

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 306**

21 Número de solicitud: 201131063

51 Int. Cl.:

B01J 13/00 (2006.01)

C09K 5/06 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

24.06.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

11.02.2013

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC)
SERRANO, 117
28006 MADRID ES**

72 Inventor/es:

**LAGARÓN CABELLO, José María;
PÉREZ MASÍA, Rocío y
LÓPEZ RUBIO, Amparo**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE ENCAPSULACIÓN DE PCMs.**

57 Resumen:

Procedimiento de encapsulación de PCMs.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de PCMs encapsulados que comprende las siguientes etapas:

a) preparar un fundido viscoso por calentamiento o una disolución de polímeros o biopolímeros formadores de encapsulados;

b) preparar una disolución o suspensión de PCM sin mezclar con la disolución o fundido del polímero o biopolímero de la etapa a) o adicionar el PCM al fundido o a la disolución de la etapa a):

i) directamente; o ii) en disolución; o iii) en suspensión;

c) encapsular el PCM directamente o preparado según la etapa b) en el polímero o biopolímero de la etapa a) mediante una cualquiera de las siguientes técnicas:

i) electroestirado; ii) electrosprayado; iii) estirado por soplado; iv) sprayado por soplado; o v) micro- y nanoatomizado.

En un paso posterior se formularán estructuras o recubrimientos que contienen dichos PCM para aplicaciones multisectoriales.

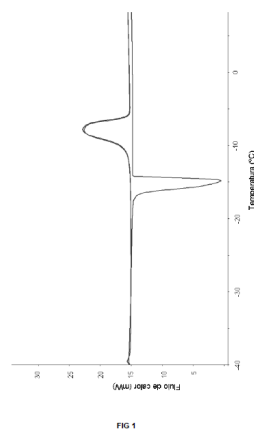


FIG. 1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de encapsulación de PCMs

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de obtención de PCMs (materiales con transiciones de fase) encapsulados. Dicha formulación lleva entre sus etapas la encapsulación de los PCMs en polímeros o biopolímeros y mediante técnicas de electroestirado, electro-sprayado, estirado y sprayado por soplado o micro- y nanoatomizado seguida de un proceso de formulación de estructuras o recubrimientos que contienen dichos PCM para aplicaciones multisectoriales.

ESTADO DE LA TECNICA ANTERIOR

Los PCM son compuestos capaces de absorber o liberar una determinada cantidad de energía cuando cambian de estado. De esta forma, estos materiales pueden ser utilizados para amortiguar las variaciones de temperatura que suceden en el entorno y evitar así el deterioro de numerosos productos cuya conservación depende de este parámetro. No obstante, la aplicación directa de los PCM es complicada, ya que tienen una baja estabilidad y conductividad térmica, están en estado líquido habitualmente a temperatura ambiente y tienen problemas de subenfriamiento [*Guiyin Fanga, Hui Li, Fan Yang, Xu Liua, ShuangmaoWua. Chemical Engineering Journal, 2009, 153, 217-221*]. Mediante la encapsulación, las partículas de PCM quedan encerradas en el interior de una matriz que protege al PCM, aumenta su capacidad de transferencia de calor y soporta sus variaciones de volumen cuando se produce el cambio de fase [*Cemil Alkan, Ahmet Sari, Ali Karaipekli. Energy Conversion and Management, 2010, 52, 687-692*]. Es decir, la encapsulación amplía las posibilidades de aplicación de estos materiales. Además, con la micro-, submicro- y nanoencapsulación se aumenta la eficacia de esta técnica, ya que así se previenen pérdidas de compuestos volátiles, se incrementa su eficacia por alcanzar una mayor dispersión y se minimiza la cantidad de compuesto no encapsulado [*Risch SJ, Reineccius GA. 1988. Flavor encapsulation. ACS Symposium Series, 370. Washington, D.C; Sootitawawat A, Yoshii H, Furuta T, Ohkawara M, Linko P. 2003. J Food Sci. 68:2256-62*]. También, debido a su elevado ratio superficie-volumen, los submicro- y nano-encapsulados tienen un menor impacto en la textura, morfología, viscosidad y otras propiedades físicas del material donde se aplican [*Shefer A, Shefer S. 2003. Food Technol 57:40-2*].

En la literatura previa existen descritos algunos procedimientos que conducen a la encapsulación de PCMs. Así, en algunas publicaciones científicas se ha reportado la preparación de nanofibras que contienen PCMs mediante la técnica de electrospinning [*McCann JT, Marquez M, Xia Y. 2006. Nanoletters 6:2868-2872. Chen CZ, Wang LG, Huang Y. 2009. Mater Lett. 63:569-71. Cai Y, Ke H, Dong J, Wei Q, Lin J, Zhao Y, Song L, Hu Y, Huang F, Gao W, Fong H. 2011. Applied Energy 88:2106-2112*]. No obstante, en ninguna de ellas se utilizan PCMs líquidos a temperatura ambiente ni posteriormente se aplican las fibras obtenidas para formular materiales estructurales o de recubrimiento.

Las patentes CN 101298552, US 2008193653 y US 4708812 describen métodos de elaboración de nano- y microcápsulas compuestas por material polimérico y PCMs mediante reacciones de polimerización in situ. En las dos primeras, los PCMs son materiales orgánicos que quedan atrapados en el interior de una doble capa compuesta por resinas. Debido a esta doble encapsulación, estos materiales pueden presentar dificultades en la transferencia de calor desde el PCM hacia el exterior. Por su parte, en la patente US 4708812 se describe la encapsulación tanto de materiales orgánicos como inorgánicos en estado sólido. Estos materiales presentan importantes variaciones de volumen durante el cambio de fase, por lo que los compuestos que forman la capa externa de las microcápsulas deben tener muy buenas propiedades elásticas. Este método puede presentar problemas, ya que durante la polimerización, las propiedades elásticas se pueden ver afectadas por los entrecruzamientos propios de la polimerización, lo que da lugar a cápsulas poco resistentes a los cambios de fase del PCM. Las patentes CN 1908257 y KR 20090084208 describen un método de preparación de fibras poliméricas que contienen PCMs. En la primera, las fibras se forman por polimerización y posterior estirado. En el segundo caso, las fibras se forman por electroestirado coaxial de una disolución polimérica de compuestos derivados del petróleo junto con disolventes orgánicos y el PCM. En ningún caso se ha descrito con anterioridad un proceso en el cual se lleve a cabo el diseño de las micro- y nanocápsulas a partir de, preferentemente, disolventes polares por técnicas de electroestirado (electrospinning), electro-sprayado (electrospray) estirado o sprayado por soplado (solution blow spinning o spraying) a partir bien de una disolución polimérica o del polímero en estado fundido y atomizado (spray drying), ni haciendo uso de los materiales compuestos descritos en el presente documento como vectores de encapsulación, típicamente biopolímeros y refuerzos. Tampoco se han descrito los procesos para su incorporación en matrices plásticas con el objetivo de constituir materiales micro- y nanocompuestos y estructuras multicapas con capacidad de gestión del calor. La ventaja de esta nueva metodología de obtención es que las estructuras típicamente submicrométricas y nanométricas alcanzadas y que contienen PCM's permiten una mejor dispersión, eficacia y versatilidad de preparación del producto en materiales de recubrimiento y de envase.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

A continuación se describe el método de obtención de PCMs encapsulados en polímeros o biopolímeros mediante técnicas de electroestirado, electro-sprayado, estirado o sprayado por soplado o micro- y nanoatomizado.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de PCMs encapsulados que comprende las siguientes etapas:

