

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 084**

51 Int. Cl.:  
**B01J 13/14** (2006.01)  
**D06M 23/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07822305 .4**  
96 Fecha de presentación: **07.11.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2097165**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.09.2009**

54 Título: **MICROCÁPSULAS, SU USO Y PROCESOS PARA SU MANUFACTURA.**

30 Prioridad:  
**21.11.2006 GB 0623110**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**13.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**13.02.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:  
**GREY, Bryan David**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 374 084 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Microcápsulas, su uso y procesos para su manufactura

5 La invención se relaciona con microcápsulas que tiene un núcleo rodeado por una cubierta polimérica en la cual el núcleo contiene un líquido hidrófobo o una cera hidrófoba. La cubierta está formada a partir de un monómero insaturado hidrófobo etilénicamente funcional, un monómero insaturado etilénicamente polifuncional y opcionalmente otro monómero. En la invención el núcleo puede comprender un ingrediente tal como un absorbentes ultravioleta (UV), retardantes de llama o sustancias de cambio de fase. De forma deseable las composiciones en partículas pueden ser incorporadas fácilmente en una variedad de productos tales como recubrimientos, protectores solares o una variedad de productos textiles.

10 En muchos casos donde sería deseable proveer cápsulas que comprendan una cubierta que rodee un material de núcleo. Por ejemplo el núcleo puede comprender un ingrediente activo que es liberado lentamente, tal como fragancias, pesticidas, medicamentos y similares. En otros casos, puede ser deseable para el material de núcleo encapsulado dentro de la cubierta que permanezca sustancialmente intacto bien sea permanentemente o al menos hasta que un iniciador adecuado induzca que el núcleo sea liberado. Hay casos donde es importante que el material  
15 del núcleo no sea liberado de las cápsulas. Esto incluye por ejemplo absorbentes de luz ultravioleta encapsulados para uso en protectores solares y artículos de vestimenta.

Otra aplicación importante incluye materiales de cambio de fase encapsulados que pueden ser utilizados como productos de almacenamiento de energía térmica. Tales productos incluyen textiles y especialmente vestuario. De valor particular son por ejemplo microcápsulas que comprenden un material de hidrocarburo de cambio de fase que  
20 combinado con un aditivo de hilado de fibra, que es extruido entonces para formar filamentos que se secan y recolectan. Puesto que el proceso de hilado normalmente requiere pasar el aditivo extruido hacia un ambiente a temperaturas frecuentemente en exceso de por ejemplo 150 ó 200°C e incluso pueden ser tal altas como 350°C o más, es deseable que todo el material de núcleo sustancialmente sea retenido dentro del recubrimiento. Fibras tales como nylon y fibras de poliéster se producen por procesos de hilado por fusión, los cuales generalmente involucran  
25 temperaturas muy altas, por ejemplo por encima de 300 ó 350°C. Sin embargo, es difícil encontrar la química adecuada que proporcione un recubrimiento impermeable, durable que pueda ser incorporado en las fibras, sin sufrir efectos nocivos durante el proceso de hilado.

Se han propuesto en la literatura diversos métodos para hacer cápsulas. Por ejemplo, es conocido encapsular líquidos hidrófobos dispersando el líquido hidrófobo en un medio acuoso que contiene un precondensado de  
30 melamina formaldehído y luego reducir el pH resultante en una pared de recubrimiento de resina aminoplástica impermeable que rodea el líquido hidrófobo. Las variaciones de este tipo de procesos se describen en GB-A-2073132, AU-A-27028/88 y GB-A-1507739, en las cuales las cápsulas se utilizan preferiblemente para proveer uniones encapsuladas para uso en papel de copia sin carbón sensible a la presión.

35 Sin embargo, aunque las cápsulas basadas en las resinas de melamina formaldehído son tanto impermeables como durables, tienden a sufrir la desventaja de que son menos impermeables a temperaturas elevadas. Además, también hay un riesgo de que se libere formaldehído.

La WO-A-9924525 describe microcápsulas que contiene como núcleo un material de almacenamiento de calor latente lipofílico con una transición de fase de -20 hasta 120°C. Las cápsulas se forman por polimerización de 30 a  
40 100% en peso de alquil éster C1 - 14 de ácido(met) acrílico, hasta 80% en peso de un monómero di o multifuncional y hasta 40% en peso de otros monómeros. Se dice que las microcápsulas se utilizan en artículos minerales moldeados. Sin embargo, las composiciones poliméricas específicas descritas no serían adecuadas para exposición a altas temperaturas puesto que el material de cambio de fase lipofílico se perdería muy rápidamente. Adicionalmente, ninguna de las composiciones poliméricas específicas es suficientemente fuerte como para soportar altas presiones. La US 2003118822 describe microcápsulas que comprenden una o más sustancias lipofílicas como  
45 material de núcleo y una cubierta de cápsula polimérica. Las sustancias lipofílicas incluyen partículas inorgánicas sólidas que tienen un diámetro medio de entre 45 y 1000 nm. Las microcápsulas se obtienen mediante polimerización en emulsión de aceite en agua de monómeros que comprenden 30 a 100% en peso de alquil ésteres C1 - C24 de ácido acrílico o ácido metacrílico con hasta 80% en peso de monómeros bifuncionales o polifuncionales y que es ligeramente soluble en agua y hasta 40% de otros monómeros. Se dice que las partículas inorgánicas  
50 actúan como coloide protector en la estabilización durante la reacción.

La WO 2005002719 describe un método para preparar microcápsulas de tamaño y forma uniforme utilizando una polimerización en mini emulsión. El método emplea la formación de una mini emulsión mezclando un monómero, un emulsificante, un ultrahidrófobo, un material hidrófobo de baja viscosidad y agua desionizada. La presencia del ultrahidrófobo se considera como estabilizante de las gotitas de monómero por presión osmótica. Se sugiere una  
55 larga lista de ultrahidrófobos posibles incluyendo hidrocarburos alifáticos C12 a C20, alcoholes alifáticos C12 a C20, alquil ésteres acrílicos C12 a C20, alquil mercaptanos C12 a C20, colorantes orgánicos, alcanos fluorados,

compuestos de aceites de siliconas, aceites naturales, aceites sintéticos, oligómeros con un peso molecular de 1000 a 500.000 y polímeros con un peso molecular de 1000 a 500.000. Se usa una lista extensa de ejemplos para ilustrar ultrahidrófobos típicos todos los cuales son sustancias monoméricas.

5 Ni K. F. et al., *Macromolecules*, 39, 2529 - 2535 (2006) describe la síntesis de nanocápsulas híbridas por copolimerización en miniemulsión de estireno y  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano. El proceso involucra la formación de una emulsión de un monómero de estireno y del monómero silano en un medio acuoso. Con el alto nivel de monómero silano empleado durante el proceso de copolimerización tienen lugar hidrólisis y policondensación que da como resultado el entrecruzamiento del monómero alcoxi silano. Se establece que es necesario una concentración baja de surfactante para evitar la existencia de nucleación de micelios y los autores advierten contra el uso del coestabilizador alcohol cetílico puesto que se dice que este promueve una nucleación homogénea.

10 Ha habido una necesidad para microcápsulas que comprendan una cubierta sustancialmente impermeable que retenga un material hidrófobo bajo condiciones de alta presión (generalmente por encima de 200 psi), especialmente a temperaturas elevadas. Sería deseable proveer microcápsulas que no liberen el material de núcleo hidrófobo durante las rudas condiciones de recubrimiento de textiles y después del tratamiento de los textiles recubiertos. También hay una necesidad particular para proveer microcápsulas alternativas que no liberen el material del núcleo aun cuando se expongan a las condiciones rudas, por ejemplo, altas temperaturas durante el hilado de las fibras. También hay necesidad de alcanzar todos estos objetivos pero evitando el uso de productos de condensación de formaldehído.

20 La WO-A-01/54809 proporciona cápsulas las cuales pueden incorporarse fácilmente en fibras sin sufrir la pérdida de un material de núcleo activo durante el proceso de hilado. Las cápsulas contienen una cubierta polimérica que se forma a partir de una mezcla de monómeros que comprende A) 30 a 90% en peso de ácido metacrílico, B) 10 a 70% en peso de un éster de alquilo de ácido (met)acrílico que es capaz de formar un homopolímero de temperatura de transición de cristal por encima de 60°C y C) 0 a 40% en peso de otros monómeros etilénicamente insaturados.

25 Aunque se obtienen significativas mejoras en la retención de núcleo hay un deseo de proveer microcápsulas alternativas que no liberen el material de núcleo cuando se exponen a condiciones muy rudas incluyendo altas temperaturas durante el hilado de las fibras. En particular será deseable alcanzar esto cuando las microcápsulas están sometidas a presiones elevadas.

