

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 596 524**

51 Int. Cl.:

B01J 13/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2008 PCT/EP2008/067613**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2009 WO09077525**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2008 E 08861990 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2234712**

54 Título: **Procedimiento para la producción de microcápsulas**

30 Prioridad:

19.12.2007 EP 07123650

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

10.01.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

JUNG, MARC RUDOLF

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 596 524 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

Procedimiento para la producción de microcápsulas

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de microcápsulas que comprenden un núcleo de cápsula lipófilo y una pared de cápsula que está formada por

- 5 del 30 al 100 % en peso, en relación con el peso total de los monómeros, de uno o varios monómeros (monómeros I) del grupo que comprende éster de alquilo C_1-C_{24} del ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico,
 del 0 al 70 % en peso, en relación con el peso total de los monómeros, de uno o varios monómeros bi- o polifuncionales (monómeros II), que no son solubles o son difícilmente solubles en agua y
 10 del 0 al 40 % en peso, en relación con el peso total de los monómeros, de uno o varios monómeros adicionales (monómeros III).

El documento WO 2006/018130 A desvela un procedimiento para la producción de microcápsulas que comprenden un núcleo de cápsula lipófilo y una pared de cápsula que está estructurada a partir del 100 % en peso de uno o varios ésteres de alquilo C_1-C_{24} del ácido acrílico y/o metacrílico al preparar una emulsión de aceite en agua que
 15 contiene monómero, sustancia lipófila y un coloide protector y al llevar a cabo a continuación una polimerización por radicales. En este caso, el coloide protector es una mezcla de coloides protectores inorgánicos y orgánicos. El coloide protector inorgánico es ácido silícico. El coloide protector orgánico es metilhidroxipropilcelulosa.

Las microcápsulas con material de pared a base de un polímero de éster de ácido metacrílico altamente reticulado así como procedimientos para su producción se conocen por los documentos EP-A-1 029 018, DE-A-101 39 171,
 20 WO 2005/116559 así como la anterior solicitud europea n.º 06117092.4. Se refieren todos a materiales de almacenamiento de calor latente microencapsulados en diferentes aplicaciones constructivas. En los procedimientos para su preparación se emplean coloides protectores basados en SiO_2 en combinación con metilcelulosa con un peso molecular medio de aproximadamente 120.000 g/mol o con un polímero a base de ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Sin embargo, se ha mostrado que en el caso del empleo de estos coloides protectores de
 25 forma imprevisible se dan una y otra vez preparaciones de reacción que durante la polimerización, en particular durante el aumento de temperatura, se espesan y se convierten en inútiles.

Por tanto, el objetivo de la presente invención era encontrar un procedimiento que no presentase las anteriores desventajas.

Por consiguiente, se halló un procedimiento para la producción de microcápsulas que comprenden un núcleo de cápsula lipófilo y una pared de cápsula, que está formada por

- del 30 al 100 % en peso, en relación con el peso total de los monómeros, de uno o varios monómeros (monómeros I) del grupo que comprende éster de alquilo C_1-C_{24} del ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico,
 35 del 0 al 70 % en peso, en relación con el peso total de los monómeros, de uno o varios monómeros bi- o polifuncionales (monómeros II), que no es soluble o es difícilmente soluble en agua y
 del 0 al 40 % en peso, en relación con el peso total de los monómeros, de uno o varios monómeros adicionales (monómeros III)

en el que se prepara una emulsión de aceite en agua que contiene monómeros y sustancia lipófila, un coloide protector a base de SiO_2 y una metilhidroxi-alquil- (C_1-C_4) -celulosa con un peso molecular medio ≤ 50.000 g/mol y se
 40 lleva a cabo a continuación una polimerización por radicales.

Las microcápsulas obtenidas según el procedimiento de acuerdo con la invención comprenden un núcleo de cápsula de sustancia lipófila y una pared de cápsula de polímero. El núcleo de cápsula está compuesto en su mayor parte, en más del 95 % en peso, de sustancia lipófila. El núcleo de cápsula puede ser, a este respecto, dependiendo de la temperatura tanto sólido como líquido.

45 El coloide protector por norma general se incorpora también a la pared de la cápsula y, por tanto, es así mismo parte de la pared de la cápsula. Por norma general, en particular la superficie del polímero presenta el coloide protector. Así, hasta el 10 % en peso en relación con el peso total de las microcápsulas pueden ser coloide protector.

El tamaño de partícula medio de las cápsulas (media Z mediante dispersión de luz) asciende a de 0,5 al 50 μm , preferentemente 0,5 a 30 μm . La proporción en peso de núcleo de cápsula a pared de cápsula por lo general
 50 asciende a de 50:50 a 95:5. Se prefiere una relación de núcleo/pared de 70:30 a 93:7.