- a) preparar un fundido viscoso por calentamiento, típicamente por encima del punto de fusión del polímero o una disolución de polímeros o biopolímeros formadores de encapsulados;
- b) preparar una disolución o suspensión del PCM sin mezclar con la disolución o fundido del polímero o biopolímero de la etapa a) o adicionar el PCM al fundido o a la disolución de la etapa a):
- 5 i) directamente; o
- ii) en disolución; o
- iii) en suspensión
- c) encapsular el PCM directamente o preparado según se describe en la etapa b) en el polímero o biopolímero de la etapa a) mediante una cualquiera de las siguientes técnicas:
- 10 i) electroestirado;
- ii) electro-sprayado;
- iii) estirado por soplado;
- iv) sprayado por soplado; o
- v) micro- y nanoatomizado;
- 15 En la presente invención cuando se encapsula el PCM en modo coaxial es cuando se encapsula directamente o bien en disolución o en suspensión sin estar disuelto o disperso en la disolución de polímero o biopolímero
- En la presente invención, en el caso del electroestirado, electro-sprayado, estirado por soplado o sprayado por soplado el proceso se podrá realizar de manera uniaxial o coaxial cuando se quiera obtener una estructura del tipo "core-shell" en la que el PCM constituye el interior ("core") de la fibra o cápsula y el polímero forma las paredes ("shell").
- 20 Además se entiende que en el modo "coaxial" el PCM y la disolución polimérica sólo se juntan en el momento del electroestirado/ electro-sprayado/estirado por soplado/sprayado, para formar una estructura de al menos dos capas, donde el PCM se encuentra típicamente en la capa interna.
- En una realización preferida, el disolvente usado en la etapa a) se selecciona del grupo formado por agua, alcoholes, disolventes orgánicos, ácidos y bases tales como, y sin sentido limitativo triclorometano, diclorometano, acetona, ácido trifluoroacético, hexafluoruro de propanol, dimetilsulfóxido, dimetilformamida.
- 25 En otra realización preferida los polímeros o biopolímeros, se seleccionan del grupo formado por polímeros derivados del petróleo solubles en medios orgánicos o fundibles por calentamiento, así como biopolímeros como biopoliésteres (ácido poliláctico, policaprolactona o polihidroxicanoatos), proteínas, polisacáridos, lípidos o cualquier combinación de los mismos.
- 30 De manera preferida, los biopolímeros se seleccionan del grupo formado por zeína, gliadinas, gluten, polihidroxicanoatos, PLA (ácido poliláctico) o PCL (policaprolactona).
- De manera opcional, los polímeros o biopolímeros pueden comprender aditivos típicamente utilizados, seleccionados del grupo formado por plastificantes, entrecruzantes, surfactantes, ácidos, bases, emulsionantes, antioxidantes, ayudantes del procesado en general o cualquiera mezcla de los mismos u otros que faciliten la formación de los encapsulados o la incorporación de los PCMs.
- 35 De manera preferida en la etapa a) se usarán biopolímeros por su carácter sostenible y su mejor manejabilidad en soluciones apolares o polares.
- Según otra realización preferida, los PCMs se seleccionan del grupo formado por parafinas, ácidos grasos, otros oligómeros o polímeros o biopolímeros de bajo peso molecular, cristales líquidos, agua, alcoholes, óxidos, sales orgánicas o inorgánicas o mixtas con o sin hidratación, y en general todos aquellos materiales que muestren transiciones de fase durante el calentamiento y el enfriamiento en un rango estrecho de temperaturas, sin histéresis o con una histéresis muy baja o cualquier combinación de los mismos seleccionando de entre estos compuestos. De forma genérica se podrá controlar el tamaño del PCM encapsulado para obtener transiciones de fase a temperaturas y rangos de temperaturas variables. De esta forma, para obtener una cristalización en un rango estrecho de temperatura, se fabricarán estructuras con un tamaño más grande. En el caso de preferir una cristalización múltiple y/o en un rango de temperatura más amplio, las estructuras obtenidas se fabricarán con un tamaño menor.
- 40 Según otra realización preferida, los PCMs pueden incorporar agentes nucleantes como parafinas que presenten un punto de fusión mayor al del PCM seleccionado o alcoholes alifáticos derivados de los alcanos que favorezcan la disminución de la histéresis. Según otra realización preferida se usa talco, zeolitas, arcillas, nanomateriales en general tales como nanosilice, nanoarcillas, nanotalco, nanoagujas minerales u orgánicos y nanomateriales carbonaceos tales
- 50

como fulerenos, nanotubos, nanofibras de carbono y grafenos y sus derivados u otros refuerzos o nanorefuerzos con modificación orgánica o inorgánica o sin modificación. Todos estos se utilizarán también para favorecer la cristalización del PCM y reducir el subenfriamiento y la histéresis de estos materiales.

5 El electroestirado (electrospinning) y el electroseprayado son unas tecnologías basadas en la aplicación de campos eléctricos elevados para producir fluidos eléctricamente cargados a partir de disoluciones poliméricas viscoelásticas, las cuales al secarse producen micro-, submicro- y nanofibras o micro-, submicro- y nanocápsulas, respectivamente. El equipo de electroestirado y electroseprayado se compone de una fuente de alimentación que suministra corriente, una bomba donde se colocan los depósitos con las disoluciones y uno o dos propelentes conductores, típicamente agujas, de un material conductor, según si el proceso se realiza de manera uniaxial o coaxial. Las agujas se conectan a los depósitos y se focalizan hacia el colector donde se recogerá el material seco.

10 Por su parte, el estirado/esprayado por soplado a partir de una solución (solution blow spinning/spraying) consiste en la aplicación de diferencias de presión para acelerar un fluido. Para ello se utiliza un gas presurizado que al entrar en contacto con el ambiente genera una fuerza (debido a la caída de presión que se produce) que acelera una disolución polimérica hasta llegar a producir un flujo continuo de dicha disolución, la cual al secarse da lugar a las estructuras fibrilares. Para el caso de electroestirado por soplado, se utiliza una bomba donde se colocan los depósitos con las disoluciones. Estos depósitos se conectan a una boquilla a través de la cual también se hace pasar un flujo de gas presurizado. La boquilla queda focalizada hacia el colector donde se recoge el material.

15 Por último, el micro-, submicro- y nanoatomizado (spray drying) consiste en la eliminación del disolvente de una disolución mediante aire caliente. En este caso, una cabeza de esprayado dispersa la disolución en finas gotas que al secarse dan lugar a micro- submicro- o nanocápsulas. El equipo de nanoatomizado consiste en un secador al que se conecta una cabeza de esprayado que a su vez está conectado al depósito que contiene la disolución.

20 En todos los casos menos en el atomizado, el material recolectado consiste en un sistema encapsulado compuesto por fibras y/o cápsulas ("beads") de biopolímero que contienen el PCM en su interior. En el caso del atomizado se obtienen generalmente sólo micro-, submicro- o nanocápsulas.

25 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a los PCM encapsulados en polímeros o biopolímeros, obtenidos directamente por el procedimiento anteriormente descrito.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a materiales multicapa con capacidad de gestión del calor que comprenden los PCMs obtenidos anteriormente.

30 Para llevar a cabo la formación de estos materiales multicapa se lleva a cabo la deposición directa de los PCM encapsulados sobre un sustrato y/o su posterior laminación con otras capas aisladas o múltiples de productos electroestirados/electroesprayados/atomizados/estirados por soplado o sprayado o de polímeros o biopolímeros que se adhieran mediante adhesión química o física o por calor. En este caso, el PCM encapsulado puede formar parte de cualquiera de las capas o de los adhesivos entre capas.

35 Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere a materiales de recubrimiento termoestables o elastoméricos, que comprenden los PCMs obtenidos anteriormente.

Para llevar a cabo dichos materiales de recubrimiento se llevan a cabo las etapas de:

a) adición de los PCMs encapsulados obtenidos anteriormente sobre una matriz polimérica en disolución o prepolimerizada; y

b) secado, curado o vulcanizado de la matriz de la etapa a).

40 En una realización preferida la temperatura de secado o curado de la matriz está por debajo de 300°C, preferiblemente por debajo de 120°C

45 El resultado final consiste en un nuevo material que, debido a la incorporación de un PCM encapsulado en su interior, permite amortiguar las variaciones de temperatura que se producen en el entorno. Estos compuestos están diseñados para poder utilizarse durante la conservación, transporte y almacenamiento de numerosos productos susceptibles a los cambios de temperaturas, ayudando así a mantener sus propiedades y evitando su deterioro durante estas etapas.

Un quinto aspecto de la presente invención se refiere a micro-, submicro- o nanocompuestos que comprenden los PCMs encapsulados obtenidos anteriormente.

La obtención de dichos micro-, submicro- o nanocompuestos se lleva a cabo por cualquier método de procesado de plásticos.

