

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 218**

51 Int. Cl.:

**B01J 13/14** (2006.01)

**D06M 23/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2007 PCT/EP2007/061933**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2008 WO08058868**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2007 E 07822250 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2086670**

54 Título: **Microcápsulas, su uso y procesos para su fabricación**

30 Prioridad:

**17.11.2006 GB 0622894**

**17.05.2007 GB 0709421**

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

**24.02.2017**

73 Titular/es:

**CIBA HOLDING INC. (100.0%)**

**Klybeckstrasse 141**

**4057 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**GREY, BRYAN DAVID**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 603 218 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 fabricación

5 La invención se refiere a microcápsulas que tienen un núcleo rodeado por una vaina polimérica en las que el núcleo contiene un líquido hidrófobo o una cera hidrófoba. La vaina se forma a partir de monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo, monómero etilénicamente insaturado polifuncional, opcionalmente otro monómero y un polímero hidrófobo adicional. En la invención el núcleo puede comprender un principio activo tal como absorbentes de ultravioleta (UV), retardantes de la llama o sustancias de cambio de fase. Deseablemente las  
10 composiciones particuladas pueden incorporarse fácilmente en una variedad de productos tales como recubrimientos, filtros solares o una variedad de productos textiles.

Hay muchos casos en los que sería deseable proporcionar cápsulas que comprendan una vaina que rodea un material de núcleo. Por ejemplo el núcleo puede comprender un principio activo que se libera lentamente, tal como fragancias, pesticidas, medicamentos y similares. En otros casos puede ser deseable que el material de núcleo encapsulado dentro de la vaina permanezca sustancialmente intacto o bien permanentemente o bien al menos hasta que un desencadenante adecuado induzca la liberación del núcleo. Hay casos en los que es importante que el material de núcleo no se libere de las cápsulas. Esto incluye por ejemplo absorbentes de luz ultravioleta encapsulados para su uso en filtros solares y artículos de ropa.  
15

Otra aplicación importante incluye materiales de cambio de fase encapsulados que pueden usarse como productos de almacenamiento de energía térmica. Tales productos incluyen materiales textiles y especialmente ropa. De particular importancia son por ejemplo microcápsulas que comprenden un material hidrocarbonado de cambio de fase que se combina con una masa hilable de hilatura de fibras, que entonces se extrude para formar filamentos que se curan y después se recogen. Puesto que el proceso de hilatura normalmente requiere hacer pasar la masa hilable extrudida por un entorno a temperaturas a menudo superiores a por ejemplo 150 ó 200°C y pueden incluso ser tan altas como 350°C o superiores, es deseable que sustancialmente todo el material de núcleo se retenga en la vaina.  
20

Se producen fibras tales como fibras de nailon y poliéster mediante el proceso de hilado por fusión, que generalmente implica temperaturas muy altas, por ejemplo superiores a 300 ó 350°C. Sin embargo, es difícil encontrar la química correcta que proporcione una pared de vaina duradera, impermeable que pueda incorporarse a las fibras, sin efectos perjudiciales de tamponamiento durante el proceso de hilatura.  
25

Se han propuesto diversos métodos preparar cápsulas en la bibliografía. Por ejemplo se conoce la encapsulación de líquidos hidrófobos dispersando el líquido hidrófobo en un medio acuoso que contiene un precondensado de melamina-formaldehído y después reduciendo el pH dando como resultado una pared de vaina de resina de aminoplasto impermeable que rodea el líquido hidrófobo. Se describen variaciones de este tipo de proceso en los documentos GB-A-2073132, AU-A-27028/88 y GB-A-1507739, en los que las cápsulas se usan preferiblemente para proporcionar tintas encapsuladas para su uso en papel autocopiativo autoadhesivo.  
30

Sin embargo, aunque las cápsulas basadas en resinas de melamina-formaldehído son tanto impermeables como duraderas, tienden a tener la desventaja de que son menos impermeables a temperaturas elevadas. Además, se corre el riesgo de que se desprenda formaldehído.  
35

El documento WO-A-9924525 describe microcápsulas que contienen como núcleo un material de almacenamiento de calor latente lipófilo con una transición de fase a de -20 a 120°C. Las cápsulas se forman polimerizando del 30 al 100% en peso de éster alquílico C1-24 de ácido (met)acrílico, hasta el 80% en peso de un monómero di- o multifuncional y hasta el 40% en peso de otros monómeros. Se dice que las microcápsulas se usan en artículos moldeados minerales. Sin embargo, las composiciones de polímero específicas descritas no serían adecuadas para su exposición a altas temperaturas puesto que el material de cambio de fase lipófilo se perdería muy rápidamente. Además, ninguna de las composiciones de polímero específicas son suficientemente fuertes como para aguantar altas presiones.  
40

El documento US 2003118822 describe microcápsulas que comprenden una o más sustancias lipófilas como material de núcleo y una vaina de cápsula polimérica. Las sustancias lipófilas 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 del 30 al 100% en peso de ésteres alquílicos C1-C24 de ácido acrílico o ácido metacrílico con hasta el 80% en peso de monómero bifuncional o polifuncional y que es ligeramente soluble en agua y hasta el 40% de otros monómeros. Se dice que las partículas orgánicas actúan como coloide protector en la estabilización durante la reacción.  
45

El documento WO 2005/002719 describe un método para preparar microcápsulas de tamaño y forma uniforme usando una polimerización en miniemulsión. El método emplea la formación de una miniemulsión mezclando un monómero, un emulsionante, un ultrahidrófobo, un material hidrófobo de baja viscosidad y agua desionizada. Se dice que la presencia del ultrahidrófobo estabiliza las gotitas de monómero mediante presión osmótica. Se sugiere una larga lista de posibles ultrahidrófobos incluyendo hidrocarburos alifáticos C12 a C20, alcoholes alifáticos C12 a  
50

C20, ésteres acrílicos de alquilo C12 a C20, mercaptanos de alquilo C12 a C20, colorantes orgánicos, alcanos fluorados, compuestos de aceite de silicona, 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. Todos los ultrahidrófobos ejemplificados son solubles en el material de núcleo.

Ha surgido la necesidad de microcápsulas que comprendan una pared de vaina sustancialmente impermeable que retenga un material hidrófobo en condiciones de altas presiones (generalmente superiores a 200 psi), especialmente a temperaturas elevadas. Sería deseable proporcionar microcápsulas que no liberen el material de núcleo hidrófobo durante las condiciones duras de recubrimiento de materiales textiles y tras el tratamiento de los materiales textiles recubiertos. También hay la necesidad particular de proporcionar microcápsulas alternativas que no liberen el material de núcleo incluso cuando se exponen a condiciones duras, por ejemplo temperaturas altas durante la hilatura de fibras. También existe la necesidad de microcápsulas que no liberen el material de núcleo hasta que exista un desencadenante de liberación adecuado, por ejemplo pH. Sin embargo, el material de núcleo no se liberaría en ausencia del desencadenante. También hay la necesidad de conseguir todos estos objetivos pero evitando el uso de productos de condensación de formaldehído.

El documento WO-A-01/54809 proporciona cápsulas que pueden incorporarse fácilmente en las fibras sin experimentar la pérdida de un material de núcleo activo durante el proceso de hilatura. Las cápsulas contienen una vaina polimérica que se forma a partir de una combinación de monómeros que comprende A) del 30 al 90% en peso de ácido metacrílico, B) del 10 al 70% en peso de éster alquílico de ácido metacrílico que puede formar un homopolímero de transición vítrea superior a 60°C, y C) del 0 al 40% en peso de otro monómero etilénicamente insaturado.

Aunque se obtienen mejoras importantes en la retención del núcleo, existe la necesidad de proporcionar microcápsulas alternativas que no liberen el material de núcleo cuando se exponen a condiciones muy duras incluyendo temperaturas altas durante la hilatura de fibras. En particular será deseable lograr esto cuando las microcápsulas se sometan a presiones elevadas.

También existe la necesidad de microcápsulas que no liberen el material de núcleo hasta que exista un desencadenante de liberación adecuado, por ejemplo pH. No obstante, el material de núcleo no se liberaría en ausencia del desencadenante.

