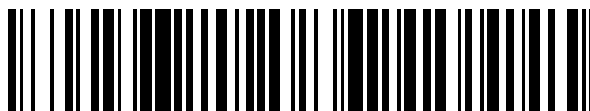


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 613**

51 Int. Cl.:

B01J 13/02 (2006.01)

B01J 13/20 (2006.01)

A61K 9/50 (2006.01)

C09B 67/00 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

F28D 20/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2010** **E 10015281 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017** **EP 2460585**

54 Título: **Microcápsula**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.02.2018

73 Titular/es:

HOLCIM TECHNOLOGY LTD. (100.0%)
Zürcherstrasse 156
8645 Rapperswil-Jona, CH

72 Inventor/es:

GAUCKLER, LUDWIG JULIUS;
GONZENBACH, URS THOMAS;
STURZENEGGER, PHILIP NOAH y
KRAUSS JUILLERAT, FRANZISKA

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 652 613 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

Microcápsula.

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a una microcápsula, en particular de forma esférica, que comprende un espacio de cápsula hueco encerrado por una cubierta de cápsula. Además, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de una microcápsula.

10

Técnica anterior

La microencapsulación se introdujo por primera vez por Green y Schleicher en la década de 1950 para producir microcápsulas de colorantes sensibles a la presión para papel para copias sin carbón. Desde mediados de la década de 1970, la microencapsulación se ha vuelto cada vez más popular en la tecnología farmacéutica y alimentaria. Hoy en día, se utilizan cápsulas mecánicamente estables como productos de relleno para reducir el peso y la fuerza de impacto de piezas mecánicas. Los edificios se acondicionan de manera pasiva con morteros que contienen materiales de cambio de fase encapsulados. El manejo de pesticidas es mucho más seguro si se encapsulan las sustancias peligrosas. En la industria de la nutrición, se encapsulan aditivos de alto valor añadido como aromas, vitaminas o ácidos grasos y se protegen de la degradación prematura. Se invierte un gran esfuerzo en la adopción de la tecnología de microencapsulación para administrar agentes activos en medicina, en donde deben administrarse de manera segura fármacos encapsulados en sitios diana específicos.

15

20

25

Un sistema de encapsulación ideal presenta un mecanismo de carga eficiente y rendimientos en microcápsulas con tamaño y distribución de tamaño, cinética de permeabilidad y liberación ajustables, así como un alto volumen de carga específica. Además, el sistema permite ajustar las propiedades mecánicas de las cápsulas independientemente de su permeabilidad.

30

Las microcápsulas estabilizadas con partículas son una clase relativamente nueva de cápsulas con un gran potencial para cumplir con muchas de esas especificaciones. Su formación se basa en el concepto de creación de plantillas de emulsión propuesto por primera vez por Velev *et al.* en 1996 [Velev, O.D., K. Furusawa, y K. Nagayama, Assembly of latex particles by using emulsion droplets as templates. 1. Microstructured hollow spheres. Langmuir, 1996. 12(10): págs. 2374-2384]. De ese modo, pueden sintetizarse cápsulas con tamaños de poro definidos mediante el autoensamblaje de partículas en la interfase de las gotitas de emulsión.

35

40

Las cápsulas inorgánicas pertenecen a una clase especial de microcápsulas. El documento WO 2007/068127 A1 (ET Zurich) da a conocer, por ejemplo, un procedimiento para la modificación de la humectabilidad de partículas y la formación de espumas estabilizadas con partículas. Este procedimiento puede aplicarse también para la formación de microcápsulas inorgánicas. En comparación con vesículas anfífilas, de polielectrolitos y copolímeros del estado de la técnica, las microcápsulas inorgánicas presentan generalmente mayor resistencia química y térmica así como compatibilidad ambiental mejorada. Su cinética de liberación puede adecuarse utilizando partículas más gruesas o más finas con el fin de adaptar el tamaño de poro dentro de la cubierta de cápsula [Dinsmore, A.D., *et al.*, Colloidosomes: Selectively permeable capsules composed of colloidal particles. Science, 2002. 298(5595): págs. 1006-1009]. Sin embargo, cuanto más finas son las partículas, más débiles se vuelven generalmente las cubiertas de cápsula.

45

50

Desafortunadamente, la estabilidad mecánica de cubiertas de microcápsulas inorgánicas porosas es en general bastante baja, lo que a menudo conduce a disgregación o plegamiento de las estructuras tras el secado. Tal acoplamiento entre propiedades del sistema no es deseable y deja margen de mejora. El documento DE 10 2007 023491 A1 da a conocer una esfera hueca, caracterizada por que la pared consiste en $M(OH)_3$ con $M=Al$.

Sumario de la invención

55

Por tanto, un objetivo de la invención es proporcionar microcápsulas mejoradas que en particular presentan propiedades mecánicas potenciadas y que son adecuadas para diversas aplicaciones en diferentes campos de la tecnología. Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento flexible para la producción de microcápsulas.

60

La solución de la invención en vista de las microcápsulas se especifica por las características según la reivindicación 1. Según la invención, la microcápsula comprende un espacio de cápsula hueco encerrado por una cubierta de cápsula y la cubierta de cápsula está compuesta por lo menos parcialmente por material cementoso hidratado.

65

Dentro del contexto de la invención, el término "microcápsula" en particular significa cápsulas con una dimensión o longitud máxima en el intervalo comprendido entre 0,01 y 10.000 μm . En otras palabras, el término microcápsula cubre partículas desde el intervalo submicrométrico o nanométrico hasta el intervalo milimétrico. La

microcápsula puede presentar cualquier forma, en particular esférica, alargada, elipsoidal, elipsoidal achatada, cilíndrica o incluso inestable.

Un espacio de cápsula hueco es una cavidad cuyo tamaño se define por la cubierta de la microcápsula.

Un "material cementoso hidratado" tal como se utiliza en la presente memoria es, en particular, un material inorgánico hidratado. En particular, el material cementoso hidratado es un material inorgánico y preferentemente insoluble en agua que se ha endurecido debido a una reacción de hidratación química. En particular, la reacción química resulta cuando se pone en contacto con agua material cementoso no hidratado y anhidro, por ejemplo en forma de polvo, y produce hidratos que son preferentemente insolubles en agua. Cuando se producen los hidratos, se añade agua a la estructura cristalina del material cementoso. Sin embargo, el término "hidratación" tal como se utiliza en la presente memoria no debe confundirse con reacciones de hidratación orgánicas en las que se descomponen moléculas de agua y se añaden a una estructura molecular o la formación de una cubierta de hidratación alrededor de metales, iones o moléculas dipolares disueltas en agua.

En comparación con microcápsulas conocidas, las cápsulas de la invención muestran una estabilidad mecánica muy alta que permite la recogida de cápsulas secas individuales intactas. Además, las microcápsulas presentan una microestructura que es muy adecuada para diversas aplicaciones en los campos de, por ejemplo, la medicina, los productos farmacéuticos, la nutrición, la agricultura, las construcciones o la tecnología de construcción. Debido a su microestructura única, las microcápsulas de la invención muestran propiedades mecánicas muy interesantes, en particular una tolerancia a las grietas y elasticidad excelentes, junto con buena resistencia a la compresión. Además, las microcápsulas de la invención son muy estables, incluso a altas temperaturas, químicamente inertes y en general inofensivas para el medio ambiente.

Las microcápsulas de la invención pueden producirse en procedimientos de producción muy fiables y económicos. De ese modo, es posible ajustar de manera fina, por ejemplo, las propiedades mecánicas, la composición química, la porosidad y el tamaño de la cubierta de cápsula en un intervalo amplio controlando deliberadamente el procedimiento de producción. Además, se ha encontrado que las microcápsulas de la invención que comprenden material cementoso hidratado son en general muy compatibles con numerosos fluidos, líquidos y sólidos. Esto hace que estas cápsulas sean interesantes para diversas aplicaciones de liberación en diferentes campos de tecnología.

El material cementoso hidratado comprende cemento Portland hidratado, cementos de aluminato de calcio, cemento de sulfoaluminato de calcio, cementos de fosfato, materiales cementosos suplementarios hidratados (SCM) como escoria (un subproducto de mineral de fundición), puzolana, piedra caliza, etc., o combinaciones de los mismos. Estos materiales han demostrado ser muy adecuados para las microcápsulas de la invención.

Según una forma de realización en particular preferida, el material cementoso hidratado comprende cemento de aluminato de calcio hidratado y/o escoria. Pueden producirse microcápsulas que comprenden aluminato de calcio hidratado y/o escoria con tolerancia a las grietas y elasticidad inesperadamente altas, junto con buena resistencia a la compresión. Además, las microcápsulas que comprenden aluminato de calcio hidratado y/o escoria son muy estables también a altas temperaturas, químicamente inertes e inofensivas para el medio ambiente.

En el caso de que el material cementoso hidratado comprenda escoria hidratada, se prefiere una escoria de alto horno granulada triturada hidratada (GBFS). Puede obtenerse escoria de alto horno granulada triturada, por ejemplo, extinguiendo escoria de hierro fundido que es un subproducto de la producción de hierro y acero de un alto horno en agua o vapor, para producir un producto vítreo y granular que luego se seca y se tritura para dar un polvo fino con propiedades cementosas. Si la microcápsula comprende escoria de alto horno granulada triturada hidratada como material cementoso hidratado, se mejoran significativamente la resistencia y durabilidad de la microcápsula.

Sin embargo, también pueden utilizarse otros materiales cementosos para la cubierta de cápsula y pueden incluso ser ventajoso para aplicaciones específicas. Sin embargo, puede ser ventajoso evitar la utilización de ceniza volante o aluminato de calcio, de manera que la microcápsula carezca de ceniza volante o aluminato de calcio.

El material cementoso hidratado puede constituir preferentemente un componente principal de la cubierta de cápsula. Debe señalarse que esto no quiere decir necesariamente que la proporción en peso del material cementoso hidratado sea mayor del 50% en peso. Si la cápsula consiste en, por ejemplo, tres (o más) compuestos, la proporción del componente principal puede ser menor del 50% (por ejemplo, el 40%) mientras que cada uno de los demás componentes presenta una menor proporción que el componente principal. El material cementoso hidratado es el componente con la mayor proporción en peso de todos los componentes de la cubierta de cápsula en este caso.

Se prefiere en particular que una proporción en peso del material cementoso hidratado sea del 25% en peso o más, preferentemente del 50% en peso o más, más preferentemente del 75% en peso o más, lo más

preferentemente del 90% en peso o más con respecto al peso de la cubierta de cápsula.

En una forma de realización muy preferida, la cubierta de cápsula consiste esencialmente en material cementoso hidratado únicamente. En otras palabras, además de las impurezas inevitables, la cubierta de cápsula consiste únicamente en material cementoso hidratado en este caso.

Si el material cementoso hidratado constituye un componente principal de la cubierta de cápsula, la estabilidad y las propiedades mecánicas pueden mejorarse significativamente. Tal como se ha demostrado sorprendentemente, cuanto mayor es la proporción en peso del material cementoso hidratado, mejor será la tolerancia a las grietas, la elasticidad y la resistencia a la compresión globales de la microcápsula. Esto es en particular cierto para proporciones en peso de más del 90% en peso o si la cubierta de cápsula consiste esencialmente en material cementoso hidratado únicamente.