50 En la presente invención los métodos de procesado de plásticos se seleccionan entre casting, laminación, mezclado en fundido -que incluye sin sentido limitativo, amasado en caliente en mezcladora interna, calandrado, soplado, inyección, extrusión, extrusión-soplado, termoconformado, etc.- o polimerización in-situ, preferiblemente mezclado en fundido, puesto que los PCMs se encapsularán bien en el mismo material de la matriz a procesar en fundido o en materiales de

5 más alto punto de fusión, los cuales se dispersarán más tarde por cualquier método de mezclado en fundido en otras matrices de materiales con temperaturas de fusión inferiores. En el caso de utilizar el mismo material, el PCM quedará liberado dentro de la matriz con el tamaño original que presentaba dentro de la cápsula. Durante el procesado se pueden añadir todo tipo de aditivos de procesado o de protección típicamente utilizados en el procesado de polímeros, incluidos micro, submicro o nanomateriales de refuerzo o incluso otros PCM sin encapsular que incrementen el efecto de gestión de calor del material final. Durante la incorporación de los PCM por los métodos descritos, se puede generar un masterbatch (enriquecido del PCM en el polímero) o la composición final de PCM requerida. En el caso del masterbatch se procederá posteriormente a diluir con el mismo u otro polímero para hacer un artículo plástico o se utilizará de forma para fabricar artículos plásticos por cualquier técnica de conformado de plásticos.

10 Un sexto aspecto de la presente invención se refiere al uso de los PCMs encapsulados para su incorporación en materiales de recubrimiento o de envase y su aplicación en la industria alimentaria, farmacéutica, biomédica, textil o electrónica. Mas específicamente, en materiales para máquinas o sistemas de refrigeración y envases alimentarios que requieran el mantenimiento de la cadena del frío.

15 Un séptimo aspecto de la presente invención se refiere al uso de los PCMs encapsulados para la elaboración de materiales de recubrimiento para su aplicación directa sobre alimentos, compuestos farmacéuticos o dispositivos electrónicos.

20 Un octavo aspecto de la presente invención se refiere al uso de los PCMs encapsulados para la elaboración de micro-, submicro- o nanocompuestos para su aplicación en envases o contenedores para controlar las variaciones de temperatura durante almacenamiento o transporte de alimentos, productos cosméticos, productos de higiene personal, medicamentos y productos biomédicos, y por tanto de aplicación en la industria alimentaria, farmacéutica y biomédica, en la industria textil (por ejemplo, para trajes de inmersión o buceo y deportivos), así como para la protección de componentes electrónicos evitando su calentamiento excesivo y por tanto de aplicación en la industria de la electrónica.

Un noveno aspecto de la presente invención se refiere al uso de los PCMs encapsulados para la elaboración de materiales multicapa.

25 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

30 FIGURAS

En la Figura 1 se observa el proceso de cristalización en un único pico de las fibras de zeína con dodecano encapsulado.

La Figura 2 muestra el proceso de cristalización en múltiples picos de las fibras de zeína con dodecano encapsulado.

35 **En la Figura 3** se presentan los espectros medidos por espectroscopía infrarroja (ATR-FTIR) de la zeína, dodecano y de las fibras de zeína con el dodecano encapsulado.

La Figura 4 muestra las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los sistemas nanoencapsulados con un PCM en el interior del polímero. La figura presenta las diferentes morfologías que se observan en los nanocompuestos electroestirados según la presente invención.

40 **La Figura 5** muestra los espectros medidos por espectroscopía infrarroja (ATR-FTIR) de fibras de PLA puro, tetracosano y fibras de PLA con el tetracosano encapsulado obtenidas según el ejemplo 3. Por comparación de los tres espectros se observa que las fibras de polímero contienen el PCM encapsulado, ya que sus espectros incorporan las bandas características que aparecen en el aceite aislado.

45 **La Figura 6** muestra las temperaturas de fusión medidas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las fibras de PCM y PLA (arriba) y de PLA puro (abajo). Al analizar la fibra, se observan las temperaturas de fusión del PCM utilizado (tetracosano) y del PLA, lo que significa que el PCM ha quedado encapsulado en el polímero.

En la Figura 7 se observa una imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) de un film de PCL con fibras de PLA con el PCM atrapadas en su interior.

50 **La Figura 8** muestra las temperaturas de fusión y cristalización medidas por DSC de las fibras de PCL con PCM aditivado con microtalco (arriba) y sin aditivado (abajo). Se observa que el microtalco actúa como agente nucleante y reduce la diferencia entre estas temperaturas.

En la Figura 9 se ve la sección transversal de un film de PCL con PCM aditivado con microtalco. Se pueden observar las partículas de PCM dispersas por la sección del film

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Incorporación en zeína de PCM por electroestirado coaxial directo sobre un sustrato curado o sin curar, para formar recubrimientos o sistemas multicapas.

5 En primer lugar, se preparan las disoluciones formadoras de los sistemas nanoencapsulados. Por un lado se disuelve zeína (30-35% en peso) en una disolución de etanol y agua en una proporción 85:15. Por otro lado, se prepara el PCM, en este caso dodecano ($C_{12}H_{26}$), que tiene una temperatura de fusión de $-10^{\circ}C$. Debido a que este compuesto se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente no es necesario utilizar ningún disolvente para incorporarlo al sistema. Cada uno de los materiales se introduce en una jeringuilla de 5 ml para hacerlos pasar a continuación a través del equipo de electroestirado.

10 La segunda etapa consiste en la realización del proceso de electroestirado o nanoatomizado. El equipo de electroestirado se compone de una fuente de alimentación que suministra entre 0 y 30 kV de corriente, una bomba digital donde se colocan las jeringuillas que permite controlar el caudal de las disoluciones y dos agujas de acero inoxidable colocadas de forma concéntrica para realizar el proceso de manera coaxial. Las agujas se conectan a las jeringuillas a través de un cable de teflón y se colocan de forma perpendicular a una placa de cobre que se utiliza como colector del material formado. Para este ejemplo, las condiciones de electroestirado fueron las siguientes: electroestirado coaxial con un caudal de zeína de 0,9 ml/h y un caudal de PCM de 0,3 ml/h; 15 kV de corriente; 5 cm de distancia entre la aguja y el colector. El material recolectado bajo estas condiciones consiste en un sistema nanoencapsulado compuesto por fibras de zeína que contienen dodecano encapsulado en su interior.

20 En la Figura 1 se muestran las curvas de calentamiento y enfriamiento del DSC de las fibras obtenidas. Se observa que el proceso de cristalización se produce con un único pico, puesto que en las estructuras formadas, las gotas de dodecano encapsuladas pueden alcanzar un diámetro suficiente como para cristalizar en una sola etapa. Tal y como se observa en la Figura 1, el material absorberá energía cuando la temperatura ambiente se incremente por encima de $-10^{\circ}C$. Por el contrario, el material liberará energía cuando la temperatura sea menor que $-10^{\circ}C$, de forma que el sustrato que contenga el PCM encapsulado mantendrá su temperatura inalterada.

Ejemplo 2: Incorporación en zeína de PCM por electroestirado uniaxial directo sobre un sustrato curado o sin curar, para formar recubrimientos o sistemas multicapas.

30 En primer lugar, se prepara la disolución formadora de los sistemas nanoencapsulados. Se disuelve zeína (30-35% en peso) en una mezcla de etanol y agua en una proporción 85:15. A continuación se añade el PCM, en este caso dodecano ($C_{12}H_{26}$) a la disolución polimérica en una relación zeína:dodecano de 90:10. La disolución final se introduce en una jeringuilla de 5 ml para hacerla pasar a continuación a través del equipo de electroestirado.

35 La segunda etapa consiste en la realización del proceso de electroestirado o nanoatomizado. El equipo de electroestirado se compone de una fuente de alimentación que suministra entre 0 y 30 kV de corriente, una bomba digital donde se colocan las jeringuillas que permiten controlar el caudal de las disoluciones y una aguja de acero inoxidable que se conecta a la jeringuilla a través de un cable de teflón y se coloca de forma perpendicular a una placa de cobre que se utiliza como colector del material formado. Para este ejemplo, las condiciones de electroestirado fueron las siguientes: electroestirado uniaxial con un caudal de la disolución de zeína-PCM de 0,3 ml/h; 15 kV de corriente; 10 cm de distancia entre la aguja y el colector. El material recolectado bajo estas condiciones consiste en un sistema nanoencapsulado compuesto por fibras de zeína que contienen dodecano encapsulado en su interior.