También hay la necesidad de conseguir todos estos objetivos pero evitando el uso de productos de condensación de formaldehído.

El documento WO 2005/105291 describe una composición que comprende partículas que comprenden un material de núcleo dentro de una vaina polimérica, en la que el material de núcleo comprende una sustancia hidrófoba. Los objetivos mencionados anteriormente se logran usando una combinación especial de características en la que la vaina polimérica debe formar al menos el 8% del peso total de las partículas y la vaina polimérica se forma a partir de una combinación de monómeros que incluye del 5 al 90% en peso de un monómero soluble en agua etilénicamente insaturado, del 5 al 90% en peso de un monómero multifuncional y del 0 al 55% en peso de otro monómero y en el que las proporciones de esos monómeros se eligen de tal manera que las partículas presentan una altura media de al menos 350°C.

Sin embargo, sería deseable proporcionar microcápsulas que también presenten una retención mejorada del material de núcleo, especialmente a temperaturas elevadas y en particular a altas presiones. También es un objetivo de la presente invención lograr esto usando una selección más amplia de monómero.

De este modo, según la presente invención se proporciona una microcápsula que comprende:

A) un núcleo que contiene una cera o un líquido hidrófobo,

B) una vaina polimérica que comprende;

a) un polímero formado a partir de una mezcla de monómeros que contiene:

i) del 1 al 95% en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,

ii) del 5 al 99% en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y

iii) del 0 al 60% en peso de otro monómero monofuncional,

en la que los componentes (i), (ii) y (iii) suman el 100%, y

b) un polímero hidrófobo adicional que es insoluble en la cera o el líquido hidrófobo.

Se encuentra que la presencia del polímero hidrófobo adicional mejora la resistencia de las microcápsulas y además tiende a mejorar la impermeabilidad de la vaina conduciendo a sí a una mejor retención del material de núcleo. Este polímero hidrófobo puede incrustarse dentro de la vaina polimérica y/o puede ubicarse sobre la superficie interna de la vaina. Por tanto la vaina puede contener una capa externa de material polimérico formada a partir de la mezcla de monómeros y que contiene también opcionalmente el polímero hidrófobo adicional y una capa interna formada a partir del polímero hidrófobo adicional. Además, una pequeña parte del polímero hidrófobo puede ubicarse por todo el material de núcleo. De forma general, esto será menos del 5% del polímero hidrófobo adicional. Habitualmente, de manera sustancial nada del polímero hidrófobo estará presente por todo el material de núcleo. Preferiblemente, al menos una parte del polímero hidrófobo estará presente en la superficie interna de la pared de vaina. También se prefiere que el polímero hidrófobo recubra al menos parcialmente la superficie interna del componente de vaina derivado de la mezcla de monómeros. También se ha encontrado que este polímero hidrófobo puede formar una capa sustancialmente coherente sobre la superficie interna de la vaina y preferiblemente es una capa completa sobre la superficie interna de la vaina.

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

Se ha encontrado que las microcápsulas de la presente invención tienen una vaina de cápsula inesperadamente más fuerte en comparación con microcápsulas en ausencia del polímero hidrófobo. Tal resiliencia de la vaina es ventajosa en cuanto a aguantar la compresión, por ejemplo en el procesamiento de las microcápsulas o en la aplicación en la formación de artículos y también cualquier tratamiento duro de los artículos formados.

También se incluye en la presente invención un proceso de fabricación de microcápsulas que comprende:

A) un núcleo que contiene una cera o un líquido hidrófobo,

B) una vaina polimérica que comprende:

a) un polímero formado a partir de una combinación de monómeros (mezcla), y

b) un polímero hidrófobo que es insoluble en la cera o el líquido hidrófobo, que comprende las etapas:

1) proporcionar una combinación de monómeros que comprende:

i) del 1 al 95% en peso de un monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,

ii) del 5 al 99% en peso de un monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y

iii) del 0 al 60% en peso de otro monómero monofuncional,

2) disolver el polímero hidrófobo en la combinación de monómeros para formar una mezcla de monómeros,

3) combinar la mezcla de monómeros con el líquido hidrófobo o la cera hidrófoba fundida para formar una disolución de monómeros,

4) homogeneizar la disolución de monómeros en una fase acuosa para formar una emulsión,

5) someter la emulsión a condiciones de polimerización, y

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

Aunque el polímero hidrófobo se disolverá en la combinación de monómeros que después se combina con la cera o el líquido hidrófobo para formar una disolución de monómeros, a medida que avanza la polimerización y la combinación de monómeros se polimeriza, se agota la combinación de monómeros de la cera o el líquido hidrófobo y el polímero hidrófobo se vuelve insoluble y precipita. El polímero hidrófobo puede depositarse sobre la superficie interna de la vaina a medida que se forma o incrustarse dentro de la vaina polimérica. Por insoluble en la cera o el líquido hidrófobo quiere decirse que el polímero hidrófobo es sustancialmente insoluble en la cera o el líquido hidrófobo, sustancialmente en ausencia del monómero que forma la vaina. En general el polímero hidrófobo debe ser sustancialmente insoluble en la cera o el líquido hidrófobo puro a 25°C. Normalmente la solubilidad será menor de 2 g/100 cm<sup>3</sup> de cera o líquido hidrófobo. Preferiblemente la solubilidad es menor de 1 g/100 cm<sup>3</sup> y más preferiblemente menor de 0,1 g/100 cm<sup>3</sup>.

El proceso puede emplear un sistema de emulsiónamiento, por ejemplo emulsionantes, otros tensioactivos y/o estabilizadores de la polimerización. Por tanto en una forma preferida de la invención un emulsionante, que puede tener un HLB alto, se disuelve en agua antes del emulsiónamiento de la disolución de monómeros. Alternativamente la disolución de monómeros puede emulsionarse en agua con un estabilizador de la polimerización disuelto en la

misma. El polímero estabilizante puede ser por ejemplo un estabilizador polimérico anfipático. El estabilizador de la polimerización puede ser un polímero hidrófilo, preferiblemente un polímero que contiene hidroxilo soluble en agua, por ejemplo un poli(alcohol vinílico) o hidroxietilcelulosa. Generalmente se prefiere usar poli(alcohol vinílico) que se ha derivado de poli(acetato de vinilo), en el que entre el 85 y el 95%, preferiblemente del 88 al 90% de los grupos acetato de vinilo se han hidrolizado para dar unidades de alcohol vinílico.

Otras sustancias estabilizantes que pueden usarse en el proceso preferiblemente además del polímero estabilizante incluyen monómeros iónicos. Los monómeros catiónicos típicos incluyen acrilato o metacrilato de dialquilaminoalquilo incluyendo sales de adición de ácido o de amonio cuaternario y dialquilaminoalquilacrilamida o metacrilamida incluyendo sales de adición de ácido o de amonio cuaternario. Los monómeros aniónicos típicos incluyen monómeros sulfónicos o carboxílicos etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido alilsulfónico, ácido vinilsulfónico especialmente sales de amonio o de metal alcalino. Monómeros aniónicos particularmente preferidos son ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sales de los mismos, especialmente ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, y sales del mismo.

La etapa de polimerización puede efectuarse sometiendo la disolución de monómeros acuosa a cualquier condición de polimerización convencional. Generalmente la polimerización se efectúa mediante el uso de compuestos iniciadores adecuados. Deseablemente esto puede lograrse mediante el uso de iniciadores redox y/o iniciadores térmicos. Normalmente los iniciadores redox incluyen un agente reductor tal como sulfito de sodio, dióxido de azufre y un compuesto oxidante tal como persulfato de amonio o compuesto de peroxi adecuado, tal como hidroperóxido de butilo terciario, etc. Puede emplearse iniciación redox hasta 1000 ppm, normalmente en el intervalo de 1 a 100 ppm, normalmente en el intervalo de 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 redox. Los iniciadores térmicos incluirían cualquier compuesto iniciador adecuado que libere radicales a una temperatura elevada, por ejemplo compuestos azoicos, tales como azobisisobutironitrilo (AZDN), 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) (ACVA) o pervivalato de t-butilo o peróxidos tales como Luperox LP (peróxido de dilauroílo) (de Elf Atochem, Francia). Normalmente se usan iniciadores térmicos en una cantidad de hasta 50.000 ppm, basándose en el peso de monómero. En la mayoría de los casos, sin embargo, se usan iniciadores térmicos en el intervalo de 5.000 a 15.000 ppm, preferiblemente alrededor de 10.000 ppm. Preferiblemente se efectúa un iniciador térmico adecuado con el monómero antes del emulsionamiento y la polimerización calentando la emulsión hasta una temperatura adecuada, por ejemplo 50 ó 60°C o superior.

