 10 horas en un intervalo de temperatura de 30 °C a 100 °C.

20 Además es posible añadir a la polimerización agentes reguladores conocidos por el experto en cantidades habituales, tales como terc-dodecilmercaptopano o tioglicolato de etilhexilo.

25 Por regla general se realiza la polimerización a de 20 °C a 100 °C, preferentemente a de 40 °C a 95 °C. Dependiendo de la sustancia lipófila deseada puede formarse la emulsión de aceite en agua a una temperatura a la que el material de núcleo es líquido/aceitoso. De manera correspondiente debe seleccionarse un iniciador de radicales, cuya temperatura de descomposición se encuentre por encima de esta temperatura, y debe realizarse la polimerización igualmente de 2 a 50 °C por encima de esta temperatura, de modo que se seleccionan eventualmente iniciadores de radicales cuya temperatura de descomposición se encuentra por encima del punto de fusión de la sustancia lipófila.

30 Una variante de procedimiento habitual para sustancias lipófilas con un punto de fusión de hasta aproximadamente 60 °C es una temperatura de reacción que comienza a 60 °C, que se eleva en el transcurso de la reacción hasta 85 °C. Los iniciadores de radicales ventajosos tienen un tiempo de vida media de 10 horas en el intervalo de 45 °C a 65 °C, tal 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 altas. Para temperaturas iniciales alrededor de los 85 °C se prefieren iniciadores de radicales con un tiempo de vida media de 10 horas en el intervalo de 70 °C a 90 °C, tal como per-2-etilhexanoato de t-butilo.

De manera conveniente se realiza la polimerización con presión normal, sin embargo puede trabajarse también con presión reducida o ligeramente elevada por ejemplo a una temperatura de polimerización por encima de 100 °C, o sea aproximadamente en el intervalo de 50 kPa a 500 kPa.

40 Los tiempos de reacción de la polimerización ascienden normalmente a de 1 a 10 horas, en la mayoría de los casos de 2 a 5 horas.

Una variante del procedimiento de acuerdo con la invención usando poli(alcohol vinílico) y/o poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado permite un modo de procedimiento ventajoso, de acuerdo con el cual se dispersa y se polimeriza directamente a temperatura elevada.

45 A continuación de la propia reacción de polimerización con una conversión del 90 % al 99 % en peso es ventajoso por regla general formar las dispersiones acuosas de microcápsulas en gran parte libres de portadores de olor, tales como monómeros residuales y otras partes constituyentes orgánicas volátiles. Esto puede conseguirse de manera en sí conocida físicamente mediante separación destilativa (en particular por medio de destilación con vapor de agua) o mediante desprendimiento con un gas inerte. Además puede realizarse esto químicamente, tal como se describe en el documento WO 99/24525, ventajosamente mediante polimerización iniciada por redox, tal como se describe en los documentos DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 y DE-A 44 35 422.

50 Las microcápsulas de acuerdo con la invención son adecuadas dependiendo de la sustancia lipófila para papel carbón, en la cosmética, para el encapsulamiento de adhesivos, componentes adhesivos, catalizadores o en la protección de plantas o generalmente para el encapsulamiento de biocidas. Especialmente son adecuadas las

microcápsulas de acuerdo con la invención para materiales acumuladores de calor latente.

Los materiales acumuladores de calor latente son sustancias de acuerdo con la definición que presentan una transferencia de fases en el intervalo de temperatura, en el que debe realizarse una transmisión de calor. Preferentemente, la sustancia lipófila presenta una transferencia de fases sólido/líquido en el intervalo de temperatura de -20 °C a 120 °C.

Como sustancias adecuadas pueden mencionarse a modo de ejemplo:

- compuestos de hidrocarburo alifáticos, tales como hidrocarburos C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> saturados o insaturados, que están ramificados o son preferentemente lineales, tales 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;
- compuestos de hidrocarburo aromáticos, tales como benceno, naftaleno, bifenilo, o- o n-terfenilo, hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> tales como dodecibenceno, tetradecibenceno, hexadecibenceno, hexilnaftaleno o decilnaftaleno;
- ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> saturados o insaturados tales como ácido láurico, ácido esteárico, ácido oleico o ácido behénico, preferentemente mezclas eutécticas de ácido decanoico con por ejemplo: ácido mirístico, ácido palmítico o ácido láurico,
- alcoholes grasos tales como alcohol laurílico, alcohol estearílico, alcohol oleílico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, mezclas tales como alcohol graso de coco así como los denominados oxoalcoholes que se obtienen mediante hidroformilación de  $\alpha$ -olefinas y otras reacciones;
- aminas grasas C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, tales como decilamina, dodecilamina, tetradecilamina o hexadecilamina;
- ésteres tales como ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> de ácidos grasos tales como palmitato de propilo, estearato de metilo o palmitato de metilo así como preferentemente sus mezclas eutécticas o cinamato de metilo;
- ceras naturales y sintéticas tales como ceras de ácido montánico, ceras de éster montánico, cera de carnauba, cera de polietileno, ceras oxidadas, cera de poliviniléter, cera de acetato de etilvinilo o ceras duras según el procedimiento de Fischer-Tropsch;
- hidrocarburos halogenados tales como cloroparafina, bromooctadecano, bromopentadecano, bromononadecano, bromoeicosano, bromodocosano.

Además son adecuadas mezclas de estas sustancias siempre que no se produzca una reducción del punto de fusión por encima del intervalo deseado, o se vuelva demasiado bajo el calor de fusión de la mezcla para una aplicación práctica.

Es ventajoso por ejemplo el uso de n-alcanos puros, n-alcanos con una pureza superior al 80 % o de mezclas de alcanos, tal como se producen como destilado técnico y como tales son habituales en el comercio.

Además puede ser ventajoso añadir a las sustancias lipófilas compuestos solubles en las mismas, para impedir así el retardo de la cristalización que se produce en parte en caso de las sustancias no polares. Ventajosamente se usa, tal como se ha descrito en el documento US-A 5 456 852, compuestos con punto de fusión de 20 a 120 K más alto que la propia sustancia de núcleo. Los compuestos adecuados son los ácidos grasos, alcoholes grasos, amidas grasas así como compuestos de hidrocarburo alifáticos mencionados anteriormente como sustancias lipófilas. Se añaden éstos en cantidades del 0,1 % al 10 % en peso con respecto al núcleo de cápsula.

Los materiales acumuladores de calor latente se seleccionan dependiendo del intervalo de temperatura en el que se desean los acumuladores de calor. Por ejemplo, para acumuladores de calor en materiales de construcción en clima templado se usan preferentemente materiales acumuladores de calor latente, cuya transferencia de fases sólido/líquido se encuentra en el intervalo de temperatura de 0 °C a 60 °C. Así se selecciona por regla general para aplicaciones de interiores sustancias individuales o mezclas con temperaturas de conversión de 15 °C a 30 °C. En aplicaciones solares como medio acumulador o para evitar el sobrecalentamiento de un aislante térmico transparente, tal como se describe en el documento EP-A 333 145, son adecuadas sobre todo temperaturas de conversión de 30-60 °C. Para aplicaciones en el sector textil son ventajosas sobre todo temperaturas de conversión de 0 °C a 40 °C, para líquidos portadores de calor de -10 °C a 120 °C.