Los polímeros de la pared de cápsula contienen por lo general al menos el 30 % en peso, de forma preferente al menos el 40 % en peso, de forma particularmente preferente al menos el 50 % en peso, en particular al menos el 60 % en peso, de forma muy particularmente preferente al menos el 70 % en peso así como hasta el 100 % en peso, preferentemente como máximo el 90 % en peso, en particular como máximo el 85 % en peso y de forma muy
 55 particularmente preferente como máximo el 80 % en peso de al menos un monómero del grupo que comprende

éster de alquilo C₁-C₂₄ del ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico (monómeros I), introducido mediante polimerización, en relación con el peso total de los monómeros.

5 Además, los polímeros de la pared de la cápsula contienen preferentemente 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 particularmente preferente como máximo el 50 % en peso de uno o varios monómeros bi- o polifuncionales que no son solubles o son difícilmente solubles en agua (monómeros II) introducidos mediante polimerización, en relación con el peso total de los monómeros.

10 Además, los polímeros pueden contener hasta el 40 % en peso, preferentemente hasta el 30 % en peso, en particular hasta el 20 % en peso de otros monómeros III introducidos mediante polimerización.

Preferentemente, la pared de la cápsula está estructurada solo a partir de monómeros de los grupos I y II.

15 Como monómeros I son adecuados éster de alquilo C₁-C₂₄ del ácido acrílico y/o metacrílico así como los ácidos carboxílicos C₃ y C₄ insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico así como ácido maleico. Son monómeros I adecuados acrilato de iso-propilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo y los correspondientes metacrilatos así como de forma particularmente preferente acrilato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo y los correspondientes metacrilatos. En general se prefieren los metacrilatos y ácido metacrílico.

Según una forma de realización preferente, las paredes de la microcápsula contienen del 25 % en peso al 75 % en peso de ácido maleico, ácido metacrílico y/o ácido acrílico en particular ácido metacrílico, en relación con la cantidad total de los monómeros I, introducidos mediante polimerización.

20 Son monómeros I adecuados monómeros bi- o polifuncionales que no son solubles o son difícilmente solubles en agua, pero que tienen una solubilidad de buena a limitada en la sustancia lipófila. Por una solubilidad difícil se ha de entender una solubilidad inferior a 60 g/l a 20 °C. Por monómeros bi- o polifuncionales se entiende compuestos que tienen al menos dos enlaces etilénicos no conjugados. Sobre todo se consideran monómeros de divinilo y polivinilo. Causan una reticulación de la pared de la cápsula durante la polimerización. Se pueden introducir
25 mediante polimerización uno o varios monómeros de divinilo así como uno o varios monómeros de polivinilo así como monómeros de divinilo mezclados con monómeros de polivinilo.

De acuerdo con una forma de realización preferente se emplea como monómero II una mezcla de monómeros de divinilo y polivinilo, ascendiendo la parte de los monómeros de polivinilo a del 2 al 90 % en peso en relación con la suma de monómeros de divinilo y polivinilo. Preferentemente, la parte de los monómeros de polivinilo asciende a del
30 5 al 80 % en peso, preferentemente del 10 al 60 % en peso, en relación con la suma de monómeros de divinilo y polivinilo.

35 Son monómeros de divinilo adecuados divinibenceno y divinilciclohexano. Son monómeros de divinilo preferentes los diésteres de dioles con ácido acrílico o ácido metacrílico, además los éteres de dialilo y divinilo de estos dioles. A modo de ejemplo se mencionan diacrilato de etanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, metalilmetacrilamida, acrilato de alilo y metacrilato de alilo. Se prefieren en particular diacrilato de propanodiol, butanodiol, pentanodiol y hexanodiol y los correspondientes metacrilatos.

40 Son monómeros de polivinilo preferentes los poliésteres de polioles con ácido acrílico y/o ácido metacrílico, además los poli(éteres de alilo) y poli(éteres de vinilo) de estos polioles, trivinilbenceno y trivinilciclohexano. Se prefieren en particular triacrilato y metacrilato de trimetilopropano, éter de pentaeritritoltrialilo, éter de pentaeritritoltetraalilo, triacrilato de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol así como sus mezclas técnicas.

Se prefieren las combinaciones de monómeros de divinilo y polivinilo tales como de diacrilato de butanodiol y tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de hexanodiol y tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de butanodiol y triacrilato de trimetilopropano así como diacrilato de hexanodiol y triacrilato de trimetilopropano.

45 Como monómeros III se consideran otros monómeros que son distintos de los monómeros I y II, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, vinilpiridina y estireno o α -metilestireno. Se prefieren en particular ácido itacónico, ácido vinilfosfónico, anhídrido de ácido 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.

50 El procedimiento de preparación de acuerdo con la invención es una denominada polimerización *in situ*. El principio de la formación de microcápsulas se basa en que a partir de los monómeros, un iniciador radicalario, el coloide protector y la sustancia lipófila que se va a encapsular se prepara una emulsión estable de aceite en agua. A continuación se desencadena la polimerización de los monómeros mediante calentamiento y se controla dado el caso mediante un aumento adicional de la temperatura, formando los polímeros producidos la pared de la cápsula que rodea la sustancia lipófila. Este principio general se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 101 39 171, a
55 cuyo contenido se hace expresa referencia.