30 También es un requerimiento para las microcápsulas que no liberen el material del núcleo hasta que haya un iniciador de liberación adecuado, por ejemplo pH. No obstante, el material de núcleo no sería liberado en ausencia del iniciador.

También hay un deseo de alcanzar esto pero al mismo tiempo evitar el uso de productos de condensación de formaldehído.

35 La WO 2005/105291 describe una composición que comprende partículas que comprenden un material de núcleo dentro de una cubierta polimérica, en las cuales el material de núcleo comprende una sustancia hidrófoba. Los objetivos antes mencionados se alcanzan utilizando una combinación especial de características en las cuales la cubierta polimérica debe formar al menos 8% del peso total de las partículas y la cubierta polimérica está formada a partir de una mezcla de monómeros que incluye de 5 a 90% en peso de un monómero soluble en agua etilénicamente insaturado, 5 a 90% en peso de un monómero multifuncional, y 0 a 55% en peso de otro monómero y en las cuales las proporciones de estos monómeros se escogen de tal manera que las partículas exhiban la mitad de altura a al menos 350°C.

40 La WO 2005/105291 A divulga una partícula que comprende un material de núcleo con una cubierta polimérica comprendiendo dicha partícula o un núcleo que contiene una sustancia hidrófoba y una cubierta polimérica, comprendiendo dicha cubierta polimérica i) un copolímero formado a partir de una mezcla de monómeros que comprenden ácido metacrílico; 1,4-butanodiol y metacrilato de metilo; ii) 0 a 55% en peso de otro monómero; iii) 5 a 90% en peso de un monómero multifuncional; 5 a 90% en peso de un monómero soluble en agua etilénicamente insaturado en el cual los componentes (i), (ii), (iii) y (iv) suman 100%. La sustancia hidrófoba de WO 2005/105291 A es un hidrocarburo. El hidrocarburo de WO 2005/105291 A es un aceite o una cera. El "otro polímero" de WO 2005/105291 A es metacrilato de metilo. El "monómero multifuncional" de WO 2005/105291 A es 1,4-butano diol diacrilato. El "monómero soluble en agua etilénicamente insaturado" de WO 2005/105291 A es ácido acrílico. La WO 2005/105291 A divulga adicionalmente un proceso para manufacturar las partículas que comprenden material de núcleo con una cubierta polimérica de WO 2005/105291 A, que comprende las etapas de: formar una solución de monómero en un líquido hidrófobo; homogenizar la solución de monómero en una fase acuosa que comprende un polímero hidrofílico para formar una emulsión; someter la emulsión a condiciones de polimerización; y formar una dispersión de partículas que comprende un material de núcleo con una cubierta polimérica en la fase acuosa. El documento WO 2005/105291 A describe adicionalmente un proceso para recubrir un textil, que comprende las etapas de A) proveer una composición para recubrimiento textil; B) aplicar la composición de recubrimiento a la

superficie del textil; y C) secar el recubrimiento para proveer un textil recubierto en el cual la composición de recubrimiento comprende las partículas que comprende un material de núcleo con una cubierta polimérica de WO 2005/105291 A.

5 Sería deseable sin embargo, proveer microcápsulas que también exhiban protección mejorada del material del núcleo, especialmente bajo temperaturas elevadas y en particular bajo presiones altas. Un objetivo de la presente invención es también alcanzar esto utilizando una selección mayor de monómeros.

Así de acuerdo con la presente invención proporcionamos una microcápsula que comprende un núcleo que contiene un líquido o cera hidrófobos y una cubierta polimérica formada a partir de:

- i) 1 a 20% en peso de un compuesto de silano polimerizable,
- 10 ii) 1 a 94% en peso de un monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,
- iii) 5 a 98% en peso de un monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y
- iv) 0 a 60% en peso de otros monómeros monofuncionales, donde los componentes (i), (ii), (iii) y (iv) suman en total 100%,

15 y en la cual la microcápsula incluye también un polímero hidrofílico que está enlazado de forma covalente a la microcápsula.

Encontramos que la presencia del polímero hidrofílico que está enlazado de forma covalente a las microcápsulas y el componente de monómero de silano mejora la resistencia de las microcápsulas y adicionalmente tiende a mejorar la impermeabilidad de la cubierta llevando así una mejor retención del material del núcleo. Se cree que el polímero hidrofílico que actúa como estabilizante durante la manufactura de las partículas se enlaza covalentemente reaccionando con el monómero silano.

20

El líquido hidrófobo incluye sustancias hidrófobas que son líquidas a 25°C.

Hemos encontrado que las microcápsulas de la presente invención son una cubierta de cápsula inesperadamente más fuerte en comparación con las microcápsulas en ausencia del polímero hidrofílico y de componente de monómero silano. Tal resistencia de la cubierta es ventajosa en términos de soportar con presión por ejemplo en el procesamiento de las microcápsulas o en la aplicación en la formación de artículos y también cualquier tratamiento rudo de los artículos formados.

25

También se incluye en la presente invención un proceso para manufacturar microcápsulas que comprende un núcleo que contiene un líquido o cera hidrófobos y una cubierta polimérica,

que comprende las etapas

- 30 1) proveer una mezcla de monómeros que comprende,
  - i) 1 a 20% en peso del compuesto silano polimerizable,
  - ii) 1 a 94% en peso de monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,
  - iii) 5 a 98% 3n peso de un monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y
  - iv) 0 a 60% en peso de otros monómeros funcionales,
- 35 donde los componentes (i), (ii), (iii) y (iv) suman 100%.
- 2) combinar la mezcla de monómero con el líquido hidrófobo o cera hidrófoba fundida para formar una solución de monómero,
- 3) formar una fase acuosa que comprende un polímero hidrófobo que es reactivo con el compuesto silano,
- 4) homogenizar la solución de monómero en la fase acuosa que contiene para formar una emulsión,
- 40 5) someter a la emulsión a condiciones de polimerización, y

6) polimerizar el monómero para formar una dispersión de microcápsulas en la fase acuosa.

En este proceso el polímero hidrofílico actúa preferiblemente como un estabilizante y puede por ejemplo ser un estabilizante polimérico anfifático. El polímero hidrofílico es preferiblemente soluble en agua. También preferiblemente es un polímero que contiene hidroxilo, por ejemplo un alcohol polivinílico o hidroxilo etil celulosa. En general se prefiere utilizar un alcohol polivinílico que haya sido derivado de acetato de polivinilo, donde entre 85 y 95%, preferiblemente 90% de los grupos acetato de vinilo hayan sido hidrolizados a unidades de alcohol vinílico. Pueden utilizarse adicionalmente otros polímeros estabilizantes.

El proceso puede emplear un material adicional para promover estabilidad como base de un sistema emulsificante, por ejemplo emulsificadores, otros surfactantes y/o otros estabilizadores de la polimerización. Los estabilizadores o emulsificadores en general deberían tener un alto HLB (Balance Hidrofílico Lipofílico) disueltos en agua antes de la emulsificación de la solución monomérica. Alternativamente la solución de monómero puede emulsificarse en agua con un estabilizador de polimerización disuelto en ella.

Otras sustancias estabilizantes que pueden usarse en el proceso preferiblemente además del polímero estabilizante incluyen monómeros iónicos. Los monómeros catiónicos típicos incluyen dialquil amino alquil acrilato o metacrilato incluyendo sales de amonio cuaternarias o de adición ácida y de alquil amino alquil acrilamida o metacrilamida incluyendo sales de amonio cuaternaria o de adición ácida. Monómeros aniónicos típicos incluyen monómeros carboxílicos sulfónicos etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido alil sulfónico, ácido vinil sulfónico especialmente sales de metales alcalinos o amonio. Monómeros aniónicos particularmente preferidos son ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sales de los mismos, especialmente ácido 2-acrilamida-2-metil propano sulfónico y sales del mismo.

La etapa de polimerización puede efectuarse sometiendo la solución de monómero acuosa a cualquier condición de polimerización convencional. La polimerización generalmente se efectúa mediante el uso de compuestos de iniciador adecuados. De forma deseable esto puede alcanzarse mediante el uso de iniciadores rédox y/o iniciadores térmicos. Los iniciadores rédox típicamente incluyen un agente reductor tal como sulfito de sodio, dióxido de azufre y un compuesto oxidante tal como persulfato de amonio o un compuesto peroxi adecuado, tal como un butil hidroperóxido terciario etc. La iniciación por rédox puede emplear hasta 1000 ppm, típicamente en el rango de 1 a 100 ppm, normalmente 4 a 50 ppm.