Los materiales acumuladores de calor latente preferentes son hidrocarburos alifáticos, de manera especialmente preferente aquéllos enumerados anteriormente a modo de ejemplo. En particular se prefieren hidrocarburos alifáticos con 14 a 20 átomos de carbono así como sus mezclas.

De acuerdo con una forma de realización preferente están dispuestos en la superficie exterior de la pared de cápsula adicionalmente polielectrolitos. Dependiendo de la cantidad de polielectrolito se trata de una disposición puntual del polielectrolito, de zonas de polielectrolito sobre la superficie hasta obtener una disposición uniforme del polielectrolito, que se parece a una capa o envoltura.

Por regla general asciende la proporción del polielectrolito a del 0,1 % al 10 % en peso con respecto al peso total de las microcápsulas que llevan polielectrolito. Preferentemente asciende la proporción de polielectrolito a del 0,5 - 5 % en peso, en particular a del 1 - 3 % en peso con respecto al peso total de las microcápsulas que llevan polielectrolito.

Dependiendo del campo de aplicación pueden ser necesarios distintos espesores de pared, de modo que puede ser además práctico orientar la cantidad de polielectrolito sobre la cantidad total de los monómeros de la pared.

Así asciende la cantidad de polielectrolito preferente según una forma de realización a del 10 % al 30 % en peso con respecto a la cantidad total de los monómeros del material de pared.

- 5 Según otra forma de realización asciende la cantidad de polielectrolito preferente a del 5 % al 15 % en peso con respecto a la cantidad total de los monómeros del material de pared. Por polielectrolitos se entiende generalmente polímeros con grupos ionizables o que pueden disociarse iónicamente, que pueden ser parte constituyente o sustituyente de la cadena polimérica. Habitualmente, el número de estos grupos que pueden ionizarse o que pueden disociarse de manera iónica en el polielectrolito es tan grande que los polímeros en la forma iónica (también denominados poliiiones) son solubles en agua o pueden hincharse en agua. Se prefieren polielectrolitos que presentan en agua a 25 °C una solubilidad de  $\geq 4$  g/l, en particular polielectrolitos con solubilidad ilimitada en agua. Se prefieren polielectrolitos que llevan una funcionalidad electrolito en cada unidad de repetición.

- 15 A diferencia de los coloides protectores, los polielectrolitos no tienen por regla general ninguna acción emulsionante o sólo una baja acción emulsionante y con frecuencia tienen una acción espesante. En el contexto de la presente invención tienen los polielectrolitos un peso molecular promedio de 500 a 10.000.000 g/mol, preferentemente de 1.000 a 100.000 g/mol, en particular de 1.000 a 10.000 g/mol. Pueden usarse polielectrolitos lineales o ramificados. Otros coloides protectores distintos de los coloides protectores usados en el contexto de la presente invención, que se añaden antes de la polimerización para la preparación de la emulsión de aceite en agua, son polielectrolitos en el contexto de la presente invención polímeros con grupos ionizables o que pueden disociarse de manera iónica que se llevan a contacto con las microcápsulas (o sea tras realizar la polimerización) en medio acuoso, preferentemente agua. Por medio acuoso ha de entenderse a este respecto mezclas acuosas, que contienen hasta el 10 % en peso con respecto al medio acuoso de un disolvente miscible con agua, que puede mezclarse con agua en la cantidad de uso deseada a 25 °C y 100 kPa. A esto pertenecen alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, glicol, glicerina y metoxietanol y éteres solubles en agua tales como tetrahidrofurano y dioxano así como aditivos apróticos tales como dimetilformamida o dimetilsulfóxido.

Dependiendo del tipo de los grupos que pueden disociarse se diferencian polielectrolitos catiónicos y aniónicos (también denominado como poliión). Se considera a este respecto la carga del poliión (sin contraión). Los polielectrolitos catiónicos se producen a partir de polímeros que contienen grupos básicos (polibases) mediante adición de protones o cuaternización.

- 30 Los polielectrolitos aniónicos se producen a partir de polímeros que contienen grupos ácido (poliácidos) mediante escisión de protones.

- La asignación del polielectrolito se realiza a este respecto según la carga total resultante del poliión (es decir sin contraión). Si el polielectrolito presenta grupos disociados cargados predominantemente de manera positiva, entonces se trata de un polielectrolito catiónico. Si por el contrario éste presenta grupos cargados predominantemente de manera negativa, entonces se trata de un polielectrolito aniónico.

- Preferentemente se usan uno o varios polielectrolitos catiónicos o uno o varios polielectrolitos aniónicos. De manera especialmente preferente se seleccionan uno o varios polielectrolitos catiónicos. Se supone que con adición consecutiva de varios polielectrolitos cargados de distinta manera se realiza la estructura de varias capas, siempre que la cantidad de polielectrolito en cada caso sea suficiente para la construcción de una capa. Por regla general, una cantidad de polielectrolito de al menos un 1 % en peso de polielectrolito con respecto al peso total de las microcápsulas que llevan polielectrolito conduce a un revestimiento. Sin embargo preferentemente se aplica sólo una capa de polielectrolito. En el caso de esta capa puede tratarse de un polielectrolito o una mezcla de varios polielectrolitos cargados de igual manera.

- 45 Los polielectrolitos aniónicos pueden obtenerse por ejemplo mediante polimerización por radicales de monómeros aniónicos etilénicamente insaturados en medio acuoso. Como monómeros aniónicos etilénicamente insaturados se tienen en cuenta por ejemplo ácidos carboxílicos C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> monoetilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, ácidos sulfónicos tales como ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico y ácido acrilamidometilpropanosulfónico y ácidos fosfónicos tales como ácido vinilfosfónico y/o en cada caso las sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo y/o de amonio de estos ácidos.

- 55 A los monómeros aniónicos usados preferentemente pertenecen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Se prefieren especialmente dispersiones acuosas de polímeros a base de ácido acrílico. Los monómeros aniónicos pueden polimerizarse o bien solos para dar homopolímeros o también en mezcla entre sí para dar copolímeros. Ejemplos de esto son los homopolímeros del ácido acrílico, homopolímeros del ácido metacrílico o copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico, copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico así como copolímeros de ácido metacrílico y ácido maleico.

La polimerización de los monómeros aniónicos puede realizarse sin embargo también en presencia al menos de otro monómero etilénicamente insaturado. Estos monómeros pueden ser no iónicos o sin embargo pueden portar una



carga catiónica. Ejemplos de comonómeros no iónicos son acrilamida, metacrilamida, N-alquil(C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>)acrilamidas, N-vinilformamida, ésteres de ácido acrílico de alcoholes monohidroxilados con 1 a 20 átomos de C tales como en particular acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isobutilo y acrilato de n-butilo, ésteres de ácido metacrílico de alcoholes monohidroxilados con 1 a 20 átomos de C, por ejemplo metacrilato de metilo y metacrilato de etilo, así como acetato de vinilo y propionato de vinilo.