- De acuerdo con la presente invención se emplea una combinación de un coloide protector a base de SiO₂ y una metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosa. A este respecto se ha mostrado que la combinación con una metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosa de bajo peso molecular conduce a propiedades ventajosas. De acuerdo con la invención se emplea una metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosa con un peso molecular medio (promedio en peso) ≤ 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 particular de 20.000 a 30.000 g/mol.
- Por metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosa se ha de entender metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosa de los más diversos grados de metilación al igual que grados de alcoxilación.
- Las metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosas se preparan como es sabido mediante dos etapas de reacción. En una etapa tiene lugar la alcoxilación de celulosa con óxidos de alquileo. En la segunda etapa tiene lugar la metilación de grupos hidroxilo presentes con un halogenuro de metilo. Estas dos reacciones tienen lugar, por norma general, una tras otra, sin embargo, también se pueden llevar a cabo simultáneamente. En función de la estequiometría de los óxidos de alquileo empleados y de los agentes de alquilación con respecto a la celulosa varía el grado de la sustitución de la celulosa. El grado de sustitución promedio (DS) indica cuántas unidades de hidroxilo se han eterificado como promedio en una unidad de deshidroglucosa y puede ascender a de 0 a 3. El grado de sustitución molar (MS) indica el número medio de unidades alcoxi por unidad de deshidroglicosa y, mediante la generación de cadenas laterales durante la alcoxilación, también se puede hacer mayor de 3.
- Las metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosas 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.
- Son metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosas adecuadas, por ejemplo, metilhidroxietilcelulosa o metilhidroxipropilcelulosa. Se prefiere en particular metilhidroxipropilcelulosa.
- Tales metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosas se pueden obtener, por ejemplo, con el nombre comercial Culminal[®] de la empresa Hercules/Aqualon.
- Los coloides protectores basados en SiO₂ adecuados son ácidos silícicos de alta dispersión que se pueden dispersar en agua como partículas sólidas finas o que se emplean como 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, las partículas están hinchadas y son estables en agua. Para un uso de estas dispersiones como coloide protector es ventajoso que el valor de pH de la emulsión de aceite en agua se ajuste a pH 2 a 7.
- Las dispersiones coloidales preferentes de ácido silícico tienen a pH 9,3 una superficie específica en el intervalo de 70 a 90 m²/g.
- Se prefieren como coloides protectores basados en SiO₂ ácidos silícicos de alta dispersión, cuyo tamaño de partícula medio se encuentra en el intervalo de 40 a 150 nm con valores de pH en el intervalo de 8 - 11. A modo de ejemplo cabe mencionar Levasil[®] 50/50 (H. C. Starck), Köstrosol[®] 3550 (CWK Bad Köstritz) y Bindzil[®] 50/80 (Akzo Nobel Chemicals).
- La secuencia de la dosificación del coloide protector a base de SiO₂ y de la metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosa por norma general no tiene ninguna influencia en el procedimiento y se puede realizar conjunta o separadamente.
- Por lo general se emplean el coloide protector a base de SiO₂ y la metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosa en una cantidad total del 0,1 al 15 % en peso, preferentemente del 0,5 al 10 % en peso en relación con la fase acuosa. A este respecto se emplea la metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosa preferentemente en una cantidad del 0,5 % en peso al 1,5 % en peso, en particular del 0,6 % en peso al 0,8 % en peso en relación con el coloide protector a base de SiO₂.
- Además es posible emplear, aparte del coloide protector a base de SiO₂ y la metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosa, otros coloides protectores orgánicos o inorgánicos en cantidades menores del 15 % en peso en relación con el peso total de la microcápsula. Estos otros coloides protectores distintos de los coloides protectores empleados de acuerdo con la invención pueden ser coloides protectores tanto orgánicos como inorgánicos, que pueden ser iónicos o neutros.
- Son coloides protectores neutros orgánicos, por ejemplo, hidroxietilcelulosa, metilcelulosa y carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona, copolímeros de la vinilpirrolidona, gelatinas, goma arábiga, xantana, caseína, polietilenglicoles, poli(alcohol vinílico) y poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados.
- Son coloides protectores aniónicos orgánicos alginato sódico, poli(ácido metacrílico) y sus copolímeros, poli(ácido acrílico) y sus copolímeros del acrilato y metacrilato de sulfoetilo, acrilato y metacrilato de sulfopropilo, de la N-(sulfoetil)-maleinimida, de los ácidos 2-acrilamido-2-alquilsulfónicos, ácido estirenosulfónico así como del ácido vinilsulfónico. Son coloides protectores aniónicos orgánicos preferentes ácido naftalenosulfónico y condensados de ácido naftalenosulfónico-formaldehído así como, sobre todo, poli(ácidos acrílicos) y condensados de ácido fenolsulfónico-formaldehído.