Preferiblemente la etapa de polimerización se efectúa empleando un iniciador térmico solo o en combinación con otros sistemas iniciadores, por ejemplo iniciadores rédox. Los iniciadores térmicos incluirían cualquier compuesto iniciador adecuado que libere radicales a una temperatura elevada, por ejemplo compuestos azo o peróxidos, tales como azobisisobutironitrilo (AZDN) 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) (ACVA), perpivato de t-butilo o peróxido de lauroilo. Típicamente los iniciadores térmicos se utilizan en una cantidad de hasta 50.000 ppm, con base en el peso del monómero. En la mayor parte de los casos, sin embargo, los iniciadores térmicos se utilizan en el rango de 5.000 a 15.000 ppm, preferiblemente alrededor de 10.000 ppm. Preferiblemente se prepara un iniciador térmico adecuado con el monómero antes de efectuar la emulsificación y la polimerización por calentamiento de la emulsión hasta una temperatura adecuada, por ejemplo de 50 ó 60°C o más.

Las microcápsulas de la presente invención pueden de forma deseable tener un diámetro de tamaño y partícula promedio menor de 10 micrones. En general el diámetro del tamaño de partícula promedio tiende a ser mucho más pequeño, frecuentemente menos de 2 micrones y típicamente el diámetro de partícula promedio estará entre 200 nm y 2 micrones. Preferiblemente el diámetro del tamaño de partícula promedio está en el rango de 200 nm y 1.5 micrones usualmente alrededor de 1 micrón. El tamaño de partícula promedio se termina mediante un analizador de tamaño de partículas Sympatec de acuerdo con procedimientos estándar bien documentados en la literatura.

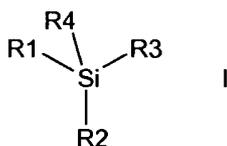
En general la cubierta debería formar al menos 5% con base en peso del peso total de la microcápsula. Preferiblemente la microcápsula comprende formas de aceite o cera hidrófobos en una cantidad entre 45 y 95% en peso y la cubierta en una cantidad de entre 5 y 65% en peso en el cual todos los porcentajes están basados en el peso total de la microcápsula.

Más preferiblemente la cantidad de líquido o cera hidrófobos está presente en una cantidad entre 60 y 92% en peso de la microcápsula y particularmente de forma preferible entre 70 y 92%, especialmente entre 80 y 90%.

Preferiblemente la cubierta formará entre 8 y 20% en peso de microcápsula y especialmente entre 9 y 15%.

A la vista de la presencia de al menos un monómero polifuncional etilénicamente insaturado la cubierta de la microcápsula debería ser entrecruzada. Generalmente tal entrecruzamiento producirá una cubierta polimérica insoluble aunque la cubierta polimérica pueda ser capaz de absorber ciertos líquidos solventes dado que la cubierta polimérica no se disuelve.

- 5 Preferiblemente el monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo estará presente en la mezcla de monómeros en una cantidad entre 20 y 70% en peso de la mezcla de monómeros. Dos o más de tales monómeros hidrófobos pueden utilizarse de forma que el total combinado de monómeros hidrófobos está preferiblemente dentro de este rango. Cuando el monómero hidrófobo funcional etilénicamente insaturado se utiliza en la usencia de otros monómeros etilénicamente insaturados monofuncionales frecuentemente es deseable utilizarlo entre 30 y 50%.
- Preferiblemente el monómero o monómeros etilénicamente insaturados polifuncionales están presentes en una cantidad entre 20 y 70% en peso de la mezcla de monómeros, particularmente entre 30 y 60%.
- 10 No es esencial para ningún otro monómero monofuncional estar presente pero donde está presente es preferible que esté presente en una cantidad de hasta 40% en peso de mezcla de monómeros y más preferiblemente entre 5 y 20% en peso. De forma deseable la cantidad combinada de monómeros monofuncionales hidrófobos y otros monómeros monofuncionales será hasta 70% en peso, por ejemplo entre 30 y 50% en peso.
- En algunos casos puede ser deseable incluir más de un monómero de cada componente. Por ejemplo puede ser deseable incluir dos o más monómeros monofuncionales etilénicamente insaturados hidrófobos y/o dos o más monómeros polifuncionales etilénicamente insaturados y/o 2 o más de otros monómeros funcionales.
- 15 El monómero monofuncional etilénicamente insaturado hidrófobo puede ser cualquier monómero adecuado que porte un grupo etilénico y tenga una solubilidad en agua que esté por debajo de 5 g por 100 ml de agua a 25°C, pero usualmente menos de 2 o 1 g/100 cc. De forma deseable el monómero hidrófobo incluirá uno o más entre estireno o derivados de estireno, ésteres de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados. Preferiblemente el monómero hidrófobo incluirá alquil ésteres de ácido metacrílico o ácido acrílico. Más preferiblemente el monómero hidrófobo es un alquil éster C1 - 12 de ácido acrílico o metacrílico. Tales monómeros hidrófobos pueden incluir por ejemplo 20 ésteres acrílicos o metacrílicos que son capaces de formar un homopolímero que tenga una temperatura de transición de cristal (Tg) de al menos 60°C y preferiblemente al menos 80°C. Ejemplos específicos de estos monómeros incluyen estireno, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo terciario, metacrilato de fenilo, metacrilato de ciclohexilo y metacrilato de isobornilo.
- 25 La temperatura de transición de cristal (Tg) para un polímero está definida en la Enciclopedia of Chemical Technology, Volume 19, forth edition, página 891 como la temperatura por debajo de la cual (1) el movimiento transicional de las moléculas completas y entre (2) el enrollamiento y desenrollamiento de 40 a 50 segmentos de átomos de carbono de cadenas se congelan. Así por debajo de su Tg un polímero no exhibiría flujo o elasticidad de goma. La Tg de un polímero puede determinarse utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- 30 El monómero polifuncional etilénicamente insaturado puede ser cualquier monómero que induzca el entrecruzamiento durante la polimerización. Preferiblemente es un monómero dietilénicamente insaturado o polietilénicamente insaturado esto es, que tiene 2 o más grupos etilénicamente insaturados. Alternativamente el monómero polifuncional etilénicamente insaturado puede contener al menos un grupo etilénicamente insaturado y al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con otros grupos funcionales en cualquiera de los componentes del monómero. Preferiblemente, el monómero multifuncional es insoluble en agua o al menos tiene una baja solubilidad 35 en agua, por ejemplo por debajo de 5 g/100 cc a 25°C pero usualmente menos de 2 ó 1 g/100 cc. Además el monómero multifuncional debería ser soluble o al menos miscible con la sustancia hidrocarburo del material del núcleo. Monómeros multifuncionales adecuados incluyen divinil benceno, bisfenol A diacrilato etoxilado, glicol diacrilato de neopentilo propoxilado, triacrilato de tris (2-hidroxietil) isocianurato, triacrilato de trimetilolpropano y un 40 diacrilato de alcanodiol, por ejemplo diacrilato de 1,3-butilen glicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol pero preferiblemente diacrilato de 1,4-butanodiol.
- Los otros monómeros monofuncionales pueden ser cualquier monómero que tenga un grupo sencillo polimerizable. Preferiblemente será cualquier monómero etilénicamente insaturado. Típicamente estos otros monómeros incluyen 45 ésteres seleccionados del grupo consistente de ácido carboxílico etilénicamente insaturado y sales del mismo, amino alquil ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados o sales de los mismos, derivados N-(amino alquilo) de acrilamida o metacrilamida o sales de los mismos, otros monómeros acrílicos solubles en agua incluyendo acrilamida, ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, derivados de estirenos solubles en agua, ácido metacrílico o sus sales, ácido acrílico o sus sales, ácido vinil sulfónico o sus sales, ácido alilsulfónico o sus sales, ácido itacónico o sus sales, ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico o sus sales, acrilamida y acetato 50 de vinilo.
- El compuesto silano polimerizable comprenderá deseablemente al menos una unidad estructural etilénicamente insaturada y al menos un grupo enlazado al átomo de silicio a través de un átomo de hidrógeno. Este grupo por ejemplo puede ser un alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo no sustituido. Preferiblemente el compuesto de silano polimerizable comprende al menos un grupo alcoxi enlazado al átomo de silicio.
- 55 Compuestos de silano preferidos se definen mediante la fórmula I



donde R1 contiene una unidad insaturada etilénicamente, R2 es un grupo alcoxi y R3 y R4 son cada uno independientemente el mismo que R1, R2 o un alquilo, alcoxi, arilo, alcarilo o aralquilo no sustituido o sustituido. En general, la unidad estructural etilénicamente insaturada estará enlazada directamente al átomo de silicio a través de un enlace covalente carbono silicio.