Los monómeros catiónicos adecuados, que pueden copolimerizarse con los monómeros aniónicos, son acrilatos de dialquilaminoetilo, metacrilatos de dialquilaminoetilo, acrilatos de dialquilaminopropilo, metacrilatos de dialquilaminopropilo, dialquilaminoetilacrilamidas, dialquilaminoetilmetacrilamidas, dialquilaminopropilacrilamidas, dialquilaminopropilmetacrilamidas, cloruro de dialildimetilamonio, vinilimidazol así como los monómeros catiónicos neutralizados y/o cuaternizados en cada caso con ácidos minerales. Ejemplos individuales de monómeros catiónicos son acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dimetilaminopropilo, metacrilato de dimetilaminopropilo, acrilato de dietilaminopropilo y metacrilato de dietilaminopropilo, dimetilaminoetilacrilamida, dimetilaminoetilmetacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, dietilaminoetilacrilamida y dietilaminopropilacrilamida.

Los monómeros catiónicos pueden estar neutralizados o cuaternizados completamente o también sólo parcialmente, por ejemplo en cada caso hasta del 1 % al 99 %. El agente de cuaternización usado preferentemente para los monómeros catiónicos es sulfato de dimetilo. Puede realizarse la cuaternización de los monómeros sin embargo también con sulfato de dietilo o con agentes de alquilación, en particular haluros de alquilo tales como cloruro de metilo, cloruro de etilo o cloruro de bencilo. Los comonómeros se usan en la preparación de los polielectrolitos aniónicos por ejemplo en tales cantidades que las dispersiones de polímero producidas con dilución con agua y con valores de pH por encima de 7,0 y una temperatura de 20 °C son solubles en agua y presentan una carga aniónica. Con respecto a los monómeros usados en total en la polimerización asciende la cantidad de comonómeros no iónicos y/o catiónicos por ejemplo a del 0 % al 99 %, preferentemente a del 5 % al 75 % en peso y se encuentra en la mayoría de los casos en el intervalo del 5 % al 25 % en peso. Los monómeros catiónicos se usan a este respecto como máximo en una cantidad de modo que los polielectrolitos que se producen llevan en total una carga aniónica con valores de pH < 6,0 y una temperatura de 20 °C. La carga en exceso aniónica en los polímeros anfóteros producidos asciende por ejemplo al menos al 5 % en mol, preferentemente al menos al 10 % en mol, en particular al menos al 30 % en mol, de manera muy especialmente preferente al menos al 50 % en mol.

Ejemplos de copolímeros preferentes son copolímeros constituidos por del 25 % al 90 % en peso de ácido acrílico y del 75 % al 10 % en peso de acrilamida. Preferentemente se polimeriza al menos un ácido carboxílico C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> etilénicamente insaturado en ausencia de otros monómeros monoetilénicamente insaturados. Se prefieren especialmente homopolímeros de ácido acrílico, que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales de ácido acrílico en ausencia de otros monómeros.

Como agentes reticuladores para la preparación de polielectrolitos ramificados pueden usarse todos los compuestos que disponen de al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados en la molécula. Tales compuestos se usan por ejemplo en la preparación de poli(ácidos acrílicos) reticulados como polímeros superabsorbentes, véase el documento EP-A 0 858 478, página 4, línea 30 a página 5, línea 43. Ejemplos de agentes reticuladores son trialilamina, pentaeritritoltrialiléter, pentaeritritoltetraaliléter, metileno-bisacrilamida, N,N'-diviniletilenurea, aliléteres que contienen al menos dos grupos alilo o viniléteres que presentan al menos dos grupos vinilo de alcoholes polihidroxilados tales como por ejemplo sorbitol, 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, glicerina, dietilenglicol y de azúcares tales como sacarosa, glucosa, manosa, alcoholes dihidroxilados, completamente esterificados con ácido acrílico o ácido metacrílico, con 2 a 4 átomos de C tales como dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de butanodiol, diacrilatos o dimetacrilatos de polietilenglicoles con pesos moleculares de 300 a 600, triacrilatos de trimetilenpropano etoxilados o trimetacrilatos de trimetilenpropano etoxilados, trimetacrilato de 2,2-bis(hidroximetil)butanol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol y cloruro de trialilmetilamonio. En caso de que se usen agentes reticuladores en la preparación de las dispersiones de acuerdo con la invención, entonces ascienden las cantidades usadas en cada caso de agente reticulador por ejemplo a del 0,0005 % al 5,0 %, preferentemente a del 0,001 % al 1,0 % en peso, con respecto a los monómeros usados en total en la polimerización. Los agentes reticuladores usados preferentemente son pentaeritritoltrialiléter, pentaeritritoltetraaliléter, N,N'-diviniletilenurea, aliléteres que contienen al menos dos grupos alilo de azúcares tales como sacarosa, glucosa o manosa y trialilamina así como mezclas de estos compuestos.

Como polielectrolitos aniónicos pueden usarse además policondensados tales como por ejemplo resinas de ácido fenolsulfónico. Son adecuados condensados de aldehído, especialmente a base de formaldehído, acetaldehído, isobutiraldehído, propionaldehído, glutaraldehído y glioxal, de manera muy especialmente condensados de formaldehído a base de ácidos fenolsulfónicos. Como otros compuestos reactivos pueden usarse conjuntamente por ejemplo aminas o amidas, en particular aquéllas del ácido carbónico tal como por ejemplo urea, melamina o dicianodiamida para la preparación de las resinas de ácido fenolsulfónico.

Las resinas de ácido fenolsulfónico se encuentran preferentemente como sales. Preferentemente, los productos de condensación de acuerdo con la invención presentan un grado de condensación de 1 a 20 y un peso molecular promedio de 500 - 10.000 g/mol. La preparación de las resinas de ácido fenolsulfónico se realiza preferentemente de manera análoga al modo indicado en el documento EP-A 816 406.

Como polielectrolitos catiónicos se tienen en consideración por ejemplo polímeros del grupo de

- (a) polímeros que contienen unidades de vinilimidazolio,
- (b) poli(haluros de dialildimetilamonio),
- (c) polímeros que contienen unidades de vinilamina,
- 5 (d) polímeros que contienen unidades de etilenimina,
- (e) polímeros que contienen unidades de acrilato de dialquilaminoalquilo y/o metacrilato de dialquilaminoalquilo y
- (f) polímeros que contienen unidades de dialquilaminoalquilacrilamida y/o dialquilaminoalquilmetacrilamida.

Tales polímeros se conocen y pueden obtenerse en el comercio. Los monómeros en los que se basan los polielectrolitos catiónicos de los grupos (a)-(f) pueden usarse a este respecto en forma de las bases libres, preferentemente sin embargo en forma de sus sales con ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico así como en forma cuaternizada para la polimerización. Como agente de cuaternización se tienen en consideración por ejemplo sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de cetilo o cloruro de bencilo.

Ejemplos de polielectrolitos catiónicos son

- 15 (a) homopolímeros de metosulfato de vinilimidazolio y/o copolímeros de metosulfato de vinilimidazolio y N-vinilpirrolidona,
- (b) poli(cloruros de dialildimetilamonio),
- (c) polivinilaminas así como polivinilformamidas parcialmente hidrolizadas,
- (d) polietileniminas
- 20 (e) poli(acrilato de dimetilaminoetilo), poli(metacrilato de dimetilaminoetilo), copolímeros de acrilamida y acrilato de dimetilaminoetilo y copolímeros de acrilamida y metacrilato de dimetilaminoetilo, pudiéndose encontrar los monómeros básicos también en forma de sales con ácidos minerales o en forma cuaternaria y
- (f) polidimetilaminoetilacrilamida, polidimetilaminoetilmetacrilamida y copolímeros de acrilamida y dimetilaminoetilacrilamida, pudiéndose encontrar los monómeros catiónicos también en forma de las sales con
- 25 ácidos minerales o en forma cuaternaria.