Además es posible añadir para la coestabilización tensioactivos, preferentemente tensioactivos no iónicos. Se pueden obtener tensioactivos adecuados de "Handbook of Industrial Surfactants", a cuyo contenido se hace expresa referencia. Los tensioactivos se pueden emplear en una cantidad del 0,01 al 10 % en peso en relación con la fase acuosa de la emulsión.

- 5 Como iniciadores radicalarios para la reacción de polimerización que se desarrolla por radicales se pueden emplear los compuestos peroxídicos y azoicos habituales, de forma apropiada en cantidades del 0,2 al 5 % en peso en relación con el peso de los monómeros.

En función del estado de agregación del iniciador radicalario y su comportamiento de solubilidad se puede suministrar como tal, sin embargo, preferentemente como solución, emulsión o suspensión, por lo que se pueden dosificar con mayor precisión en particular pequeñas cantidades de sustancia de iniciador radicalario.

10 Como iniciadores radicalarios preferentes cabe mencionar peroxoneodecanoato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, 2,2'-azobis-(2,4-dimetil)valeronitrilo, 2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo), peróxido de dibenzoilo, 2-etilhexanoato de terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano e hidroperóxido de cumeno.

- 15 Son iniciadores radicalarios particularmente preferentes peróxido de di-(3,5,5-trimetilhexanoilo), 4,4'-azobisisobutironitrilo, perpivalato de terc-butilo, peróxido de dilauroilo y 2,2-azobisisobutirato de dimetilo. Los mismos presentan una semivida de 10 horas en un intervalo de temperatura de 30 a 100 °C.

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

- 20 Preferentemente se seleccionan las condiciones de dispersión para la preparación de la emulsión estable de aceite en agua de forma en sí conocida de tal manera que las gotas de aceite tienen el tamaño de las microcápsulas deseadas.

Por norma general, el coloide protector a base de SiO₂ está estabilizado de forma alcalina. Para la preparación de la emulsión de aceite en agua es ventajoso reducir el valor de pH de la emulsión, habitualmente a un valor de pH en el intervalo de 2 a 7. Según una forma de realización preferente se ajusta el valor de pH de la emulsión de aceite en agua a un valor en el intervalo de 1,5 - 4, preferentemente de 2 - 3, en particular aproximadamente a pH 2,5. Esto puede ocurrir mediante la adición de ácidos tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fórmico o ácido fosfórico.

Preferentemente se forman las microcápsulas al polimerizar por radicales la emulsión de aceite en agua mediante calentamiento. Por norma general se lleva a cabo la polimerización a temperaturas en el intervalo de 20 a 120 °C y preferentemente de 40 a 95 °C. Dependiendo de la sustancia lipófila deseada, la emulsión de aceite en agua se debe formar a una temperatura a la que el material de núcleo es líquido/oleoso. Correspondientemente se debería llevar a cabo la polimerización 2 a 50 K por encima de esa temperatura, de tal manera que se elige dado el caso un iniciador radicalario cuya temperatura de descomposición se encuentre por encima del punto de fusión de la sustancia lipófila.

Una variante habitual del procedimiento 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 aumenta en el transcurso de la reacción a 85 °C. Los iniciadores radicalarios ventajosos tienen una semivida de 10 horas en el intervalo de 45 a 65 °C tales como perpivalato de terc-butilo.

- 40 Según otra variante del procedimiento para sustancias lipófilas con un punto de fusión por encima de 60 °C se elige un programa de temperatura que comienza a temperaturas de reacción correspondientemente mayores. Para temperaturas iniciales alrededor de 85 °C se prefieren iniciadores radicalarios con una semivida de 10 horas en el intervalo de 70 a 90 °C tales como per-2-etilhexanoato de terc-butilo.

De forma apropiada se lleva a cabo la polimerización a presión normal, sin embargo, se puede trabajar también a presión reducida o ligeramente aumentada, 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 la polimerización ascienden normalmente a de 1 a 10 horas, la mayoría de las veces de 2 a 5 horas.

Después de la reacción de polimerización en sí con una conversión del 90 al 99 % en peso, por norma general es ventajoso hacer que las dispersiones acuosas de microcápsulas estén esencialmente exentas de portadores de olor, como monómeros residuales y otros constituyentes orgánicos volátiles. Esto puede conseguirse de forma en sí conocida físicamente mediante retirada por destilación (en particular mediante destilación con vapor de agua) o mediante retirada con un gas inerte. Además, puede tener lugar 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.

De este modo se pueden producir microcápsulas con un tamaño de partícula medio en el intervalo de 0,5 a 100 µm, pudiéndose ajustar el tamaño de partícula de forma en sí conocida a través de la fuerza de cizalla, la velocidad de agitación y su concentración. Se prefieren microcápsulas con un tamaño de partícula medio en el intervalo de 0,5 a 50 µm, preferentemente de 0,5 a 30 µm, en particular de 3 a 7 µm (media Z mediante dispersión de luz).

- 5 Es posible tratar las microcápsulas con polielectrolito, lo que puede mejorar dado el caso más la densidad de las cápsulas. Están descritos procedimientos para su preparación así como polielectrolitos adecuados en la anterior solicitud europea n.º 06122418.4, a la que se hace expresa referencia.