Pero también es posible proporcionar una cubierta de cápsula en la que el material cementoso hidratado no constituye un componente principal. Esto puede ser ventajoso, por ejemplo, para aplicaciones específicas de las microcápsulas.

Preferentemente, la cubierta comprende material adicional, en particular un material no hidráulico. El material no hidráulico es preferentemente un material metálico, polimérico y/o cerámico. Dicho de otro modo, la cubierta presenta preferentemente una estructura compuesta con material no hidráulico. De ese modo, las propiedades mecánicas y químicas de la cubierta de cápsula pueden adecuarse en vista de aplicaciones específicas.

De manera especialmente preferida, la cubierta comprende una estructura en capas, preferentemente con por lo menos dos capas que presentan composiciones químicas diferentes y/o que comprenden materiales diferentes.

En una primera forma de realización preferida con una estructura de cubierta en capas, una capa más interna comprende por lo menos una parte del material cementoso hidratado, mientras que una capa más externa comprende por lo menos una parte del material no hidráulico. Incluso más preferido, la capa más interna comprende todo el material cementoso hidratado mientras que la capa más externa carece esencialmente de material cementoso hidratado. Las microcápsulas con tal tipo de estructuras de cubierta en capas son muy beneficiosas porque el lado externo de la microcápsula puede adaptarse incluso a condiciones ambientales delicadas (por ejemplo, en fluidos fisiológicos) mientras que pueden conservarse al mismo tiempo propiedades mecánicas ventajosas.

En una segunda forma de realización preferida con una estructura de cubierta en capas, una capa más interna comprende por lo menos una parte del material no hidráulico, mientras que una capa más externa comprende por lo menos una parte del material cementoso hidratado. Más preferentemente en este caso, la capa más externa comprende todo el material cementoso hidratado mientras que la capa más interna carece esencialmente de material cementoso hidratado. Tales estructuras de cubierta son especialmente beneficiosas si se utiliza la microcápsula como elemento portador de carga para líquidos y sólidos delicados en aplicaciones de liberación. De ese modo, puede potenciarse adicionalmente la compatibilidad de la microcápsula con diversos fluidos y sólidos.

Un diámetro externo de la microcápsula está preferentemente en el intervalo de 0,5 - 500 μm (micrómetro), más preferentemente 1 - 200 μm (micrómetro) e incluso más preferentemente 5 - 100 μm (micrómetro). El grosor de la cubierta cementosa hidratada es de 0,1 - 10 μm , más preferido de 0,2 - 5 μm , lo más preferido de 0,5 - 2 μm . En el caso de microcápsulas no esféricas, el término "diámetro" significa en particular una dimensión externa máxima de la microcápsula. Las microcápsulas que comprenden material cementoso hidratado y un diámetro externo en el intervalo comprendido entre 0,5 y 500 μm muestran excelentes propiedades mecánicas, especialmente en relación a la tolerancia a las grietas y elasticidad así como muy buena resistencia a la compresión. Esto es cierto en particular para microcápsulas con un grosor de cubierta cementosa hidratada en el intervalo de 0,1 - 10 μm . Tales tipos de microcápsulas presentan además en general una alta capacidad de carga que las hace adecuadas para diferentes tipos de aplicaciones de liberación. En particular las microcápsulas de forma esférica y/o elipsoidal con un diámetro externo promedio en el intervalo de 0,5 - 500 μm presentan una razón óptima de superficie con respecto a volumen o capacidad de carga en diversas aplicaciones de liberación.

Sin embargo, el diámetro externo de la microcápsula puede ser menor de 0,5 μm y/o mayor de 500 μm . Además, el grosor de la cubierta de microcápsula puede ser menor de 0,1 μm y/o mayor de 10 μm .

En particular, la cubierta de la microcápsula está realizada por lo menos parcialmente a partir de partículas esféricas o no esféricas hidratadas, laminillas o agujas, siendo la dimensión más larga de 10 a 10000 nm, preferentemente de 50 a 5000 nm, más preferentemente de 100 a 1000 nm. Según una forma de realización preferida, la cubierta está compuesta solamente por partículas esféricas o no esféricas hidratadas, laminillas o agujas siendo la dimensión más larga de 100 a 1000 nm. Tal como puede mostrarse, la utilización de partículas en tal intervalo de tamaño da como resultado la formación de cubiertas de cápsula con una microestructura única que en general mejora la estabilidad mecánica global de las microcápsulas.

No obstante, es posible producir las microcápsulas a partir de material cementoso hidratado con tamaños de partícula de menos de 100 nm y/o más de 1000 nm. Para determinadas aplicaciones específicas, esto puede ser incluso ventajoso.

5 En una forma de realización muy preferida, la cubierta de cápsula presenta una estructura porosa. Preferentemente, la cubierta presenta una estructura mesoporosa, en particular con un tamaño de poro de 2 - 100 nm. Las microcápsulas con tales estructuras porosas son muy adecuadas para diversas aplicaciones de liberación en diferentes campos de la tecnología. Esto es especialmente cierto para tamaños de poro en el intervalo de 2 - 100 nm que permiten una difusión controlada de diversos productos químicos y/o reactivos dentro y/o fuera de la microcápsula. Debido a la utilización de material cementoso hidratado como componente en la cubierta de cápsula, la estabilidad mecánica se mantiene a pesar de la porosidad de la cubierta.

15 Pero en general, es posible también proporcionar microcápsulas con estructura de cubierta densa y/o proporcionar microcápsulas porosas con tamaños de poro por debajo de 2 nm y/o por encima de 100 nm. Según la aplicación, tal tipo de microcápsulas puede ser incluso beneficioso.

20 En una forma de realización ventajosa, el espacio hueco (es decir, cavidad) dentro de la microcápsula se llena por lo menos parcialmente con un gas, un líquido y/o un sólido específicos. Preferentemente, el espacio hueco se llena por lo menos parcialmente con una sal, un polímero, un fármaco, una biomolécula, una célula, una célula viva, una fragancia, un aroma, enzimas, materiales catalíticos, retardantes de la llama, materiales de cambio de fase, absorbentes y/o un colorante. Esto permite que la microcápsula se use como elemento portador de carga en diversas aplicaciones de liberación.

25 Sin embargo, también puede ser beneficioso proporcionar una microcápsula llenando el espacio hueco con aire o cualquier sustancia no funcional.

La solución de la invención en vista del procedimiento para la producción de una microcápsula se especifica por las características de la reivindicación 19. Según la invención, el procedimiento comprende las etapas siguientes:

- 30 a) preparar una suspensión de material cementoso particulado en un disolvente,
- b) preparar una emulsión o espuma mezclando la suspensión de la etapa a) con un fluido inmiscible o con aire, de manera que:
- 35 (i) la suspensión está presente como fase dispersada en el fluido inmiscible o aire que actúa como medio de dispersión o de manera que
- (ii) el fluido o aire está presente como fase dispersada en la suspensión que actúa como medio de dispersión,
- 40 de manera que el material particulado de la suspensión se adsorbe por lo menos parcialmente en la interfase entre el fluido inmiscible y la suspensión,
- 45 c) permitir que el material particulado adsorbido en la interfase se hidrate con la formación de una microcápsula individual.

50 En principio, el término "fluido" significa cualquier sustancia de flujo libre tal como, por ejemplo, un gas y/o un líquido. Un fluido puede ser incluso una mezcla de diferentes sustancias de flujo libre.

El parámetro crucial que determina si las partículas se adsorben o no en el límite de fase entre el fluido y la suspensión es el ángulo de contacto θ entre la interfase líquido-fluido y la superficie de partícula [Finkle, P., H.D. Draper, y J.H. Hildebrand, The theory of emulsification. Journal of the American Chemical Society, 1923. 45(1): págs. 2780-2788; Binks, B.P. y S.O. Lumsdon, Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions. Langmuir, 2000. 16(23): págs. 8622-8631]. Con agua como disolvente y un disolvente orgánico como fluido inmiscible, un ángulo de contacto θ de aproximadamente 70° conduce, por ejemplo, a la formación de una "emulsión de aceite en agua" estable, mientras que uno de aproximadamente 110° da como resultado "emulsiones de agua en aceite" [Kaptay, G., On the equation of the maximum capillary pressure induced by solid particles to stabilize emulsions and foams and on the emulsion stability diagrams. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2006. 282: págs. 387-401].

En general, la fase dispersada puede cargarse con una o más de las siguientes sustancias:

- 65 (i) con un catalizador que promueve cualquier reacción del material de cubierta de cápsula para modificar sus propiedades físicas, químicas o microestructurales y/o

(ii) con cualquier tipo de material que va a encapsularse, concretamente cualquier tipo de gas, líquido o sólido y cualquier tipo de producto químico así como materiales como sales, monómeros, polímeros, fármacos, biomoléculas, células, células vivas, fragancias, aromas, colorantes, enzimas, materiales catalíticos, retardantes de la llama, materiales de cambio de fase, absorbentes etc., y mezclas de estos materiales y/o

(iii) con un material particulado adicional tal como un material inorgánico hidratable, partículas metálicas, poliméricas, cerámicas y mezclas de los mismos.

Para determinadas formulaciones, se ha observado que es ventajoso diluir la emulsión o espuma de la etapa b) con el fin de obtener mejor cápsulas individuales. En algunos casos la emulsión está demasiado concentrada como para obtener cápsulas individuales después de que se hidrate el material cementoso. En tales casos, la dilución de la emulsión antes de la hidratación del material asegura que el material pueda hidratarse para dar cápsulas separadas. El factor de dilución debe ser por lo menos 2, más preferentemente de 10 a 20.

Según un primer procedimiento preferido, el disolvente utilizado para preparar la suspensión en la etapa a) es un líquido hidrófobo, en particular un disolvente orgánico y/o el fluido utilizado para preparar la dispersión en la etapa b) es un disolvente acuoso, en particular agua. También es posible utilizar mezclas de diferentes disolventes acuosos. El fluido hidrófobo es en particular un fluido que es miscible con agua en cantidades de hasta como mucho el 1% v/v en referencia al volumen total de la mezcla. En particular, el fluido hidrófobo es un disolvente orgánico con seis o más átomos de carbono. En particular, el disolvente orgánico se selecciona de entre hexano y/o tolueno. Además, el fluido hidrófobo o el disolvente orgánico puede ser una mezcla de diferentes fluidos y/o disolventes orgánicos, respectivamente. El disolvente acuoso puede seleccionarse, por ejemplo, de agua, alcoholes de cadena corta y/o glicoles.

Sin embargo, según un segundo procedimiento preferido el disolvente utilizado para preparar la suspensión en la etapa a) es un líquido hidrófilo, en particular agua, y/o el fluido utilizado para preparar la dispersión en la etapa b) es un disolvente no acuoso, en particular un disolvente orgánico. Ventajosamente, el fluido hidrófilo se selecciona de entre agua, alcoholes de cadena corta y/o glicoles. El disolvente no acuoso puede ser preferentemente un disolvente orgánico, tal como hexano y/o tolueno. El disolvente no acuoso puede ser una mezcla de diferentes disolventes no acuosos.

