



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 284 368**

② Número de solicitud: 200550032

⑤ Int. Cl.:
B01J 13/22 (2006.01)

D06M 23/12 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **26.08.2003**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.11.2007**

Fecha de la concesión: **30.07.2008**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.08.2008**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.08.2008

⑰ Titular/es: **Universidade do Minho
Largo do Paço
4704-553 Braga, PT**

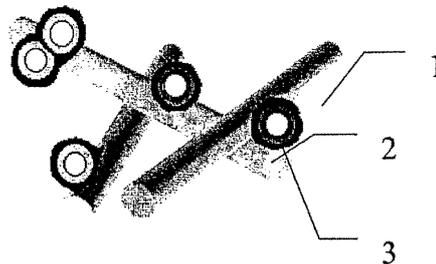
⑱ Inventor/es:
Naylor da Rocha Gomes, Isidoro Jaime

⑳ Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

⑳ Título: **Microcápsulas de doble pared con pared exterior termoplástica y procedimiento para la aplicación de las mismas.**

㉑ Resumen:

Microcápsulas de doble pared con pared exterior termoplástica y procedimiento para la aplicación de las mismas. La presente invención se refiere a microcápsulas de doble capa con una pared termoplástica exterior y a un procedimiento para la aplicación de las mismas sobre sustratos, es decir sustrato textil. Las microcápsulas se aplican a fibras para producir una liberación lenta de productos tales como fragancias, sustancias antimicrobianas, insecticidas, antioxidantes, vitaminas o pueden utilizarse como materiales tales como pigmentos termocromáticos, que cambian de color cuando son calentados, o "materiales de cambio de fase" (PCM), que proporcionan aislamiento/control térmico.



ES 2 284 368 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Microcápsulas de doble pared con pared exterior termoplástica y procedimiento para la aplicación de las mismas.

La presente invención se refiere a unas microcápsulas de doble pared con una pared exterior termoplástica y a un procedimiento para la aplicación de las mismas sobre sustratos, es decir, sustrato textil.

Las microcápsulas se aplican sobre fibras para producir una liberación lenta de productos, como fragancias, sustancias antimicrobianas, insecticidas, desinfectantes, antioxidantes o vitaminas, o para utilizarse como materiales tales como los pigmentos termocromáticos, que cambian de color cuando son calentados, o "materiales de cambio de fase" (PCM), que proporcionan aislamiento/control térmico.

Antecedentes de la invención

El modo en que las microcápsulas se enlazan con las fibras generalmente consiste en utilizar aglutinantes que recubren toda la superficie de las fibras y las microcápsulas.

Generalmente se aplican microcápsulas de liberación controlada con aglutinantes sobre la superficie de tejidos o prendas de punto, de tal modo que se rompan por fricción, liberando el producto activo, ya sea una fragancia, una sustancia antimicrobiana, un repelente de insectos, un desinfectante, un antioxidante o vitaminas.

También se aplican de este modo pigmentos termocromáticos. Los PCM requieren un material más grueso para que puedan actuar eficientemente como material de aislamiento o regulador de la temperatura. La aplicación de microcápsulas de PCM sobre fibras con aglutinantes se describe en la patente US nº 5.366.801. La patente WO 0 212 607 describe una aplicación sobre tramas de fibras en las que las microcápsulas de PCM se encuentran totalmente dentro del aglutinante, y éste forma una película en la intersección de las fibras.

La patente US nº 4.774.133 describe la incorporación de microcápsulas en artículos textiles con una película termoplástica que se aplica con calor y presión.

Esta aplicación de aglutinante significa que se forma una película entre las fibras que dificulta la permeabilidad al aire y al vapor, y por lo tanto la transpiración corporal.

La patente US nº 5.437.909 reivindica unas disposiciones de fibras en las que las fibras se funden conjuntamente (*thermobonded*).