10 Las microcápsulas de acuerdo con la invención son adecuadas en función de la sustancia lipófila para papel carbón, en la cosmética, para la encapsulación de fragancias, aromas, adhesivos, biocidas o en la fitoprotección. El procedimiento de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para la encapsulación de materiales de almacenamiento de calor latente.

15 Los materiales de almacenamiento de calor latente según la definición son sustancias que en el intervalo de temperaturas en el que se debe llevar a cabo una transferencia de calor presentan una transferencia de fases, por lo tanto en la bibliografía se denominan con frecuencia también PCM (siglas en inglés de material de cambio de fase). Preferentemente se trata de una sustancia lipófila orgánica que presenta su transición de fase sólido/líquido en el intervalo de temperaturas de -20 a 120 °C.

A modo de ejemplo cabe mencionar:

- 20 - compuestos de hidrocarburos alifáticos tales como hidrocarburos C₁₀-C₄₀ saturados o insaturados que están ramificados o preferentemente son lineales, por ejemplo 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;
- 25 - compuestos de hidrocarburos aromáticos tales como benceno, nafataleno, bifenilo, o- o m-terfenilo, hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo C₁-C₄₀ tales como dodecibenceno, tetradecibenceno, hexadecibenceno, hexilnaftaleno o decilnaftaleno;
- ácidos grasos C₆-C₃₀ saturados o insaturados tales como ácido laúrico, esteárico, oleico o behénico, preferentemente mezclas eutécticas de ácido decanoico con, por ejemplo, ácido mirístico, palmítico o laúrico;
- alcoholes grasos tales como alcohol laurílico, estearílico, oleílico, mirístico, cetílico, mezclas tales como alcohol graso de coco así como los oxoalcoholes mencionados que se obtienen mediante hidroformilación de α-olefinas y otras reacciones;
- 30 - aminas grasas C₆-C₃₀ tales como decilamina, dodecilamina, tetradecilamina o hexadecilamina;
- ésteres tales como éster de alquilo C₁-C₁₀ de ácidos grasos tales como palmitato de metilo, estearato de metilo o palmitato de metilo así como preferentemente sus mezclas eutécticas o cinamato de metilo;
- 35 - ceras naturales y sintéticas tales como cera de ácido montánico, ceras de ésteres de montana, cera de carnauba, cera de polietileno, ceras oxidadas, cera de poli(éter de vinilo), cera de etilvinilacetato o ceras duras según procedimientos de Fischer-Tropsch;
- hidrocarburos halogenados tales como cloroparafina, bromooctadecano, bromopentadecano, bromononadecano, bromoeicosano, bromodocosano.

40 Además son adecuadas mezclas de estas sustancias siempre que no se produzca una reducción del punto de fusión fuera del intervalo deseado o que el calor de fusión de la mezcla se haga demasiado reducido para una aplicación razonable.

Ventajoso es por ejemplo el uso de n-alcános puros, n-alcános con una pureza de más del 80 % o de mezclas de alcános tal como se producen como destilado técnico y están disponibles en el mercado como tales.

45 Además puede ser ventajoso añadir a las sustancias lipófilas compuestos solubles en las mismas para impedir así el retardo de la cristalización que aparece en parte en el caso de las sustancias no polares. Ventajosamente se usan, tal como se describe en el documento US-A 5 456 852, compuestos con un punto de fusión de 20 a 120 K mayor que la sustancia de núcleo en sí. Son compuestos adecuados los ácidos grasos que se han mencionado anteriormente como sustancias lipófilas, alcoholes grasos, amidas grasas así como compuestos de hidrocarburos alifáticos. Se añaden en cantidades del 0,1 al 10 % en peso en relación con el núcleo de la cápsula.

50 Los materiales de almacenamiento de calor latente se seleccionan en función del intervalo de temperatura en el que se desea el almacenamiento del calor. Por ejemplo, se usan para almacenadores de calor en materiales para construcción en un clima moderado preferentemente materiales de almacenamiento de calor latente cuya transición de fase sólido/líquido se encuentra en el intervalo de temperatura de 0 a 60 °C. Así, por norma general, para aplicaciones de interior se eligen sustancias individuales o mezclas con temperaturas de transformación de 15 a 30 °C. Para aplicaciones en el sector textil son ventajosas sobre todo temperaturas de transformación de 0 a 40 °C.

55 Son materiales de almacenamiento de calor latente preferentes hidrocarburos alifáticos, de forma particularmente preferente los que se han enumerado anteriormente a modo de ejemplo. En particular se prefieren hidrocarburos alifáticos con 14 a 20 átomos de carbono así como sus mezclas.

Las dispersiones de microcápsulas obtenidas según el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden usar directamente como dispersión acuosa. Así presentan una buena estabilidad en almacenamiento y a la temperatura. Las dispersiones de microcápsulas se pueden emplear de forma diversa, por ejemplo, como dispersiones en la química de la construcción o para el revestimiento de materiales textiles, fibras, papel, cartón, espuma o líquido caloportador.