En otra forma de realización preferida, el fluido para preparar la dispersión en la etapa b) es un gas, en particular aire. En este caso el procedimiento de la invención comprende producir una espuma que se diluye preferentemente con el fin de obtener microcápsulas individuales o espaciadas.

Preferentemente, el disolvente y/o el material cementoso particulado utilizado en la etapa a) se trata con una sustancia modificadora de la superficie con el fin de ajustar la hidrofobicidad del material cementoso particulado. Esto permite una estabilización de las dispersiones o emulsiones formadas durante la etapa b). Aun cuando haya diversas partículas que presentan una humectabilidad intermedia óptima por naturaleza, otros materiales presentan propiedades humectantes no ideales y no son, por tanto, *a priori* eficientes para estabilizar dispersiones o emulsiones. Por tanto, sus propiedades humectantes pueden adecuarse mediante la adición de sustancias modificadoras de la superficie. Esto permite la síntesis de microcápsulas estabilizadas con partículas a partir de una amplia variedad de materiales cementosos.

Preferentemente, la sustancia modificadora de la superficie es una sustancia anfifila, en particular seleccionada de entre los grupos de fosfatos, fosfonatos, sulfatos, sulfonatos, alcoholes, aminas, amidas, pirrolidinas, galatos, ácidos carboxílicos y/o sales correspondientes. En particular, la sustancia modificadora de la superficie comprende galato de propilo y/u galato de octilo. Estas sustancias han demostrado ser muy compatibles con diversos materiales cementosos.

En principio, también puede utilizarse otra sustancia modificadora de la superficie. Sin embargo, la elección de materiales cementosos puede reducirse debió a problemas de compatibilidad.

En el caso de que se añadan moléculas modificadoras de la superficie, la siguiente secuencia ha demostrado ser beneficiosa: en primer lugar, se añaden las moléculas modificadoras de la superficie al disolvente. Posteriormente, el material particulado se añade al disolvente con agitación constante. Preferentemente, la suspensión se homogeneiza entonces, por ejemplo, en un molino de bolas durante normalmente 16 horas. Este procedimiento asegura una desaglomeración eficaz del polvo y una adsorción máxima de las moléculas modificadoras de la superficie.

No obstante, es en principio posible desviarse a la secuencia mencionada anteriormente. Sin embargo, esto puede requerir medidas adicionales con el fin de obtener desaglomeración del polvo y adsorción de las moléculas modificadoras de la superficie.

Opcionalmente, se añade material particulado adicional a la suspensión en la etapa a), en particular material

particulado no hidráulico, preferentemente material particulado metálico, polimérico y/o cerámico. Sin embargo, el material particulado adicional puede ser también otro material cementoso.

5 Según otra forma de realización preferida, se prepara una suspensión adicional de material cementoso particulado adicional y/o material particulado adicional y se mezcla con la suspensión de la etapa a), mediante lo cual preferentemente el disolvente adicional de la suspensión adicional es miscible con el disolvente de la suspensión de la etapa a).

10 La adición de material particulado adicional a la suspensión de la etapa a) y/o el mezclado de por lo menos dos suspensiones permite un ajuste flexible y eficaz de las propiedades mecánicas y químicas de las microcápsulas.

15 En particular, la dispersión de la etapa b) se diluye con un agente de dilución con el fin de obtener una dispersión que comprende la fase dispersada como esferas y/o burbujas individuales espaciadas entre sí dentro del medio de dispersión. En particular, el agente de dilución es miscible con el medio de dispersión. Sin embargo, la dilución es opcional y puede omitirse si, por ejemplo, la concentración de la dispersión es adecuada.

20 Preferentemente, se añade un acelerador de fraguado a la dispersión. La utilización de un acelerador de fraguado es beneficiosa porque acelera la hidratación (endurecimiento) del material cementoso. Esto permite un mejor control del procedimiento de producción global de las microcápsulas. Preferentemente, el acelerador de fraguado es una sal inorgánica, en particular carbonato de litio (Li_2CO_3) y/o carbonato de sodio (Na_2CO_3).

Sin embargo la utilización de un acelerador de fraguado no es obligatoria.

25 Además, el material particulado y/o la microcápsula se someten opcionalmente a un proceso de tratamiento de la superficie con el fin de implementar una funcionalidad de superficie específica de la microcápsula.

Además, puede realizarse cualquier tipo de refinamiento de las microcápsulas.

30 También pueden transferirse las cápsulas fabricadas en las etapas anteriores a cualquier tipo de disolvente diferente y/o cualquier fluido puede eliminarse mediante un procedimiento de secado adecuado con el fin de recoger microcápsulas secas. Tal secado es útil, por ejemplo, si una sustancia disuelta en la fase dispersada va, por ejemplo, a precipitarse en el interior de la cubierta de cápsula.

35 Otras formas de realización y combinaciones ventajosas de características resultan de la descripción detallada a continuación y la totalidad de las reivindicaciones.

Breve descripción de los dibujos

Los dibujos utilizados para explicar las formas de realización muestran:

40 Figura 1. Una representación esquemática de una microcápsula en una vista en sección transversal;

figura 2. Una representación esquemática de la sección transversal a través de una microcápsula con una cubierta de cápsula de dos capas;

45 figura 3. Una representación esquemática de una ruta de procesamiento para microcápsulas mesoporosas a partir de materiales cementosos;

50 figura 4. Micrografías electrónicas de barrido (registradas en un instrumento LEO 1530; LEO Elektronenmikroskopie GmbH, Alemania) de a: un lote de microcápsulas de aluminato de calcio con una mediana de tamaño de cápsula d_{50} de 104 μm y b: un primer plano de una única cápsula;

55 figura 5. Micrografías electrónicas de barrido (registradas en un instrumento LEO 1530; LEO Elektronenmikroskopie GmbH, Alemania) de a: la vista desde arriba en una microcápsula de aluminato de calcio y b: una sección transversal de la cubierta de cápsula. La cápsula en el interior está en el lado derecho de la sección transversal;

60 figura 6. Curva de tensión-deformación de una microcápsula de aluminato de calcio mesoporosa (línea continua) y una cápsula de aluminosilicato densa (línea de puntos) registrada a partir de una prueba de microcompresión realizada en un microscopio electrónico de barrido convencional (panel superior). Capturas de pantalla de micrografía electrónica en diferentes estados de deformación indicados en la curva de tensión-deformación (paneles del medio 1 - 4). La cubierta de cápsula de aluminato de calcio mesoporosa deformada a radios de curvatura extremadamente pequeños (panel inferior a) y relajación de la misma cubierta después de descargar (panel inferior b). Comportamiento de fractura frágil de las cápsulas de aluminosilicato de cubierta densa (panel inferior c, d).

Formas de realización preferidas

Ejemplo 1: Microcápsula a partir de material cementoso hidratado

5 La figura 1 muestra una representación esquemática de una primera cápsula 10 en una vista en sección transversal. La microcápsula 10 es esencialmente de forma esférica y comprende un núcleo de cápsula hueca 11 encerrado por una cubierta de cápsula 12. La cubierta de cápsula 12 está realizada a partir de un material cementoso hidratado, por ejemplo, aluminato de calcio hidratado u otro material cementoso hidratado, y presenta una estructura mesoporosa con un tamaño de poro en el intervalo de aproximadamente 2 - 100 nm. Un diámetro externo 13 de la microcápsula 10 es, por ejemplo, de aproximadamente 100 μm mientras que un grosor 14 de la cubierta de cápsula 12 es, por ejemplo, de aproximadamente 1 μm .

Ejemplo 2: Microcápsula con estructura de dos capas

15 La figura 2 muestra una representación esquemática de una segunda microcápsula 20 en una vista en sección transversal. Como la primera microcápsula 10, la segunda microcápsula consiste en un núcleo de cápsula hueco 21 que está encerrado por una cubierta de cápsula 22. Un diámetro externo 23 y un grosor 24 de la cubierta de cápsula 22 de la segunda microcápsula 20 son, por ejemplo, similares a los de la primera microcápsula 10.

20 A diferencia de la primera microcápsula 10, la cubierta de cápsula 22 de la segunda microcápsula 20 presenta una estructura de dos capas. Por tanto, una capa interna 22a está realizada, por ejemplo, a partir de un material cementoso hidratado, por ejemplo aluminato de calcio hidratado, mientras que la capa externa 22b está realizada, por ejemplo, a partir de un material no hidráulico, por ejemplo óxido de aluminio. Por consiguiente, la capa externa 22b carece esencialmente de material cementoso hidratado.

Ejemplo 3: Microcápsulas inorgánicas de agua en aceite a partir de material cementoso hidratado

La figura 3 muestra una representación de un procedimiento para la producción de una microcápsula a partir de materiales cementosos.

30 En una primera etapa, se dispersa material particulado cementoso 110, por ejemplo polvo de aluminato de calcio tal como se recibe en un disolvente 125 a una fracción de volumen de por ejemplo el 20%. El disolvente 125 comprende por ejemplo tolueno 120 (un disolvente no acuoso) y una sustancia modificadora de la superficie 121, por ejemplo galato de octilo, en una cantidad adecuada para dispersar el material particulado inicialmente hidrófilo 110 en tolueno sin perder su capacidad para adsorberse a la interfase líquido-líquido. Específicamente, se dispersa polvo de aluminato de calcio (tipo: CA-14W, densidad 3,11 gcm^{-3} , d_{10} : 1,7 μm , d_{50} : 14,0 μm , d_{90} : 57,6 μm , Almatris, Alemania) en tolueno (purisise, Fluka, Suiza) que contiene una cantidad de 2,9 μmolm^{-3} de galato de octilo (Sigma-Aldrich, Suiza) para ajustar las propiedades humectantes de partícula.

40 La así formada suspensión 100 se muele entonces en molino de bolas durante 16 h, por ejemplo en frascos de HD-PE de 250 ml utilizando bolas de molienda de alúmina de 1 cm de diámetro. De este modo, los aglomerados de polvo se destruyen y la superficie de la partícula se hidrofobiza mediante la adsorción de galato de octilo. Esto da como resultado que las partículas cementosas hidrofobizadas 111 se suspendan homogéneamente en el disolvente 125 o el tolueno, respectivamente.

45 Posteriormente, se prepara un fluido en forma de disolución acuosa 130 de un acelerador de fraguado 131, por ejemplo acelerador de fraguado de Li_2CO_3 10 gl^{-1} en agua 132. El acelerador de fraguado 131 se añade con el fin de garantizar una reacción de hidratación controlada por la velocidad y para compensar el retardo de hidratación provocado por el galato de octilo 121.