Las microcápsulas de la presente invención pueden tener deseablemente un diámetro de tamaño de partícula promedio en peso menor de 10 micrómetros. Generalmente el diámetro de tamaño de partícula promedio tiende a ser mucho más pequeño, a menudo menor de 4 micrómetros y en algunos casos el diámetro de partícula promedio será de entre 200 nm y 4 micrómetros. Preferiblemente el diámetro de tamaño de partícula promedio está por encima de 1 micrómetro y a menudo en el intervalo de por encima de 1 micrómetro y hasta 3 micrómetros habitualmente alrededor de mayor de 1 micrómetro y hasta 2 micrómetros. El tamaño de partícula promedio se determina mediante un analizador de tamaño de partícula Sympatec HELOS según procedimientos convencionales bien documentados en la bibliografía.

En general el componente de vaina polimérica derivado de la combinación o mezcla de monómeros debe formar al menos el 5% en peso basándose en el peso total de la microcápsula. Además el polímero hidrófobo que está preferiblemente en contacto con el componente de vaina polimérica distribuido por toda la microcápsula derivado de la combinación o mezcla de monómeros está presente normalmente en una cantidad de al menos el 0,05% y habitualmente al menos el 0,1% en peso de la microcápsula. Normalmente la cera o el líquido hidrófobo estará presente en una cantidad de al menos el 40%, y frecuentemente al menos el 45%, en peso de la microcápsula total. Preferiblemente la microcápsula comprende formas de cera o aceite hidrófobo en una cantidad de entre el 45 y el 94% en peso, del 0,05 al 10% en peso de polímero hidrófobo que es insoluble en la cera o el líquido hidrófobo y la vaina en una cantidad de entre el 5 y el 50% en peso en el que los componentes suman el 100% y todos los porcentajes se basan en el peso total de la microcápsula.

Más preferiblemente la cantidad de cera o líquido hidrófobo está presente en la cantidad de entre el 60 y el 92% en peso de la microcápsula y de manera particularmente preferible entre el 70 y el 92%, especialmente entre el 80 y el 90%. La cantidad del polímero hidrófobo mencionado anteriormente contenido en la microcápsula estará más preferiblemente entre el 0,1 y el 5%, especialmente entre el 0,1 y el 1% en peso de la microcápsula.

La cantidad de polímero hidrófobo adicional puede estar presente generalmente en la microcápsula en una cantidad de entre el 0,05 y el 20% en peso del peso total de la cera o el líquido hidrófobo y polímero hidrófobo. Preferiblemente esto será de entre el 0,1 y el 10%, más preferiblemente entre el 0,2 y el 2% en peso de la cera o el líquido hidrófobo.

La cantidad de polímero hidrófobo adicional puede definirse alternativamente en cuanto a la cantidad del componente de vaina polimérica derivado de la combinación o mezcla de monómeros. El polímero hidrófobo adicional puede estar presente en una cantidad eficaz para mejorar la resistencia de la vaina. Preferiblemente la

- cantidad de polímero hidrófobo adicional en la microcápsula está en una cantidad de al menos el 0,2% en peso del componente de vaina derivado de la combinación o mezcla de monómeros y preferiblemente entre el 1 y el 40% en peso del componente de vaina. En particular esto será deseablemente de entre el 1 y el 10% y especialmente entre el 1,5 y el 5% en peso, basándose en el peso del componente de vaina derivado de la combinación o mezcla de monómeros.
- 5
- Preferiblemente la vaina formará entre el 8 o el 10 y el 20% en peso de la microcápsula y especialmente entre el 10 y el 15%.
- 10 En vista de la presencia de al menos un monómero etilénicamente insaturado polifuncional la vaina de la microcápsula debe estar reticulada. Generalmente tal reticulación hará que una vaina polimérica sea insoluble aunque la vaina polimérica puede ser capaz de absorber determinados disolventes líquidos siempre que la vaina polimérica no se disuelva.
- 15 Preferiblemente el monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo estará presente en la mezcla de monómeros en una cantidad de entre el 30 y el 70% en peso de la mezcla de monómeros, especialmente entre el 40 y el 65%. Preferiblemente el monómero etilénicamente insaturado polifuncional estará presente en una cantidad de entre el 30 y el 70% en peso de la mezcla de monómeros, particularmente entre el 35 y el 60%. No es esencial que esté presente ningún otro monómero monofuncional pero, si está presente, está presente en una cantidad de hasta el 40% en peso de la mezcla de monómeros y más preferiblemente de entre el 5 y el 20% 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 etilénicamente insaturados monofuncionales hidrófobos y/o dos o más monómeros etilénicamente insaturados polifuncionales y/o dos o más de otros monómeros monofuncionales.
- 20
- 25 El monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo puede ser cualquier monómero adecuado que porte un grupo etilénicamente insaturado y tenga una solubilidad en agua de menos de 5 g por 100 ml de agua a 25°C, pero habitualmente menor de 2 ó 1 g/100 cm<sup>3</sup>. Deseablemente el monómero hidrófobo incluirá uno o más de estireno o derivados de estireno, ésteres de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados. Preferiblemente el monómero hidrófobo incluirá ésteres alquílicos de ácido metacrílico o ácido acrílico. Más preferiblemente el monómero hidrófobo es un éster alquílico C1-12 de ácido acrílico o metacrílico. Tales monómeros hidrófobos pueden incluir por ejemplo ésteres acrílicos o metacrílicos que pueden formar un homopolímero que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de al menos 60°C y preferiblemente al menos 80°C. Los ejemplos específicos de esos monómeros incluyen estireno, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo terciario, metacrilato de fenilo, metacrilato de ciclohexilo y metacrilato de isobornilo.
- 30
- 35 La temperatura de transición vítrea (Tg) para un polímero se define en la Encyclopedia of Chemical Technology, volumen 19, cuarta edición, página 891 como la temperatura por debajo de la cual (1) el movimiento de transición de moléculas completas y (2) el enrollamiento y desenrollamiento de segmentos cadenas de 40 a 50 átomos de carbono están ambos congelados. Por tanto, por debajo de su Tg un polímero no presentaría flujo o elasticidad de caucho. La Tg de un polímero puede determinarse usando calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- 40
- El monómero etilénicamente insaturado polifuncional puede ser cualquier monómero y que induzca reticulación durante la polimerización. Preferiblemente es un monómero dietilénicamente insaturado o polietilénicamente insaturado, es decir que porta dos o más grupos etilénicamente insaturados. Alternativamente el monómero etilénicamente insaturado polifuncional puede contener al menos un grupo etilénicamente insaturado y al menos un grupo reactivo que puede reaccionar con otros grupos funcionales en cualquiera de los componentes de monómero. Preferiblemente, el monómero multifuncional es insoluble en agua o al menos tiene una baja solubilidad en agua, por ejemplo por debajo de 5 g/100 cm<sup>3</sup> a 25°C, pero habitualmente menor de 2 ó 1 g/100 cm<sup>3</sup>. Además el monómero multifuncional debe ser soluble o al menos miscible con la sustancia hidrocarbonada del material de núcleo. Los monómeros multifuncionales adecuados incluyen divinilbenceno, diacrilato de bisfenol A etoxilado, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, isocianurato-triacrilato de tris(2-hidroxietilo), triacrilato de trimetilopropano y un diacrilato de alcanodiol, por ejemplo diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol pero preferiblemente diacrilato de 1,4-butanodiol.
- 45
- 50 El otro monómero monofuncional puede ser cualquier monómero que tenga un único grupo polimerizable. Preferiblemente será cualquier monómero etilénicamente insaturado. Normalmente estos otros monómeros incluyen ésteres seleccionados del grupo que consiste en un ácido carboxílico etilénicamente insaturado y sales del mismo, ésteres aminoalquílicos de ácido carboxílico etilénicamente insaturado o sales del mismo, derivados de N-(aminoalquilo) de acrilamida o metacrilamida o sales de la misma, otros monómeros acrílicos solubles en agua incluyendo acrilamida, ésteres de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, derivados de estireno solubles en agua, ácido metacrílico o sales, ácido acrílico o sales, ácido vinilsulfónico o sales, ácido alilsulfónico o sales, ácido itacónico o sales, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o sales, acrilamida y acetato de vinilo.
- 55
- 60 El polímero hidrófobo adicional que está en contacto con el componente de vaina polimérica derivado de la mezcla de monómeros no debe estar reticulado aunque puede estar ramificado o estructurado de otra forma, siempre que sea soluble en un disolvente adecuado, por ejemplo el monómero a partir del que se forma. Preferiblemente el
- 65