Cuando se aplican en materiales flexibles, como tejidos o cuero, los PCM deben aplicarse en forma de microcápsulas, es decir microcápsulas de PCM, de modo que se dispersen a través de todo el material de forma homogénea y con la máxima cobertura, como se describe en las patentes US nº 5.366.801 y US nº 6.207.738. Otra alternativa consiste en introducir las microcápsulas de PCM en las fibras durante su producción, como se describe en las patentes US nº 4.756.958 y US nº 5.885.475, o en introducir el PCM en fibras huecas, como se describe en la patente US nº 4.871.615. Como la aplicación de microcápsulas de PCM sobre tejidos no resulta muy efectiva, ya que resulta difícil fijar un número suficiente de microcápsulas al tejido, con lo que el exceso de microcápsulas se elimina fácilmente durante el lavado o al llevar puesta la prenda, generalmente las microcápsulas

de PCM se aplican sobre una espuma, generalmente compuesta por poliuretano, o sobre materiales no tejidos, donde se fijan a las fibras mediante aglutinantes, como se describe en la patente US nº 581.338. A continuación, estos materiales que contienen microcápsulas se incorporan a las prendas de deportes de invierno o al calzado deportivo. También se pueden incorporar en materiales compuestos, como se describe en la patente US nº 6.004.662. La patente WO 0 226 911 describe un agregado de microcápsulas de PCM en macrocápsulas de gel reticulado. Estas cápsulas presentan un tamaño mínimo de 1.000 micras, y no se consideran microcápsulas, clasificándose como macrocápsulas. Se fijan sobre las fibras mediante aglomerantes. En la patente WO 0 224 789 se describe un método de incorporación de microcápsulas en polímeros, con los que a continuación se constituyen fibras o esferas.

La patente US nº 6.080.418 describe microcápsulas revestidas de adhesivo para su aplicación en plantas y árboles por pulverización. Dicha patente no se refiere a la aplicación de las microcápsulas en fibras, y éstas no se aplican por fusión térmica de la pared con el sustrato.

En la patente US nº 4.166.800 de Fong se describe un ejemplo del proceso de microencapsulación de partículas sólidas. En dicha patente, el polímero se precipita mediante un agente de separación de fases, un no-solvente para el polímero. Por otro lado, el revestimiento puede formarse por polimerización de un prepolímero alrededor del núcleo sólido, como se menciona en la patente EP 1 088 584, la cual describe la polimerización de un prepolímero de melamina-formaldehído sobre una partícula sólida.

Sumario de la invención

La presente invención, en cambio, se refiere a la aplicación sobre fibras de microcápsulas individuales con una pared exterior termoplástica. De este modo, no se forma ninguna película y la permeabilidad al aire y al vapor no se ve afectada significativamente, como en el caso de disponer una película de aglutinante entre las fibras.

El aglutinante o película también provoca que el material sea menos flexible y adaptable, lo que resulta importante en aplicaciones como, por ejemplo, ciertas indumentarias y edredones. Con microcápsulas individuales fusionadas en las fibras, la flexibilidad y adaptabilidad del material no se ven tan afectadas.

Con estas nuevas microcápsulas, la pared exterior se fusiona dentro de las fibras textiles, realizadas a modo de hilado, tejido o material no tejido, calentando hasta la temperatura de reblandecimiento o hasta la temperatura de fusión de la pared termoplástica.

Breve descripción de los dibujos

Los dibujos muestran las diferentes posibilidades de enlace por fusión entre las microcápsulas y las fibras.

La figura 1 representa fibras o filamentos fusionados junto con las microcápsulas con una pared exterior termoplástica.

La figura 2 representa fibras bicomponente o filamentos fusionados junto con las microcápsulas con una pared exterior termoplástica.

Descripción detallada de la invención

Las microcápsulas de la presente invención, es decir, microcápsulas de doble pared, también denominadas en la presente memoria microcápsulas bicompo-

nente, presentan una pared exterior termoplástica. La pared exterior está realizada en un polímero termoplástico tal como polietileno, polipropileno, poliamida, poliéster, poliestireno, poliácrlato, polimetilmetacrilato, poliuretanos, policarbonatos o cualquier otro polímero termoplástico, o copolímeros de estos polímeros.