Las masas molares promedio  $M_w$  de los polielectrolitos catiónicos ascienden al menos a 500 g/mol. Éstas se encuentran por ejemplo en el intervalo de 500 g/mol a 10 millones de g/mol, preferentemente en el intervalo de 1.000 a 500.000 g/mol y en la mayoría de los casos en de 1.000 a 5.000 g/mol.

Preferentemente se usan como polímeros catiónicos

- 30 (a) homopolímeros de metosulfato de vinilimidazolio y/o copolímeros de metosulfato de vinilimidazolio y N-vinilpirrolidona con una masa molar promedio  $M_w$  de en cada caso 500 a 10.000 g/mol,
- (b) poli(cloruros de dialildimetilamonio) con una masa molar promedio  $M_w$  de 1.000 a 10.000 g/mol,
- (c) polivinilaminas y polivinilformamidas parcialmente hidrolizadas con una masa molar promedio  $M_w$  de 500 a 10.000 g/mol y
- 35 (d) polietileniminas con una masa molar promedio  $M_w$  de 500 a 10.000 g/mol.

Los copolímeros de metosulfato de vinilimidazolio y N-vinilpirrolidona mencionados en (a) contienen por ejemplo del 10 % al 90 % en peso de N-vinilpirrolidona introducidos de manera polimerizada. En lugar de N-vinilpirrolidona puede usarse como comonomero al menos un compuesto del grupo de los ácidos carboxílicos  $C_3$  a  $C_5$  etilénicamente insaturados tales como en particular ácido acrílico o ácido metacrílico o los ésteres de estos ácidos carboxílicos con alcoholes monohidroxilados que contienen de 1 a 18 átomos de C tales como acrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo o metacrilato de n-butilo.

Como polímeros del grupo (b) se tienen en consideración preferentemente poli(cloruro de dialildimetilamonio). Además son adecuados los copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio y acrilato de dimetilaminoetilo, copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio y metacrilato de dimetilaminoetilo, copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio y acrilato de dimetilaminopropilo, copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio y dimetilaminoetilacrilamida y copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio y dimetilaminopropilacrilamida. Los copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio contienen por ejemplo del 1 % al 50 %, en la mayoría de los casos del 2 % al 30 % en mol al menos de uno de los comonomeros mencionados introducidos de manera polimerizada.

Los polímeros que contienen unidades de vinilamina (c) pueden obtenerse mediante polimerización de N-vinilformamida eventualmente en presencia de comonomeros e hidrólisis de las polivinilformamidas con escisión de grupos formilo con formación de grupos amino. El grado de hidrólisis de los polímeros puede ascender por ejemplo a del 1 % al 100 % y se encuentra preferentemente en el intervalo del 60 % al 100 %. Por polivinilformamidas parcialmente hidrolizadas ha de entenderse en el contexto de esta solicitud un grado de hidrólisis de  $\geq 50$  %, preferentemente de  $\geq 90$  %. La preparación de homopolímeros y copolímeros de N-vinilformamida así como la hidrólisis de estos polímeros con formación de polímeros que contienen unidades de vinilamina se describe detalladamente en el documento US 6.132.558, columna 2, línea 36 a columna 5, línea 25. Las realizaciones

realizadas allí se realizan por el presente documento mediante referencia al contenido de la divulgación de la presente invención. Los polímeros que contienen unidades de vinilamina se comercializan por ejemplo como marcas Catiofast® y Polymin® de BASF Aktiengesellschaft.

5 Los polímeros que contienen unidades de etilenimina del grupo (d) tales como polietileniminas son igualmente productos comerciales. Se venden éstos por ejemplo con la denominación Polymin® de BASF Aktiengesellschaft, por ejemplo Polymin®SK. En el caso de estos polímeros catiónicos se trata de polímeros de etilenimina, que se preparan mediante polimerización de etilenimina en medio acuoso en presencia de cantidades bajas de ácidos o compuestos formadores de ácido tales como hidrocarburos halogenados, por ejemplo cloroformo, tetracloruro de carbono, tetracloroetano o cloruro de etilo o se trata de productos de condensación de epíclorhidrina y compuestos  
10 que contienen grupos amino tales como monoaminas y poliaminas, por ejemplo dimetilamina, dietilamina, etilendiamina, dietilentriamina y trielentetramina o amoníaco. Éstos tienen por ejemplo masas molares  $M_w$  de 500 a 1 millón de g/mol, preferentemente de 1.000 a 500.000 g/mol.

A este grupo de polímeros catiónicos pertenecen también polímeros de injerto de etilenimina en compuestos que presentan un grupo amino primario o secundario, por ejemplo poliamidoaminas de ácidos dicarboxílicos y poliaminas. Las poliamidoaminas injertadas con etilenimina pueden hacerse reaccionar eventualmente aún con agentes reticuladores bifuncionales, por ejemplo con epíclorhidrina o bis-clorhidrinaéteres de polialquilenglicoles.

Como polímeros catiónicos del grupo (e) se tienen en consideración polímeros que contienen unidades de acrilato de dialquilaminoalquilo y/o metacrilato de dialquilaminoalquilo. Estos monómeros pueden usarse en la polimerización en forma de bases libres, preferentemente sin embargo en forma de sales con ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico así como en forma cuaternaria. Como agente de cuaternización se tienen en consideración por ejemplo sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de cetilo o cloruro de bencilo. A partir de estos monómeros pueden prepararse tanto homopolímeros como también copolímeros. Como comonómeros son adecuados por ejemplo acrilamida, metacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo y mezclas de los monómeros mencionados.

25 Los polímeros catiónicos del grupo (f) son polímeros que contienen unidades de dimetilaminoetilacrilamida o dimetilaminoetilmetacrilamida, que contienen los monómeros catiónicos preferentemente en forma de sales con ácidos minerales o en forma cuaternaria. Según esto puede tratarse de homopolímeros y de copolímeros. Son ejemplos homopolímeros de dimetilaminoetilacrilamida, que está cuaternizada completamente con sulfato de dimetilo o con cloruro de bencilo, homopolímeros de dimetilaminoetilmetacrilamida, que está cuaternizada  
30 completamente con sulfato de dimetilo, cloruro de metilo, cloruro de etilo o cloruro de bencilo así como copolímeros de acrilamida y dimetilaminoetilacrilamida cuaternizada con sulfato de dimetilo.

Aparte de tales polimerizaciones que están constituidos únicamente por monómeros catiónicos, pueden usarse también polímeros anfóteros como polímeros catiónicos con la condición previa de que éstos porten en total una carga catiónica. La carga en exceso catiónica en los polímeros anfóteros asciende por ejemplo al menos al 5 % en mol, preferentemente al menos al 10 % en mol y se encuentra en la mayoría de los casos en el intervalo del 15 % al 95 % en mol. Ejemplos de polímeros anfóteros con una carga en exceso catiónica son

- copolímeros de acrilamida, acrilato de dimetilaminoetilo y ácido acrílico, que contienen al menos un 5 % en mol más de acrilato de dimetilaminoetilo que de ácido acrílico introducido de manera polimerizada,
- copolímeros de metosulfato de vinilimidazolio, N-vinilpirrolidona y ácido acrílico, que contienen al menos un 5 %  
40 en mol más de metosulfato de vinilimidazolio que de ácido acrílico introducido de manera polimerizada,
- copolímeros hidrolizados de N-vinilformamida y un ácido carboxílico  $C_3$  a  $C_5$  etilénicamente insaturado, preferentemente ácido acrílico o ácido metacrílico, con un contenido en unidades de vinilamina de al menos un 5 % en mol más alto que de unidades de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados
- copolímeros de vinilimidazol, acrilamida y ácido acrílico, seleccionándose el valor de pH de modo que esté  
45 cargado catiónicamente al menos un 5 % en mol más de vinilimidazol que ácido acrílico esté introducido de manera polimerizada.