50 En una etapa de emulsión posterior, la disolución acuosa 130 se mezcla entonces vigorosamente con la suspensión 100 de cemento en una razón en volumen de 2:3 produciendo una emulsión concentrada de agua en aceite 200. Específicamente, la emulsión 200 se prepara mezclando la suspensión 100 con el 40% en volumen de agua ultrapura (18,2 M Ω , Barnstead NANOpure Diamond, Thermo Fisher Scientific Inc, ua) que contenía 10 gl^{-1} de Li_2CO_3 (purum, Fluka, Suiza) como acelerador de fraguado 131 para cemento de aluminato de calcio. El mezclado se realiza utilizando un mezclador de cocina a máxima velocidad durante 90 s (Braun Multiquick, Braun GmbH, Alemania).

60 Debido a la alta energía de adsorción de las partículas de cemento modificadas en la interfase de agua-aceite, las partículas de cemento 111 empiezan a adsorberse en la superficie de las gotitas de agua 135 o la interfase líquido-líquido, respectivamente. Tras 20 veces de dilución de la emulsión concentrada 200 en una etapa de dilución 250, por ejemplo con tolueno, pueden observarse gotitas de agua 135 individuales y espaciadas decoradas con partículas de cemento 112 adsorbidas en una emulsión diluida 300.

65 Puesto que las partículas de cemento 112 en la superficie de las gotitas de agua 135 están ahora en contacto con el agua, empieza una reacción de hidratación de las partículas cementosas 112 en la superficie de las

gotitas de agua 135 y continúa hacia el exterior. Durante esta etapa de hidratación 350, se forma una dispersión 400 con microcápsulas individuales 115 que consisten parcial o completamente en partículas hidratadas 113.

Después de un tiempo específico (por ejemplo, 1 hora) después del inicio de las reacciones de hidratación a temperaturas de entre 0°C y 60°C, se elimina la fase de tolueno posterior a la sedimentación de las cápsulas en una etapa de purificación posterior 450. De ese modo, para detener cualquier reacción de hidratación adicional, se elimina el sobrenadante de tolueno y se lavan las cápsulas 3 veces con un líquido 501 adecuado, por ejemplo etanol. Esto da como resultado una dispersión purificada 500 de microcápsulas individuales 115 que se suspenden en el líquido 501.

En una etapa de secado final 550, las microcápsulas se separan del líquido 501 y cualquier partícula residual 111 mediante filtración y se recogen como polvo 600 seco.

Pueden recogerse aproximadamente ocho millones de microcápsulas de aluminato de calcio huecas y secas por lote de 33 ml de disolvente acuoso y 39 ml de disolvente orgánico más 31 g de polvo (figura 4a) correspondientes a un rendimiento del 65% en peso de cápsulas basándose en la entrada de polvo de cemento. Este rendimiento podría aumentarse adicionalmente disminuyendo la fracción de polvo de aluminato de calcio en la suspensión. Las cápsulas son de forma esférica a alargada. Su distribución de tamaño se caracteriza por un d_{50} de 104 μm así como 61 μm y 149 μm para d_{10} y d_{90} , respectivamente. Normalmente más del 85% carecen de defectos cuando se utiliza este enfoque de laboratorio. El tamaño de cápsula medio puede adecuarse entre ~30 y ~200 μm variando la velocidad de cizalladura durante el emulsionamiento.

La superficie de cápsula se muestra en la figura 4b. Debido a la amplia distribución de tamaño de partícula del polvo tal como se recibe, esta superficie es bastante rugosa. Esta rugosidad puede ser una ventaja si tales cápsulas se incorporan en una matriz polimérica. En este caso, se espera que la adhesión del polímero a la pared de la cápsula sea muy fuerte debido a acoplamiento físico.

Amplificar la vista de la superficie de la cápsula revela una capa continua de cristales de aluminato de calcio hidratado percolantes (figura 5a). Según Lee *et al.* "Castable refractory concretes", International Materials Reviews, 2001. 46(3): págs. 145-167, la fase de hidrato predominante es $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ como resultado de la hidratación de cemento a temperatura ambiente. La cubierta es de aproximadamente 500 nm de grosor y presenta una microestructura mesoporosa formada a través de la hidratación de cemento en la interfase de agua-aceite (figura 5b). Los diámetros de poro están por debajo de 100 nm y parece que los poros sólo están moderadamente interconectados. Es importante observar que se atrapa un único poro en la red cristalina percolante y no se conecta a través de toda la cubierta de cápsula lo que justifica utilizar el término mesoporoso. Se atribuyen variaciones en el grosor de la cubierta a la amplia distribución de tamaño de partícula del polvo de aluminato de calcio. Es claramente visible que la reacción de hidratación de cemento empieza desde el interior de la cápsula (desde el lado derecho de la sección transversal) y avanza hacia el lado externo, en donde todavía pueden observarse partículas primarias residuales que apenas han reaccionado.

Se llevan a cabo pruebas de compresión micromecánica en un microscopio electrónico de barrido convencional (SEM) para caracterizar el comportamiento mecánico de toda la estructura de cápsula. Específicamente, se realizan pruebas micromecánicas en un microscopio electrónico de barrido convencional (Zeiss DSM 962) con una configuración de prueba de compresión accionada piezoeléctricamente. Se comprimen cápsulas en un soporte de muestras de SEM instalado en una célula de carga de 50 g de 2 mg de resolución con una punta de diamante truncada de 50 μm de radio (SYNTON-MDP, Suiza). Para las pruebas, la punta se acciona a 10 μm en 60 s, se muestrean datos de carga y desplazamiento a una frecuencia de 5 Hz. Además, se toma un vídeo de SEM a una velocidad de fotogramas de 1 Hz. Para reducir los efectos de carga, la punta se recubre con oro antes de su utilización.

Para vincular las propiedades mecánicas con las microestructurales, se miden cenoesferas de aluminosilicato densas comercialmente disponibles de tamaño y grosor de pared comparables además de las microcápsulas mesoporosas de aluminato de calcio. Durante las pruebas, el comportamiento de deformación de las cápsulas se registra muestreando datos de desplazamiento de carga y tomando vídeos de SEM a 1 Hz. La tensión de compresión nominal que puede soportar una única cápsula se calcula dividiendo la carga de compresión entre el área de proyección de la cápsula sin carga. Se someten a prueba diez microcápsulas casi esféricas para cada tipo de cápsula para la estadística. Se representan gráficamente curvas de tensión-deformación típicas de microcápsulas mesoporosas de aluminato de calcio (línea continua) y cenoesferas de aluminosilicato densas (línea de puntos) en la figura 6, panel superior. Las curvas de tensión-deformación de las microcápsulas cementosas muestran normalmente cuatro fases. En la fase 1, se monitorizan pequeñas redistribuciones a cargas de compresión bajas. Estas redistribuciones se inducen mediante desviaciones a partir de una forma perfectamente redonda y la rugosidad de la cubierta. Durante la fase 2, la cápsula se somete a verdadera compresión y se observa una evolución lineal de la curva de deformación con tensión creciente. El inicio de una macrogrieta se produce a 323 kPa en donde la meseta aparece en la curva de tensión-deformación. Sin embargo, esta grieta no se propaga catastróficamente a través de toda la pared de la cápsula como demuestran las capturas de pantalla de micrografía electrónica (figura 6, panel medio). En su lugar, la cápsula puede

cargarse con 177 kPa adicionales hasta que la cubierta alcanza el punto de fallo mecánico (fin de la fase 3). Por tanto, la fase 3 de la prueba de compresión está determinada por el crecimiento de grietas subcríticas dentro de la pared de cemento de la cápsula. De manera interesante, la grieta se vuelve a cerrar después de la descarga en la fase 4, lo que indica una energía elástica significativa en la cubierta de cápsula. Este comportamiento tolerante a las grietas observado para todas las microcápsulas de aluminato de calcio sometidas a prueba se atribuye a su cubierta altamente porosa. El daño introducido por una grieta que se propaga está localmente confinado por la dimensión de un cristal de cemento. La rotura de un cristal conduce a una relajación temporal y la carga ha de transferirse a y concentrarse en cristales vecinos antes de que aparezca daño local adicional. Durante este proceso, se desvía múltiples veces una grieta que se propaga disipándose la energía elástica. Este modo de fractura de las cápsulas mesoporosas permite doblarlas a radios de curvatura extremadamente pequeños (figura 6, panel inferior a). Además, la relajación después de descargar la misma cubierta demuestra el comportamiento elástico de la cápsula porosa que no se espera para materiales inorgánicos (figura 6, panel inferior b). En cambio, la microestructura de cubierta densa de cenoesferas de aluminosilicato presenta un modo de fractura muy frágil, tal como se expresa mediante la curva de tensión-deformación discontinua en la figura 4. Tras la carga, no se observan redistribuciones ni una evolución lineal de la curva desde el inicio. Tal como se espera, se encontró que la cenoesfera de aluminosilicato de pared densa soportaba tensiones mucho mayores (15 MPa) en comparación con cápsulas de cemento con paredes porosas (0,5 MPa). Pero una vez se supera la carga pico, las cápsulas densas se rompen en dos o más fragmentos bajo propagación de grietas catastrófica. De hecho, la propagación de grietas es demasiado rápida para seguirse a una velocidad de fotogramas de 1 Hz.

Se proporciona un resumen de las propiedades microestructurales y mecánicas de microcápsulas de aluminato de calcio porosas y cenoesferas de aluminosilicato densas en la tabla 1. Tanto las microcápsulas como las cenoesferas presentan grosores de cubierta comparables que permiten una comparación de sus propiedades mecánicas. Las cápsulas de aluminato de calcio así como las cenoesferas de aluminosilicato muestran un comportamiento elástico lineal con deformaciones que son sorprendentemente altas para materiales puramente inorgánicos. Esta elasticidad se atribuye a las pequeñas dimensiones de las paredes de cápsula. La dispersión de los datos es sustancial para ambas muestras de cápsula y una consecuencia del grosor de cubierta no uniforme. Debido a la microestructura densa de las cenoesferas, su fuerza de compresión es 73 veces superior en comparación con la medida para cápsulas mesoporosas. Sin embargo, la diferencia más llamativa entre los dos tipos de cápsulas es el modo de fractura tenaz de las cápsulas de aluminato de calcio mesoporosas que contrasta con el frágil de las cápsulas de aluminosilicato densas.

Tabla 1. Visión general de microestructuras de cápsula y propiedades mecánicas correspondientes promediadas a lo largo de 10 mediciones.