La unidad estructural etilénicamente insaturada puede ser parte de cualquier grupo polimerizable adecuado. Preferiblemente contendrá una unidad estructura alílica o acrílica. Los grupos adecuados incluyen vinilo, alilo, metalilo, acrililo alquilo, metacrililo, metacrililoalcoxi, acrilamidoalquilo y metacrilamidoalquilo. Se prefiere particularmente que R1 sea metacrililoalquilo especialmente cuando el grupo alquilo tiene entre 2 y 4 átomos de carbono, especialmente propilo.

Preferiblemente R2, R3 y R4 son grupos alquilo inferiores y en particular son cada uno seleccionados independientemente de grupos alcoxi C<sub>1-5</sub> especialmente grupos metoxi.

Compuestos silano adecuados son disponibles comercialmente por ejemplo de Dow Corning o Powder Chemical Company of China. Un compuesto de silano etilénicamente insaturado adecuado incluye Z-6030 disponible de Dow Corning. Los silanos etilénicamente insaturados, por ejemplo vinil silanos o silanos acrílicos pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de silano halogenado con un compuesto halogenado etilénicamente insaturado en un solvente no prótico, por ejemplo como se describe en WO 2006/064628. Acrililoil silanos típicos y otros compuestos de silano etilénicamente insaturados también están descritos en WO 03/078486. Los compuestos de silano etilénicamente insaturados también pueden sintetizarse haciendo reaccionar acetileno, acrilato de alilo, metacrilato de alilo o ftalato de dialilo con metil dimetoxi silano, metil dicloro silano, trimetoxi silano o tricloro silano en presencia de un catalizador de metal de transición del grupo VIII tal como se describe en US 4368297 o US 4518726.

El polímero hidrofílico puede estar unido de forma covalente a la microcápsula por cualquier medio adecuado. En un caso el polímero hidrofílico tendrá un grupo funcional que se ha hecho reaccionar con un grupo adecuado en la superficie de la microcápsula. El polímero hidrofílico puede haber sido hecho reaccionar convenientemente con un grupo funcional de uno de los componentes monoméricos. Preferiblemente el polímero hidrofílico es un polímero que es reactivo con el compuesto silano de tal forma que la microcápsula resultante contiene el polímero hidrofílico que ha sido hecho reaccionar con el silano de forma que el polímero hidrofílico está enlazado de forma covalente a la microcápsula a través del componente silano.

En el proceso de manufacturar la microcápsula en la cual la mezcla monomérica se emulsifica en agua el componente de monómero de silano tenderá preferiblemente a reaccionar con el agua por hidrólisis de tal forma que uno o más grupos alcoxi, R2 y opcionalmente R3 y/o R4 hidrolizan para formar un grupo hidroxilo y el alcohol correspondiente es el grupo saliente. Cuando el silano contiene dos o más grupos alcoxi usualmente darán lugar al número correspondiente grupos hidroxilo enlazados al átomo de silicio. En algunos casos donde el producto de hidrólisis de silano contiene dos o más grupos hidroxilo puede haber una condensación entre estos productos de la hidrólisis lo que da como resultado dos o más unidades monoméricas en combinación. Sin embargo, en general al menos uno de los monómeros de silano hidrolizado permanecen como unidades monoméricas individuales. Este monómero de silano hidrolizado, o producto de condensación del mismo, reaccionará preferiblemente con el polímero hidrofílico. Preferiblemente el polímero hidrofílico contendrá grupos hidroxilo y reaccionará a través de los grupos hidroxilo respectivos por condensación de la forma que el polímero hidrofílico se enlace de forma covalente al componente monomérico de silano hidrolizado.

Usualmente el polímero hidrofílico será un polímero estabilizante utilizado en la síntesis de microcápsulas para alcanzar estabilidad. Durante la formación de microcápsulas al menos una porción de este polímero hidrofílico tenderá a permanecer en la interfaz entre la fase hidrófoba dispersa y la fase acuosa continua. Consecuentemente el polímero hidrofílico que es deseable que reaccione con los componentes del monómero de silano se enlazará por vía covalente con la microcápsula. El polímero hidrofílico por lo tanto tiende a ser enlazado por vía covalente a la superficie exterior de la microcápsula. Típicamente el polímero hidrofílico formará al menos un recubrimiento parcial en la superficie exterior de la microcápsula. En algunos casos este recubrimiento puede ser una capa coherente sobre la superficie exterior de la microcápsula y puede incluso formar un recubrimiento completo. Típicamente la cantidad de polímero hidrofílico será usualmente al menos de 0.2% con base en el peso de la microcápsula y frecuentemente es más alta por ejemplo hasta 40% superior. Cuando el polímero hidrofílico esté presente en una

cantidad de al menos 5% en peso del componente de la cubierta polimérica y es usualmente mucho más alto que esto, por ejemplo hasta 50%. Preferiblemente, la cantidad de polímero hidrofílico estará dentro del rango de 10 y 45% en peso usualmente entre 20 y 45% en peso.

5 Otras sustancias estabilizadoras que pueden incluirse pueden estar localizadas en la superficie exterior de la microcápsula incluyen polímeros de uno o más monómeros aniónicos solubles en agua y catiónicos solubles en agua como se describió más arriba.

10 Las microcápsulas de la presente invención comprenden un núcleo con una cubierta polimérica, en la cual el núcleo comprende un líquido o cera hidrófobos como al menos parte de un material de núcleo. Otros materiales pueden incluirse en el núcleo, por ejemplo aditivos que modifican las propiedades del líquido o cera hidrófobos. Los otros materiales presentes en el material del núcleo pueden ser hidrofílicos y suspendidos en el líquido hidrófobo o cera, por ejemplo hidratos de sales inorgánicas. Alternativamente los otros aditivos pueden ser aditivos poliméricos que son miscibles o solubles en la sustancia hidrófoba. Generalmente cuando se incluyen en los núcleos estos otros materiales formarán no más de 10% en peso del material de núcleo total. Frecuentemente los otros materiales forman menos del 5% del núcleo normalmente menos del 2%, por ejemplo 0.5 a 1.5%. Así el núcleo comprenderá  
15 generalmente al menos 90% de líquido o cera hidrófobos. Preferiblemente la cantidad de líquido o cera hidrófobos comprendida en el núcleo será más del 95% en peso, más preferiblemente más del 96%, en particular 98.5 a 99.5% y podría ser 100%

20 El material del núcleo puede comprender un ingrediente activo seleccionado del grupo consistente de absorbentes de UV, reflectores de UV, retardantes de llama, materiales trazadores colorantes activos, pigmentos, colorantes, elementos de tinción, enzimas, constructores de detergente y fragancias. En general dentro del contexto de la presente invención sería innecesario que el ingrediente activo fuera liberado. Por ejemplo pueden utilizarse pigmentos encapsulados en artículos pigmentados, tales como cerámicas, donde será importante que el pigmento no sea liberado. Hay también una aplicación en colorantes encapsulados, esto es colorantes y pigmentos para  
25 muchas otras aplicaciones, por ejemplo, en la preparación de productos textiles. Así las microcápsulas que comprenden un pigmento o colorante pueden incorporarse en o adherirse a una fibra o artículo textil. El color será mantenido por los materiales de microempaque, por ejemplo materiales para alimentos. Así el papel cortado o cartón utilizado en el empaque de alimentos puede prepararse para incluir los pigmentos o colorantes encapsulados en el proceso de manufactura del papel. Típicamente los colorantes pueden ser pigmento violeta C.I. 19, pigmento azul C.I. 15, pigmento azul C.I. 60, pigmento rojo C.I. 177 como se describen en WO-A-00/61689.

30 Aplicaciones alternativas de pigmentos encapsulados incluyen cosméticos, como se describen en US-A-5,382,433, US-A-5,320,835 o WO-A-98/50002. Típicamente los colorantes pueden ser mica, talco, rojo 7 D&C en hojuelas de calcio, rojo 6 D&C Barium Lake, óxido de hierro rojo, óxido de hierro amarillo, rojo 6 D&C Barium Lake, Timiron MP-1001, (blanco clavel) Mineral, rosa helidon, rojo 218, Japan blue No. 1 Al lake, mica de titanio tratada con polisiloxano.

35 Generalmente el líquido o cera hidrófobos comprendidos en el grupo pueden ser un material orgánico. Por ejemplo el líquido hidrófobo puede ser uno entre un aceite o una cera fundida. Preferiblemente la sustancia no hidrófoba es un material no polimérico. Más preferiblemente el líquido hidrófobo puede ser cera o un hidrocarburo. El aceite o cera pueden contener materiales activos tales como absorbentes de UV, reflectores de UV o retardantes de llama dispersados o disueltos allí. Así, el material de núcleo recubrimiento puede ser homogéneo o alternativamente  
40 puede comprender una dispersión de material activo sólido dispersado a lo largo de un medio del núcleo continuo de sustancia hidrófoba. Cuando el material de núcleo comprende un material de cambio de fase, en general el material de cambio de fase es un aceite o una cera que es líquida entre una temperatura -30°C y 150°C.