Los polielectrolitos adecuados de acuerdo con la invención pueden ser además biopolímeros, tales como ácido algínico, goma arábiga, ácidos nucleicos, pectinas, proteínas, así como biopolímeros químicamente modificados, tales como polisacáridos iónicos o que pueden ionizarse, por ejemplo carboximetilcelulosa, quitosano, sulfato de  
50 quitosano y ligninasulfonato.

Preferentemente se selecciona el polielectrolito del grupo que comprende poli(ácidos acrílicos), precondensados de ácido fenolsulfónico, poli(cloruros de dialildimetilamonio), polivinilaminas, polivinilformamidas parcialmente hidrolizadas y polietilenimina.

Según una forma de realización se prefieren polielectrolitos aniónicos, en particular de los poli(ácidos acrílicos) y resinas de ácido fenolsulfónico.  
55

Según una forma de realización se prefieren polielectrolitos catiónicos, en particular de los grupos (b), (c) y (d), o sea poli(cloruros de dialildimetilamonio), polivinilaminas y polivinilformamidas parcialmente hidrolizadas y polietileniminas. De manera especialmente preferente se usan como polielectrolitos catiónicos poli(cloruros de

dialildimetilamonio).

Las microcápsulas modificadas con polielectrolito se obtienen llevando a contacto las microcápsulas o preferentemente una dispersión de microcápsulas con uno o varios polielectrolitos eventualmente en agua o un medio acuoso.

- 5 Se prefieren microcápsulas que están modificadas con polielectrolito, tienen un tamaño de partícula promedio de 1,5 - 2,5  $\mu\text{m}$  y de las cuales el 90 % de las partículas tiene un tamaño de partícula  $\leq 4 \mu\text{m}$  así como la combinación de las formas de realización preferentes. Éstas se obtienen llevándose a contacto las microcápsulas que comprenden un núcleo de cápsula y una pared de cápsula constituida por
- 10 del 30 % al 90 % en peso de uno o varios ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> del ácido acrílico y/o ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico, preferentemente de uno o varios ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> del ácido acrílico y/o ácido metacrílico (monómeros I),
- del 10 % al 70 % en peso de una mezcla de monómeros de divinilo y polivinilo (monómeros II), ascendiendo la proporción de los monómeros de polivinilo a del 2 % al 90 % en peso, con respecto a los monómeros II así como
- 15 del 0 % al 30 % en peso de otros monómeros (monómero III)

en cada caso con respecto al peso total del monómero, teniendo las microcápsulas un tamaño de partícula promedio de 1,5 - 2,5  $\mu\text{m}$  y teniendo el 90 % de las partículas un tamaño de partícula  $\leq 4 \mu\text{m}$ , con uno o varios polielectrolitos en agua o un medio acuoso. Preferentemente se lleva a contacto una dispersión de microcápsulas con uno o varios polielectrolitos.

20 Preferentemente éstas se obtienen preparándose

- a) una emulsión de aceite en agua, que contiene los monómeros, la sustancia lipófila y poli(alcohol vinílico) y/o poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado, ascendiendo el tamaño promedio de las gotas de aceite a de 1,5 - 2,5  $\mu\text{m}$ ,
- 25 b) polimerizándose por radicales los monómeros de la emulsión de aceite en agua obtenida según a) y aislándose eventualmente las microcápsulas
- c) llevándose a contacto las microcápsulas o dispersión de microcápsulas obtenidas según b) con uno o varios polielectrolitos eventualmente en agua o un medio acuoso.

El polielectrolito se dosifica a este respecto a la dispersión de microcápsulas de partida en sustancia o en solución preferentemente como solución acuosa. La cantidad de polielectrolito asciende a este respecto a del 0,1 % al 5 % en peso, preferentemente a del 0,25 % al 1,5 % en peso, con respecto a la cantidad de microcápsulas de partida.

Las microcápsulas de acuerdo con la invención pueden aislarse eventualmente a continuación mediante secado por pulverización. Mediante la etapa de procedimiento de la polimerización por radicales b) se produce una dispersión de microcápsulas de partida como producto intermedio que se lleva a contacto en la etapa c) con el polielectrolito. La distribución de tamaños de partícula de la dispersión de microcápsulas modificada con polielectrolito es a este respecto invariable con respecto a la dispersión de microcápsulas de partida. Preferentemente se lleva a contacto la dispersión de microcápsulas obtenida a partir de la etapa de procedimiento b) con uno o varios polielectrolitos, o sea sin aislamiento intermedio de las microcápsulas. Dado que en este caso está presente una dispersión acuosa, se tiene ya el medio deseado en el que pueden llevarse a contacto las microcápsulas y el polielectrolito. Por llevar a contacto ha de entenderse por ejemplo mezclar con agitadores o mezcladoras habituales.

40 Las microcápsulas de acuerdo con la invención pueden procesarse directamente como dispersión acuosa de microcápsulas o en forma de un polvo. Las microcápsulas presentan en el procesamiento en el sector textil una buena estabilidad frente a la limpieza química así como buenas velocidades de evaporación. Además tienen buenos valores de nebulización.

La aplicación del polvo de microcápsulas de acuerdo con la invención es variada. Así puede usarse ventajosamente para la modificación de fibras y productos textiles por ejemplo de tejidos textiles y materiales textiles no tejidos (por ejemplo materiales no tejidos), etc. Como formas de aplicación pueden mencionarse según esto en particular revestimientos de microcápsulas, espumas con microcápsulas y fibras textiles modificadas con microcápsulas. Para revestimientos se aplican las microcápsulas junto con un aglutinante polimérico y eventualmente otros coadyuvantes, por regla general como dispersión, sobre un producto textil. Los aglutinantes textiles habituales son polímeros formadores de película con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -45 °C a 45 °C, preferentemente de -30 °C a 12 °C. La preparación de tales revestimientos de microcápsulas se describe por ejemplo en el documento WO 95/34609, al que se hace referencia de manera expresa. La modificación de espumas con microcápsulas se realiza de manera similar, tal como se describe en el documento DE 981576T y el documento US 5.955.188. El sustrato espumado previamente, preferentemente un poliuretano o poliéster, se trata en superficie con una dispersión de microcápsulas que contiene aglutinante. A continuación llega la mezcla de aglutinante-microcápsulas mediante aplicación de vacío a la estructura de espuma de poro abierto, en la que se cura el

aglutinante y une las microcápsulas al sustrato. Otra posibilidad de procesamiento es la modificación de las propias fibras textiles, por ejemplo mediante hilado de una masa fundida o una dispersión acuosa tal como se describe en el documento US 2002/0054964. Los procedimientos de hilado en fundido se usan a este respecto para fibras de nailon, de poliéster, de polipropileno y fibras similares, mientras que el procedimiento de hilado en húmedo sirve sobre todo para la preparación de fibras acrílicas.

