

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 035**

51 Int. Cl.:

**D01F 6/00** (2006.01)  
**D06M 15/27** (2006.01)  
**D06M 23/04** (2006.01)  
**C08J 3/075** (2006.01)  
**C08J 3/24** (2006.01)  
**C08J 9/00** (2006.01)  
**C08J 9/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.05.2011 PCT/EP2011/002232**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **10.11.2011 WO11138030**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2011 E 11723872 (5)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016 EP 2567009**

54 Título: **Métodos y composiciones para capas y revestimientos textiles**

30 Prioridad:

**06.05.2010 GB 201007556**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.05.2017**

73 Titular/es:

**WETENSCHAPPELIJK EN TECHNISCH CENTRUM  
VAN DE BELGISCHE TEXTIELNIJVERHEID  
(50.0%)  
Montoyerstraat 24 B2  
1000 Brussel, BE y  
UNIVERSITEIT GENT (50.0%)**

72 Inventor/es:

**HEBBRECHT, GEERT;  
DUBRUEL, PETER;  
VANNESTE, MYRIAM;  
LAPERRE, JAN;  
SCHACHT, ETIENNE y  
SCHELFHOUT, JORG**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 613 035 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

Métodos y composiciones para capas y revestimientos textiles

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a composiciones sólidas compuestas para su uso en fibras, hilos, tejidos, textiles o prendas de vestir. Las composiciones se pueden aplicar como revestimientos o pueden estar presentes como capas de autosoporte. Las composiciones están adaptadas para proporcionar una baja permeabilidad al vapor de agua a baja temperaturas y una permeabilidad elevada al vapor de agua a temperaturas elevadas para proporcionar tejidos y prendas de vestir cuyo comportamiento es sensible a la temperatura y humedad del entorno circundante.

**Antecedentes**

15 Los textiles y tejidos preparados mediante tejido, de punto o preparados sin tejer tienen propiedades tales como transmisibilidad de vapor de agua, comportamiento de drenaje y características de aislamiento térmico que dependen de la construcción del tejido y permanecen sustancialmente invariables cuando se producen cambios en las condiciones ambientales o en la actividad física de un individuo que lleva una prenda de vestir fabricada a partir de tales textiles. En la presente memoria descriptiva, el término "textil" se usa para hacer referencia a un material flexible que comprende una red de fibras naturales o artificiales, hilos para coser tejidos o hilos que se ha formado mediante tejido en telar, punto, croché, o por entrelazamiento (por ejemplo, para textiles preparados sin tejer o de fieltro). El término textil pretende incorporar términos tales como tejido, tela, terliz o similares.

20 En la técnica anterior se conoce el uso de capas de materiales tales como membranas e hidrófobas, porosas (tales como membranas de fluoropolímero porosas) para proporcionar las denominadas capas repelentes al agua transpirables, que son impermeables al agua líquida pero que permiten el paso de vapor de agua a través de la estructura de poros.

25 Un problema con las membranas hidrófobas de este tipo es que a medida que la temperatura ambiente se acerca a la temperatura corporal o aumenta por encima de la temperatura corporal (es decir 37 °C), el vapor de agua que fluye a través de la membrana puede ser inadecuado para la comodidad de una persona que lleva una prenda de vestir que contiene la membrana, en particular cuando esa persona está activa y generando sudor de su cuerpo.

30 El uso de partículas de hidrogel colocadas o dispersas a través de un aglutinante o matriz, en el que las partículas de hidrogel están presentes como una fase sólida discontinua dispersa en una matriz sólida continua, se conoce en la técnica anterior.

35 El documento US 2008/0057809 A1 desvela un textil que tiene una superficie lisa con una o más regiones que tienen un revestimiento de hidrogel unido que presenta expansión o contracción como respuesta a un cambio en la humedad relativa y/o exposición al sudor ajustando el comportamiento de aislamiento, movimiento de aire y/o gestión del líquido del tejido textil como respuesta a las condiciones ambientales. El hidrogel se encuentra en forma de partículas colocadas en un aglutinante, teniendo las partículas un tamaño partícula en el intervalo de 1 a 5000 p. Las partículas de hidrogel pueden estar en forma de una red de polímero interpenetrante, por ejemplo de poli(N-isopropilacrilamida) y poliuretano hidrófilo, con estas partículas retenidas o colocadas en un aglutinante, y el aglutinante que contiene las partículas dispersas depositado sobre una superficie de un textil. El documento US 40 45 2008/0057809 A1 también desvela hilos y/o fibras sensibles que tienen una pluralidad de partículas de gel colocadas en un aglutinante tal como poliuretano, caucho de silicona o polímero poliacrílico.