Las paredes exteriores de las microcápsulas mencionadas anteriormente se fusionan dentro de las fibras textiles, realizadas a modo de hilado, tejido o material no tejido, calentando hasta la temperatura de reblandecimiento o hasta la temperatura de fusión de la pared termoplástica.

La presión puede aplicarse también para favorecer la fusión de las microcápsulas junto con las fibras.

Las microcápsulas mencionadas anteriormente se pueden aplicar sobre las fibras por calentamiento de la estructura fibrosa que contiene las microcápsulas, en un estricador o una calandria de rodillos calientes, a una temperatura que debe ser superior a la temperatura de reblandecimiento de las paredes exteriores de termoplástico de las microcápsulas y/o las fibras.

La temperatura y la presión aplicadas a las microcápsulas puede variar en función del polímero que conforma la pared exterior de la fibra o las microcápsulas. Generalmente, los materiales termoplásticos presentan una temperatura de transición a la que el material pasa de un estado vítreo (vidrio) a un estado visco-elástico, en el que el material se comporta más como un fluido viscoso. Esta temperatura ("temperatura de transición vítrea") depende de varios factores, tales como la estructura del polímero, su peso molecular y la presencia de aditivos como los plastificadores.

Las fibras también pueden ser bicomponentes, con una pared exterior más blanda y un núcleo, compuesto por un polímero con una temperatura de fusión más elevada que la pared exterior y superior a la temperatura de proceso utilizada para la fusión de las paredes de las microcápsulas con la pared exterior de las fibras. Un ejemplo de fibras bicomponentes son las que se utilizan en tramas de fibras no tejidas, unidas entre sí por un proceso llamado "thermobonding". Otro ejemplo son los filamentos termoplásticos continuos utilizados en las materiales no tejidos ("*spunbonded*").

El sustrato textil (disposición de fibras), constituido por fibras y microcápsulas conectadas entre sí únicamente por los puntos de contacto de sus paredes, no requiere un aglutinante para enlazar las microcápsulas y las fibras. Este hecho supone diversas ventajas en comparación con los materiales sobre los que se dispone aglutinante, entre ellas que los aglutinantes son conductores térmicos y reducen la resistividad térmica de la disposición de fibras, mientras que si está atrapado más aire entre las fibras, como ocurre en las microcápsulas fundidas con las fibras, la resistividad de la disposición de fibras permanece prácticamente igual que sin la presencia de microcápsulas. Los aglutinantes utilizados para fijar las fibras en tramas no tejidas presentan una conductividad térmica superior a la del aire entre las fibras, lo que resulta contraproducente para el objetivo de dichos tejidos, que es proporcionar aislamiento térmico. Por este motivo, las disposiciones de fibras en las que las fibras se funden conjuntamente (*thermobonded*) (como se reivindica en la patente US nº 5.437.909 referida anteriormente en el apartado "Antecedentes de la Inven-

ción") constituyen una mejor alternativa. En el caso de aglutinantes utilizados para materiales no tejidos con microcápsulas de PCM, materiales de cambio de fase, se requiere un exceso de aglutinante para fijar las microcápsulas a las fibras. Los materiales de cambio de fase se utilizan en tramas no tejidas para regular la temperatura del cuerpo, en artículos como chaquetas de invierno o prendas deportivas para montañismo y esquí, por lo que resulta recomendable que las propiedades de aislamiento térmico estático de las tramas no tejidas permanezcan inalteradas.