polímero hidrófobo es lineal.

Normalmente el polímero hidrófobo adicional se forma a partir de una mezcla de monómeros que comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado hidrófobo. Normalmente la mezcla de monómeros incluirá cualquier monómero adecuado que porte un grupo etilénicamente insaturado y tenga una solubilidad en agua por debajo de 5 g por 100 cm<sup>3</sup> de agua a 25°C, pero habitualmente menor de 2 ó 1 g/100 cm<sup>3</sup>. Deseablemente el monómero hidrófobo incluirá uno o más de estireno o derivados de estireno, ésteres de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados. Preferiblemente el monómero hidrófobo incluirá ésteres alquílicos de ácido metacrílico o ácido acrílico. Más preferiblemente el monómero hidrófobo es un éster alquílico C1-12 de ácido acrílico o metacrílico. Los ejemplos típicos de esos monómeros incluyen estireno, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo terciario, metacrilato de fenilo, metacrilato de ciclohexilo y metacrilato de isobornilo. También puede ser deseable que la mezcla de monómeros incluya dos o más de estos monómeros hidrófobos, tales como estireno y metacrilato de metilo u otro éster acrílico.

Si el polímero hidrófobo adicional está estructurado pero es soluble en un disolvente, puede prepararse incluyendo una pequeña cantidad de monómero etilénicamente insaturado polifuncional tal como se definió anteriormente con respecto a la formación de la vaina polimérica. Generalmente un monómero de este tipo se incluiría en una cantidad menor del 1% en peso de la mezcla de monómeros, generalmente menor de 500 partes por millón y frecuentemente menos de 100 partes por millón, por ejemplo entre 0,5 y 10 partes por millón. La cantidad exacta de monómero polifuncional y las condiciones de polimerización deben elegirse de tal modo que el polímero resultante sea soluble en un disolvente adecuado. Preferiblemente, de manera sustancial no se incluye monómero polifuncional en la mezcla de monómeros. Se prefiere que el polímero hidrófobo se forme a partir del mismo monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo (i) y opcionalmente otro monómero monofuncional (iii) que se usa en la combinación de monómeros que forma la vaina polimérica. Más preferiblemente el polímero hidrófobo se forma a partir de los componentes (i) y (iii) pero en ausencia de cualquier monómero etilénicamente insaturado polifuncional. Más preferiblemente todavía el polímero hidrófobo se forma completamente a partir de uno o más monómeros etilénicamente insaturados monofuncionales hidrófobos o monómeros (i) en ausencia de otros monómeros monofuncionales o polifuncionales. Se prefiere especialmente que el o los monómeros etilénicamente insaturados monofuncionales hidrófobos del mismo que los monómeros etilénicamente insaturados monofuncionales (i) usados en la combinación de monómeros para formar la vaina un conjunto en ausencia de componentes (ii) y (iii). Un polímero hidrófobo particularmente preferido es un polímero de estireno, preferiblemente el homopolímero de estireno.

El polímero hidrófobo puede prepararse mediante técnicas convencionales, tales como las explicadas resumidamente para la preparación de poli(estireno) en Vogel (tercera edición, publicado por Longmans (1962)). El peso molecular promedio en peso será habitualmente de al menos 200. Puede ser tan alto como un millón pero habitualmente no es mayor de 500.000. En general el peso molecular promedio en peso estará dentro de 500 y 100.000 y normalmente entre 500 y 50.000, especialmente entre 600 y 5.000.

La microcápsula puede contener otros componentes si se desea. En particular a menudo es deseable incluir un polímero estabilizante. Un polímero estabilizante de este tipo generalmente se ubicará en la superficie externa de la vaina de la microcápsula. El polímero estabilizante puede ser tal como se definió anteriormente. Otros polímeros estabilizantes que pueden incluirse y pueden ubicarse en la superficie externa de la microcápsula incluyen polímeros de uno o más monómeros catiónicos solubles en agua y aniónicos solubles en agua tal como se describió anteriormente.

Las microcápsulas de la presente invención comprenden un núcleo dentro de una vaina polimérica, en las que el núcleo comprende una cera o un líquido hidrófobo y parte o la totalidad de un material de núcleo. Pueden incluirse otros materiales en el núcleo, por ejemplo aditivos que modifican las propiedades de la cera o el líquido hidrófobo. Los otros materiales presentes en el material de núcleo pueden ser hidrófilos y estar suspendidos en la cera o el líquido hidrófobo, por ejemplo hidratos de sal inorgánicos. Alternativamente los otros aditivos pueden ser aditivos poliméricos que son miscibles o solubles en la cera o el líquido hidrófobo. Generalmente cuando se incluyen en el núcleo estos otros materiales formarán no más del 10% en peso de la material de núcleo total. A menudo los otros materiales forman menos del 5% del núcleo, normalmente menos del 2%, por ejemplo del 0,5 al 1,5%. Por tanto el núcleo comprenderá generalmente al menos el 90% de la cera o el líquido hidrófobo. Preferiblemente la cantidad de cera o líquido hidrófobo comprendida en el núcleo será de más del 95% en peso, más preferiblemente más del 98%, en particular del 98,5 al 99,5%.

El material de núcleo puede comprender un principio activo seleccionado del grupo que consiste en absorbentes de UV, reflectores de UV, retardantes de la llama, materiales trazadores de tinte activo, pigmentos, tintes, colorantes, enzimas, adyuvantes de detergentes y fragancias. Generalmente dentro del contexto de la presente invención sería innecesario que el principio activo se liberase. Por ejemplo pueden usarse pigmentos encapsulados en artículos pigmentados, tales como cerámica, en donde sería importante que el pigmento no se liberase. Existe también una aplicación para colorantes encapsulados, es decir tintes y pigmentos para muchas otras aplicaciones, por ejemplo en la preparación de productos textiles. Por tanto las microcápsulas que comprenden un pigmento o tinta pueden incorporarse en o adherirse a una fibra o artículo textil. El color se mantendría por las microcápsulas y no habría

riesgo de lixiviación del color. Alternativamente el colorante encapsulado puede aplicarse a materiales de envasado, por ejemplo envases de alimentos. Por tanto puede prepararse cartón o papel sombreado en envases de alimentos incluyendo los tintes o pigmentos encapsulados en el proceso de fabricación de papel. Normalmente los colorantes pueden ser C.I. pigmento violeta 19, C.I. pigmento azul 15, C.I. pigmento azul 60, C.I. pigmento rojo 177 tal como se describe en el documento WO-A-00/61689

Las aplicaciones alternativas de pigmentos encapsulados incluyen cosméticos, por ejemplo tal como se describe en los documentos US-A-5.382.433, US-A-5.320.835 o WO-A-98/50002. Normalmente los colorantes pueden ser mica, talco, D&C rojo 7 laca de calcio, D&C rojo 6 laca de bario, rojo de óxido de hierro, amarillo de óxido de hierro, D&C rojo 6, laca de bario, Timiron MP-1001, mineral (blanco de claves), rosa de helindon, rojo 218, azul de Japón n.º 1 laca de Al, mica de titanio tratada con polisiloxano.