40 En la Figura 2 se muestran las curvas de calentamiento y enfriamiento del DSC de las fibras obtenidas. Se observa que el proceso de cristalización se produce con varios picos, puesto que en las estructuras formadas, las gotas de dodecano encapsuladas tienen un diámetro muy pequeño y la cristalización no puede realizarse en una sola etapa. Tal y como se observa en la Figura 2, el material absorberá energía cuando la temperatura ambiente se incremente por encima de $-10^{\circ}C$. Por el contrario, el material liberará energía cuando la temperatura sea menor que $-10^{\circ}C$, de forma que el sustrato que contenga el PCM encapsulado mantendrá su temperatura inalterada.

45 En la Figura 3 se muestran los espectros obtenidos por FTIR de zeína, dodecano y de las fibras de zeína y dodecano obtenidas según este ejemplo. Se observa que la fibra incorpora ambos componentes.

Ejemplo 3: Incorporación en PLA de PCM por electroestirado uniaxial y mezclado en fundido con PCL para obtener micro, submicro y nanocompuestos de PCM.

50 La primera etapa consiste en la preparación de la disolución formadora de los sistemas nanoencapsulados. Para ello se disuelve PLA en triclorometano (TCM) en una concentración del 6% en peso. A continuación, se añade el PCM, en este caso tetracosano ($C_{24}H_{50}$), que funde a $50^{\circ}C$, en dicha disolución a una concentración del 30% en peso respecto al PLA. La mezcla se mantiene en agitación hasta que los componentes quedan bien dispersos. La disolución final se introduce en una jeringuilla de 5 ml para hacerla pasar a continuación a través del equipo de electroestirado.

55 En segundo lugar se realiza el electroestirado o nanoatomizado de las disoluciones. El equipo de electroestirado se compone de una fuente de alimentación que suministra entre 0 y 30 kV de corriente, una bomba digital donde se coloca la jeringuilla y que permite controlar el caudal de la disolución y una aguja de acero inoxidable. La aguja se conecta a la

5 jeringuilla a través de un cable de teflón y se coloca de forma perpendicular a una placa de cobre que se utiliza como colector del material formado. Para este ejemplo, las condiciones de electroestirado fueron las siguientes: electroestirado uniaxial con un caudal de disolución de 0,3 ml/h; 15 kV de corriente; 10 cm de distancia entre la aguja y el colector. En la Figura 4 se observan las imágenes obtenidas por SEM del material recolectado bajo estas condiciones. El resultado es un sistema nanoencapsulado compuesto por fibras y cápsulas de PLA que contienen tetracosano encapsulado en su interior.

La Figura 5 muestra los espectros obtenidos por FTIR de fibras de PLA, tetracosano y fibras de PLA y tetracosano obtenidas según el ejemplo. En la Figura 6 se observan las curvas de calentamiento obtenidas por DSC de las fibras de PLA con PCM (arriba) y las fibras de PLA solo.

10 Finalmente, las fibras obtenidas se incorporan a otro polímero, en este caso policaprolactona (PCL), mediante la técnica de mezclado en fundido utilizando una minimezcladora de doble husillo. La mezcla se realiza a una temperatura de 90°C y 100 rpm durante 2 minutos. La mezcla obtenida se plancha en una prensa de platos calientes para obtener films a 90°C, de manera que el PCL funde, pero las fibras de PLA que contienen el PCM se mantienen sólidas y quedan atrapadas en la matriz de PCL. El resultado final es un film de PCL con el sistema encapsulado en su interior. En la
15 Figura 7 se observa la sección transversal de un film de PCL con fibras de PLA con tetracosano atrapadas en su interior. Estas fibras absorben energía cuando la temperatura supera los 50 °C, mientras que cuando la temperatura se encuentra por debajo de 50 °C, son capaces de liberar energía. De este modo, el film puede aplicarse sobre un sustrato o utilizarse en un material de envasado que amortigüe las variaciones de temperatura del ambiente.

20 **Ejemplo 4: Incorporación en PCL de PCM aditivado con arcilla por electroestirado uniaxial y posterior incorporación en matriz de PCL por mezclado en fundido.**

La primera etapa consiste en la preparación de la disolución formadora de los sistemas nanoencapsulados. Para ello se disuelve PCL en triclorometano (TCM) en una concentración del 6% en peso. A continuación, se añade el PCM aditivado en una concentración del 30% respecto al PCL en peso. Para este ejemplo se utilizó el dodecano (C₁₂H₂₆)
25 como PCM al cual se le adicionó un 10% de microtalco como agente nucleante con el objetivo de reducir la diferencia entre las temperaturas de fusión y cristalización del material. La disolución final se introduce en una jeringuilla de 5 ml para hacerla pasar a continuación a través del equipo de electroestirado.

En segundo lugar se realiza el electroestirado o nanoatomizado de las disoluciones. El equipo de electroestirado se compone de una fuente de alimentación que suministra entre 0 y 30 kV de corriente, una bomba digital donde se coloca la jeringuilla y que permite controlar el caudal de la disolución y una aguja de acero inoxidable. La aguja se conecta a la
30 jeringuilla a través de un cable de teflón y se coloca de forma perpendicular a una placa de cobre que se utiliza como colector del material formado. Para este ejemplo, las condiciones de electroestirado fueron las siguientes: electroestirado uniaxial con un caudal de disolución de 0,3 ml/h; 15 kV de corriente; 10 cm de distancia entre la aguja y el colector. El material recolectado bajo estas condiciones consiste en un sistema nanoencapsulado compuesto por fibras y cápsulas de PCL que contienen dodecano encapsulado en su interior. En la Figura 8 se observa que al
35 adicionar el microtalco, la cristalización se ve facilitada y ocurre varios grados antes que cuando el sistema no incorpora dicho material.

Por último, el material obtenido se incorpora a una matriz de PCL por mezclado en fundido con una minimezcladora de doble husillo. La mezcla se realiza a una temperatura de 90 °C, a 100 rpm durante 2 minutos. Dicha mezcla se plancha utilizando un prensa de platos calientes para obtener un film a 90 °C de manera que el PCL funde y el PCM queda
40 disperso a lo largo de todo el film de forma que éste adquiere propiedades de capacidad de gestión de la temperatura. En la Figura 9 se ve la sección transversal del film con las partículas de PCM dispersas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de PCMs encapsulados que comprende las siguientes etapas:
 - a) preparar un fundido viscoso por calentamiento o una disolución de polímeros o biopolímeros formadores de encapsulados;
 - 5 b) preparar una disolución o suspensión de PCM sin mezclar con la disolución o fundido del polímero o biopolímero de la etapa a) o adicionar el PCM al fundido o a la disolución de la etapa a):
 - i) directamente; o
 - ii) en disolución; o
 - iii) en suspensión;
 - 10 c) encapsular el PCM directamente o preparado según la etapa b) en el polímero o biopolímero de la etapa a) mediante una cualquiera de las siguientes técnicas:
 - i) electroestirado;
 - ii) electrosprayado;
 - iii) estirado por soplado;
 - 15 iv) sprayado por soplado; o
 - v) micro- y nanoatomizado.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el disolvente usado en la etapa a) se selecciona del grupo formado por agua, alcoholes, disolventes orgánicos, ácidos y bases.
3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde los polímeros son estructuras ultrafinas de polímeros derivados del petróleo solubles en medios orgánicos o fundibles por calentamiento.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde los biopolímeros se seleccionan del grupo formado por biopolíesteres, proteínas, polisacáridos, lípidos o cualquier combinación de los mismos.
5. El procedimiento según la reivindicación 4, donde los biopolímeros se seleccionan del grupo formado por gliadinas, gluten, ácido poliláctico, policaprolactona, polihidroxicanoatos o zeína.
- 25 6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde los polímeros o biopolímeros comprenden adicionalmente aditivos seleccionados del grupo formado por plastificantes, entrecruzantes, surfactantes, ácidos, bases, emulsionantes, antioxidantes, ayudantes del procesado o cualquier combinación de los mismos.
7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde los PCMs se seleccionan del grupo formado por oligómeros o polímeros o biopolímeros de bajo peso molecular, cristales líquidos, agua, alcoholes, óxidos y sales orgánicas o inorgánicas o mixtas con o sin hidratación.
- 30 8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde los PCMs incorporan agentes nucleantes como parafinas, alcoholes alifáticos, talco, zeolitas, arcillas, nanosílice, nanoarcillas, nanoagujas minerales u orgánicas, nanotalco, nanomateriales carbonáceos, nanorefuerzos con modificación orgánica o inorgánica o sin refuerzo.
9. PCMs encapsulados en polímeros o biopolímeros, obtenidos mediante el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 8.
- 35 10. Materiales multicapa que comprenden los PCMs encapsulados de la reivindicación 9.
11. Materiales de recubrimiento que comprenden los PCMs encapsulados de la reivindicación 9.
12. Micro-, submicro- o nanocompuestos, que comprenden los PCMs encapsulados de la reivindicación 9.
13. Uso de los PCMs encapsulados de la reivindicación 9 para su incorporación en materiales de recubrimiento o en envases o en materiales para máquinas o sistemas de refrigeración.
- 40 14. Uso de los PCMs encapsulados de la reivindicación 9, para la elaboración de micro-, submicro- o nanocompuestos.
15. Uso de los micro-, submicro- o nanocompuestos según la reivindicación 14, en envases o contenedores para controlar las variaciones de temperatura durante almacenamiento o transporte de alimentos, productos cosméticos, productos de higiene personal, medicamentos, productos biomédicos, en la industria textil para trajes de inmersión o buceo o deportivos y para la protección de componentes electrónicos evitando su calentamiento excesivo.