Los materiales de cambio de fase, o PCM, son materiales que pasan de la fase sólida a la líquida y de la fase líquida a la sólida con la particularidad de absorber grandes cantidades de energía al pasar de sólidos a líquidos, y liberando esta misma energía al pasar de líquidos a sólidos. Su capacidad de retención de energía entre los cambios de fase se puede utilizar también como control de la temperatura dentro de unos límites predefinidos en ropa de invierno y calzado, manteniendo la temperatura entre 26 y 29°C, que son las temperaturas límite de confort para el cuerpo humano. Los PCM deben disponerse dentro de recipientes o cápsulas para evitar que se dispersen por el tejido.

Actualmente, las microcápsulas de PCM están constituidas por polímeros de urea, o derivados de la urea, y formaldehído, o bien por polímeros de melamina-formaldehído. En estos polímeros, especialmente en los de melamina-formaldehído, una desventaja en su realización consiste en que son porosas e higroscópicas, lo que puede constituir un problema al dispersarlas en aglutinantes acuosos o en espuma, por ejemplo la espuma de poliuretano.

Esto no ocurre en las microcápsulas de esta invención, que presentan una segunda pared termoplástica, resultando especialmente adecuadas para su mezcla directa en revestimientos poliméricos o espumas.

Otro problema asociado a la porosidad consiste en que, en el interior, el PCM puede evaporarse a través de los poros cuando las microcápsulas se calientan por encima del punto de ebullición del PCM, o puede ser extraído por la acción de solventes.

Esto no ocurre en las microcápsulas de la presente invención, que presentan una segunda pared termoplástica.

Una desventaja de que el polímero esté constituido por formaldehído consiste en que el formaldehído libre puede transmitirse, en condiciones húmedas, a la atmósfera o a la piel.

Generalmente, los aglutinantes son acrílicos o aglutinantes de poliuretano, pero pueden contener una pequeña cantidad de formaldehído por motivos de reticulación. El formaldehído provoca irritación en la piel e inflamación de la nariz y los ojos, y resulta tóxico en cantidades elevadas o tras una exposición reiterada, creyéndose que puede ser cancerígeno. En consecuencia, está sometido a limitaciones muy severas.

Con la segunda pared propuesta en la presente patente, el formaldehído está contenido dentro de dicha segunda pared.

En la presente invención, las microcápsulas de PCM presentan una pared exterior constituida por polietileno, polipropileno, poliamida, poliéster, poliestireno, poliácrlato, polimetacrilato de metilo, poliuretanos o cualquier otro polímero termoplástico, o copolímeros de los mismos. Para una mayor resistencia de las microcápsulas, deben presentar una pared in-

terior de un material no termoplástico, o de un material con una TG, temperatura de transición vítrea, y un punto de fusión muy superiores a la temperatura aplicada para reblandecer o fundir la pared exterior.

Para la pared interior, se pueden utilizar polímeros tipo urea-formaldehído o melamina-formaldehído, y para la pared exterior se puede utilizar un polímero termoplástico.

El proceso de microencapsulación de partículas sólidas, como en este caso, se designa generalmente como revestimiento, como lo es de hecho la capa resultante de dicho proceso. El polímero utilizado para revestir las microcápsulas de urea-formaldehído o de melamina-formaldehído es un polímero termoplástico. Uno de los métodos de microencapsulación es una técnica de separación de fases. Para un material de núcleo soluble o miscible en agua, el proceso de separación generalmente incluye la técnica de dispersar el material sólido nuclear con el tamaño de partícula deseado, o una solución acuosa, o una suspensión, en un material de revestimiento polimérico disuelto en un solvente orgánico. A continuación se deposita el material polimérico en el material nuclear por precipitación gradual del polímero. Esto se consigue mediante el uso de precipitantes, mediante cambios de temperatura o por eliminación del solvente por dilución o destilación. En este caso, el prepolímero puede estar formado por los monómeros que constituyen los polímeros termoplásticos anteriormente mencionados. Estos monómeros experimentan una polimerización alrededor de las microcápsulas de urea-formaldehído o de melamina-formaldehído, formando así una segunda pared termoplástica.