45 Ejemplos típicos de retardantes de llama adecuados para la presente invención incluyen bromobenzoatos tal como se describen en US-A-5728760 y fosfatos halogenados, tiofosfatos o cloruros de tiofosforilo tal como se dan en US-A-3912792.

Absorbentes de luz ultravioleta adecuados de la presente invención incluyen diésteres naftalen-metilenomalónicos, por ejemplo como se mencionan en US-A-5508025 o composiciones que comprenden mezclas de benzotriazoles y 2-hidroxi benzofenonas como se reivindica en US-A-5498345.

50 Cuando el material de núcleo es una sustancia de cambio de fase puede ser por ejemplo cualquier hidrocarburo conocido que se funde a una temperatura de entre -30 y 150°C. En general la sustancia es una cera o un aceite preferiblemente tiene un punto de fusión entre 20 y 80°C, frecuentemente alrededor de 40°C. Deseablemente la sustancia de cambio de fase puede ser un alcano C<sub>8-40</sub> o puede ser un cicloalcano. Los materiales de cambio de fase adecuados incluyen todos los isómeros de los alcanos o cicloalcanos. Además, puede ser deseable utilizar mezclas de estos alcanos o cicloalcanos. El material de cambio de fase puede ser por ejemplo cualquiera de los  
55 compuestos seleccionados de n-octadecano, n-tetradecano, n-pentadecano, n-heptadecano, n-octadecano, n-

nonadecano, n-docosano, n-tricosano, n-pentacosano, n-hexacosano, ciclohexano, ciclooctano, ciclodecano y también isómeros y/o mezclas de los mismos.

5 En una forma preferida de la invención el núcleo consiste esencialmente de una sustancia hidrófoba, por ejemplo al menos 90%, que es material no polimérico, por ejemplo un aceite o cera, en particular un material de cambio de fase. Aunque la sustancia hidrófoba preferida es un material de cambio de fase que es esencialmente no polimérico, está dentro del alcance de la presente invención para incluir cantidades más pequeñas de aditivos poliméricos dentro del material no polimérico de cambio de fase. Usualmente esto será en cantidades de menos de 10% en peso total del núcleo y frecuentemente será menos de 5, por ejemplo 0.5 a 1.5 ó 2% en peso. Un aditivo polimérico particularmente deseable es una sustancia que modifica las propiedades del material de cambio de fase. Por ejemplo es conocido que la temperatura a la cual el material de cambio de fase se funde o absorbe calor puede ser significativamente diferente de la temperatura a la cual solidifica cuando pierde calor. Así, un aditivo polimérico particularmente deseable será una sustancia que puede hacer que las temperaturas de fusión y solidificación sean lo más cercanas posible entre sí. Esta minimización del desplazamiento en el punto de fusión/ congelamiento del material de cambio de fase puede ser importante en diversas aplicaciones domésticas o para vestimentas.

15 Alternativamente el material de cambio de fase comprendido en el núcleo será una sustancia diferente a un hidrocarburo.

20 El material de cambio de fase será una sustancia inorgánica que absorba o desorba el calor latente durante una transición de fase de licuefacción y solidificación. La sustancia inorgánica puede ser un compuesto que libere o absorba calor durante una transición de disolución/cristalización. Tales compuestos inorgánicos incluyen por ejemplo sulfato de sodio decahidratado o cloruro de calcio hexahidratado. Así el material de cambio de fase inorgánico puede ser cualquier sustancia inorgánica que pueda absorber o desorber energía térmica durante una transición a una temperatura particular. El material de cambio de fase inorgánico puede estar en la forma de cristales finamente dispersos que se dispersan a través de la matriz de núcleo que comprende una sustancia hidrófoba. En una forma el material de cambio de fase inorgánico se dispersa a través de una sustancia hidrófoba sólida tal como una cera.

25 Alternativamente la sustancia hidrófoba comprendida en el núcleo permanece sustancialmente líquida y contiene cristales del material de cambio de fase inorgánicos dispersados a través del líquido. Preferiblemente el líquido hidrófobo es un hidrocarburo. Durante un cambio de fase los cristales se convierten en gotitas líquidas dispersadas a través del líquido. Puede ser ventajoso incluir un surfactante adecuado, tal como agua en un emulsificante oleoso en el líquido hidrófobo con el fin de evitar la coalescencia de las gotitas dispersas de líquido. Preferiblemente el material de cambio de fase inorgánico se dispersa a través de una matriz de material de cambio de fase hidrocarburo que es una cera o un aceite. En esta realización preferida el hidrocarburo y los materiales inorgánicos pueden juntos absorber o desorber calor. Alternativamente, la fase de hidrocarburo puede ser un aceite portador que no necesariamente sea un material de cambio de fase. En este caso el aceite portador puede ser un auxiliar del proceso.

35 Cuando el líquido o cera hidrófobos son un material de cambio de fase usado para almacenamiento térmico puede utilizarse en conjunción con un agente nucleante adecuado para prevenir el superenfriamiento, por ejemplo como se describe en U.S. 5456852 o por ejemplo en la solicitud Internacional de Patente PCT/EP 2006/066934 (expediente interno de apoderado No. 22375) no publicado a la fecha de presentación de la presente solicitud.

40 Las microcápsulas de la presente invención pueden utilizarse en una variedad de aplicaciones incluyendo las textiles (por ejemplo, dentro del cuerpo de la fibra o alternativamente recubriendo la fibra o textil), aplicaciones en la automoción (incluyendo el uso en fluidos de enfriamiento por circulación o un enfriador dentro del diseño interior), industria de la construcción (por ejemplo en sistemas de ventilación pasivos o activos), o en fluidos de transferencia de calor (como una cápsula con un fluido de transferencia de calor modificado). Es posible incorporar las microcápsulas de la presente invención en cualquier artículo adecuado, por ejemplo fibras, productos textiles, productos textiles, cerámicas, recubrimientos, etc. Así en un aspecto adicional de la presente invención provee un artículo que comprende microcápsulas. Por lo tanto de acuerdo con la invención es posible proveer un artículo que comprenda retardantes de llama, absorbentes de UV, materiales trazadores de colorantes secos o material de cambio de fase encapsulados. En el caso de retardantes de llama encapsulados será deseable que el retardante de llama sea retenido durante cualquier etapa de procesamiento tal como la formación de fibras.

50 Así en un aspecto adicional de la presente invención proporcionamos un artículo que comprende microcápsulas comprendiendo cada una un núcleo que contiene un líquido o cera hidrófobos y una cubierta polimérica formada de:

- i) 1 a 20% en peso de compuesto de silano polimerizable,
- ii) 1 a 94% en peso de un monómero etilénicamente insaturado monofuncional,
- iii) 5 a 98% en peso de un monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y

iv) 0 a 60% en peso de otros monómeros monofuncionales,

donde los componentes (i), (ii), (iii) y (iv) suman 100% y en el cual la microcápsula también incluye un polímero hidrofílico que está unido de forma covalente a la microcápsula.

5 El artículo puede ser un producto textil o un material de empaque de papel o cartón o un artículo mineral conformado. Adicionalmente, es posible proveer un artículo que comprenda retardantes de llama, absorbentes de UV, materiales trazadores de colorantes activos o materiales de cambio de fase encapsulados. En el caso de retardantes de llama encapsulados será deseable que el retardante de llama sea retenido durante cualquier etapa del procesamiento tal como la formación de fibras, incluyendo temperaturas de, por ejemplo entre 150°C hasta 10 aproximadamente 350°C y luego sea liberado cuando se disponga a temperaturas excesivas por encima de por ejemplo 400 ó 500°C. En una realización preferida de la invención las microcápsulas comprenden un material de núcleo que contiene tanto un material de cambio de fase que es una cera o un aceite y dispersa o disuelta en el mismo una sustancia retardante de llama. Así en una forma preferida de la invención la presencia del retardante de llama en la cápsula evitará o reducirá el riesgo de que el material de cambio de fase entre en ignición si se libera bajo temperaturas excesivas.

15 En un aspecto adicional de la presente invención proporcionamos una composición de recubrimiento que comprende microcápsulas que comprende cada una un núcleo que contiene un líquido o cera hidrófobos y una cubierta polimérica formada a partir de:

i) 1 a 20% en peso de compuesto de silano polimerizable,

ii) 1 a 94% en peso de monómeros etilénicamente insaturado monofuncionales hidrófobos,

20 iii) 5 a 98% en peso de un monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y

iv) 0 a 60% en peso de otros monómeros monofuncionales,

donde los componentes (i), (ii), (iii) y (iv) suman 100%, en el cual la microcápsula incluye también un polímero hidrofílico que está unido de forma covalente a la microcápsula.