16. Uso de los PCMs encapsulados de la reivindicación 9, para la elaboración de materiales multicapa.

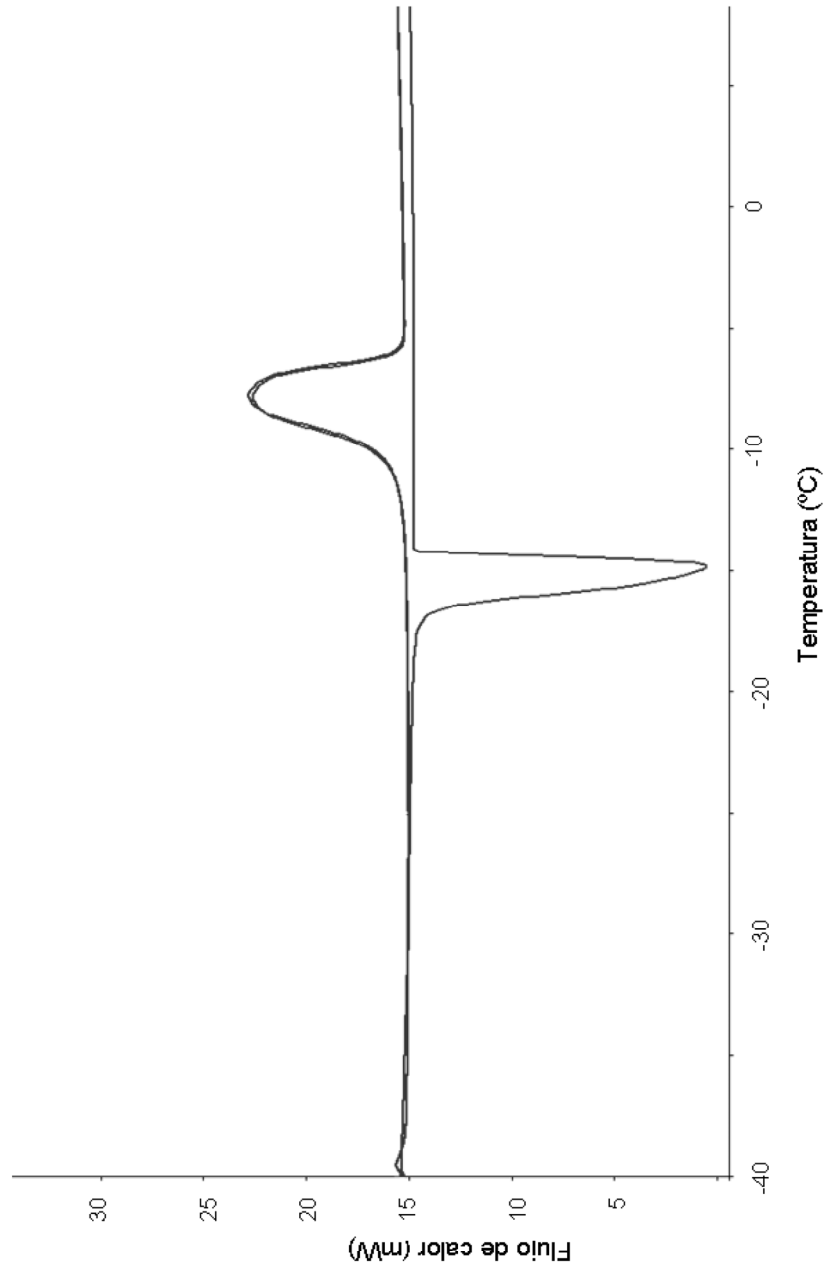


FIG 1

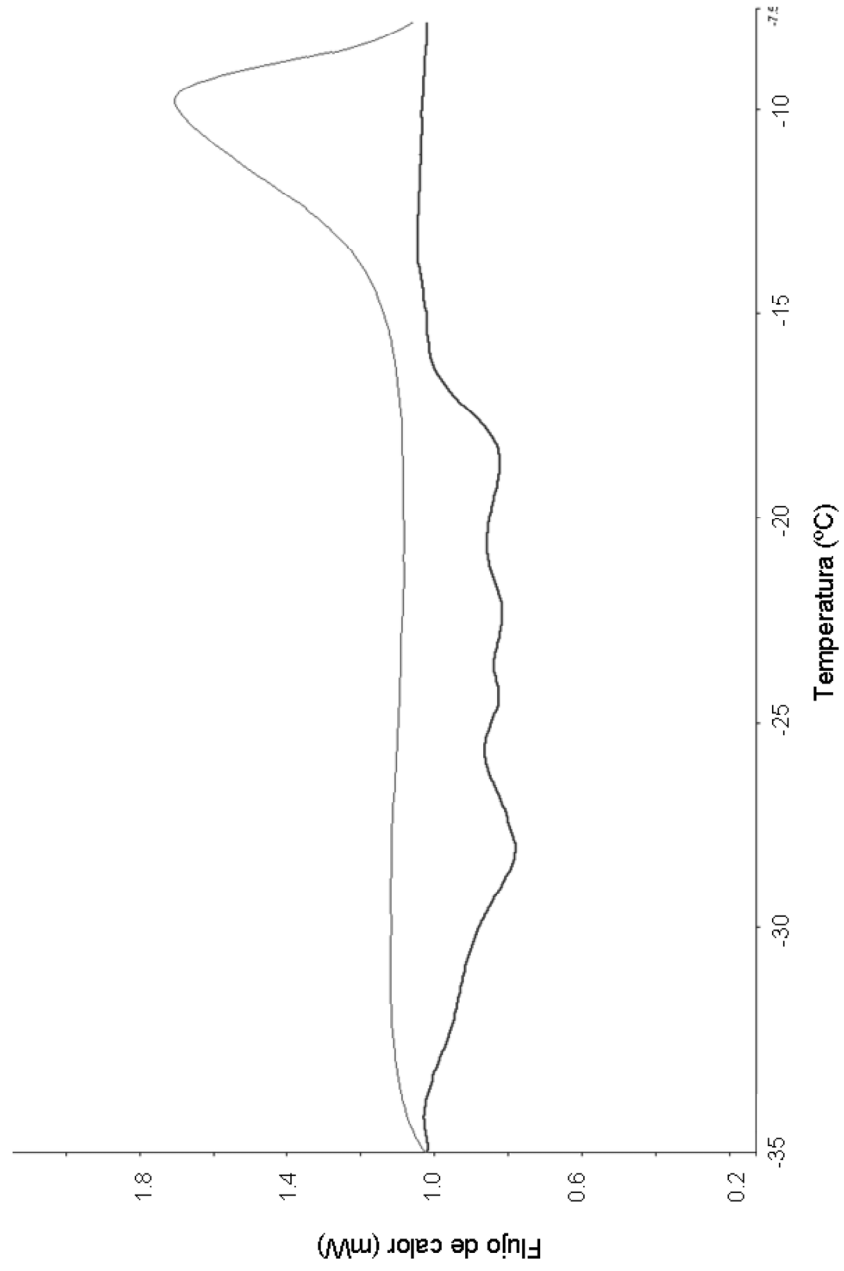


FIG 2

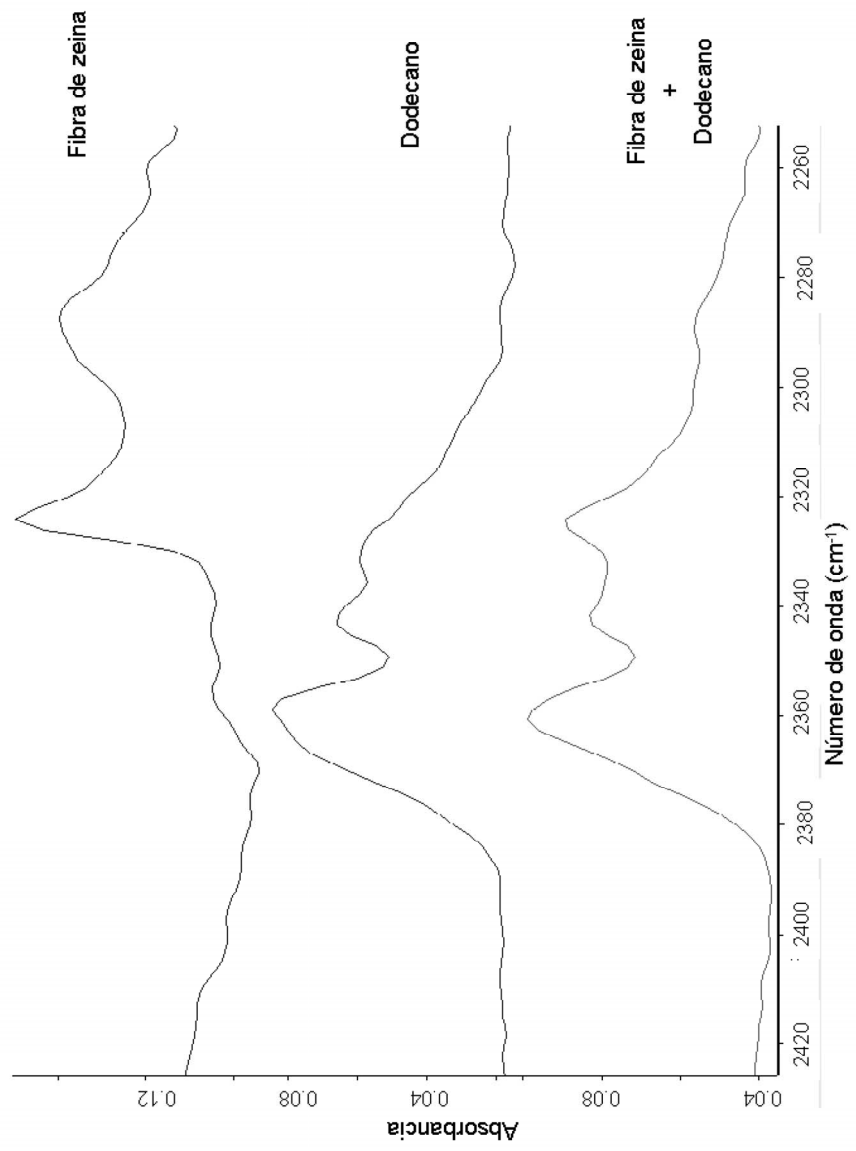


FIG 3

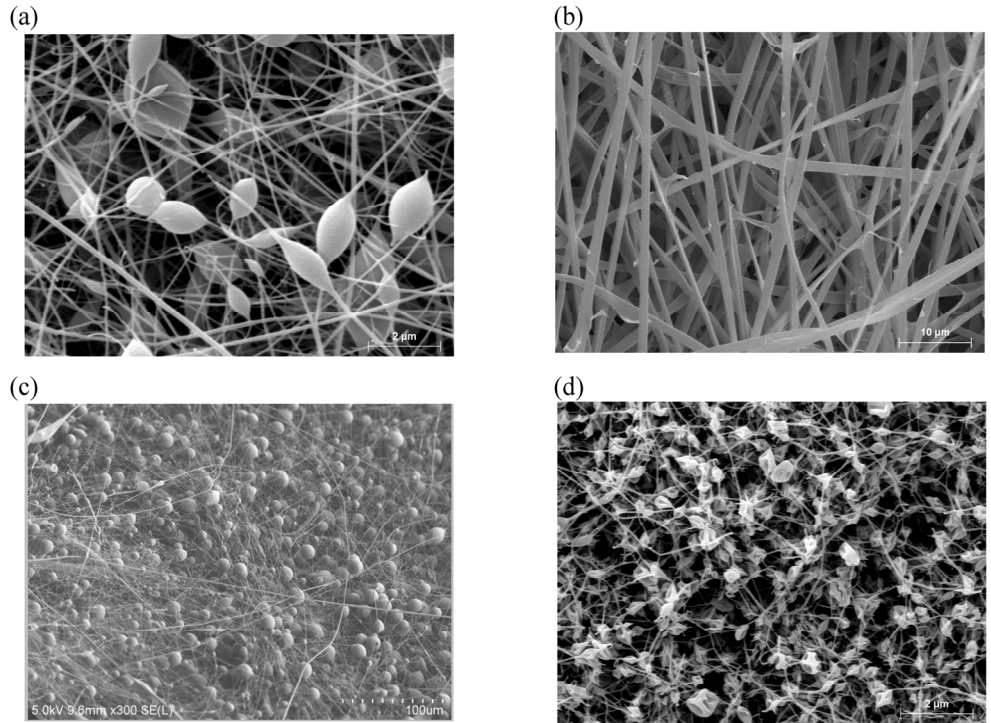


FIG 4

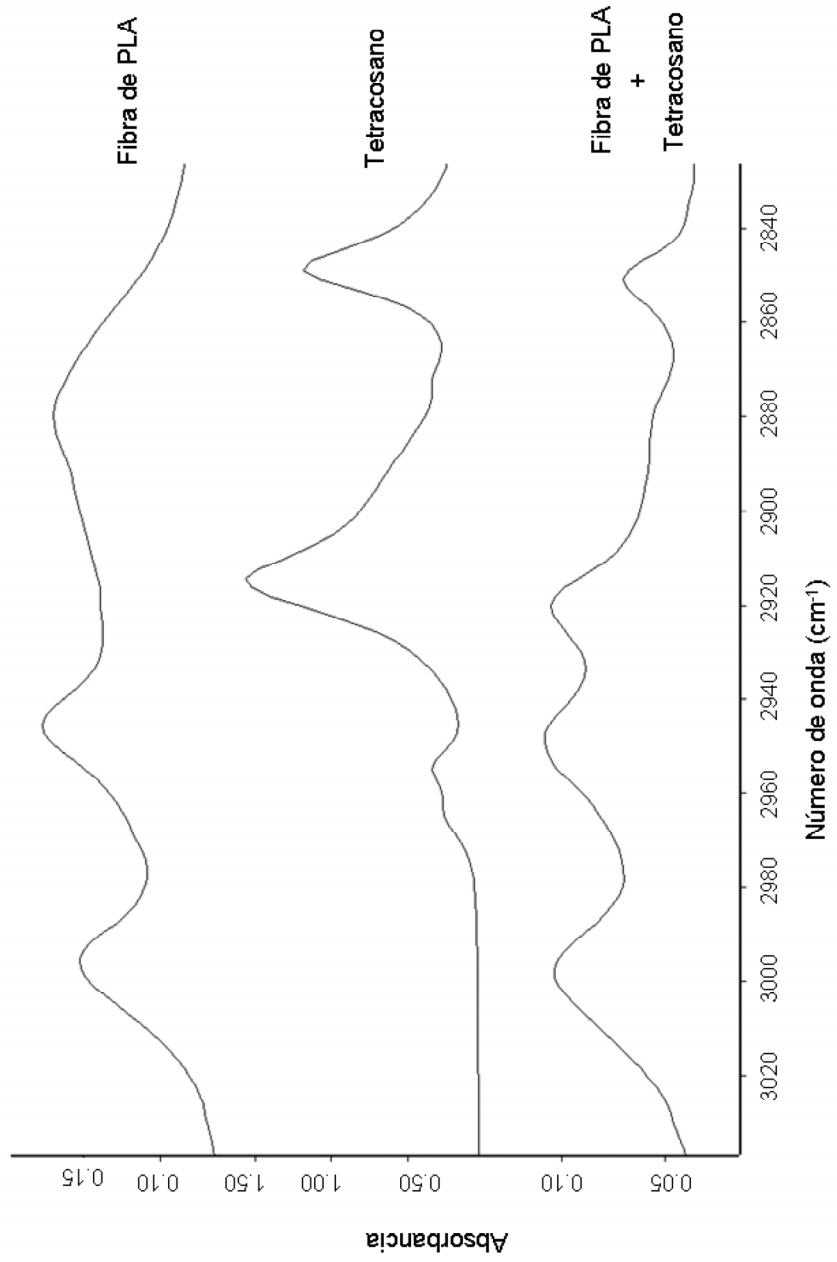


FIG 5

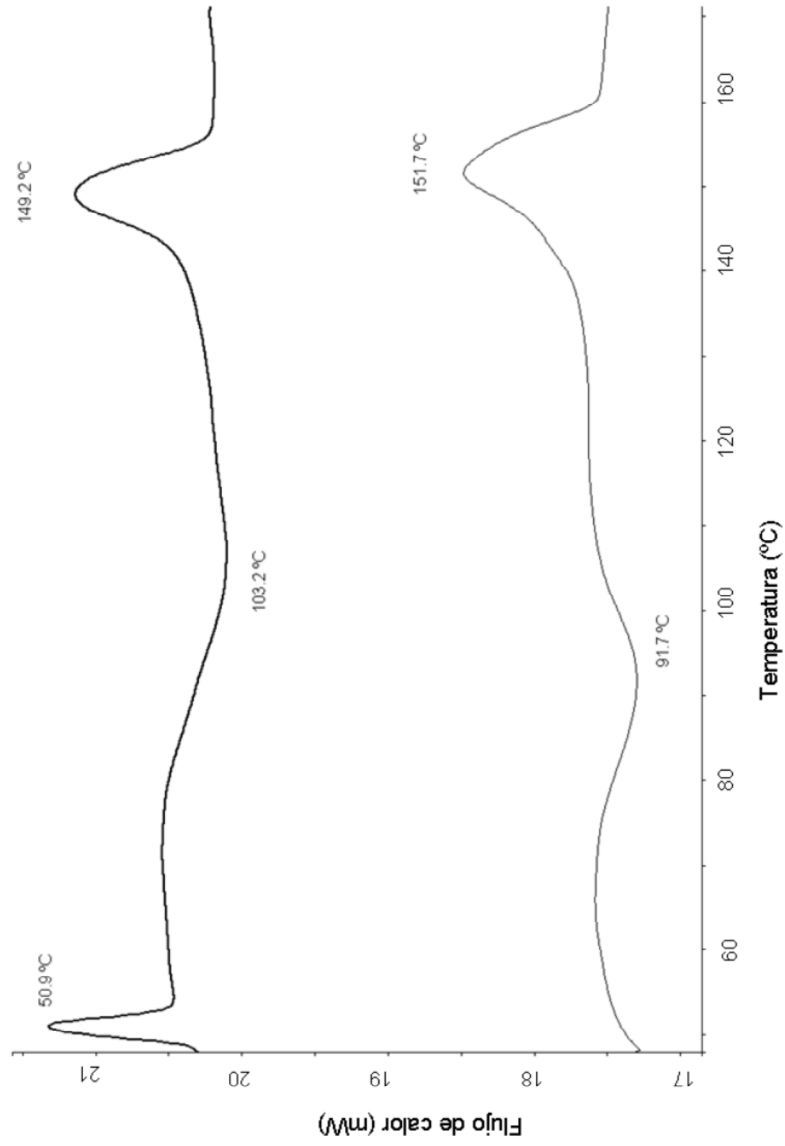


FIG 6

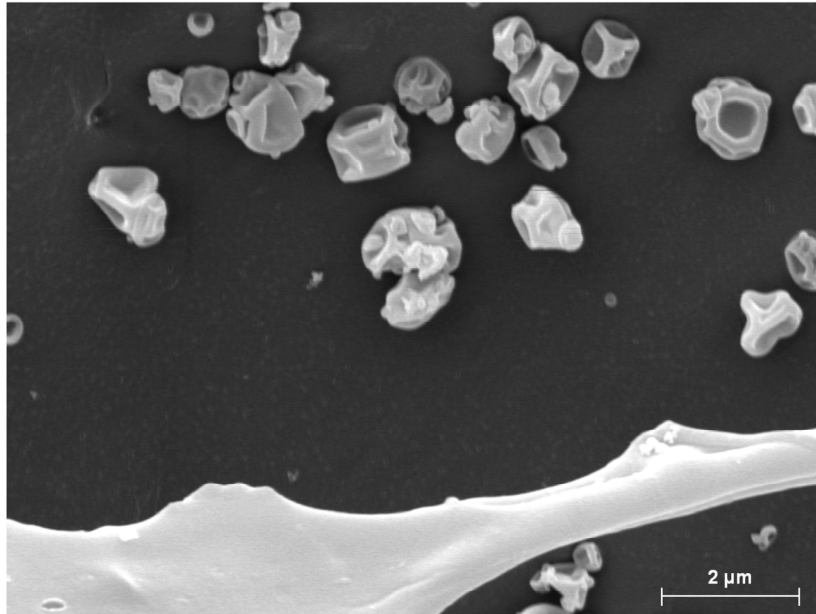


FIG 7

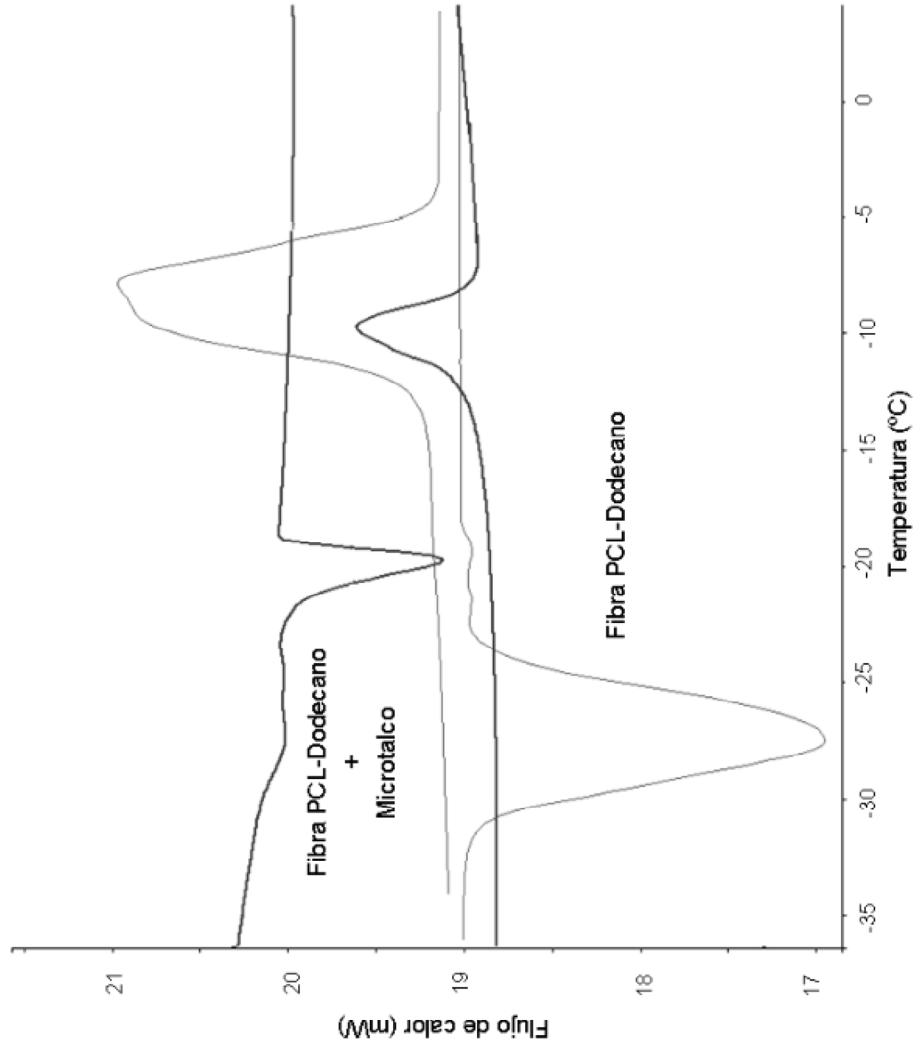


FIG 8

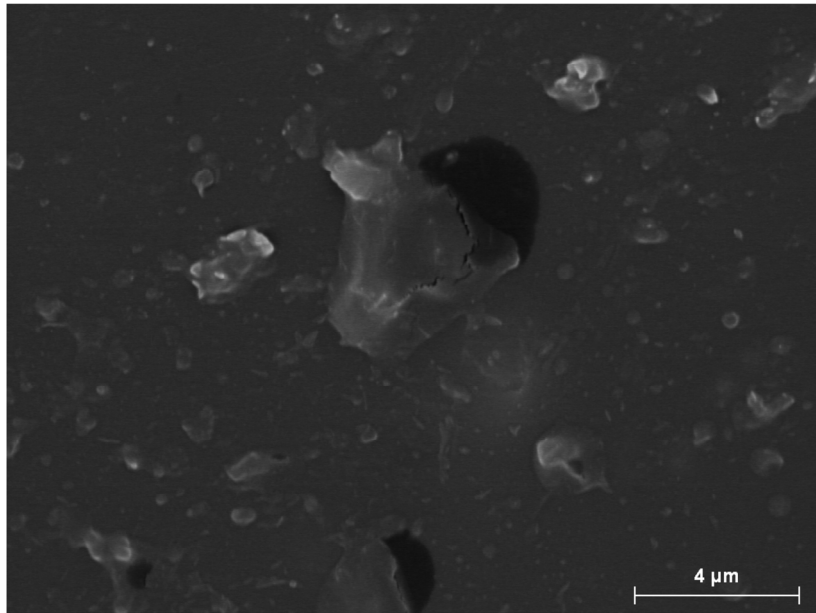


FIG 9



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201131063

②② Fecha de presentación de la solicitud: 24.06.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **B01J13/00** (2006.01)
C09K5/06 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	HAWLADER, M.N.A. et al., Microencapsulated PCM thermal-energy storage system, Applied Energy, 2003, Vol. 74, págs.195-202. Resumen; apartados: "Materials and methods", "encapsulation efficiency" y fig. 4.	1-9
X	ES 2306624 A1 (ACCIONA INFRAESTRUCTURA, S.A.) 01.11.2008, resumen; página 2, línea 65 – página 3, línea 67; ejemplo 1; figura 2.	1-3,6-16
X	PARK, J.S., Electrospinning and its applications, Adv. Nat. Sci.: Nanotechnol., 2010, Vol. 1, 043002, 5 págs. Apartado: "Experimental"; Figs. 4, 5 y 8.	1-16
X	CHEN, C., et al., Ultrafine electrospun fibers based on stearyl stearate/polyethylene terephthalate composite as form stable change materials, Chemical Engineering Journal, 2009, Vol. 150, págs. 269-274. Resumen; apartado: "experimental part"; figs. 2 y 4.	1-3,6-16
X	DE 102008031163 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH) 07.01.2010, (resumen) Recuperado de: WPI/Thomson, [en línea], AN 2010-A33941[06], [recuperado el 19.09.2012].	1,2,6-9,13,15