	Microcápsulas de aluminato de calcio	Cenoesferas de aluminosilicato
Diámetro de cápsula promedio (μm)	32	38
Intervalo de grosor de cubierta (nm)	400 - 1.000	400 - 900
Microestructura de cubierta	mesoporosa	densa
Resistencia a la compresión (MPa)	$0,27 \pm 0,12$	$27,00 \pm 11,58$
Deformación a la rotura (%)	$3,03 \pm 1,47$	$4,41 \pm 1,22$
Comportamiento mecánico	elástico	elástico
Modo de fallo	tenaz	frágil

Con una nueva ruta de procesamiento basada en disolventes no acuosos que combina creación de plantillas de emulsión e hidrofobización de partículas *in situ*, pueden fabricarse grandes cantidades de microcápsulas. La creación de plantillas de emulsión garantiza una carga eficiente de las cápsulas y la tecnología de hidrofobización de partículas *in situ* permite potencialmente la utilización de una amplia variedad de materiales. Se sintetizaron cápsulas a partir de cemento de aluminato de calcio, un ejemplo de material que se hidrata en la interfase de agua-aceite lo que conduce a la formación de cubiertas de cápsula mesoporosas. Debido a su microestructura única, las microcápsulas de aluminato de calcio muestran propiedades mecánicas muy interesantes, concretamente una tolerancia a las grietas y elasticidad excelentes, junto con buena resistencia a la compresión. Además, será posible ajustar de manera fina la cubierta mesoporosa controlando deliberadamente la temperatura de reacción y utilizando aditivos adecuados que hacen que estas cápsulas sean interesantes para aplicaciones de liberación. Por último, pero no menos importante, el aluminato de calcio también es estable a altas temperaturas, químicamente inerte e inofensivo para el medio ambiente.

50 Ejemplo 4: Microcápsulas inorgánicas de agua en aceite de escoria a partir de alto horno triturada

Se preparó una suspensión orgánica añadiendo el 25% en volumen de escoria de alto horno triturada (GBFS) (Holcim, Spinor A6) a hexano junto con el 0,901% en peso (a polvo) de modificador de la superficie de galato de octilo. Se homogeneizó esta suspensión durante 16 h en un molino de bolas. Después de eso, se diluyó la suspensión hasta el 10% en volumen de carga de sólidos con hexano adicional. Entonces se emulsionó la suspensión diluida con una fase acuosa que consistía en una disolución de 100 gl^{-1} de acelerador de fraguado de

carbonato de sodio en agua. El volumen de emulsión total consistió en el 60% en volumen de suspensión diluida y el 40% en volumen de fase acuosa. Se diluyó posteriormente la emulsión de agua en aceite recién producida 21 veces con hexano dando como resultado una dispersión de microcápsulas húmedas de GBFS. Un tiempo de hidratación de 1 d a temperatura ambiente produjo microcápsulas mecánicamente estables que permitieron una transferencia de disolvente o eliminación completa de los disolventes.

Ejemplo 5: Microcápsulas inorgánicas de aceite en agua a partir de escoria de alto horno triturada

Se preparó una suspensión orgánica añadiendo el 25% en volumen de escoria de alto horno triturada (GBFS) (Holcim, Spinor A6) a hexano junto con el 0,541% en peso (a polvo) de modificador de la superficie de galato de octilo. Se homogeneizó esta suspensión durante 16 h en un molino de bolas. Después de eso, se diluyó la suspensión hasta el 10% en volumen de carga de sólidos con hexano adicional. Entonces se emulsionó la suspensión diluida con una fase acuosa que consistía en una disolución templada a 40°C de 500 gl⁻¹ de acelerador de fraguado de carbonato de sodio en agua. El volumen de emulsión total consistió en el 60% en volumen de suspensión diluida y el 40% en volumen de fase acuosa. Se diluyó posteriormente la emulsión de aceite en agua recién producida 21 veces con agua dando como resultado una dispersión de microcápsulas húmedas de GBFS. Después de la hidratación a temperatura ambiente se produjeron microcápsulas mecánicamente estables que permitieron una transferencia de disolvente o eliminación completa de los disolventes.

Ejemplo 6: Microcápsulas inorgánicas de agua en aceite a partir de cemento de aluminato de calcio

Se preparó una suspensión orgánica añadiendo el 20% en volumen de polvo de aluminato de calcio (CA) (Almatis, CA-14W) a tolueno junto con el 0,291% en peso (a polvo) de modificador de la superficie de galato de octilo. Se homogeneizó esta suspensión durante 16 h en un molino de bolas. Posteriormente se emulsionó la suspensión homogeneizada con una fase dispersada acuosa que consistía en una disolución de 10 gl⁻¹ de acelerador de fraguado de carbonato de litio en agua. El volumen de emulsión total consistió en el 60% en volumen de suspensión diluida y el 40% en volumen de fase acuosa. Se diluyó entonces la emulsión de agua en aceite recién producida 21 veces con tolueno dando como resultado una dispersión de microcápsulas húmedas de CA. Un tiempo de hidratación durante 1 h a temperatura ambiente produjo microcápsulas mecánicamente estables que permitieron una transferencia de disolvente o eliminación completa de los disolventes.

Ejemplo 7: Cápsulas compuestas de cemento/alúmina de agua en aceite con la alúmina en el interior de la pared de la cápsula

Se preparó una suspensión orgánica (S1) mezclando el 25% en volumen de escoria de alto horno triturada (GBFS) (Holcim, Spinor A6) y el 0,567% en peso (a polvo) de galato de octilo en tolueno. Además, se preparó otra suspensión orgánica (S2) añadiendo el 20% en volumen de polvo de alúmina (Almatis CL2500SG) a tolueno junto con el 0,034% en peso (a polvo) de modificador de la superficie de galato de octilo. Se homogeneizaron ambas suspensiones S1 y S2 durante 16 h en un molino de bolas. Entonces se diluyeron ambas suspensiones hasta el 15% en volumen de carga de sólidos con tolueno adicional y se preparó una mezcla con el 30% de S1 diluida y el 70% de S2 diluida. Se emulsionó entonces esta mezcla con una fase dispersada acuosa que consistía en una disolución templada a 40°C de 500 gl⁻¹ de acelerador de fraguado de carbonato de sodio en agua. El volumen de emulsión total consistió en el 60% en volumen de mezcla de suspensión y el 40% en volumen de fase acuosa. Se diluyó entonces la emulsión de agua en aceite recién producida 21 veces con tolueno dando como resultado una dispersión de microcápsulas húmedas de GBFS/alúmina. Después de la hidratación a 40°C durante 3 h se produjeron microcápsulas mecánicamente estables que permitieron una transferencia de disolvente o eliminación completa de los disolventes. La cubierta de estas cápsulas está realizada a partir de un material compuesto en capas consistiendo la capa externa en GBFS parcialmente hidratada y consistiendo la capa interna en partículas de alúmina. La GBFS actúa así como aglutinante para la capa de alúmina.

Ejemplo 8: Cápsulas compuestas de cemento/alúmina de agua en aceite con la alúmina en el exterior de la pared de la cápsula

Se preparó una suspensión orgánica (S1) mezclando el 25% en volumen de escoria de alto horno triturada (GBFS) (Holcim, Spinor A6) y el 0,567% en peso de galato de octilo en tolueno. Además, se preparó otra suspensión orgánica (S2) añadiendo el 20% en volumen de polvo de alúmina (Almatis CL2500SG) a tolueno junto con el 0,161% en peso (a polvo) de modificador de la superficie de galato de octilo. Se homogeneizaron ambas suspensiones S1 y S2 durante 16 h en un molino de bolas. Entonces se diluyeron ambas suspensiones hasta el 15% en volumen de carga de sólidos con tolueno adicional y se preparó una mezcla con el 30% de S1 diluida y el 70% de S2 diluida. Se emulsionó entonces esta mezcla con una fase dispersada acuosa que consistía en una disolución templada a 40°C de 500 gl⁻¹ de acelerador de fraguado de carbonato de sodio en agua. El volumen de emulsión total consistió en el 60% en volumen de mezcla de suspensión y el 40% en volumen de fase acuosa. Se diluyó entonces la emulsión de agua en aceite recién producida 21 veces con tolueno dando como resultado una dispersión de microcápsulas húmedas de GBFS/alúmina. Después de la

hidratación a 40°C durante 3 h se produjeron microcápsulas estables que permitieron una transferencia de disolvente o eliminación completa de los disolventes. La cubierta de estas cápsulas está realizada a partir de un material compuesto en capas consistiendo la capa externa en partículas de alúmina y consistiendo la capa interna en partículas de GBFS hidratadas. La GBFS actúa así como aglutinante para la capa de alúmina.

Ejemplo 9: Encapsulación de partículas en microcápsulas de agua en aceite inorgánicas

Se preparó una suspensión orgánica (S1) mezclando el 25% en volumen de escoria de alto horno triturada (GBFS) (Holcim, Spinor A6) y el 0,567% en peso de galato de octilo (a polvo) en tolueno. Entonces se homogeneizó la suspensión S1 durante 16 h en un molino de bolas. Posteriormente, se diluyó S1 hasta el 15% en volumen de carga de sólidos con tolueno adicional. Se preparó una suspensión acuosa (S2) añadiendo el 10% en volumen de GBFS (Holcim, Spinor A6) junto con 500 gl^{-1} de acelerador de fraguado de carbonato de sodio en agua templada a 40°C. Entonces se emulsionaron la suspensión S1 y la suspensión S2 para formar una emulsión de agua en aceite. El volumen de emulsión total consistió en el 60% en volumen de suspensión orgánica S1 y el 40% en volumen de suspensión acuosa S2. Entonces se diluyó esta emulsión 21 veces con tolueno dando como resultado una dispersión de microcápsulas húmedas de GBFS con partículas de GBFS encerradas dentro del núcleo de la cápsula. Después de la hidratación a 40°C durante 2 h se produjeron microcápsulas mecánicamente estables que permitieron una transferencia de disolvente o eliminación completa de los disolventes.

Ejemplo 10: Encapsulación de un polímero en microcápsulas de agua en aceite inorgánicas

Se preparó una suspensión orgánica (S1) mezclando el 25% en volumen de escoria de alto horno triturada (GBFS) (Holcim, Spinor A6) y el 0,709% en peso de galato de octilo (a polvo) en hexano. Se homogeneizó entonces durante 16 h en un molino de bolas. Posteriormente, se diluyó la suspensión hasta el 15% en volumen de carga de sólidos con hexano adicional. Se preparó una disolución acuosa templada a 40°C del 1% en volumen de poli(etilenimina) (PEI) (600.000 - 1.000.000, el 50% en peso de disolución acuosa, Fluka) y 500 gl^{-1} de acelerador de fraguado de carbonato de sodio. Entonces se emulsionaron la suspensión orgánica S1 y la disolución acuosa para formar una emulsión de agua en aceite. El volumen de emulsión total consistió en el 60% en volumen de suspensión orgánica S1 y el 40% en volumen de disolución acuosa. Entonces se diluyó esta emulsión 21 veces con hexano dando como resultado una dispersión de microcápsulas húmedas de GBFS con PEI encerrado dentro del núcleo de la cápsula. Después de la hidratación a 40°C durante 2 h se produjeron microcápsulas estables que permitieron una transferencia de disolvente o eliminación completa de los disolventes.