25 La composición de recubrimiento puede ser utilizada para cualquier sustrato adecuado, tal como papel, madera, metal, plásticos, cerámica y similares. Preferiblemente la composición es para recubrimiento de un textil y por ejemplo puede ser una composición de recubrimiento de textiles convencional de poliuretano o poliacrílica. Típicamente, la composición de recubrimiento de la presente invención se prepara combinando la composición en partículas de la presente invención con una composición de recubrimiento convencional (por ejemplo composición de recubrimiento de textiles acrílica o de poliuretano) que comprende ingredientes convencionales utilizados en 30 cantidades convencionales. La composición de recubrimiento es una formulación que se prepara de forma deseable mezclando entre 30 y 90% en peso de las microcápsulas en partículas secas de la presente invención y entre 10 y 70% en peso de una composición de recubrimiento de textiles convencional de poliuretano o poliacrílica. Preferiblemente la formulación de recubrimiento comprende dentro de 60 y 80% en peso de microcápsulas secas y entre 20 y 40% en peso de la composición de recubrimiento de textiles convencional de poliuretano o poliacrílica. 35 Una formulación de recubrimiento particularmente preferida se prepara de forma que contenga 70% de la cápsula seca y 30% de un recubrimiento de textil de poliuretano o poliacrílico.

También proveemos un proceso para recubrimiento de un textil que comprende las etapas de

A) proveer una composición para recubrimiento de textiles,

B) aplicar la composición de recubrimiento a una superficie del textil, y

40 C) secar el recubrimiento para proveer un textil recubierto, en el cual la composición de recubrimiento comprende una composición en partículas que comprenden microcápsulas comprendiendo cada una un núcleo que contiene un líquido o cera hidrófobos y una cubierta formada polimérica formada de:

i) 1 a 20% en peso de compuesto de silano polimerizable,

ii) 1 a 94% en peso de un monómero etilénicamente insaturado hidrófobo monofuncional,

45 iii) 5 a 98% en peso de un monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y

iv) 0a 60% en peso de otros monómeros monofuncionales,

donde los componentes (i), (ii), (iii) y (iv) suman en total 100% y en el cual la microcápsula también incluye un polímero hidrofílico que está enlazado de forma covalente a la microcápsula.

5 Típicamente la composición que comprende las microcápsulas secas de la invención y el recubrimiento de textil convencional, por ejemplo como se describe más arriba, se prepara y cuando se requiere se agita durante un tiempo suficiente para distribuir las microcápsulas a través de la composición de recubrimiento, por ejemplo durante 10 minutos y luego de forma sustancial inmediatamente después del recubrimiento sobre el textil. El textil puede ser un textil tejido alternativamente puede ser un textil no tejido. Usualmente el recubrimiento aplicado al textil sería de al menos 50 g/m<sup>2</sup> y puede ser tanto como 180 g/m<sup>2</sup>. Generalmente un recubrimiento de 80 a 120 g/m<sup>2</sup>, especialmente  
10 alrededor de 100 g/m<sup>2</sup> es el que se desea usualmente. Típicamente en el laboratorio, el recubrimiento puede aplicarse utilizando diferentes técnicas bien conocidas en la industria. El recubrimiento puede aplicarse utilizando una barra k. El textil recubierto puede secarse entonces en un recubrimiento adecuado. En general el textil con recubrimiento puede ser calandrado utilizando una presión por encima de 200 psi (por ejemplo 250 psi).

15 Con el fin de demostrar que el material activo se retiene dentro de las cápsulas en el textil tejido, pueden incorporarse microcápsulas en una formulación de recubrimiento de tejido, recubierto sobre el textil y luego calandrado utilizando por encima de 200 psi (por ejemplo 250 psi) como presión y luego someterse a calentamiento y enfriamiento continuo (termociclo) por encima y por debajo de la temperatura de fusión de la grasa y por ejemplo para el octadecano esto puede ser de 10°C a 60°C durante 50 veces. El material recubierto puede ser lavado  
20 utilizando un solvente hidrocarburo, por ejemplo hexano y se mide la entalpia de las microcápsulas recubiertas utilizando calorimetría diferencial de barrido. Esto se compara con la entalpia de las cápsulas recubiertas originales antes de que el calandrado y el calentamiento y enfriamiento continuo hayan tenido lugar.

Artículos adicionales de acuerdo con la invención incluyen fibras y textiles formados a partir de dichas fibras, donde las fibras comprenden microcápsulas comprendiendo cada una un núcleo que contiene un líquido hidrófobo o cera y una cubierta polimérica formada a partir de:

- 25 i) 1 a 20 % en peso de compuesto de silano polimerizable,  
ii) 1 a 94% en peso de monómero monofuncional etilénicamente insaturado hidrófobo,  
iii) 5 a 98% en peso de monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y  
iv) 0 a 60% en peso de otros monómeros monofuncionales,

30 donde los componentes (i), (ii), (iii) y (iv) suman 100% y en el cual la microcápsula incluye también un polímero hidrofílico que está enlazado por vía covalente a la microcápsula.

En este aspecto de la invención las fibras comprenden dichas microcápsulas distribuidas dentro de la matriz de la fibra. En general los diámetros de las microcápsulas serían menores de la mitad del diámetro transversal de la fibra. Generalmente, si las microcápsulas son mucho más grandes hay un riesgo de que la presencia de tales cápsulas grandes en las fibras pueda dar como resultado que las fibras tiendan a romperse en la posición de la microcápsula.  
35 Típicamente las microcápsulas tendrán un diámetro de tamaño de partícula menor de 30%, preferiblemente menor de 10% del diámetro de la fibra.

Las fibras que comprenden las microcápsulas de la presente invención pueden hacerse incorporando las microcápsulas en herramientas de hilado. La hilatura de giro puede girarse entonces de acuerdo con técnicas de hilatura estándar, por ejemplo como se describe en EP-A-269393. En general la hilatura de giro se pasa a través de  
40 un orificio a una atmósfera caliente donde la hilatura extruida se cura para formar una fibra, la cual luego se recolecta.

Las microcápsulas comprendidas en la composición de la presente invención son adecuadas para incorporarlas en cualquier fibra, por ejemplo acrílicos, poliésteres, nylon, polipropileno.

45 De acuerdo con este aspecto de la invención proveemos un proceso para formar microcápsulas que contienen fibra que comprende las etapas de

- 1) combinar dichas microcápsulas con una hilatura de giro,
- 2) extrudir la hilatura de giro,

- 3) pasar la hilatura extruida a través de una atmósfera a una temperatura de al menos 150°C y
- 4) recolectar las fibras formadas,

donde las microcápsulas son un núcleo que contienen un líquido o ceras hidrófobos y una cubierta polimérica formada de:

- 5 i) 1 a 20% en peso de compuesto polimerizable de silano,
- ii) 1 a 94% en peso de monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,
- iii) 5 a 98% en peso de monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y
- iv) 0 a 60% en peso de otros monómeros monofuncionales,

10 donde los componentes (i), (ii), (iii) y (iv) totalizan 100% y en el cual la microcápsula también incluye un polímero hidrofílico que está unida por vía covalente a la microcápsula.

15 Deseablemente las microcápsulas poliméricas son suficientemente impermeables a las sustancias hidrófobas contenidas en el núcleo de tal manera que durante la formación de la fibras las condiciones de alta temperatura no dan como resultado una pérdida significativa del líquido o cera hidrófobos. Hemos encontrado de forma sorprendente que el material del núcleo es capaz de retener la mayor parte o todo el material de núcleo aun cuando las microcápsulas poliméricas estén expuestas a un temperatura de hilatura por encima de 150°C. También se ha encontrado que este es el caso incluso cuando la temperatura de hilatura es mucho más alta, por ejemplo por encima de 200°C. Así hemos encontrados que las microcápsulas retiene al menos 98% en peso, preferiblemente 99%, de la sustancia hidrófoba cuando pasan a través del proceso de hilatura.

20 Una aplicación particularmente importante de la presente invención se relaciona con la incorporación de las cápsulas en fibras, microcápsulas que contienen una sustancia de cambio de fase como material de núcleo. La durabilidad de impermeabilidad de la cubierta polimérica a través del material de cambio de fase permite que las microcápsulas se incorporen en fibras sin ninguna pérdida significativa del material de cambio de fase. Las fibras impregnadas que contienen material de cambio de fase pueden ser tejidas en productos textiles. Los productos textiles pueden incluir artículos de vestimenta y otros textiles.