Otro campo de aplicación amplio son materiales de construcción adhesivos con aglutinantes minerales, silicáticos o poliméricos. Se diferencia a este respecto entre cuerpos moldeados y masas de revestimiento. Así se caracterizan éstos por su estabilidad frente a la hidrólisis en comparación con los materiales acuosos y con frecuencia materiales acuosos de manera alcalina.

Por un cuerpo moldeado mineral se entiende un cuerpo moldeado que se produce a partir de una mezcla de un aglutinante mineral, agua, fundentes así como eventualmente coadyuvantes tras conformación debido a que la mezcla de aglutinante mineral-agua cura como función del tiempo, eventualmente con acción de temperatura elevada. Se conocen en general aglutinantes minerales. Se trata de sustancias inorgánicas finamente divididas tales como cal, yeso, arcilla, barro y/o cemento, que mediante agitación con agua se transforman en su forma lista para su uso, dejando a esta última por sí misma que solidifique a modo de roca al aire o también bajo agua, eventualmente con acción de temperatura elevada, como función del tiempo.

Los fundentes están compuestos por regla general de roca natural o sintética granulosa o en forma de fibras (grava, arena, fibras de vidrio o minerales), en casos especiales también de metales o fundentes orgánicos o de mezclas de los fundentes mencionados, con tamaños de grano o longitudes de fibra que están adaptados al respectivo fin de uso de manera en sí conocida. Con frecuencia se usan para el fin de la coloración también pigmentos de color como fundentes.

Como coadyuvantes se tienen en consideración en particular aquellas sustancias que aceleran o retrasan el curado o que influyen en la elasticidad o porosidad del cuerpo moldeado mineral solidificado. Según esto se trata en particular de polímeros, tal como se conocen éstos por ejemplo por el documento US-A 4.340.510, el documento GB-PS 1 505 558, el documento US-A 3.196.122, el documento US-A 3.043.790, el documento US-A 3.239.479, el documento DE-A 43 17 035, el documento DE-A 43 17 036, el documento JP-A 91/131 533 y otros documentos.

Las microcápsulas de acuerdo con la invención son adecuadas para la modificación de materiales de construcción adhesivos minerales (preparaciones a modo de mortero), que contienen un aglutinante mineral que está constituido por del 70 % al 100 % en peso de cemento y del 0 % al 30 % en peso de yeso. Esto se aplica en particular cuando el cemento es el único aglutinante mineral. La acción de acuerdo con la invención es a este respecto esencialmente independiente del tipo de cemento. Dependiendo del proyecto pueden usarse por tanto cemento de alto horno, cemento bituminoso, cemento portland, cemento portland hidrofobizado, cemento rápido, cemento de expansión o cemento aluminoso, resultando especialmente favorable el uso de cemento portland. Con respecto a otros detalles se remite al documento DE-A 196 23 413. De manera típica contienen las composiciones secas de materiales de construcción adhesivos minerales, con respecto a la cantidad de aglutinante mineral, del 0,1 % al 20 % en peso de microcápsulas.

Preferentemente se usan las microcápsulas de acuerdo con la invención como aditivo en masas de revestimiento minerales tal como el enfoscado. Un enfoscado de este tipo para la zona interior se compone habitualmente de yeso como aglutinante. Por regla general asciende la proporción en peso de yeso/microcápsulas a de 95 : 5 a 70 : 30. Naturalmente son posibles proporciones de microcápsulas más altas.

Los revestimientos para la zona exterior tales como fachadas exteriores o espacios húmedos pueden contener cemento (enfoscado cementoso), cal o vidrio soluble (enfoscado mineral o de silicato) o dispersiones de plástico (enfoscado de resina sintética) como aglutinante junto con cargas y eventualmente pigmentos para coloración. La proporción de las microcápsulas en el sólido total corresponde a las proporciones en peso para enfoscado de yeso.

Además son adecuadas las microcápsulas de acuerdo con la invención como aditivo en cuerpos moldeados poliméricos o masas de revestimiento poliméricas. Por esto se entiende plásticos termoplásticos y duroplásticos, durante cuyo procesamiento no se destruyen las microcápsulas. Son ejemplos resinas epoxídicas, de urea, de melamina, de poliuretano y de silicona y también lacas tanto a base de disolventes, a base de High-Solid, laca en polvo o laca de base de agua y películas de dispersión. Es adecuado el polvo de microcápsulas también para la incorporación en espumas de plástico y fibras. Ejemplos de espuma son espuma de poliuretano, espuma de poliestireno, espuma de látex y espuma de resina de melamina.

Además son adecuadas las microcápsulas de acuerdo con la invención como aditivo en cuerpos moldeados que contienen lignocelulosa, tal como placas de virutas.

Además pueden conseguirse efectos ventajosos cuando se procesan las microcápsulas de acuerdo con la invención en cuerpos moldeados minerales, que se espuman.

Además son adecuadas las microcápsulas de acuerdo con la invención para la modificación de placas de cartón yeso. A este respecto se incorporan preferentemente del 5 % al 40 % en peso, en particular del 20 % al 35 % en

5 peso, de polvo de microcápsulas con respecto al peso total de la placa de cartón yeso (sustancia seca). La fabricación de placas de cartón yeso con acumuladores de calor latente microencapsulados se conoce generalmente y se describe en el documento EP-A 1 421 243, al que se hace referencia de manera expresa. A este respecto pueden usarse en lugar de cartón a base de celulosa también estructuras alternativas, a modo de fibras como cubiertas por ambos lados para la "placa de cartón yeso". Los materiales alternativos son fibras de polímero de por ejemplo polipropileno, poliéster, poliamida, poliácridatos, poliacrilonitrilo y similares. También son adecuadas las fibras de vidrio. Los materiales alternativos pueden usarse como tejido y como los denominados "materiales textiles no tejidos", o sea como estructura a modo de material no tejido. Las placas de construcción de este tipo se conocen por ejemplo por los documentos US 4.810.569, US 4.195.110 y US 4.394.411.

10 Además son adecuadas las microcápsulas de acuerdo con la invención para la preparación de líquido portador de calor. Por el término líquido portador de calor se quiere decir en el contexto de esta solicitud tanto líquidos para el transporte de calor como líquidos para el transporte de frío, o sea líquidos de refrigeración. El principio de la transmisión de energía de calor es igual en los dos casos y se diferencia únicamente en la dirección de transmisión.

15 Los siguientes ejemplos explicarán en más detalle la invención. En el caso de las indicaciones de porcentaje en los ejemplos se trata de porcentaje en peso siempre que no se indique lo contrario.

20 El tamaño de partícula del polvo de microcápsulas se determina con un Malvern Particle Sizer tipo 3600E de acuerdo con un procedimiento de medición estándar, que está documentado en la bibliografía. El valor D(0,1) dice que el 10 % de las partículas tiene un tamaño de partícula (según el promedio volumétrico) hasta este valor. De manera correspondiente significa D(0,5) que el 50 % de las partículas tiene un tamaño de partícula (según el promedio volumétrico) menor/igual a este valor. El valor de intervalo de calibración resulta del cociente de la diferencia (D(0,9) - D(0,1)) y D(0,5).