Ejemplo 11: Encapsulación de una sustancia soluble en agua en microcápsulas inorgánicas

Se preparó una suspensión orgánica añadiendo el 25% en volumen de escoria de alto horno triturada (GBFS) (Holcim, Spinor A6) a hexano junto con el 0,709% en peso (a polvo) de modificador de la superficie de galato de octilo. Se homogeneizó esta suspensión durante 16 h en un molino de bolas. Después de eso, se diluyó la suspensión hasta el 15% en volumen de carga de sólidos con hexano adicional. Entonces se emulsionó la suspensión diluida con una fase acuosa templada a 40°C que contenía 500 gl^{-1} de carbonato de sodio como sustancia encapsulada. El volumen de emulsión total consistió en el 60% en volumen de suspensión diluida y el 40% en volumen de fase acuosa. Se diluyó posteriormente la emulsión de agua en aceite recién producida 21 veces con hexano dando como resultado una dispersión de microcápsulas húmedas de GBFS. Un tiempo de hidratación de 3 h a 40°C produjo microcápsulas mecánicamente estables. Tras el secado de las cápsulas, el carbonato de sodio precipita en el interior de la pared de la cápsula inorgánica.

Ejemplo 12: Microcápsulas inorgánicas de aire en agua a partir de cemento de aluminato de calcio

Se preparó una disolución acuosa añadiendo el 2% en peso de galato de propilo (a polvo de cemento) a agua que presentaba un pH mayor de 10. Se mezclaron en seco el 48,3% en volumen de cemento de aluminato de calcio (Almatis, CA-270) y el 3,4% en volumen carbonato de litio (Li_2CO_3 , Fluka) y se agitaron posteriormente en la disolución acuosa. Esta suspensión se espumó directamente sin una etapa de molienda con bolas. Entonces se diluyó la espuma recién preparada 21 veces con agua dando como resultado una dispersión de microcápsulas de cemento de aluminato de calcio. Un tiempo de hidratación de 1 d a temperatura ambiente produjo microcápsulas mecánicamente estables que permitieron una transferencia de disolvente o eliminación completa de los disolventes.

Ejemplo 13: Microcápsulas compuestas de aluminato de calcio/alúmina de aire en agua

Se preparó una suspensión acuosa añadiendo el 50% en volumen de polvo de alúmina (Ceralox, HPA-0.5) a una disolución acuosa que presentaba un pH mayor de 10 y que contenía el 0,18% en peso de galato de propilo. Se homogeneizó esta suspensión durante 16 h en un molino de bolas. Entonces se diluyó la suspensión homogenizada hasta el 22,4% en volumen de polvo de alúmina, se elevó la concentración de galato de propilo hasta el 2% en peso y se estableció el pH a 9,9. Se agitó una mezcla seca que contenía el 22,5% en volumen de

cemento de aluminato de calcio y el 1,1% en volumen de carbonato de litio en la suspensión. La suspensión se espumó entonces y se diluyó la espuma recién producida 21 veces con agua dando como resultado una dispersión de microcápsulas húmedas compuestas de aluminato de calcio/alúmina. Un tiempo de hidratación durante 1 d a temperatura ambiente produjo microcápsulas mecánicamente estables que permitieron una transferencia de disolvente o eliminación completa de los disolventes.

Ejemplo 14: Microcápsulas inorgánicas de aceite en agua a partir de cemento de aluminato de calcio

Se preparó una disolución acuosa añadiendo el 2% en peso de galato de propilo (a polvo de cemento) a agua que presentaba un pH mayor de 10. Se mezclaron en seco el 48,3% en volumen de cemento de aluminato de calcio (Almatis, CA-270) y el 3,4% en volumen de carbonato de litio (Li_2CO_3 , Fluka) y se agitaron posteriormente en la disolución acuosa. Sin una etapa de molienda con bolas, esta suspensión se emulsionó directamente consistiendo el volumen de emulsión total en el 60% en volumen de suspensión y el 40% en volumen de octano. Entonces se diluyó la emulsión recién preparada 21 veces con agua dando como resultado una dispersión de microcápsulas de cemento de aluminato de calcio. Un tiempo de hidratación de 1 d a temperatura ambiente produjo microcápsulas mecánicamente estables que permitieron una transferencia de disolvente o eliminación completa de los disolventes.

Ejemplo 15: Microcápsulas compuestas de aluminato de calcio/alúmina de aceite en agua

Se preparó una suspensión acuosa añadiendo el 50% en volumen de polvo de alúmina (Ceralox, HPA-0.5) a una disolución acuosa que presentaba un pH mayor de 10 y que contenía el 0,18% en peso de galato de propilo. Se homogeneizó esta suspensión durante 16 h en un molino de bolas. Entonces se diluyó la suspensión homogenizada hasta el 22,4% en volumen de polvo de alúmina, se elevó la concentración de galato de propilo hasta el 2% en peso y se estableció el pH a 9,9. Se agitó una mezcla seca que contenía el 22,5% en volumen de cemento de aluminato de calcio y el 1,1% en volumen de carbonato de litio en la suspensión. Se emulsionó la suspensión consistiendo el volumen de emulsión total en el 60% en volumen de suspensión y el 40% en volumen de octano. Entonces se diluyó la emulsión recién preparada 21 veces con agua dando como resultado una dispersión de microcápsulas húmedas compuestas de aluminato de calcio/alúmina. Un tiempo de hidratación durante 1 d a temperatura ambiente produjo microcápsulas mecánicamente estables que permitieron una transferencia de disolvente o eliminación completa de los disolventes.

La invención no está limitada a las formas de realización comentadas anteriormente.

En particular, la primera microcápsula 10 mostrada en la figura 1 y/o la segunda microcápsula 20 mostrada en la figura 2 pueden ser de cualquier forma adecuada, en particular de forma alargada, elipsoidal o elipsoidal achatada. Además, estas dos microcápsulas pueden presentar diferentes diámetros y/o grosores de las cubiertas de cápsula.

Opcionalmente, los núcleos de cápsula 11, 21 de las dos microcápsulas 10, 20 pueden llenarse, por ejemplo con una sal, un polímero, un fármaco, una biomolécula, una célula, una célula viva, una fragancia, un aroma y/o un colorante.

La segunda microcápsula 20 mostrada en la figura 2 puede presentar también una estructura de dos capas con la capa interna 22a compuesta por material no hidráulico, por ejemplo óxido de aluminio, y la capa externa 22b compuesta por material cementoso hidratado, por ejemplo aluminato de calcio hidratado.

Además, la segunda microcápsula puede presentar una estructura de múltiples capas, por ejemplo con 3, 4, 5, 6, o incluso más capas individuales. Cada de una de estas capas individuales puede consistir en materiales cementosos hidratados y/o materiales no hidráulicos.

Además, el procedimiento presentado en la figura 3 puede adaptarse si se requiere. De ese modo, puede omitirse una o más etapas del procedimiento y/o reemplazarse por otras etapas. Diversas adaptaciones del procedimiento presentado en la figura 3 siguen a partir de los ejemplos 4 - 15 mencionados anteriormente.

Es posible, por ejemplo, utilizar otro disolvente 125 y/o una mezcla de disolventes diferentes en lugar de tolueno. Además, puede omitirse la sustancia modificadora de la superficie 121 y/o puede utilizarse otra sustancia distinta de galato de octilo. Además, en principio puede omitirse Li_2CO_3 como acelerador de fraguado 131 y/o reemplazarse por otro acelerador. En lugar de la emulsión de agua en aceite 200, puede obtenerse una emulsión de aceite en agua en la etapa de emulsión 150. El tipo de emulsión durante la etapa de emulsión 150 dependerá en particular de los agentes, las sustancias y las condiciones elegidos en las etapas anteriores.

En lugar de tolueno, puede utilizarse otro líquido con el fin de diluir la emulsión 200 en la etapa de dilución 250. Preferentemente, dicho otro líquido es miscible con el disolvente 125 o tolueno. Sin embargo, en principio es posible omitir completamente la etapa de dilución 250.

Además, la etapa de purificación 450 es opcional y puede omitirse si la pureza de la microcápsula que puede obtenerse en la etapa de hidratación 350 es satisfactoria.

5 Además, la etapa de secado final 550 puede omitirse si las microcápsulas van a utilizarse, por ejemplo, en un líquido.

10 Además, la disolución acuosa 130 utilizada para la etapa de emulsión 150 puede cargarse adicionalmente con una sal, un polímero, un fármaco, una biomolécula, una célula, una célula viva, una fragancia, un aroma y/o un colorante. Esto permite la encapsulación de dichas sustancias dentro de las microcápsulas individuales 115.

15 En resumen, debe señalarse que se proporciona un nuevo tipo de microcápsulas que comprenden material cementoso hidratado. Las microcápsulas de la invención pueden recogerse con alto rendimiento. Muestran propiedades mecánicas muy interesantes, concretamente una tolerancia a las grietas y elasticidad excelentes, junto con buena resistencia a la compresión. Además, un procedimiento nuevo y versátil permite una producción flexible y económica de microcápsulas, en particular microcápsulas que comprenden material cementoso hidratado.

20 Lista de signos de referencia

10	Primera microcápsula
11	Núcleo de cápsula hueco
12	Cubierta de cápsula
13	Diámetro externo de la microcápsula 10
14	Grosor de la cubierta de cápsula 12
20	Segunda microcápsula
21	Núcleo de cápsula hueco
22	Cubierta de cápsula
22a	Capa interna de cubierta de cápsula 22
22b	Capa externa de cubierta de cápsula 22
23	Diámetro externo de la microcápsula 20
24	Grosor de la cubierta de cápsula 22
100	Suspensión
110	Material cementoso particulado (polvo)
111	Material cementoso particulado suspendido
112	Material cementoso particulado adsorbido
113	Partículas hidratadas
115	Microcápsula individual
120	Disolvente no acuoso, tolueno
121	Sustancia modificadora de la superficie, galato de octilo
125	Disolvente de suspensión 100
130	Fluido, disolución acuosa
131	Acelerador de fraguado
132	Disolvente para acelerador de fraguado
135	Gotita de agua
150	Etapa de emulsión
200	Emulsión concentrada
250	Etapa de dilución
300	Emulsión diluida
350	Etapa de hidratación
400	Dispersión hidratada
450	Etapa de purificación
500	Dispersión purificada
501	Líquido, etanol
550	Etapa de secado
600	Polvo seco de microcápsulas