25 Los siguientes son ejemplo.

### Ejemplos

#### **Ejemplo 1: microencapsulación de aceite hidrófobo (que contienen monómero de silano agregado): alcohol polivinílico estabilizado**

30 Se prepara una fase oleosa mezclando estireno 4.94 g, ácido metacrílico 2.3 g, silano 2 g ( $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetiloxisilano de Dow Corning Z-6030) y diol de acrilato de butano 7.89 g. Se agrega LP Alperox 1,4 g (de ELF Atochem) se agrega seguido por un líquido hidrófobo 152 g.

Se prepara una fase acuosa mezclando poli(alcohol vinílico) 5.4 g (Gohsenol GH20R en Nippon Gohseii), agua 169 g y sal de sodio de ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico 0.64 g (activo 50% Lubrizol, Francia).

35 La fase acuosa y la fase oleosa se calientan a 40°C y se emulsifican juntas utilizando un homogeneizador de laboratorio Silverson L4R. Después de 10 minutos se obtiene una emulsión estable.

40 La emulsión resultante se vierte en un recipiente de reacción, equipado para polimerización, situado en un baño de agua a 75°C. La temperatura se mantiene durante 3 horas y se agrega solución de persulfato de amonio acuosa (0.6 g en 10 g de agua). La masa polimerizante se calienta a 80°C y después de agitar a esa temperatura durante 2 horas, se enfrió hasta temperatura ambiente para producir el producto final. El producto final es una dispersión de microcápsulas recubiertas con polímero con núcleo hidrófobo en agua de un tamaño promedio de partícula de 2.5 micrones.

#### **Ejemplo 2**

Microencapsulación de aceite hidrófobo (recubrimiento agregado no hay monómero de silano): poli(alcohol vinílico estabilizado).

Se preparó una fase oleosa mezclando estireno 4.94 g, ácido metacrílico 2.3 g y diol diacrilato de butano 7,89 g. Alperox LP 1.4 g (de ELF Atochem) se agrega seguido por líquido hidrófobo 152 g.

Se preparada una fase acuosa mezclando alcohol poli(vinílico) 5.4 g (Gohsenol GH20R en Nippon Goseii), agua 169 g y sal de sodio del ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico 0.64 g (activo 50% Lubrizol, Francia).

- 5 La fase acuosa y la fase oleosa se calientan a 40°C y se emulsifican juntas utilizando un homogeneizador de laboratorio Silverson L4R. Después de 10 minutos se obtiene una emulsión estable.

- 10 La emulsión resultante se vierte en un recipiente de reacción, equipado para polimerización, situado en un baño de agua a 75°C. La temperatura se mantiene durante 3 horas y se agrega solución de persulfato de amonio acuosa (0.6 g en 10 g de agua). La masa polimerizante se calienta a 80°C y después de agitar a esa temperatura durante 2 horas, se enfrió hasta temperatura ambiente para producir el producto final. El producto final es una dispersión de microcápsulas recubiertas con polímero con núcleo hidrófobo en agua de un tamaño promedio de partícula de 2.5 micrones.

### Ejemplo 3

- 15 Microencapsulación de aceite hidrófobo (que contiene un monómero de silano agregado): no hay poli(alcohol vinílico) estabilizado.

Se preparó una fase oleosa mezclando estireno 4.94 g, ácido metacrílico 2.3 g, silano-174 2 g ( $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetiloxisilano de Dow Corning Z-6030) y diacrilato de butanodiol 7,89 g. Se Agrega Alperox LP 1.4 g (de ELF Atochem) seguido por líquido hidrófobo 152 g.

- 20 Se preparó una fase acuosa mezclando dodecil sulfonato de sodio 4 g, agua 169 g y sal de sodio de ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico 0.64 g (activo 50% Lubrizol, Francia).

La fase acuosa y la fase oleosa se calientan a 40°C y se emulsifican entre sí utilizando un homogeneizador de laboratorio Silverson L4R. Después de 10 minutos se obtiene una emulsión estable.

- 25 La emulsión resultante se vierte en un recipiente de reacción, equipado para polimerización, situado en un baño de agua a 75°C. La temperatura se mantiene durante 3 horas y se agrega solución de persulfato de amonio acuosa (0.6 g en 10 g de agua). La masa polimerizante se calienta a 80°C y después de agitar a esa temperatura durante 2 horas, se enfrió hasta temperatura ambiente para producir el producto final.

El producto final es una dispersión que contiene material no encapsulado en la superficie.

Análisis

Tamaño de partícula

- 30 El análisis del tamaño de partícula se llevó a cabo utilizando un analizador Sympatec (de Sympatec GmbH) dispuesto por un sistema de dispersión Quixel y lente R4.

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo utilizando un TGA Perkin Elmer con un rango de temperatura de 110 a 500°C.

- 35 Resultado:

1: Efecto de la adición de silano (alcohol poli(vinílico)) estabilizado

Tabla 1

Nivel de silano en recubrimiento	Nivel de ácido metacrílico	Tamaño de partícula/ $\mu\text{m}$		TGA	
		D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	Altura media (°C) <sup>1</sup>	Pérdida de masa a 300°C (%) <sup>2</sup>
0	3.5	2.3	11.5	299	49.9
	11.5	1.9	5.0	334	11.2
5	3.5	2.0	5.0	318	21
	11.5	2.5	5.5	404	2.8
		1.9	3.9	369	7.5
9.5	3.5	33.0	7.5	306	47
	11.5	3	7.6	360	6.7
17.4	11.5	2.5	5.4	361	6.4
		2.1	6.5	372	4.4

<sup>1</sup> Altura media: esta es la altura media de la curva de decaimiento.

<sup>2</sup> pérdida de masa a 300°C: esta es la cantidad de pérdida de material (expresada como porcentaje) de la muestra entre la condición de inicio, 110°C y 300°C.

5 El efecto de la introducción de silano puede verse por comparación de los valores de altura media en la tabla - cuanto mayor es la altura media más resistente son las microcápsulas a ruptura debido a la construcción de presión interna esto es, más robusta es la pared. Teniendo el nivel más alto de inclusión de ácido, la adición de un silano incrementa la altura media desde 334°C a >360°C mientras que se reduce simultáneamente la pérdida de masa entre 4 y 7%

2: Efecto de la adición de silano: variación del estabilizante

Tabla 2

Estabilizante	Nivel de silano en recubrimiento	Nivel de ácido metacrílico	Tamaño de partícula/ $\mu\text{m}$		TGA	
			D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	Altura media (°C) <sup>1</sup>	Pérdida de masa a 300°C (%) <sup>2</sup>
Dodecil sulfonato de sodio	9.5	3.5	##	##	240	80
		11.5	##	##	242	89

(continuación)

Estabilizante	Nivel de silano en recubrimiento	Nivel de ácido metacrílico	Tamaño de partícula/ $\mu\text{m}$		TGA	
	%	g	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	Altura media ( $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>1</sup>	Pérdida de masa a 300 $^{\circ}\text{C}$ (%) <sup>2</sup>
Dodecil benceno sulfonato de sodio	9.5	11.5	##	##	250	88
Alcohol poli (vinílico)	9.5	3.5	33.0	7.5	306	47
		11.5	3	7.6	360	6.7

<sup>1</sup> Altura media: esta es la altura media de la curva de decaimiento.

<sup>2</sup> pérdida de masa a 300 $^{\circ}\text{C}$ : esta es la cantidad de pérdida de material (expresada como porcentaje) de la muestra entre la condición de inicio, 110 $^{\circ}\text{C}$  y 300 $^{\circ}\text{C}$ .

## - imposible hacer medición debido a la interferencia del material encapsulado

- 5 Como puede verse a partir de los resultados, en ausencia del estabilizador de poli (alcohol vinílico) la adición de silano no da como resultado una formación efectiva de pared - las cápsulas son susceptibles de pérdida alta de masa bajo calentamiento moderado. Esto también proporciona evidencia para la existencia de una interacción entre el PVOH y el silano en cuanto ambos SDS y SDBS son capaces de formar emulsiones estables al nivel usado.

3: Efecto de la adición de silano: variación de la composición de la pared.

Tabla 3

Recubrimiento (%)					TGA	
MAA	MMA	Estireno	iBOMA	Silano A-174	Altura media ( $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>1</sup>	Pérdida de masa a 300 $^{\circ}\text{C}$ (%) <sup>2</sup>
11.5	0	37.5	0	9.5	360	7
11.5	37.5	0	0	9.5	370	7.4
11.5	0	0	37.5	9.5	347	10

Clave

<sup>1</sup> Altura media: esta es la altura media de la curva de decaimiento.