En un aspecto adicional de la invención se proporcionan microcápsulas que no liberan el material de núcleo y/o principio activo hasta que se haya producido un mecanismo desencadenante adecuado. En este caso el desencadenante es un aumento del pH hasta por encima de pH 10.

Por tanto tales microcápsulas liberables con álcali pueden aplicarse en una variedad de aplicaciones en las que puede usarse el uso de pH alto como medio de liberación. El principio activo puede ser también una sustancia que va a liberarse en un entorno acuoso. Éste puede ser agua de recirculación tal como en sistemas de agua de refrigeración, que funcionan normalmente en condiciones alcalinas. Los agentes activos adecuados para la liberación en sistemas acuosos incluyen antiincrustantes, inhibidores de la corrosión, biocidas, dispersantes y antioxidantes.

Generalmente la cera o el líquido hidrófobo comprendido en el núcleo puede ser un material orgánico. Por ejemplo el líquido hidrófobo puede ser un aceite o una cera fundida. Preferiblemente la cera o el líquido hidrófobo es un material no polimérico. Más preferiblemente la cera o el líquido hidrófobo es un hidrocarburo. El aceite o la cera puede contener materiales activos, tales como absorbentes de UV, reflectores de UV o retardantes de la llama dispersados o disueltos en el mismo. Por tanto el material de núcleo puede ser homogéneo o alternativamente puede comprender una dispersión de material activo sólido dispersado por todo un medio de núcleo continuo de cera o líquido hidrófobo. Cuando el material de núcleo comprende un material de cambio de fase, generalmente el material de cambio de fase es un aceite o una cera que es líquido a una temperatura de entre -30°C y 150°C.

Los ejemplos típicos de retardantes de la llama adecuados para la presente invención incluyen bromobenzoatos tal como se describe en el documento US-A-5728760 y fosfatos halogenados, tiofosfatos o cloruros de tiofosforilo tal como se facilita en el documento US-A-3912792.

Los absorbentes de luz ultravioleta adecuados de la presente invención incluyen naftaleno-diésteres metilenoalónicos, por ejemplo tal como se menciona en el documento US-A-5508025 o composiciones que comprenden mezclas de benzotriazoles y 2-hidroxibenzofenonas tal como reivindica el documento US-A-5498345.

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. Generalmente la sustancia es una cera o un aceite y tiene preferiblemente un punto de fusión a entre 20 y 80°C, a menudo 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 también pueden usarse deseablemente mezclas de estos alcanos o cicloalcanos. El material de cambio de fase puede ser por ejemplo cualquiera de los 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.

En una forma preferida de la invención el núcleo consiste esencialmente en una cera o un líquido hidrófobo, por ejemplo al menos el 90%, que es un material no polimérico, por ejemplo un aceite o una cera, en particular un material de cambio de fase. Aunque la cera o el líquido hidrófobo preferido es un material de cambio de fase que es esencialmente no polimérico, está dentro del alcance de la presente invención que se incluyan cantidades más pequeñas de aditivos poliméricos dentro del material no polimérico de cambio de fase. Habitualmente éste estará en cantidades de menos del 10% en peso total del núcleo y a menudo será menor del 5, por ejemplo del 0,5 al 1,5 o el 2% en peso. Un aditivo polimérico particularmente deseable es una sustancia que modificará las propiedades del material de cambio de fase. Por ejemplo se sabe que la temperatura a la que un material de cambio de fase se funde al absorber calor puede ser significativamente diferente de la temperatura a la que solidifica cuando pierde calor. Por tanto un aditivo polimérico particularmente deseable sería una sustancia que aproximará más entre sí las temperaturas de fusión y solidificación. Esta minimización del desplazamiento en el punto de fusión/congelación del material de cambio de fase puede ser importante en diversas aplicaciones domésticas o para prendas de vestir.

Alternativamente el material de cambio de fase comprendido en el núcleo podría ser una sustancia distinta de un hidrocarburo.

El material de cambio de fase podría ser una sustancia inorgánica que absorbe y desorbe calor latente durante una transición de fases de licuefacción y solidificación. La sustancia inorgánica puede ser un compuesto que libera o absorbe calor durante una transición de disolución/cristalización. Tales compuestos inorgánicos incluyen por ejemplo sulfato de sodio decahidratado o cloruro de calcio hexahidratado. Por tanto el material de cambio de fase inorgánico

5 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 forma de cristales finamente dispersados que están dispersados por toda la matriz del núcleo que comprende una cera o un líquido hidrófobo. En una forma el material de cambio de fase inorgánico está dispersado por toda una sustancia hidrófoba sólida tal como una cera.

10 Alternativamente la cera o el líquido hidrófobo comprendido en el núcleo permanece sustancialmente líquido y contiene cristales del material de cambio de fase inorgánico dispersado por todo el líquido. Preferiblemente el líquido hidrófobo es un hidrocarburo. Durante un cambio de fase los cristales se convierten en gotitas líquidas dispersadas por todo el líquido. Puede ser ventajoso incluir un tensioactivo adecuado, tal como un emulsionante de agua en

15 aceite en el líquido hidrófobo con el fin de prevenir la coalescencia de las gotitas dispersadas de líquido. Preferiblemente el material de cambio de fase inorgánico está dispersado por toda una matriz de material de cambio de fase hidrocarbonado que es una cera o un aceite. En esta realización preferida los materiales hidrocarbonados e inorgánicos pueden tanto absorber como desorber calor. Alternativamente la fase hidrocarbonada puede ser un aceite portador que no es necesariamente un material de cambio de fase. En este caso el aceite portador puede ser

20 un adyuvante de proceso.

Cuando la cera o el líquido hidrófobo es un material de cambio de fase usado para almacenamiento térmico puede usarse conjuntamente con un agente de nucleación adecuado para impedir el superenfriamiento, por ejemplo tal como se describe en el documento US 5456852 o por ejemplo en la solicitud de patente internacional PCT/EP

25 2006/066934 (n.º de expediente del apoderado interno 22375) no publicada en la fecha de presentación de la presente solicitud.

Las microcápsulas de la presente invención pueden usarse en una variedad de aplicaciones incluyendo textiles (por ejemplo dentro del cuerpo de la fibra o alternativamente recubriendo la fibra o producto textil), aplicaciones de

30 automoción (incluyendo su uso en líquidos refrigerantes circulatorios o un refrigerante dentro de un diseño interior), industria de la construcción (por ejemplo en sistemas de ventilación pasiva o activa) o fluidos de transferencia de calor (como una cápsula dentro de 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, cerámica, recubrimientos, etc.: Por tanto un aspecto adicional de la presente invención proporciona un artículo que comprende microcápsulas. Por tanto según la invención es posible proporcionar un artículo que comprende

35 retardantes de la llama, absorbentes de UV, materiales trazadores de tinte activo o material de cambio de fase encapsulados. En el caso de retardantes de la llama encapsulados, sería deseable que el retardante de la llama se retuviese durante cualquier etapa de procesamiento tal como formación de fibras.

40 De este modo, en un aspecto adicional de la presente invención se proporciona un artículo que comprende microcápsulas comprendiendo cada una:

A) un núcleo que contiene una cera o un líquido hidrófobo,

45 B) una vaina polimérica que comprende:

a) un polímero formado a partir de una mezcla de monómeros que contiene:

50 i) del 1 al 95% en peso de un monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,

ii) del 5 al 99% en peso de un monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y

iii) del 0 al 60% en peso de otro monómero monofuncional, y

55 b) un polímero hidrófobo adicional que es insoluble en la cera o el líquido hidrófobo.