#### Determinación de la velocidad de evaporación

25 Para el tratamiento previo se secaron 2 g de la dispersión de microcápsulas en una bandejita de metal durante dos horas a 105 °C para eliminar el agua residual eventual. Entonces se determinó el peso ( $m_0$ ). Tras calentar durante una hora hasta 180 °C se determina tras enfriamiento de nuevo el peso ( $m_1$ ). La diferencia de peso ( $m_0 - m_1$ ) con respecto a  $m_0$  y multiplicada por 100 indica la velocidad de evaporación en %. Cuanto más pequeño sea el valor, más compactas están las microcápsulas. A este respecto ha de tenerse en cuenta que debían realizarse comparaciones en la velocidad de evaporación siempre con tamaños de cápsula y sistemas de estabilizador comparables.

30 Preparación de la dispersión de microcápsulas

#### Ejemplos 1a y 1b: cápsulas estabilizadas mediante sistemas Pickering inorgánicos

##### Ejemplo 1a (no de acuerdo con la invención)

##### Fase acuosa

35 630 g agua  
 110 g de una dispersión coloidal al 50 % de SiO<sub>2</sub> en agua a pH 9,2 (tamaño de partícula de aproximadamente 80-100 nm)  
 20,0 g de una solución acuosa al 1 % en peso de metilhidroxietilcelulosa (Culminal® MHEC 15000 PFR)  
 2,1 g de una solución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio

##### Fase aceitosa

40 431 g de corte de parafina tec., C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> (aproximadamente un 92 % de C<sub>18</sub>)  
 9 g de Sasolwax 6805 (parafina de punto de fusión más alto)  
 82,5 g de metacrilato de metilo (MMA)  
 27,5 g de diacrilato de butanodiol (BDA<sub>2</sub>)  
 0,76 g de tioglicolato de etilhexilo  
 45 0,92 g de una solución al 75 % en peso de perpivalato de terc-butilo en hidrocarburos alifáticos

##### Adición 1

7,65 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo

##### Alimentación 1

28,34 g de una solución acuosa al 1,1 % en peso de ácido ascórbico

50 a) Se dispuso la fase acuosa y se ajustó con ácido sulfúrico al 20 % en peso hasta un valor de pH de 2,5. A 40 °C se añadió la fase aceitosa y se dispersó con un dispositivo agitador-mezclador de marcha rápida a 3500 rpm durante 40 minutos. Se obtuvo una emulsión estable.

5 b) La emulsión se calentó con agitación con un agitador tipo ancla durante un espacio de tiempo de 60 minutos hasta 67 °C, se calentó en el intervalo de otros 60 minutos hasta una temperatura de 85 °C y se mantuvo a esta temperatura durante una hora. Se añadió la adición 1 y se enfrió la dispersión de microcápsulas producida en el intervalo de 30 minutos con agitación hasta 20 °C, mientras que se dosificó la adición 1 durante un espacio de tiempo de 80 minutos.

Se obtuvo una dispersión de microcápsulas con un contenido en sólidos del 43,8 % en peso y un tamaño de partícula promedio de  $D[4,3] = 8,34 \mu\text{m}$ , intervalo de calibración = 0,98. La velocidad de evaporación se encontraba en un 70,6 %, el valor de nebulización en 1,3 mg / g.

**Ejemplo 1b**

10 Se trabajó de manera análoga al ejemplo 1a, sustituyéndose el 50 % en peso del diacrilato de butanodiol por tetraacrilato de pentaeritritol (PETIA). Se obtuvo una dispersión de microcápsulas con un contenido en sólidos del 39,3 % en peso y un tamaño de partícula promedio de  $D[4,3] = 5,82 \mu\text{m}$ , intervalo de calibración = 1,01. La velocidad de evaporación se encontraba en un 64,6 %.

**Ejemplos 2a-2e**

15 Fase acuosa

- 380 g de agua
- 190 g de una dispersión acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (Culminal® MHPC 100)
- 47,5 g de una solución acuosa al 10 % en peso de poli(alcohol vinílico) (Mowiol 15-79)
- 2,1 g de una solución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio

20 Fase aceitosa

- 431 g de octadecano tec., (pureza al 95 % en peso)
- 9 g de Sasolwax 6805 (parafina de punto de fusión más alto)
- 19,6 g de metacrilato de metilo
- 19,6 g de mezcla de agente reticulador, véase la tabla 1
- 25 9,8 g de ácido metacrílico
- 0,7 g de una solución al 75 % en peso de perpivalato de terc-butilo en hidrocarburos alifáticos

Adición 1

- 5,38 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo

Alimentación 1

30 28,3 g de una solución acuosa al 1,1 % en peso de ácido ascórbico

a) A 40 °C se dispuso la fase acuosa anterior y tras adición de la fase aceitosa se dispersó con un dispositivo agitador-mezclador de marcha rápida a 3500 rpm. Tras la dispersión durante 40 minutos se obtuvo una emulsión estable.

35 b) La emulsión se calentó con agitación con un agitador tipo ancla durante un espacio de tiempo de 60 minutos hasta 70 °C, se calentó en el intervalo de otros 60 minutos hasta una temperatura de 85 °C y se mantuvo a esta temperatura durante una hora. Se añadió la adición 1 y se enfrió la dispersión de microcápsulas producida con agitación en el intervalo de 30 minutos hasta 20 °C, mientras que se dosificó la alimentación 1.

Las características de las dispersiones de microcápsulas obtenidas pueden deducirse de la tabla 1. Las microcápsulas tenían un tamaño de partícula promedio de  $D[4,3] = 3-5 \mu\text{m}$

40 Tabla 1: microcápsulas con distintas mezclas de agente reticulador

Ejemplo	Mezcla de agente reticulador		D[4,3] [ $\mu\text{m}$ ]	Intervalo de calibración	Contenido en sólidos [%]	Velocidad de evaporación [%]
	BDA <sub>2</sub> [% en peso]	PETIA [% en peso]				
2a	100	0	4,58	1,01	44,0	11,3
2b	95	5	3,48	0,84	42,6	6,7
2c	87,5	12,5	3,58	1,12	43,1	3,9

(continuación)

Ejemplo	Mezcla de agente reticulador		D[4,3] [μm]	Intervalo de calibración	Contenido en sólidos [%]	Velocidad de evaporación [%]
	BDA <sub>2</sub> [% en peso]	PETIA [% en peso]				
2d	75	25	3,76	0,91	43,4	3,9
2e	0	100	3,66	0,94	43,2	30,4
BDA <sub>2</sub> : diacrilato de butanodiol						
PETIA: tetraacrilato de pentaeritritol						

Los ejemplos 2a y 2e son no de acuerdo con la invención.

### Ejemplos 3a-3h

#### 5 Fase acuosa

425 g de agua  
 412 g de una solución acuosa al 10 % en peso de poli(alcohol vinílico) (Mowiol 40-88)  
 2,1 g de una solución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio

#### Fase aceitosa

10 431 g de corte de parafina tec., C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> (aproximadamente un 92 % de C<sub>18</sub>)  
 9 g de Sasolwax 6805 (parafina de punto de fusión más alto)  
 77,6 g mezcla de monómeros, de acuerdo con la tabla 2  
 0,76 g tioglicolato de etilhexilo  
 0,7 g de una solución al 75 % en peso de perpivalato de terc-butilo en hidrocarburos alifáticos

#### 15 Adición 1

5,38 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo,

#### Alimentación 1

28,3 g de una solución acuosa al 1,1 % en peso de ácido ascórbico

#### Adición 2

20 1,00 g solución de hidróxido de sodio al 25 %  
 1,43 g agua

a) A 70 °C se dispuso la fase acuosa anterior y tras la adición de la fase aceitosa se dispersó con un dispositivo agitador-mezclador de marcha rápida a 6000 rpm. Tras la dispersión durante 40 minutos se obtuvo una emulsión estable de tamaño de partícula promedio D[4,3]=2,3 μm de diámetro.