<sup>2</sup> pérdida de masa a 300 $^{\circ}\text{C}$ : esta es la cantidad de pérdida de material (expresada como porcentaje) de la muestra entre la condición de inicio, 110 $^{\circ}\text{C}$  y 300 $^{\circ}\text{C}$ .

10

MAA - ácido metacrílico

MMA - metacrilato de metilo

iBOMA - metacrilado de iso bornilo

Todas las preparaciones también contenían acrilato difuncional como un resto del componente del recubrimiento.

Como puede verse a partir de los resultados, el efecto de la inclusión del silano es similar a través de un cierto número de monómeros con el grado exacto de efecto variando dependiendo del tipo de monómero.

## REIVINDICACIONES

1. Una microcápsula que comprende un núcleo que contiene un líquido o cera hidrófobos y un recubrimiento polimérico formado a partir de:

- 5
- i) 1 a 20% en peso de compuesto de silano polimerizable,
  - ii) 1 a 94% en peso de monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,
  - iii) 5 a 98% en peso de monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y
  - iv) 0 a 60% en peso de otros monómeros monofuncionales,

donde los componentes (i), (ii), (iii) y (iv) totalizan 100%, y en el cual la microcápsula también incluye un polímero hidrofílico que está enlazado por vía covalente a la microcápsula.

10 2. Una microcápsula de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende:

45 a 95% en peso de aceite o cera hidrófobos,

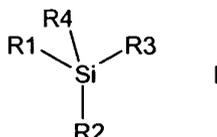
5 a 65% en peso de recubrimiento.

15 3. Una microcápsula de acuerdo con la reivindicación 1 o reivindicación 2 en la cual el monómero etilénicamente insaturado monofuncional se selecciona de estireno y ésteres de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> de ácido acrílico y ésteres de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> de ácido metacrílico.

4. Una microcápsula de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en la cual el monómero etilénicamente insaturado polifuncional es un alcanodiol acrilato, preferiblemente 1,4-butano diol diacrilato.

20 5. Una microcápsula de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en la cual el compuesto de silano comprende al menos una unidad estructural etilénicamente insaturada y al menos un grupo alcoxi enlazado a un átomo de silicio.

6. Una microcápsula de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en la cual el compuesto de silano está definido por la fórmula I



25 donde R1 contiene la unidad estructural etilénicamente insaturada enlazada a un radical alquilo, R2 es un grupo alcoxi y R3 y R4 son cada uno independientemente el mismo como R1, R2 o un alquilo, alcoxi, arilo, alcarilo o aralquilo no sustituido o sustituido.

7. Una microcápsula de acuerdo con la reivindicación 6 donde R1 se selecciona del grupo consistente de alilo, metalilo, acrililoalquilo, metacrililoalquilo, acrilamidoalquilo y metacrilamidoalquilo.

30 8. Una microcápsula de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7 en la cual R2, R3 y R4 se seleccionan independientemente de grupos alcoxi C<sub>1-5</sub>.

9. Una microcápsula de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en la cual el polímero hidrofílico es un polímero que es reactivo con el compuesto de silano.

10. Una microcápsula de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en la cual el polímero hidrofílico es un polímero que contiene hidroxilo soluble en agua.

35 11. Una microcápsula de acuerdo con la reivindicación 10 en la cual el polímero hidrofílico es un alcohol polivinílico.

12. Una microcápsula de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en la cual el polímero hidrofílico está presente en una cantidad entre 5 a 50% en peso con base en el peso de la cubierta polimérica.

13. Una microcápsula de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en la cual el líquido o cera hidrófobo son preferiblemente un hidrocarburo.
14. Una microcápsula de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en la cual el líquido o cera hidrófobo tiene un punto de fusión a una temperatura entre -30°C y 150°C.
- 5 15. Una microcápsula de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en la cual el núcleo contiene un ingrediente activo seleccionado del grupo consistente de absorbentes UV, reflectores UV, retardantes de llama, materiales trazables de colorantes activos, pigmentos, colorantes, agentes de tinción, inhibidores de escala, inhibidores de corrosión, antioxidantes, depresores del punto de vertido, inhibidores de la deposición de cera, dispersantes, biocidas, enzimas, formadores de detergente, fragancias, materiales de cambio de fase y aceites de
- 10 silicona.
16. Un proceso para manufacturar microcápsulas que comprenden un núcleo que contiene un líquido o cera hidrófobo y un recubrimiento polimérico, comprendiendo las etapas de,
- 1) proveer una mezcla de monómero que comprenden,
- 15 i) 1 a 20% en peso de compuesto de silano polimerizable,  
 ii) 1 a 94% en peso de monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,  
 iii) 5 a 98% en peso de monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y  
 iv) 0 a 60% en peso de otros monómeros monofuncionales,
- donde los componentes (i), (ii), (iii) y (iv) totalizan 100%,
- 2) combinar la mezcla de monómeros con el líquido hidrófobo o la cera hidrófoba fundida para formar una solución
- 20 monomérica,  
 3) formar una fase acuosa que comprende un polímero hidrófobo que es reactivo con el compuesto de silano,  
 4) homogenizar la solución monomérica en la fase acuosa que contiene para formar una emulsión,  
 5) someter la emulsión a condiciones de polimerización, y  
 6) polimerizar el monómero para formar una dispersión de microcápsulas en la fase acuosa.
- 25 17. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 16 que incluye cualquiera de las características definidas en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
18. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 16 ó 17 en la cual el monómero es sometido a polimerización por radicales libres.
- 30 19. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18 en la cual se combina un iniciador térmico con el monómero y la emulsión se calienta a una temperatura de al menos 50°C para un tiempo suficiente para efectuar la polimerización.
20. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19 en el cual el polímero hidrófilo es un polímero estabilizador.
- 35 21. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20 en el cual el polímero estabilizador es un polímero soluble en agua que contiene hidroxilo, preferiblemente un alcohol polivinílico.
22. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 21 en el cual la emulsión se mantiene a una temperatura de entre 50 y 80°C durante un período de entre 90 y 150 minutos y luego se somete a una temperatura de al menos 80°C durante un período de al menos 30 minutos.
- 40 23. Un artículo que comprende microcápsulas comprendiendo cada una un núcleo que contiene un líquido o cera hidrófobo y una cubierta polimérica formada de:
- i) 1 a 20% en peso de compuesto de silano polimerizable,  
 ii) 1 a 94% en peso de monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,  
 iii) 5 a 98% en peso de monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y  
 iv) 0 a 60% en peso de otros monómeros monofuncionales,
- 45 donde los componentes (i), (ii), (iii) y (iv) totalizan 100%, y en el cual la microcápsula incluye también un polímero hidrófilo que está enlazado por vía covalente a la microcápsula.

24. Una composición de recubrimiento que comprende microcápsulas comprendiendo cada una un núcleo que contiene un líquido o cera hidrófobos y una cubierta polimérica formada de:

- 5
- i) 1 a 20% en peso de compuesto de silano polimerizable,
  - ii) 1 a 94% en peso de monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,
  - iii) 5 a 98% en peso de monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y
  - iv) 0 a 60% en peso de otros monómeros monofuncionales,

donde los componentes (i), (ii), (iii) y (iv) totalizan 100%, y en el cual la microcápsula incluye también un polímero hidrofílico que está enlazado por vía covalente a la microcápsula.

25. Un proceso para recubrir un textil que comprende las etapas de

- 10
- A) proveer una composición de recubrimiento de textiles,
  - B) aplicar la composición de recubrimiento a la superficie del textil, y
  - C) secar el recubrimiento para proveer un textil recubierto, en el cual la composición de recubrimiento comprende una composición en partículas que comprenden microcápsulas comprendiendo cada una un núcleo que contiene un líquido o cera hidrófobos y un recubrimiento polimérico formado de:
- 15
- i) 1 a 20% en peso de compuesto de silano polimerizable,
  - ii) 1 a 94% en peso de monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,
  - iii) 5 a 98% en peso de monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y
  - iv) 0 a 60% en peso de otros monómeros monofuncionales,

20

donde los componentes (i), (ii), (iii) y (iv) totalizan 100%, y en el cual la microcápsula incluye también un polímero hidrofílico que está enlazado por vía covalente a la microcápsula.

26. Fibras que comprenden microcápsulas comprendiendo cada una un núcleo que contiene un líquido o cera hidrófobos y un recubrimiento polimérico formado de:

- 25
- i) 1 a 20% en peso de compuesto de silano polimerizable,
  - ii) 1 a 94% en peso de monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,
  - iii) 5 a 98% en peso de monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y
  - iv) 0 a 60% en peso de otros monómeros monofuncionales,

donde los componentes (i), (ii), (iii) y (iv) totalizan 100%, y en el cual la microcápsula incluye también un polímero hidrofílico que está enlazado por vía covalente a la microcápsula.