El artículo puede ser un producto textil o un material de envasado de papel o cartón o un artículo mineral conformado. Además, es posible proporcionar un artículo que comprende retardantes de la llama, absorbentes de UV, materiales trazadores de tinte activo o material de cambio de fase encapsulados. En el caso de retardantes de

60 la llama encapsulados sería deseable que el retardante de la llama se retuviese durante cualquier etapa de procesamiento tal como formación de fibras, que implique temperaturas de por ejemplo, entre 150°C y aproximadamente 350°C pero que luego se libere cuando se exponga a las temperaturas excesivas superiores a por ejemplo por encima de 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 como dispersado

65 o disuelto en el mismo una sustancia retardante de la llama. Por tanto en una forma preferida de la invención la presencia del retardante de la llama en la cápsula impediría o reduciría el riesgo de que el material de cambio de

fase se inflamara si se liberase a temperaturas excesivas.

En un aspecto adicional de la presente invención se proporciona una composición de recubrimiento que comprende microcápsulas comprendiendo cada una:

- 5 A) un núcleo que contiene una cera o un líquido hidrófobo,  
B) una vaina polimérica que comprende:
- 10 a) un polímero formado a partir de una mezcla de monómeros que contiene:  
i) del 1 al 95% en peso de un monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,  
15 ii) del 5 al 99% en peso de un monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y  
iii) del 0 al 60% en peso de otro monómero monofuncional, y  
b) un polímero hidrófobo adicional que es insoluble en la cera o el líquido hidrófobo.
- 20 La composición de recubrimiento puede usarse para cualquier sustrato adecuado, tal como papel, madera, metal, plástico, cerámica y similares. Preferiblemente la composición es para recubrir un producto textil y puede ser por ejemplo una composición de recubrimiento de producto textil poliacrílico o de poliuretano. Normalmente, la composición de recubrimiento de la presente invención se prepara combinando la composición particulada de la presente invención con una composición de recubrimiento convencional (por ejemplo composición de recubrimiento de producto textil de poliuretano o acrílico) que comprende componentes convencionales usados en cantidades convencionales. La composición de recubrimiento es una formulación que se prepara deseablemente mezclando entre el 30 y el 90% en peso de las microcápsulas particuladas secas de la presente invención y entre el 10 y el 70% en peso de una composición de recubrimiento de producto textil poliacrílico o de poliuretano convencional. Preferiblemente la formulación de recubrimiento comprende entre el 60 y el 80% en peso de microcápsulas secas y entre el 20 y el 40% en peso de la composición de recubrimiento de producto textil poliacrílico o de poliuretano convencional. Se prepara una formulación de recubrimiento particularmente preferida que contiene el 70% de la cápsula seca y el 30% de un recubrimiento de producto textil poliacrílico o de poliuretano.

También se proporciona un proceso de recubrimiento de un material textil que comprende las etapas de

- 35 1) proporcionar una composición de recubrimiento de un producto textil,  
2) aplicar la composición de recubrimiento a una superficie del material textil, y  
40 3) secar el recubrimiento para proporcionar un material textil recubierto,  
en el que la composición de recubrimiento comprende una composición particulada que comprende microcápsulas, microcápsulas que comprenden
- 45 A) un núcleo que contiene una cera o un líquido hidrófobo,  
B) una vaina polimérica que comprende:
- 50 a) un polímero formado a partir de una mezcla de monómeros que contiene:  
i) del 1 al 95% en peso de un monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,  
ii) del 5 al 99% en peso de un monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y  
55 iii) del 0 al 60% en peso de otro monómero monofuncional, y  
b) un polímero hidrófobo adicional que es insoluble en la cera o el líquido hidrófobo.
- 60 Normalmente se prepara la composición que comprende las microcápsulas secas de la invención y recubrimiento de producto textil convencional, por ejemplo tal como se describió anteriormente, y cuando se requiera se agita durante un tiempo suficiente para distribuir las microcápsulas por toda la composición de recubrimiento, por ejemplo 10 minutos, y luego se recubre de manera sustancialmente inmediata sobre el material textil. El material textil puede ser un material textil tejido o alternativamente puede ser un material textil no tejido. Habitualmente el recubrimiento aplicado al material textil sería al menos 50 g/m<sup>2</sup> y puede ser tanto como 180 g/m<sup>2</sup>. Generalmente se desea de manera habitual un peso de recubrimiento de 80 a 120 g/m<sup>2</sup>, especialmente alrededor de 100 g/m<sup>2</sup>. Normalmente, en el laboratorio, el recubrimiento puede aplicarse usando muchas técnicas bien conocidas diferentes usadas en la
- 65

industria. El recubrimiento puede aplicarse usando una barra k. El material textil recubierto puede secarse entonces en un aparato de secado adecuado, por ejemplo a una temperatura de entre 100°C y 200°C durante hasta 10 minutos para secar y curar el recubrimiento. Generalmente el material textil recubierto puede calandrarse usando una presión superior a 200 psi (por ejemplo 250 psi).

5 Con el fin de demostrar que el material activo se retiene dentro de las cápsulas en el material textil recubierto, pueden incorporarse microcápsulas en una formulación de recubrimiento de producto textil, recubrirse sobre el material textil y luego calandrarse usando una presión superior a 200 psi (por ejemplo 250 psi), luego someterse a calentamiento y enfriamiento continuos (termociclado) por encima y por debajo de la temperatura de fusión de la cera, y por ejemplo para octadecano esto puede ser de desde 10°C hasta 60°C durante 50 veces. El material textil recubierto puede lavarse entonces usando un disolvente hidrocarbonado por ejemplo hexano y la entalpía de las microcápsulas recubiertas se mide usando calorimetría diferencial de barrido. Esto es en comparación con la entalpía de las cápsulas recubiertas originales antes de que tengan lugar el calandrado y el calentamiento y enfriamiento continuos.

15 Los artículos adicionales según la invención incluyen fibras y tejidos formados a partir de dichas fibras, en los que las fibras comprenden microcápsulas, microcápsulas que comprenden:

20 A) un núcleo que contiene una cera o un líquido hidrófobo,

B) una vaina polimérica que comprende:

a) un polímero formado a partir de una mezcla de monómeros que contiene:

25 i) del 1 al 95% en peso de un monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,

ii) del 5 al 99% en peso de un monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y

30 iii) del 0 al 60% en peso de otro monómero monofuncional, y

b) un polímero hidrófobo adicional que es insoluble en la cera o el líquido hidrófobo.

35 En este aspecto de la invención las fibras comprenden dichas microcápsulas distribuidas dentro de la matriz de la fibra. Generalmente los diámetros de las microcápsulas deben ser menores de la mitad del diámetro de la sección transversal de la fibra. Generalmente, si las microcápsulas son mucho más grandes existe el 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. Normalmente las microcápsulas tendrán un diámetro de tamaño de partícula menor del 30%, preferiblemente menor del 10% del diámetro de la fibra.

40 Las fibras que comprenden las microcápsulas de la presente invención pueden prepararse incorporando las microcápsulas en la masa hilable de hilatura. La masa hilable de hilatura puede hilarse entonces según técnicas de hilatura convencionales, por ejemplo tal como se describe en el documento EP-A-269393. Generalmente la masa hilable de hilatura se hace pasar entonces a través de un orificio dentro de una atmósfera calentada en donde la masa hilable extrudida se cura para formar una fibra, que entonces se recoge.

45 Las microcápsulas comprendidas en la composición de la presente invención son adecuadas para incorporarse en cualquier fibra, por ejemplo acrílicas, poliésteres, nailon, polipropileno.

50 Según este aspecto de la invención se proporciona un proceso de formación de una fibra que contiene microcápsulas que comprende las etapas de:

1) combinar dichas microcápsulas con una masa hilable de hilatura líquida,

55 2) extrudir la masa hilable de hilatura,

3) hacer pasar la masa hilable extrudida a través de una atmósfera a una temperatura de al menos 150°C, y

4) recoger las fibras formadas;

60 en el que las microcápsulas comprenden:

A) un núcleo que contiene una cera o un líquido hidrófobo,

B) una vaina polimérica que comprende:

65 a) un polímero formado a partir de una mezcla de monómeros que contiene:

i) del 1 al 95% en peso de un monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,

ii) del 5 al 99% en peso de un monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y

iii) del 0 al 60% en peso de otro monómero monofuncional, y

b) un polímero hidrófobo adicional que es insoluble en la cera o el líquido hidrófobo.