25 b) La emulsión se calentó con agitación con un agitador de tipo ancla durante 60 minutos hasta 70 °C, se calentó en el intervalo de otros 60 minutos hasta 85 °C y se mantuvo a esta temperatura durante hora. Se añadió la adición 1 y se enfrió la dispersión de microcápsulas producida en el intervalo de 30 minutos con agitación hasta 20 °C, mientras que se añadía a esto la alimentación 1. Se añadió la adición 2 para ajustar el valor de pH a 7.

Las características de las dispersiones de microcápsulas obtenidas están descritas en la tabla 2.

30



Tabla 2: velocidades de evaporación en distintas mezclas de monómeros (las indicaciones de monómeros están en % en peso)

Ejemplo	3a (comparación)	3b	3c	3d	3e	3f	3g	3h
Mezcla de monómeros								
Monómeros la	65 % de MMA	65 % de MMA	65 % de MMA	65 % de MMA	65 % de MMA	45 % de MMA	25 % de MMA	5 % de MMA
Monómeros 1b	10 % de MAS	10 % de MAS	10 % de MAS	10 % de MAS	10 % de MAS	30 % de MAS	50 % de MAS	70 % de MAS
Monómeros II	25 % de BDA <sub>2</sub>	20 % de BDA <sub>2</sub>	15 % de BDA <sub>2</sub>	10 % de BDA <sub>2</sub>		15 % de BDA <sub>2</sub>	15 % de BDA <sub>2</sub>	15 % de BDA <sub>2</sub>
	0 % de PETIA	5 % de PETIA	10 % de PETIA	15 % de PETIA	20 % de PETIA	10 % de PETIA	10 % de PETIA	10 % de PETIA
Proporción BDA <sub>2</sub> /PETIA	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	60/40	60/40	60/40
D[4,3] [µm]	2,06	2,04	1,94	1,91	1,87	1,8	1,94	2,3
Intervalo de calibración	0,35	0,35	0,34	0,35	0,30	0,25	0,35	0,3
Contenido en sólidos [%]	40,6	40,0	40,1	40,1	40,8	40,1	40,5	40,7
Velocidad de evaporación [%]	22,7	7,0	6,3	8,3	9,7	2,4	7,2	2,8
Velocidad de evaporación <sup>1)</sup> [%]	3,6	1,8	2,2	2,0	1,9	1,2	4,4	2,1
MMA: metacrilato de metilo BDA <sub>2</sub> : diacrilato de butano PETIA: tetraacrilato de pentaeritritol MAS: ácido metacrílico <sup>1)</sup> de las dispersiones de microcápsulas de los ejemplos 3a-3h se mezcló en cada caso una muestra con una solución acuosa al 50 % en peso de una resina de ácido fenolsulfónico-formaldehído (M <sub>w</sub> = 7.000 g/mol), cantidad: 1 % en peso de resina <sub>sólida</sub> /microcápsulas <sub>sólidas</sub> ) y a continuación se determinó la velocidad de evaporación								

## REIVINDICACIONES

1. Microcápsulas que comprenden un núcleo de cápsula y una pared de cápsula, en las que la pared de cápsula está constituida por
- 5 del 30 % al 90 % en peso de uno o varios ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de los ácidos acrílico y/o ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico (monómeros I), del 10 % al 70 % en peso de una mezcla de monómeros de divinilo y polivinilo (monómeros II), ascendiendo la proporción de los monómeros de polivinilo a del 2 % al 90 % en peso con respecto a los monómeros II así como del 0 % al 30 % en peso de uno o varios otros monómeros (monómero III)
- en cada caso con respecto al peso total del monómero.
- 10 2. Microcápsulas según una cualquiera de la reivindicación 1, en donde las microcápsulas tienen un tamaño de partícula promedio de 1,5 - 2,5  $\mu\text{m}$  y el 90 % de las partículas tiene un tamaño de partícula  $\leq 4 \mu\text{m}$ .
3. Microcápsulas según las reivindicaciones 1 o 2, en las que la proporción de los monómeros de polivinilo asciende a del 5 % al 80 % en peso con respecto a la suma de monómeros de divinilo y polivinilo.
- 15 4. Microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 3, en las que el monómero de polivinilo se selecciona del grupo que comprende triacrilato y trimetacrilato de trimetilolpropano, pentaeritritoltrialiléter, pentaeritritoltetraaliléter, triacrilato de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol.
5. Microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 3, en las que el núcleo de cápsula es una sustancia lipófila con una transición de fases sólido/líquido en el intervalo de temperatura de -20 °C a 120 °C.
- 20 6. Microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 5, en las que adicionalmente en la superficie externa de la pared de cápsula están dispuestos polielectrolitos con un peso molecular promedio de 500 g/mol a 10 millones de g/mol.
7. Microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 6, en las que la cantidad de polielectrolito asciende a del 0,1 % al 10 % en peso con respecto al peso total de las microcápsulas que llevan polielectrolito.
8. Microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 7 en forma de una dispersión acuosa.
- 25 9. Procedimiento para la preparación de microcápsulas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11, que comprenden un núcleo de cápsula y una pared de cápsula, en las que la pared de cápsula está constituida por
- del 30 % al 90 % en peso de uno o varios ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> del ácido acrílico y/o ácido metacrílico (monómeros I),
- 30 del 10 % al 70 % en peso de una mezcla de monómeros de divinilo y polivinilo (monómeros II), ascendiendo la proporción de los monómeros de polivinilo a del 2 % al 90 % en peso con respecto a los monómeros II así como del 0 % al 30 % en peso de otros monómeros (monómero III)
- en cada caso con respecto al peso total del monómero, calentándose una emulsión de aceite en agua, en la que se encuentran los monómeros, un iniciador de radicales y la sustancia lipófila como fase dispersa.
10. Procedimiento para la preparación de microcápsulas según la reivindicación 9, preparándose
- 35 a) una emulsión de aceite en agua, que contiene los monómeros, la sustancia lipófila y poli(alcohol vinílico) y/o poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado, ascendiendo el tamaño promedio de las gotas de aceite a de 1,5 - 2,5  $\mu\text{m}$  y
- b) polimerizándose por radicales los monómeros de la emulsión de aceite en agua obtenida según a).
- 40 11. Procedimiento para la preparación de microcápsulas según las reivindicaciones 9 o 10, llevándose a contacto la dispersión de microcápsulas con uno o varios polielectrolitos.
12. Uso de las microcápsulas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8 como acumuladores de calor latente para la incorporación en materiales textiles.
13. Uso de las microcápsulas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8 como acumuladores de calor latente en materiales de construcción adhesivos.
- 45 14. Uso de la dispersión de microcápsulas de acuerdo con la reivindicación 8 como acumuladores de calor latente en líquidos portadores de calor.