REIVINDICACIONES

1. Microcápsula (10, 20), en particular de forma esférica, que comprende un espacio de cápsula hueco (11, 21) encerrado por una cubierta de cápsula (12, 22), caracterizada por que la cubierta de cápsula (12, 22) está realizada por lo menos parcialmente a partir de un material cementoso hidratado, en la que el material cementoso se selecciona de entre cemento Portland hidratado, cementos de aluminato de calcio, cemento de sulfoaluminato de calcio, cementos de fosfato, materiales cementosos suplementarios hidratados (SCM) como escoria, puzolana, piedra caliza, etc., o combinaciones de los mismos.
2. Microcápsula (10, 20) según la reivindicación 1, caracterizada por que el material cementoso hidratado comprende cemento de aluminato de calcio hidratado y/o escoria.
3. Microcápsula (10, 20) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada por que el material cementoso hidratado constituye el componente con la mayor proporción en peso de todos los componentes de la cubierta (12, 22).
4. Microcápsula (10, 20) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que una proporción en peso del material cementoso hidratado es del 25% en peso o más, preferentemente del 50% en peso o más, más preferentemente del 75% en peso o más, lo más preferentemente del 90% en peso o más con respecto al peso de la cubierta de cápsula.
5. Microcápsula (10, 20) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que la cubierta (12, 22) consiste esencialmente en material cementoso hidratado únicamente.
6. Microcápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la cubierta (12, 22) comprende un material adicional, en particular un material no hidráulico, preferentemente un material metálico, polimérico y/o cerámico.
7. Microcápsula (20) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que la cubierta (20) comprende una estructura en capas, preferentemente con por lo menos dos capas (22a, 22b) que presentan composiciones químicas diferentes.
8. Microcápsula (20) según la reivindicación 7, caracterizada por que una capa más interna (22a) comprende por lo menos una parte del material cementoso hidratado, mientras una capa más externa (22b) comprende por lo menos una parte del material no hidráulico.
9. Microcápsula (20) según la reivindicación 8, caracterizada por que la capa más interna (22a) comprende todo el material cementoso hidratado, mientras que la capa más externa (22b) carece esencialmente de material cementoso hidratado.
10. Microcápsula (20) según la reivindicación 7, caracterizada por que una capa más interna (22a) comprende por lo menos una parte del material no hidráulico, mientras que una capa más externa (22b) comprende por lo menos una parte del material cementoso hidratado.
11. Microcápsula (20) según la reivindicación 10, caracterizada por que la capa más externa (22b) comprende todo el material cementoso hidratado, mientras que la capa más interna (22a) carece esencialmente de material cementoso hidratado.
12. Microcápsula (10, 20) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que un diámetro externo (13, 23) de la microcápsula está comprendido entre 0,5 y 500 μm (micrómetro), más preferentemente entre 1 y 200 μm (micrómetro) e incluso más preferentemente entre 5 y 100 μm (micrómetro).
13. Microcápsula (10, 20) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que un grosor (14, 24) de la cubierta cementosa hidratada (12, 22) está comprendido entre 0,1 y 10 μm , más preferentemente entre 0,2 y 5 μm , lo más preferentemente entre 0,5 y 2 μm .
14. Microcápsula (10, 20) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada por que la cubierta (12, 22) está realizada por lo menos parcialmente a partir de partículas esféricas o no esféricas hidratadas, laminillas o agujas siendo la dimensión más larga de entre 10 y 10000 nm, preferentemente entre 50 y 5000 nm, más preferentemente entre 100 y 1000 nm.
15. Microcápsula (10, 20) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada por que la cubierta cementosa hidratada (12, 22) presenta una estructura porosa.
16. Microcápsula (10, 20) según la reivindicación 15, caracterizada por que la cubierta cementosa hidratada (12, 22) presenta una estructura mesoporosa, en particular con un tamaño de poro comprendido entre 2 y 100 nm.

17. Microcápsula (10, 20) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada por que el espacio hueco (11, 21) está por lo menos parcialmente llenado con un gas, un líquido y/o un sólido.
- 5 18. Microcápsula (10, 20) según la reivindicación 17, caracterizada por que el espacio hueco (11, 21) está por lo menos parcialmente llenado con una sal, un polímero, un fármaco, una biomolécula, una célula, una célula viva, una fragancia, un aroma, enzimas, materiales catalíticos, retardantes de la llama, materiales de cambio de fase, absorbentes y/o un colorante.
- 10 19. Procedimiento para la producción de una microcápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, que comprende las etapas siguientes:
- a) preparar una suspensión (100) de material cementoso particulado (111) en un disolvente (125),
- 15 b) preparar una emulsión o espuma (200) mezclando la suspensión (100) de la etapa a) con un fluido (130) inmiscible, de manera que:
- (i) la suspensión (100) esté presente como una fase dispersada en el fluido (130) inmiscible como un medio de dispersión o que
- 20 (ii) el fluido (130) inmiscible esté presente como la fase dispersada en la suspensión (100) como el medio de dispersión,
- de manera que el material particulado (111) de la suspensión (100) se adsorba por lo menos parcialmente en un límite de fase entre el fluido (130) y la suspensión (100),
- 25 c) permitir que el material particulado (112) adsorbido en la interfase se hidrate con la formación de una microcápsula individual (115).
- 30 20. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado por que después de preparar la emulsión se realiza una etapa de dilución.
21. Procedimiento según la reivindicación 19 o 20, caracterizado por que el disolvente (125) es un disolvente no acuoso, en particular un disolvente orgánico, y/o el fluido (130) es un líquido hidrófilo, en particular agua.
- 35 22. Procedimiento según la reivindicación 19 o 20, caracterizado por que el disolvente (125) es un disolvente acuoso, en particular agua, y/o el fluido (130) es un líquido hidrófobo, en particular un disolvente orgánico.
23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, caracterizado por que el fluido (130) es un gas, en particular aire.
- 40 24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23, caracterizado por que el disolvente (125) y/o el material cementoso particulado (110) es tratado con una sustancia modificadora de la superficie (121) con el fin de ajustar la hidrofobicidad del material cementoso particulado (110).
- 45 25. Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado por que la sustancia modificadora de la superficie (121) es una sustancia anfífila, en particular seleccionada de entre los grupos de fosfatos, fosfonatos, sulfatos, sulfonatos, alcoholes, aminas, amidas, pirrolidinas, galatos, ácidos carboxílicos y/o sales correspondientes, en particular la sustancia modificadora de la superficie comprende galato de octilo.
- 50 26. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 25, caracterizado por que se añade un material particulado adicional a la suspensión (100) de la etapa a), en particular un material particulado no hidráulico, preferentemente material particulado metálico, polimérico y/o cerámico.
- 55 27. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 26, caracterizado por que se prepara una suspensión adicional de un material cementoso particulado adicional y/o material particulado adicional y se mezcla con la suspensión de la etapa a), mediante lo cual preferentemente el disolvente adicional de la suspensión adicional es miscible con el disolvente de la suspensión de la etapa a).
- 60 28. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 27, caracterizado por que la emulsión (200) de la etapa b) se diluye con un agente de dilución con el fin de obtener una dispersión que comprende la fase dispersada como esferas y/o burbujas individuales espaciadas entre sí dentro del medio de dispersión.
- 65 29. Procedimiento según la reivindicación 28, caracterizado por que el agente de dilución es miscible con el medio de dispersión.

30. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 29, caracterizado por que el material particulado (110, 111) y/o la microcápsula (115) se somete a un procedimiento de tratamiento de la superficie con el fin de implementar una funcionalidad de superficie específica de la microcápsula.