Deseablemente las microcápsulas poliméricas son lo suficientemente impermeables a la cera o el líquido hidrófobo contenido en el núcleo de modo que durante la formación de la fibra las condiciones de alta temperatura no dan como resultado ninguna pérdida significativa de la cera o el líquido hidrófobo. Se ha encontrado sorprendentemente que el material de núcleo puede retener la mayor parte o todo el material de núcleo incluso cuando las microcápsulas poliméricas se exponen a una temperatura de hilatura superior a 150°C. También se ha encontrado que éste es el caso incluso cuando la temperatura de hilatura es mucho más alta, por ejemplo superior a 200°C. Por tanto se encuentra que las microcápsulas retienen al menos el 98% en peso, preferiblemente el 99%, de la cera o el líquido hidrófobo cuando se hacen pasar a través del proceso de hilatura.

Una aplicación particularmente importante de la presente invención se refiere a la incorporación de las cápsulas en fibras, microcápsulas que contienen una sustancia de cambio de fase como material de núcleo. La durabilidad e impermeabilidad de la vaina polimérica hacia el 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 tejerse entonces para dar productos textiles. Los productos textiles pueden incluir artículos de ropa y otros materiales textiles.

Lo siguiente son ejemplos.

### Ejemplos

#### Proceso de preparación

Disolución de poli(estireno) como polímero hidrófobo. Se preparó una disolución de poli(estireno) disolviendo 10 g de poli(estireno) (de Dajac: Peso molecular ~1000) en 90 g de monómero de estireno. Se agitó esta mezcla hasta que el polímero se disolvió completamente.

Ejemplo 1:

Microencapsulación de aceite hidrófobo (que contiene polímero añadido)

Se preparó una fase de aceite mezclando 4,94 g de estireno, 2,3 g de ácido metacrílico, 4,76 g de disolución de poli(estireno) (preparada como anteriormente) y 7,89 g de diacrilato de butanodiol. Se añadieron 1,4 g de Alperox LP (de ELF Atochem) seguido por 152 g de líquido hidrófobo.

Se preparó una fase acuosa mezclando 5,4 g de poli(alcohol vinílico) (Gohsenol GH20R de Nippon Gohseii), 169 g de agua y 0,64 g de AMPS sódico (activo al 50% de Lubrizol, Francia).

Se calentaron la fase acuosa y la fase de aceite hasta 40°C y se emulsionaron entre sí usando un homogeneizador de laboratorio Silverson L4R. Tras diez minutos se obtuvo una emulsión estable.

Se vertió la emulsión resultante en un recipiente de reacción, equipado para la polimerización, situado en un baño de agua a 75°C. Se mantuvo esta temperatura durante tres horas y se añadió una disolución acuosa de persulfato de amonio (0,6 g en 10 g de agua). Se calentó la masa de polimerización hasta 80°C y tras agitar a esta temperatura durante dos horas, se enfrió hasta temperatura ambiente para producir el producto final. El producto final era una dispersión de microcápsulas en agua con vaina de polímero, con núcleo de cera de un tamaño de partícula promedio de 3 micrómetros.

Ejemplo 2 (comparativo):

Microencapsulación de aceite hidrófobo (que no contiene polímero añadido)

Se preparó una fase de aceite mezclando 4,94 g de estireno, 2,3 g de ácido metacrílico y 7,89 g de diacrilato de butanodiol. Se añadieron 1,4 g de Alperox LP (de ELF Atochem) seguido por 152 g de líquido hidrófobo.

Se preparó una fase acuosa mezclando 5,4 g de poli(alcohol vinílico) (Gohsenol GH20R de Nippon Gohseii), 169 g de agua y 0,64 g de AMPS sódico (activo al 50% de Lubrizol, Francia).

Se calentaron la fase acuosa y la fase de aceite hasta 40°C y se emulsionaron entre sí usando un homogeneizador de laboratorio Silverson L4R. Tras diez minutos se obtuvo una emulsión estable.

5 Se vertió la emulsión resultante en un recipiente de reacción, equipado para la polimerización, situado en un baño de agua a 75°C. Se mantuvo esta temperatura durante tres horas y se añadió una disolución acuosa de persulfato de amonio (0,6 g en 10 g de agua). Se calentó la masa de polimerización hasta 80°C y tras agitar a esta temperatura durante dos horas, se enfrió hasta temperatura ambiente para producir el producto final. El producto final era una dispersión de microcápsulas en agua con vaina de polímero, con núcleo de cera de un tamaño de partícula promedio de 2,5 micrómetros.

10 Análisis

Tamaño de partícula

15 Se llevó a cabo el análisis del tamaño de partícula usando un analizador Sympatec (de Sympatec GmbH) equipado con un sistema de dispersión Quixel y una lente R4.

Análisis termogravimétrico (TGA)

20 Se realizó el análisis termogravimétrico usando un instrumento TGA de Perkin Elmer con un intervalo de temperatura de 110°C a 500°C.

Resultados

25 1: Efecto de la adición de polímero insoluble

Tabla 1

Nivel de incorporación de polímero <sup>3</sup> (%)	Tamaño de partícula / μm		TGA	
	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	Mitad de la altura (°C) <sup>1</sup>	Pérdida de masa a 300°C (%) <sup>2</sup>
0	1,9	5	334	11
0,45	3,1	8,9	375	4,7
2,4	2,68	5	406	4,8
2,4 (repetición)	2	3,8	369	9,5
4,8	3,35	9	384	9,3

<sup>1</sup> Mitad de la altura: esto es la mitad de la altura de la curva de descomposición.

30 <sup>2</sup> Pérdida de masa a 300°C: esto es la cantidad de material perdido (expresada como porcentaje) a partir de la muestra entre la condición inicial, 110°C y 300°C.

<sup>3</sup> Basándose en el peso total de la vaina de polímero (monómeros más polímero hidrófobo).

35 El efecto de la introducción del polímero insoluble hidrocarbonado puede observarse mediante la comparación de los valores de la mitad de la altura en la tabla (cuando más alta es la mitad de la altura, más resistentes son las microcápsulas a la rotura debido a la acumulación de presión interna, es decir más robusta es la pared).

2: Efecto de la adición de polímero soluble

Tabla 2

Polímero		Tamaño de partícula / μm		TGA	
Tipo	Nivel de incorporación <sup>3</sup> (%)	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	Mitad de la altura (°C) <sup>1</sup>	Pérdida de masa a 300°C (%) <sup>2</sup>
Ninguno	0	1,9	5	334	11
Soluble hidrocarbonado <sup>a</sup>	4,8	1,7	48	325	52
Insoluble hidrocarbonado (poli(estireno))	4,8	3,4	9,0	384	9,3

40 <sup>a</sup> El polímero es poli(metacrilato de estearilo-co-Bisomer MPEG350A) 90:10 p:p como una disolución al 40% en hidrocarburo.

A partir de los resultados, la inclusión de un polímero soluble hidrocarbonado provocó el deterioro en las

propiedades de la microcápsula (tal como se mide mediante la pérdida de masa efectiva) en comparación con el efecto positivo de la incorporación de un polímero insoluble hidrocarbonado.