X	WO 2008134908 A1 (GIVAUDAN SA) 13.11.2008	1,2,3,6-9

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
02.10.2012

Examinador
M. M. García Poza

Página
1/5

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J, C09K

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 02.10.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 10-12	SI
	Reivindicaciones 1-9,13-16	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-16	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	HAWLADER, M.N.A. et al., Microencapsulated PCM thermal-energy storage system, Applied Energy, 2003, Vol. 74, págs.195-202.	
D02	ES 2306624 A1 (ACCIONA INFRAESTRUCTURA, S.A.)	01.11.2008
D03	PARK, J.S., Electrospinning and its applications, Adv. Nat. Sci.: Nanotechnol., 2010, Vol. 1, 043002, 5 pags.	
D04	CHEN, C., et al., Ultrafine electrospun fibers based on stearyl stearate/polyethylene terephthalate composite as form stable change materials, Chemical Engineering Journal, 2009, Vol. 150, págs. 269-274.	
D05	DE 102008031163 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH)	07.01.2010
D06	WO 2008134908 A1 (GIVAUDAN SA)	13.11.2008

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento de obtención de materiales de cambio de fase (PMC) encapsulados.

Dicho procedimiento, según se recoge en la reivindicación 1, ya ha sido divulgado en los siguientes documentos:

El documento D01 divulga un procedimiento de obtención de materiales de cambio de fase (parafina) encapsulados, que comprende: preparar una disolución de un biopolímero (gelatina en agua), adicionar una solución de parafina y encapsular la parafina mediante microatomización (apartados: "Materials and methods" y "encapsulation efficiency"). A la solución de biopolímero también se añade entrecruzante.