50 El documento US 2003/0010486 A1 desvela una red de material para un traje húmedo que tiene una capa de partículas de gel (con un tamaño de 1 a 5000 micrómetros) embebidas en una matriz de espuma.

El documento US 4 725 629 A desvela un proceso para fabricar de una espuma de poliuretano superabsorbente interpenetrante.

55 El documento US 4 725 628 A desvela un proceso para fabricar de una espuma de poliuretano superabsorbente reticulada.

60 El documento EP 2 095 831 A1 desvela una composición de hidrogel que comprende agua, un primer polímero reticulado y un segundo polímero reticulado en el que el primer polímero reticulado y el segundo polímero reticulado forman una red interpenetrante.

El documento US 2001/044482 A1 desvela un hidrogel hidrófilo de red de polímero interpenetrante para lentes de contacto.

65 Los materiales de la técnica anterior pueden presentar desventajas relacionadas con la baja resistencia mecánica que surge de las partículas de hidrogel dispersas, en particular para capas o fibras finas, y puede ser necesario que

el aglutinante o matriz sea hidrófilo, o puede ser necesario convertirlo en hidrófilo, para permitir que la humedad pase en las partículas de hidrogel a través del aglutinante o matriz.

Es deseable proporcionar un textil o membrana que presente una capa térmicamente aislante, a través de la cual el aire y/o el agua líquida no puedan pasar fácilmente una baja temperatura, y que también proporcione una estructura más abierta a temperaturas más elevadas de manera que el vapor de aire y la humedad puedan pasar a través del textil o membrana permitiendo que un usuario de la prenda se enfríe por evaporación de sudor de la piel, para aumentar la comodidad. También es deseable que una membrana o textil de este tipo permitieran que el vapor de agua pasara se a través de los mismos incluso a temperaturas ambientales bajas, pero que la permeabilidad al vapor de agua se pudiera aumentar a temperaturas más elevadas, con el fin de evitar que un usuario activo genere una capa de de sudor indeseable sin evaporar frente a la piel del usuario. También es deseable que un revestimiento o membrana de este tipo pudieran ser eficaces si se aplicaran como una capa de revestimiento delgada, y/o pudiera ser lo suficientemente fuerte como para ser un autosuporte como una membrana. También es deseable proporcionar un material compuesto en forma de fibra o hilo adecuado para su uso en la fabricación de textiles.

### Sumario de la Invención

Por lo tanto, un objetivo de la invención es proporcionar un método para formar un material compuesto sólido, adecuado para su uso como una fibra o hilo y/o como una membrana y/o como un revestimiento para fibras, hilos o textiles, que sea capaz de proporcionar buena permeabilidad al aire y/o vapor de agua a temperaturas ambientales elevadas, y que proporcione baja permeabilidad al aire y al agua líquida pero alta permeabilidad al vapor de agua a temperaturas ambientales bajas. También es un objetivo de la invención proporcionar un método para preparar un material compuesto sólido que tenga buena resistencia mecánica y que sea capaz de demostrar los comportamientos de permeabilidad deseados cuando éste presente como un revestimiento fino, fibra, hilo o membrana. También es un objetivo de la invención proporcionar materiales compuestos sólidos con las propiedades mencionadas anteriormente, y textiles y/o prendas de vestir para proporcionar un aumento de la comodidad para el usuario o individuo que lleva una prenda de vestir.

La invención proporciona un método como se define en la reivindicación 1. Por lo tanto, un primer aspecto de la invención proporciona un método para preparar un material compuesto sólido que comprende una matriz de polímero estructural y un hidrogel, método que comprende:

- i) proporcionar el polímero estructural como monómero, oligómero o partículas de polímero,
- ii) proporcionar un compuesto reticulable que comprenda restos reactivos que se puedan reticular mutuamente para formar el hidrogel termosensible,
- iii) formar una mezcla sustancialmente homogénea del compuesto reticulable y el monómero, oligómero o partículas de polímero de polímero estructural en un líquido acuoso mezclado,
- iv) inducir la reticulación del compuesto reticulable mediante un primer medio de inducción de modo que se forma el hidrogel, y
- v) formar la matriz de polímero estructural a partir del polímero estructural mediante un segundo medio de inducción, en el que el hidrogel tiene una capacidad de absorción de agua  $W$  a una humedad relativa de un 100 % y presenta una temperatura de transición  $T_w$ , en el que  $W$  a temperaturas inferiores a  $T_w$  es superior a  $W$  a temperaturas superiores a  $T_w$ .