Según una forma de realización preferente se aíslan las microcápsulas en una etapa posterior del procedimiento mediante secado por pulverización de la dispersión acuosa de microcápsulas.

Por consiguiente, la presente invención comprende también un procedimiento para la preparación de microcápsulas que comprenden un núcleo de cápsula lipófilo y una pared de cápsula, que está formada por

- 10 del 30 al 100 % en peso, en relación con el peso total de los monómeros, de uno o varios monómeros (monómeros I) del grupo que comprende éster de alquilo C₁-C₂₄ del ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico,
- del 0 al 70 % en peso, en relación con el peso total de los monómeros, de uno o varios monómeros bi- o polifuncionales (monómeros II), que no es soluble o es difícilmente soluble en agua y
- 15 del 0 al 40 % en peso, en relación con el peso total de los monómeros, de uno o varios monómeros adicionales (monómeros III)
- a) al preparar una emulsión de aceite en agua que contiene monómeros y sustancia lipófila, un coloide protector a base de SiO₂ y una metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosa con un peso molecular medio ≤ 50.000 g/mol,
- 20 b) al llevar a cabo a continuación una polimerización por radicales y
- c) al secar por pulverización la dispersión de microcápsulas obtenida de b).

Preferentemente, la pulverización de la dispersión acuosa de polímero se lleva a cabo en una corriente de aire caliente mediante toberas de una sustancia. El tamaño de la gota a la salida se selecciona de tal manera que se produce un polvo de microcápsulas en el que las partículas de polvo tienen un tamaño de partícula medio en el intervalo de 100 - 400 μm y el 80 % en peso de las partículas tienen un tamaño ≥ 90 μm. Dependiendo de la viscosidad de la dispersión de microcápsulas, el experto selecciona el diámetro de la tobera y la presión previa de la corriente de sustancia. Cuanto mayor sea la presión previa, menores gotas se obtienen. Habitualmente se alimenta la dispersión de microcápsulas en el intervalo de 2-200 bar. Ventajosamente se usa una tobera de una sustancia con generador de rotación. A través de la selección del generador de rotación se puede influir adicionalmente en el tamaño de la gota y en el ángulo de pulverización. Por ejemplo se pueden usar toberas de una sustancia de la empresa Delavan que tienen una estructura típica compuesta de cámara de rotación que influye en el ángulo de pulverización y una placa perforada que influye en el rendimiento.

En general se procede de tal manera que la temperatura de entrada de la corriente de aire caliente se encuentra en el intervalo de 100 a 200 °C, preferentemente de 120 a 180 °C y la temperatura de salida de la corriente de aire caliente se encuentra en el intervalo de 30 a 110 °C, preferentemente de 50 a 90 °C. La diferencia de temperatura entre la temperatura de entrada y salida asciende preferentemente al menos a 50 °C, preferentemente al menos a 60 °C y de forma particularmente preferente al menos a 70 °C. La separación de las partes finas de la corriente de gas se realiza normalmente mediante el uso de ciclones o separadores de filtro. A este respecto se redispersan preferentemente las partes finas y se devuelven a la corriente de sustancia. La dispersión acuosa de polímero pulverizada y la corriente de aire caliente se conducen preferentemente en paralelo.

Según una variante del procedimiento es posible conectar, pospuesto al secador, un lecho fluidizado para descargar dado el caso la humedad residual. Se prefieren procedimientos en los que sigue un secado en lecho fluidizado al secado por pulverización, ya que conducen a un polvo de microcápsulas con una parte fina más pequeña.

Como torre de pulverización se pueden usar, por ejemplo, secadores de las empresas Anhidro, Miro o Nubilosa que tienen alturas de torre de 12-30 metros y anchuras de 3 a 8 metros. El caudal de aire seco se encuentra para tales torres de pulverización normalmente en el intervalo de 20-30 t/h. El paso de dispersión de microcápsulas se encuentra entonces por norma general en de 1 a 1,5 t/h.

Además se puede influir en las propiedades del polvo también mediante la temperatura del tratamiento posterior con la que se descarga el polvo de la torre de pulverización. Normalmente se ajustan intervalos de temperatura de 20-30 °C, con menor frecuencia mayor de 40 °C.

Dado el caso se añaden coadyuvantes de pulverización para el secado por pulverización para facilitar el secado por pulverización o para ajustar determinadas propiedades del polvo, por ejemplo, pobreza en polvo, capacidad de vertido o capacidad de redispersión mejorada. El experto en la materia conoce múltiples coadyuvantes de pulverización. Se encuentran ejemplos de ello en los documentos DE-A 196 29 525, DE-A 196 29 526, DE-A 22 14 410, DE-A 24 45 813, EP-A 407 889 o EP-A 784 449. Son coadyuvantes de pulverización ventajosos, por ejemplo, polímeros solubles en agua del tipo poli(alcohol vinílico) o poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados, derivados de celulosa tales como hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa y

5 metilhidroxipropilcelulosa, polivinilpirrolidona, copolímeros de la vinilpirrolidona, gelatinas, preferentemente poli(alcohol vinílico) y poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados. Preferentemente se selecciona como coadyuvante de pulverización una metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosa. Se emplea de forma particularmente preferente una metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosa con un peso molecular medio ≤ 50.000 g/mol y en particular metilhidroxipropilcelulosa como coadyuvante de pulverización.