El polímero termoplástico aglutinante entre las microcápsulas y las fibras debe ser resistente al lavado en agua o lavado en seco para resistir más tiempo durante la vida útil del artículo textil. Los artículos más apropiados para la aplicación de microcápsulas con

paredes exteriores termoplásticas son las redes no tejidas utilizadas en las chaquetas de invierno o de deporte y edredones. En el caso de los edredones, las fibras deben estar preferentemente constituidas por fibras bicomponente (*thermobonded*).

También pueden aplicarse, por ejemplo, sobre un material no tejido (*spunbonded*) que puede utilizarse junto con la red como alternativa a la aplicación directa de microcápsulas de PCM a la red. El material no tejido (*spunbonded*) se dispone en la cara más cercana al cuerpo, de modo que las microcápsulas de PCM se sitúen más cerca del cuerpo. Los materiales no tejidos (*spunbonded*) pueden utilizarse en diversas capas en aquellos artículos en los que el volumen no es importante ni deseable.

La pared exterior también puede fundirse con una espuma o un revestimiento compuesto por un material termoplástico, facilitándose así su aplicación en un proceso de termofusión.

Como se aprecia en los dibujos adjuntos en la presente memoria, la figura 1 representa fibras no-termoplásticas o filamentos continuos (1), con microcápsulas bicomponente (2) con pared exterior termoplástica externa (3).

La figura 2 representa fibras bicomponente o filamentos continuos (4) con pared exterior termoplástica (5), con cápsulas termoplásticas bicomponente (6) con pared termoplástica exterior (7).

Ejemplo

Se dispersó 1 Kg de microcápsulas de materiales de cambio de fase con una pared de melamina-formaldehído en 10 litros de agua, y se añadieron 5 Kg. de estireno junto con 100 g de peróxido de benzoilo. Se calentó la mezcla hasta una temperatura entre 50 y 100°C, y se dejó reaccionar por un periodo entre 20 minutos y 2 horas. A continuación se filtró y se dejó secar a una temperatura de 60°C.

REIVINDICACIONES

1. Microcápsulas del tipo que se aplican en fibras para producir una liberación lenta de productos, tales como fragancias, sustancias antimicrobianas, insecticidas, antioxidantes, vitaminas, o que pueden ser utilizadas como materiales tales como pigmentos termocromáticos, que cambian de color cuando son calentados, o “materiales de cambio de fase” (PCM), que proporcionan aislamiento/control térmico, **caracterizadas** porque presentan dos paredes de polímero, siendo la pared exterior termoplástica con el objetivo de alcanzar su fusión térmica sobre un sustrato textil.

2. Microcápsulas según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque presentan una pared exterior que consiste en un polímero termoplástico, tal como polietileno, polipropileno, poliamida, poliéster, poliestireno, poliacrilato, polimetacrilato de metilo, poliuretanos, policarbonatos o cualquier otro polímero termoplástico, o copolímeros de dichos polímeros.

3. Microcápsulas según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque la pared interior de polímero está constituida por un polímero de melamina-formaldehído.

4. Microcápsulas según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque la pared interior está constituida por urea, o derivados de la misma, y polímero de formaldehído.

5. Microcápsulas según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque el material microencapsulado es un material regulador de la temperatura.

6. Microcápsulas según la reivindicación 5, **carac-**

terizadas porque el material regulador de la temperatura es un material de cambio de fase.

7. Microcápsulas según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque en la microcápsula se encuentra un pigmento termocromático.

8. Microcápsulas según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque el material microencapsulado puede ser una fragancia, una sustancia antimicrobiana, un repelente de insectos, un desinfectante, un antioxidante o vitamina, para su liberación controlada tras la ruptura de la pared por fricción.

9. Procedimiento de aplicación de microcápsulas con una composición según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la pared exterior de las microcápsulas se funde sobre fibras textiles, manufacturadas como hilado, tejido o material no tejido, por calentamiento hasta la temperatura de reblandecimiento, o hasta la temperatura de fusión de la pared termoplástica.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque también se aplica presión para favorecer la fusión conjunta de las microcápsulas y las fibras.