El documento D02 divulga un procedimiento de obtención de materiales de cambio de fase (parafina) encapsulados, que comprende: preparar una disolución de un polímero (polietileno en disolvente orgánico), adicionar la parafina y encapsular la parafina mediante microatomización (página 2, línea 65 - página 3, línea 67 y ejemplo 1).

El documento D03 divulga un procedimiento de obtención de materiales de cambio de fase (polietilenglicol) encapsulados, que comprende: preparar una disolución de un polímero (fluoruro de polivinilo), preparar una disolución del material de cambio de fase y encapsular el material de cambio de fase mediante electroestirado (apartado: "Experimental").

El documento D04 divulga un procedimiento de obtención de materiales de cambio de fase (estearato de estearilo) encapsulados, que comprende: preparar una disolución de un polímero (tereftalato de polietileno), preparar una disolución del material de cambio de fase y encapsular el material de cambio de fase mediante electroestirado (apartado: "experimental part").

El documento D05 divulga un procedimiento de obtención de materiales de cambio de fase (parafina) encapsulados, que comprende: preparar una disolución de un polímero, preparar una disolución del material de cambio de fase y encapsular el material de cambio de fase mediante un sistema de pulverización (resumen).

El documento D06 divulga un procedimiento de obtención de materiales de cambio de fase (cera de carnauba) encapsulados, que comprende: preparar una disolución de un biopolímero, preparar una disolución del material de cambio de fase y encapsular el material de cambio de fase mediante microatomización (ejemplo 3).