10 El polvo de microcápsulas obtenido de acuerdo con la invención se puede redispersar bien también a lo largo del gran espectro de sus más diversas aplicaciones en dispersiones de aglutinante y con las más diversas cargas. Además, el polvo de microcápsulas de acuerdo con la invención no tiende, incluso después de un almacenamiento más prolongado del polvo, a la adherencia durante el almacenamiento normal. El polvo de microcápsulas obtenido de este modo se puede incorporar ventajosamente en materiales textiles, tales como tejidos de materiales textiles, revestimientos de materiales textiles, no tejidos (por ejemplo, velos), etc. al igual que en materiales de fraguado con aglutinantes minerales, silicáticos o poliméricos.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención no muestra ningún tipo de tendencia al espesamiento y es fácilmente reproducible. Incluso en el caso del empleo de sistemas de Pickering de SiO₂ sobreenviejidos que hasta ahora ya no se podían procesar, en las preparaciones se observa en todo caso un mínimo espesamiento que, sin embargo, no tiene ninguna influencia en la conducción de la reacción. Los siguientes ejemplos deben explicar la invención con más detalle. En el caso de las indicaciones en porcentaje en los ejemplos se trata de porcentaje en peso, a menos que se indique de otro modo.

20 El tamaño de partícula del polvo de microcápsulas se determinó con un dimensionador de partículas Malvern tipo 3600E de acuerdo con un procedimiento de medición convencional que está documentado en la bibliografía.

Ejemplo 1:

Fase acuosa:

680 g	agua
110 g	de un sol de sílice al 50 % en peso (superficie específica aproximadamente 80 m ² / g, pH aproximadamente 9,3)
8 g	de una solución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa con un peso molecular medio de 26.000 g/mol
2,1 g	de una solución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito sódico
3,8 g	de una solución al 20 % de ácido nítrico en agua
fase oleosa 431 g	de una mezcla de parafinas esencialmente lineales con un punto de fusión de 26 °C
9 g	de una parafina técnica con un punto de fusión de 65 °C
82,5 g	metacrilato de metilo
27,5 g	acrilato de butanodiol
0,76 g	tioglicolato de etilhexilo
adición 1: 0,92 g	de una solución al 75 % de perpivalato de t-butilo en hidrocarburos alifáticos
alimentación 1: 7,14 g	de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de t-butilo
alimentación 2: 28,38 g	de una solución acuosa al 1 % de ácido ascórbico

25 La fase acuosa se dispuso a 40 °C, en la misma se puso la fase oleosa fundida y mezclada de forma homogénea y se dispersó durante 40 minutos con un agitador Dissolver de marcha rápida (diámetro de discos 5 cm) a 3.500 rpm. Se añadió la adición 1. La emulsión se mantuvo con agitación con un agitador en U durante 60 minutos a 67 °C, se calentó en el intervalo de otros 60 minutos a 85 °C y se mantuvo a 85 °C durante una hora. A la dispersión producida de microcápsulas se añadió la alimentación 1 con agitación. Se añadió de forma dosificada la alimentación 2 con agitación a lo largo de 90 minutos, mientras que se enfrió a temperatura ambiente. Después se neutralizó con solución de hidróxido sódico. Se obtuvo una dispersión de microcápsulas con un tamaño de partícula medio de 6,5 µm y un contenido de sólidos del 43,7 %.

30 Mediante adición de espesantes después del enfriamiento a temperatura ambiente se puede evitar de forma en sí conocida una formación de espuma.

Ejemplo 2

35 Se conservaron las condiciones de reacción del Ejemplo 1, con la diferencia de que se empleó un sol de sílice envejecido artificialmente.

40 El envejecimiento del sol de sílice se causó al almacenar el sol de sílice durante 10 semanas a 50 °C. A pesar del sol de sílice envejecido, la preparación de reacción se espesó solo de forma no esencial. El sol de sílice envejecido todavía se pudo procesar con el coloide protector elegido de acuerdo con la invención. Se obtuvo una dispersión de microcápsulas con un tamaño de partícula medio de 6,5 µm.

En condiciones reales, en un intervalo de pocos días un lote que con coloides protectores orgánicos distintos de los de acuerdo con la invención muestra solo un espesamiento reducido, de repente se puede convertir en no procesable. Mediante el uso de los coloides protectores de acuerdo con la invención a pesar de eso se puede continuar trabajando con este material.