**REIVINDICACIONES**

1. Microcápsula que comprende:
- 5 A) un núcleo que contiene una cera o un líquido hidrófobo,  
B) una vaina polimérica que comprende:
- 10 a) un polímero formado a partir de la mezcla de monómeros que contiene:  
i) del 1 al 95% en peso de un monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,  
ii) del 5 al 99% en peso de un monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y  
15 iii) del 0 al 60% en peso de otro monómero monofuncional,  
en el que los componentes (i), (ii) y (iii) suman el 100% y  
b) un polímero hidrófobo adicional que es insoluble en la cera o el líquido hidrófobo.  
20
2. Microcápsula según la reivindicación 1, que comprende:
- A) del 45 al 94% en peso de una cera o un aceite hidrófobo, y componentes de vaina,  
25 Ba) del 0,05 al 10% en peso de polímero hidrófobo que es insoluble en la cera o el aceite hidrófobo, y  
Bb) del 5 al 50% en peso de polímero formado a partir de la mezcla de monómeros, en la que los componentes suman el 100%.
- 30 3. Microcápsula según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el monómero etilénicamente insaturado monofuncional se selecciona de ésteres alquílicos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> de ácido acrílico y ésteres alquílicos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> de ácido metacrílico.
- 35 4. Microcápsula según cualquier reivindicación anterior, en la que el monómero etilénicamente insaturado polifuncional es un diacrilato de alcanodiol, preferiblemente diacrilato de 1,4-butanodiol.
5. Microcápsula según cualquier reivindicación anterior, en la que el polímero hidrófobo insoluble en aceite es un polímero de estireno, preferiblemente el homopolímero de estireno.
- 40 6. Microcápsula según cualquier reivindicación anterior, en la que está ubicado un polímero estabilizante en la superficie externa de la vaina de la cápsula, polímero estabilizante que es un polímero que contiene hidroxilo soluble en agua.
- 45 7. Microcápsula según la reivindicación 6, en la que el polímero estabilizante es un poli(alcohol vinílico).
8. Microcápsula según cualquier reivindicación anterior, en la que la cera o el líquido hidrófobo es preferiblemente un hidrocarburo.
- 50 9. Microcápsula según cualquier reivindicación anterior, en la que la cera o el líquido hidrófobo es un aceite o una cera que tiene un punto de fusión a una temperatura de entre - 30°C y 150°C.
10. Microcápsula según cualquier reivindicación anterior, en la que el núcleo contiene un principio activo seleccionado del grupo que consiste en absorbentes de UV, reflectores de UV, retardantes de la llama, materiales trazadores de tinte activo, pigmentos, tintes, colorantes, inhibidores de la incrustación, inhibidores de la corrosión, antioxidantes, depresores del punto de fluidos, inhibidores de la deposición de cera, dispersantes, biocidas, enzimas, adyuvantes de detergentes, fragancias, materiales de cambio de fase y aceites de silicona.  
55
11. Microcápsula según cualquier reivindicación anterior, en la que el polímero hidrófobo que es insoluble en la cera o el líquido hidrófobo está presente en la microcápsula en una cantidad de entre el 0,05 y el 20% en peso del peso total de la cera o el líquido hidrófobo y el polímero hidrófobo.  
60
12. Microcápsula según cualquier reivindicación anterior, en la que el polímero hidrófobo que es insoluble en la cera o el líquido hidrófobo recubre al menos parcialmente la superficie interna del componente de vaina polimérica formado a partir de la mezcla de monómeros.  
65
13. Microcápsula según cualquier reivindicación anterior, en la que el polímero hidrófobo que es insoluble en la cera

o el líquido hidrófobo forma una capa coherente sobre la superficie interna del componente de vaina polimérica formado a partir de la mezcla de monómeros.

5 14. Microcápsula según la reivindicación 13, en la que el polímero hidrófobo forma una capa completa sobre la superficie interna del componente de vaina polimérica formado a partir de la mezcla de monómeros.

15. Microcápsula según cualquier reivindicación anterior, en la que la vaina forma entre el 10 y el 20% en peso del peso total de la microcápsula.

10 16. Microcápsula según cualquier reivindicación anterior, en la que el diámetro de tamaño de partícula promedio en peso es mayor de 1 micrómetro y hasta 4 micrómetros.

17. Proceso de fabricación de microcápsulas que comprenden:

15 A) un núcleo que contiene una cera o un líquido hidrófobo,

B) una vaina polimérica que comprende:

a) un polímero formado a partir de una mezcla de monómeros, y

20

b) un polímero hidrófobo que es insoluble en la cera o el líquido hidrófobo,

que comprende las etapas:

25 1) proporcionar una combinación de monómeros que comprende:

i) del 1 al 95% en peso de un monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,

30

ii) del 5 al 99% en peso de un monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y

iii) del 0 al 60% en peso de otro monómero monofuncional,

en la que los componentes (i), (ii) y (iii) suman el 100%,

35 2) disolver el polímero hidrófobo en la combinación de monómeros para formar una mezcla de monómeros,

3) combinar la mezcla de monómeros con el líquido hidrófobo o fundir la cera hidrófoba para formar una disolución de monómeros,

40 4) homogeneizar la disolución de monómeros en una fase acuosa para formar una emulsión,

5) someter la emulsión a condiciones de polimerización, y

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

45

18. Proceso según la reivindicación 17, que incluye cualquier de las características definidas en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 16.

50 19. Proceso según la reivindicación 17 o la reivindicación 18, en el que el monómero se somete a polimerización por radicales libres.

20. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, en el que se combina un iniciador térmico con el monómero y la emulsión se calienta hasta una temperatura de al menos 50°C durante un tiempo suficiente para efectuar la polimerización.

55

21. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, en el que se incluye un polímero estabilizante en la fase acuosa.

60 22. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 21, en el que el polímero estabilizante es un polímero que contiene hidroxilo soluble en agua, preferiblemente un poli(alcohol vinílico).

23. Proceso según la reivindicación 22, en el que la emulsión se mantiene a una temperatura de entre 50 y 80°C durante un periodo de entre 90 y 150 minutos y luego se somete a una temperatura de al menos 80°C durante un periodo de al menos 30 minutos.

65

24. Artículo que comprende microcápsulas que comprenden cada una:

A) un núcleo que contiene una cera o un líquido hidrófobo,

B) una vaina polimérica que comprende:

5

a) un polímero formado a partir de una mezcla de monómeros que contiene:

i) del 1 al 95% en peso de un monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,

10

ii) del 5 al 99% en peso de un monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y

iii) del 0 al 60% en peso de otro monómero monofuncional,

15

en el que los componentes (i), (ii) y (iii) suman el 100% y

b) un polímero hidrófobo adicional que es insoluble en la cera o el líquido hidrófobo.

25. Composición de recubrimiento que comprende microcápsulas que comprenden cada una:

20

A) un núcleo que contiene una cera o un líquido hidrófobo,

B) una vaina polimérica que comprende una mezcla de monómeros que contiene:

25

a) un polímero formado a partir de una mezcla de monómeros que contiene:

i) del 1 al 95% en peso de un monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,

ii) del 5 al 99% en peso de un monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y

30

iii) del 0 al 60% en peso de otro monómero monofuncional,

en la que los componentes (i), (ii) y (iii) suman el 100% y

35

b) un polímero hidrófobo adicional que es insoluble en la cera o el líquido hidrófobo.

26. Proceso de recubrimiento de un material textil que comprende las etapas de

1) proporcionar una composición de recubrimiento de producto textil,

40

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

3) secar el recubrimiento para proporcionar un material textil recubierto,

en el que la composición de recubrimiento comprende microcápsulas, microcápsulas que comprenden:

45

A) un núcleo que contiene una cera o un líquido hidrófobo,

B) una vaina polimérica que comprende:

50

a) un polímero formado a partir de una mezcla de monómeros que contiene:

i) del 1 al 95% en peso de un monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,

55

ii) del 5 al 99% en peso de un monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y

iii) del 0 al 60% en peso de otro monómero monofuncional,

en el que los componentes (i), (ii) y (iii) suman el 100% y

60

b) un polímero hidrófobo adicional que es insoluble en la cera o el líquido hidrófobo.

27. Fibras que comprenden microcápsulas, microcápsulas que comprenden:

65

A) un núcleo que contiene una cera o un líquido hidrófobo,

B) una vaina polimérica que comprende:

## ES 2 603 218 T3

- a) un polímero formado a partir de una mezcla de monómeros que contiene:
- 5 i) del 1 al 95% en peso de un monómero etilénicamente insaturado monofuncional hidrófobo,
  - ii) del 5 al 99% en peso de un monómero etilénicamente insaturado polifuncional, y
  - iii) del 0 al 60% en peso de otro monómero monofuncional,
- 10 en las que los componentes (i), (ii) y (iii) suman el 100% y
- b) un polímero hidrófobo adicional que es insoluble en la cera o el líquido hidrófobo.