11. Procedimiento de aplicación de microcápsulas según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la pared exterior se puede fundir junto con una espuma o un revestimiento termoplásticos.

12. Artículo constituido por fibras y microcápsulas con una composición según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las microcápsulas se fijan a las fibras por fusión de su pared termoplástica sobre las fibras.

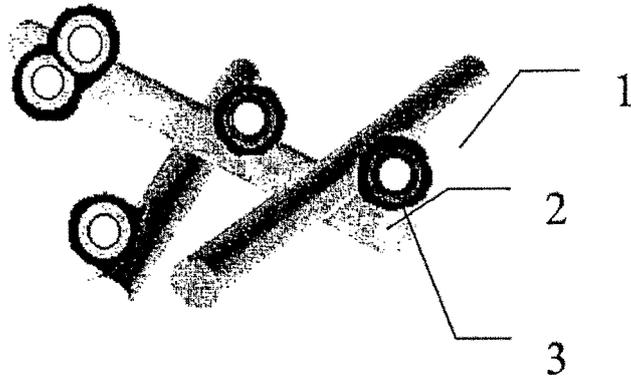


FIGURA 1

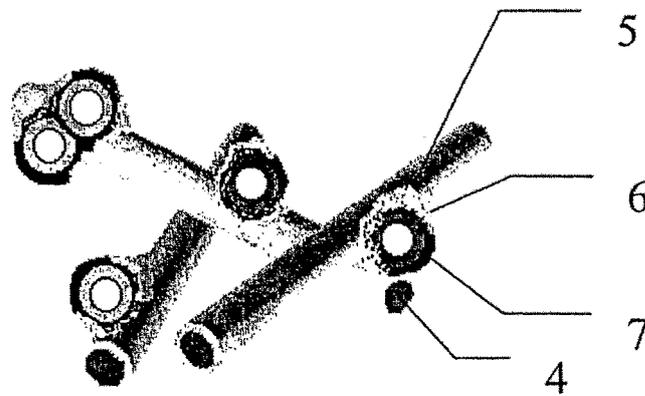


FIGURA 2



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 284 368

② Nº de solicitud: 200550032

③ Fecha de presentación de la solicitud: **26.08.2003**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **B01J 13/22** (2006.01)
D06M 23/12 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	GB 1390939 A (KANEGAFUCHI BOSEKI KABUSHIKI KAISHA y SNIA VISCOSA SOCIETA NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI VISCOSA S.P.A.) 16.04.1975, página 1, línea 13 - página 2, línea 102; ejemplos 7,8; reivindicación 11.	1,2,4,9-12
X	US 5366801 A (BRYANT Y.G. et al.) 22.11.1994, columna 2, líneas 43-60; columna 3, línea 20 - columna 4, línea 24.	1,2,5,6
X	GB 1502440 A (MOORE BUSINESS FORMS, INC.) 01.03.1978, página 2, líneas 95-120; página 4, líneas 9-49; página 8, líneas 21-51; reivindicaciones 1,3.	1,4
X	US 4880721 A (ISHIKAWA, SHUNICHI) 14.11.1989, columna 2, línea 58 - columna 3, línea 12.	1,4
X	US 3824114 A (VASSILIADES, A.E. et al.) 16.07.1974, columna 6, línea 10 - columna 7, línea 64.	1,3,4
X	US 3415186 A (FEND, F.A.) 10.12.1968, columna 2, línea 21 - columna 4, línea 54; columna 6, línea 68 - columna 7, línea 4.	1
A	US 2001046826 A (TEBBE, G.) 29.11.2001, párrafos [0049]-[0055]; figura 7.	1-12

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 05.10.2007	Examinador N. Vera Gutiérrez	Página 1/1
---	--	----------------------