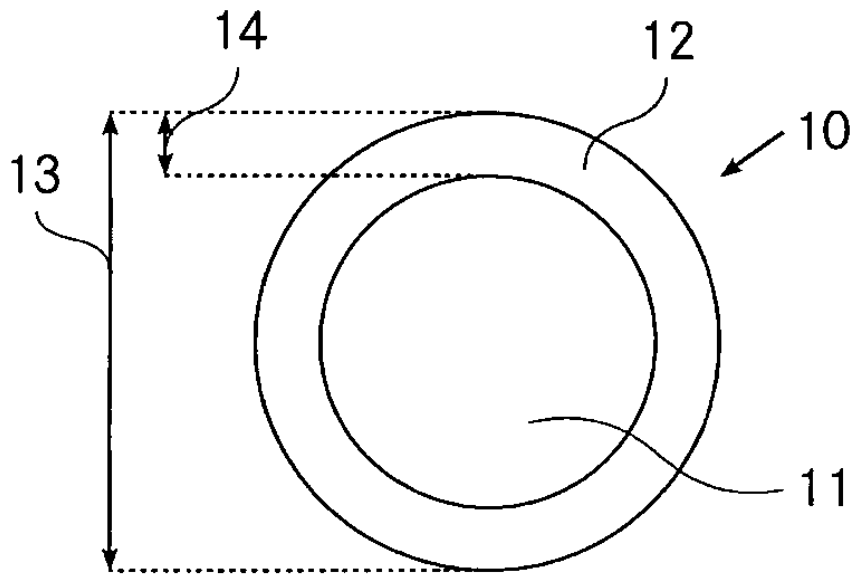


Fig. 1

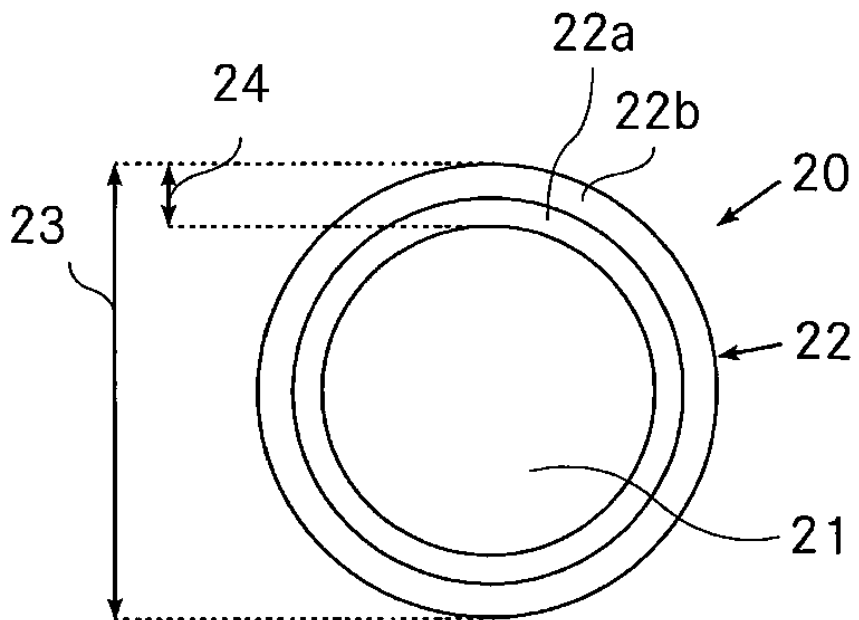


Fig. 2

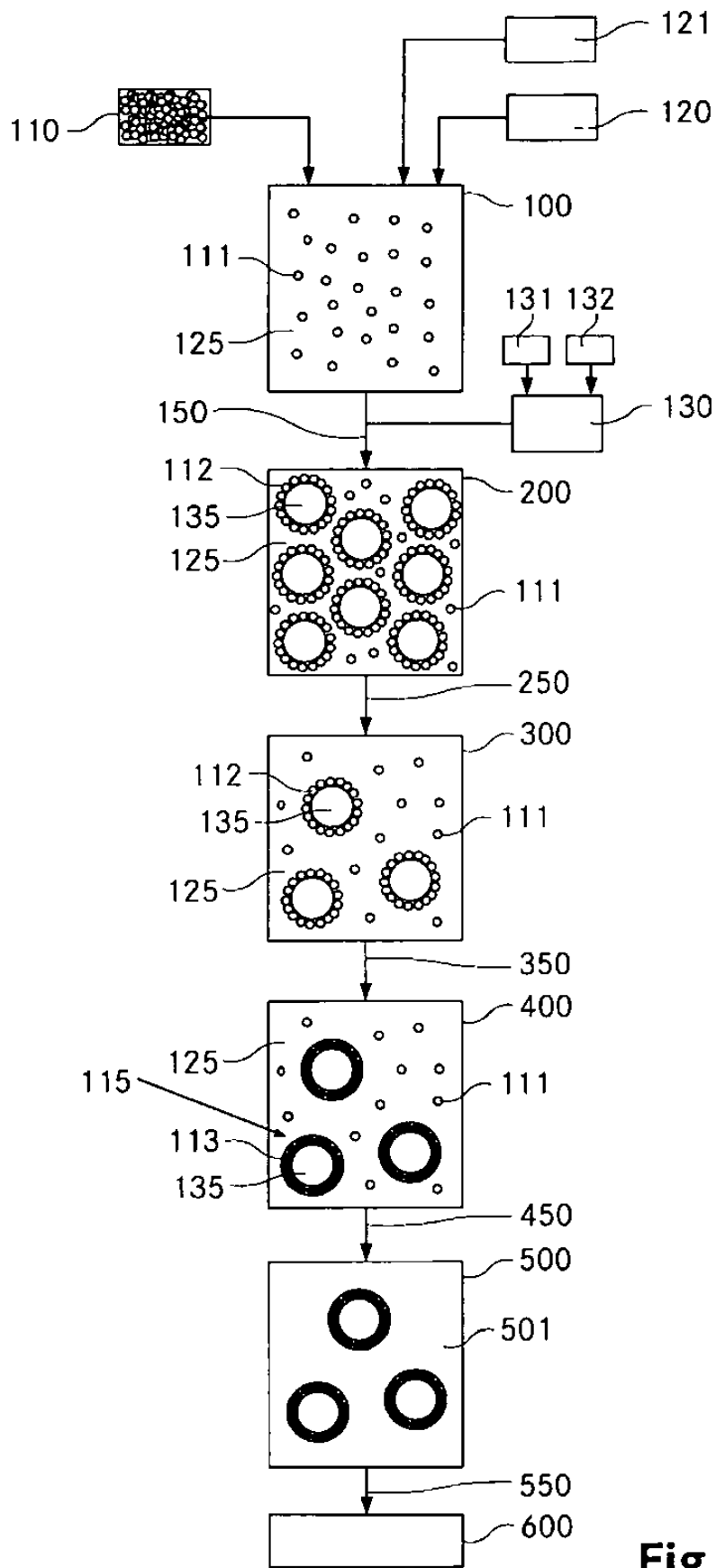


Fig. 3

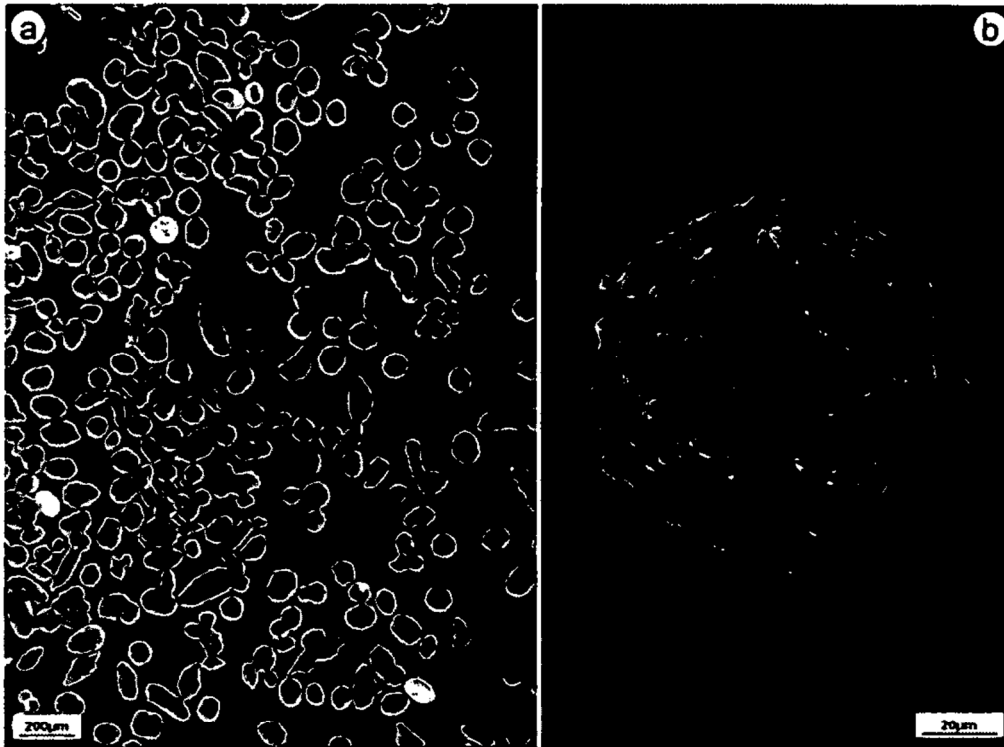


Fig. 4

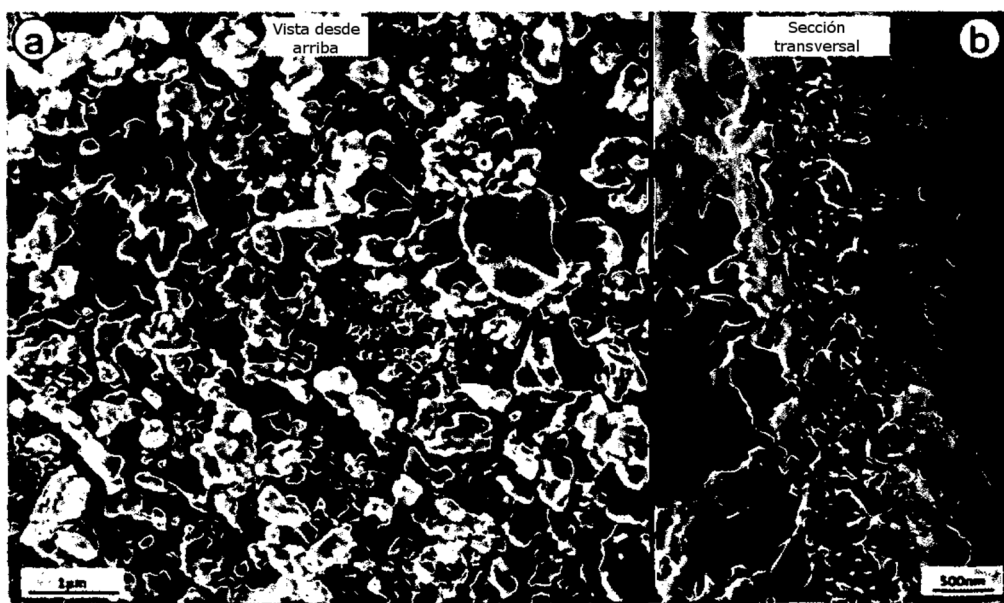


Fig. 5

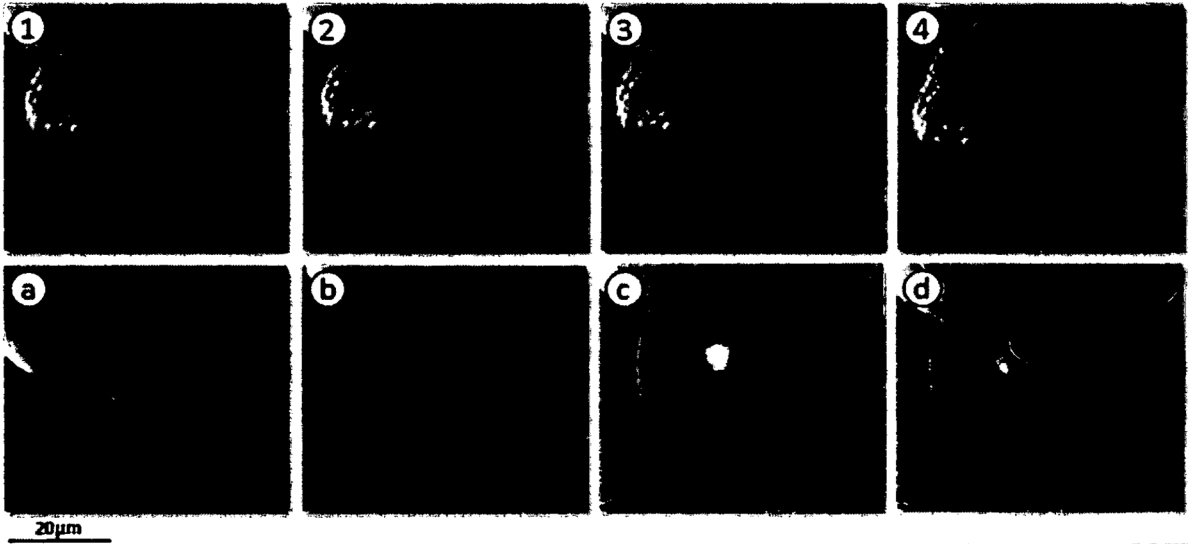
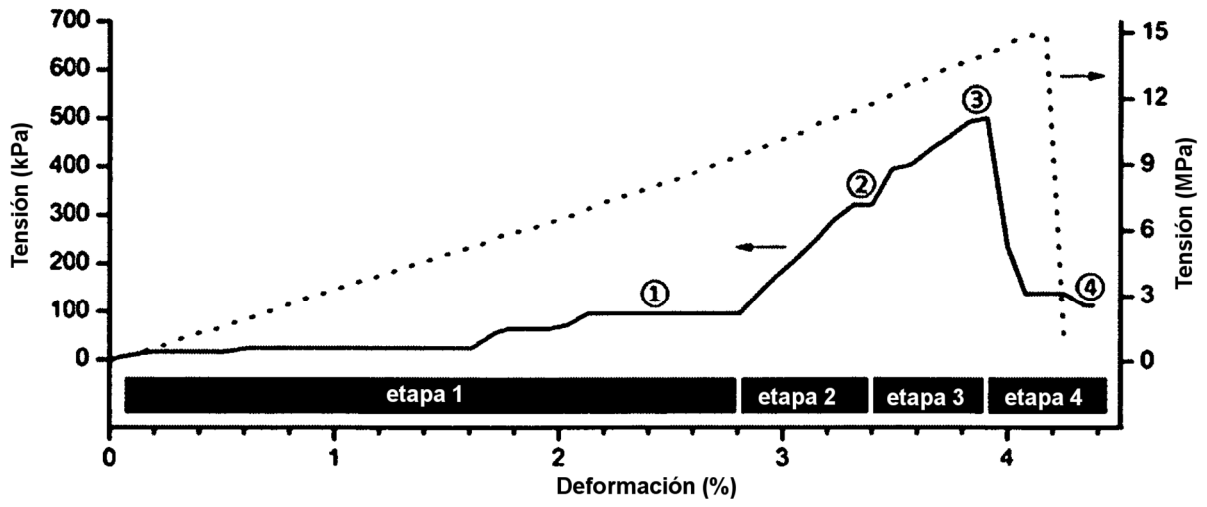


Fig. 6