5 Ejemplo 3 (ejemplo comparativo, no de acuerdo con la invención)

Se trabajó de forma análoga al Ejemplo 1 a diferencia de que se omitió la metilhidroxipropilcelulosa. En el caso del inicio de la polimerización a aproximadamente 70 °C se observó una coagulación completa, de tal manera que no se pudo medir un aumento relativo del par a 85 °C y se tuvo que desechar la preparación.

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo, no de acuerdo con la invención)

10 Se trabajó de forma análoga al Ejemplo 1 a diferencia de que se usó el sol de sílice envejecido del Ejemplo 2. Otra diferencia era que en lugar de la metilhidroxipropilcelulosa de acuerdo con la invención se emplearon 2 g de una solución al 20 % de un copolímero estructurado a partir del 59 % de AMPS, el 20 % de ácido acrílico, el 20 % de acrilato de metilo y el 1 % de estireno. De nuevo se pudo observar una coagulación completa a 85 °C.

Ejemplos 5 al 10

15 Se seleccionaron las mismas sustancias de partida y condiciones que en el Ejemplo 1, a diferencia de que se usó el sol de sílice envejecido del Ejemplo 2. Otra diferencia fue que en lugar de la metilhidroxipropilcelulosa de acuerdo con la invención se emplearon soluciones al x % en peso acuosas de metilhidroxipropilcelulosa (MHPC) o metilhidroxietilcelulosa (MHEC) con pesos moleculares de acuerdo con la invención o superiores. Además varió la cantidad relativa de metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosa/sol de sílice. La respectiva metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosa, su peso molecular medio y su cantidad relativa con respecto al sol de sílice (sólido/sólido) se pueden obtener de la siguiente tabla. Además se puede obtener de la tabla el par relativo (M_{rel}) a 85 °C en comparación con el par al comienzo del programa de calentamiento (momento directamente antes de la adición del iniciador, 40 °C). Un aumento relativo del par de 2 significa una duplicación del par. Se mostró que aún era tolerable un aumento relativo del par de 2. Las preparaciones que mostraban aumentos incluso mayores tendían a la formación de coagulado hasta la completa inutilidad.

20

25

Tabla

Ej.	Metilhidroxi-alquil-(C ₁ -C ₄)-celulosa empleada como solución acuosa al x % en peso	M _w	Cantidad rel. de metilhidroxi-alquil-(C ₁ -C ₄)-celulosa/sol de sílice (sólido/ sólido)	M _{rel}
5 (n.i.)	MHEC al 1 % en peso	120.000	0,0036	*
6 (n.i.)	MHEC al 1 % en peso	120.000	0,0073	*
7	MHPC al 5 % en peso	26.000	0,0036	2
8	MHPC al 5 % en peso	26.000	0,0109	1,5
9	MHPC al 7,5 % en peso	17.000	0,0073	1,75
10 (n.i.)	MHPC al 2 % en peso	75.000	0,0073	*
*No se pudo determinar el par relativo M _{rel} en los Ejemplos 5, 6 y 10, ya que la mezcla de reacción estaba completamente coagulada.				

Los Ejemplos 5, 6 y 10 como Ejemplos Comparativos no están de acuerdo con la invención (n. i.).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de microcápsulas que comprenden un núcleo de cápsula lipófilo y una pared de cápsula que está formada por
- 5 del 30 al 100 % en peso, en relación con el peso total de los monómeros, de uno o varios monómeros (monómeros I) del grupo que comprende éster de alquilo C₁-C₂₄ del ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico,
- del 0 al 70 % en peso, en relación con el peso total de los monómeros, de uno o varios monómeros bi- o polifuncionales (monómeros II), que no son solubles o son difícilmente solubles en agua y
- 10 del 0 al 40 % en peso, en relación con el peso total de los monómeros, de uno o varios monómeros adicionales (monómeros III)
- preparando una emulsión de aceite en agua que contiene monómeros y sustancia lipófila, un coloide protector a base de SiO₂ y una metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosa con un peso molecular medio ≤ 50.000 g/mol y realizándose a continuación una polimerización por radicales.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se selecciona un coloide protector a base de SiO₂ y una metilhidroxipropilcelulosa.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se selecciona un coloide protector a base de SiO₂ y una metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosa con 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.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** se seleccionan ácidos silícicos de alta dispersión con tamaños de partícula medios en el intervalo de 40 a 150 nm.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1, 3 o 4, **caracterizado porque** se emplea la metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosa en una cantidad del 0,5 % en peso al 1,5 % en peso en relación con el coloide protector a base de SiO₂.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 al 5, **caracterizado porque** se polimeriza por radicales la emulsión de aceite en agua mediante calentamiento.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 al 6, **caracterizado porque** se ajusta la emulsión de aceite en agua a un valor de pH en el intervalo de 2 a 7.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se seca por pulverización la dispersión de microcápsulas obtenida mediante la polimerización por radicales.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** se selecciona como coadyuvante de pulverización una metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosa.
10. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado porque** se selecciona como coadyuvante de pulverización una metilhidroxi-alquil-(C₁-C₄)-celulosa con un peso molecular medio ≤ 50.000 g/mol.