Por lo tanto, el procedimiento de la invención según se recoge en la reivindicación 1 carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

Con respecto a las características adicionales del procedimiento de obtención de los PMC, recogidas en las reivindicaciones dependientes 2 a 8 también se encuentran divulgadas en los documentos citados anteriormente. Por lo tanto, el procedimiento de la invención según se recoge en las reivindicaciones 2 a 8 carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

En relación a la reivindicación 9, referente a los PMC encapsulados definidos en términos de su procedimiento de preparación, esta reivindicación únicamente sería admisible si el producto, como tal, cumple los requisitos de patentabilidad, esto es, es nuevo y tiene actividad inventiva. Sin embargo, tales requisitos no se cumplen en este caso ya que los documentos D01 a D06 divulgan PMC encapsulados con las mismas características técnicas que las recogidas en la solicitud. En consecuencia, el objeto de la invención recogido en la reivindicación 9 carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

En relación a las reivindicaciones 10 a 12 aunque los productos allí recogidos no se encuentran divulgados como tal en los documentos citados su preparación sería obvia para el experto en la materia a partir de la información divulgada en el estado de la técnica. Por lo tanto, dichas reivindicaciones no presentan actividad inventiva (Art. 8.1).

Por último, los usos de los PMC encapsulados, según se recogen en las reivindicaciones 13 a 16 también se encuentran divulgados en el estado de la técnica, por lo que dichas reivindicaciones no presentan novedad ni actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).