En el presente documento se desvela un material compuesto sólido obtenido o que se puede obtener con un método de acuerdo con la reivindicación 1.

La invención también proporciona un material compuesto sólido para su uso como un revestimiento de fibra, membrana o textil que comprende, o que consiste esencialmente en, un polímero estructural y un hidrogel reticulado como matrices interpenetrantes sólidas, en el que el hidrogel tiene una capacidad de absorción de agua  $W$  a una humedad relativa de un 100 % y presenta una temperatura de transición  $T_w$ , en el que  $W$  a temperaturas inferiores a  $T_w$  es superior a  $W$  a temperaturas superiores a  $T_w$ , opcionalmente en el que  $T_w$  es de 0 a 50 °C.

Con el término "matrices interpenetrantes sólidas" se hace referencia a que el hidrogel reticulado no está sustancialmente presente como partículas dispersas individualmente a través de una matriz de polímero estructural continua, sino que en su lugar el hidrogel y el polímero sólido forman matrices interpenetrantes, sólidas, bicontinuas.

La invención también proporciona una fibra, hilo , o membrana que consiste esencialmente en un material compuesto sólido de acuerdo con la reivindicación 10.

5 La invención también proporciona una fibra, hilo o textil que comprende un revestimiento de un material compuesto sólido de acuerdo con la reivindicación 10.

La invención también proporciona una prenda de vestir que comprende un material compuesto sólido de acuerdo con la reivindicación 10.

10 **Descripción detallada de la invención**

La presente invención proporciona un método para preparar un material compuesto sólido como se define en la reivindicación 1. El material compuesto sólido resultante comprende o consiste esencialmente en un hidrogel termosensible y un polímero estructural. Sin desea quedar ligado por la teoría, se cree que el método para preparar el material compuesto sólido como resultado matrices sólidas de entrelazado y/o bicontinuas del polímero estructural y del hidrogel termosensible, que se cree que produce un material fuerte, con la resistencia proporcionada por el polímero estructural, y además un material que es capaz de una rápida absorción de humedad y permeabilidad, debido a la naturaleza continua de la matriz de hidrogel termosensible.

20 En la presente memoria descriptiva, cuando se dice que una composición "consiste esencialmente" de componentes definidos, se hace referencia a que la composición contiene cualquier componente adicional, distinto de los componentes definidos, a niveles inferiores a un 10 % en peso, adecuadamente inferior a un 5 % en peso, más adecuadamente inferior a un 1 % en peso.

25 El método requiere la provisión de polímero estructural como monómero, oligómero o partículas de polímero y la provisión de un compuesto reticulable que comprenda restos reactivos que se puedan reticular mutuamente para formar el hidrogel termosensible.

30 El polímero estructural y el compuesto reticulable se forman en una mezcla sustancialmente homogénea en un líquido acuoso mezclado. Por lo general, el líquido puede ser una dispersión con el polímero estructural disperso en la misma como partículas de látex. Por "líquido acuoso" se hace referencia a que el líquido usado comprende al menos un 50 % en peso of agua, aunque también pueden estar presentes otros componentes líquidos. Cuando en la presente memoria descriptiva se menciona un líquido, el líquido puede ser una solución o puede estar en forma de una emulsión o dispersión.

35 El método incluye la etapa de inducir la reticulación del compuesto reticulable mediante un primer medio de inducción de modo que se forma el hidrogel termosensible, y también la etapa de formar la matriz de polímero estructural a partir del polímero estructural mediante un segundo medio de inducción.

40 Estas dos etapas se pueden producir en cualquier orden o se pueden producir sustancialmente de forma simultánea. Puede suceder que una etapa esté incompleta en el momento en el que comienza la otra etapa. La secuencia de las etapas en la reivindicación no se considera limitante.

45 De forma adecuada, el hidrogel termosensible tiene una capacidad de absorción de agua  $W$  a una humedad relativa de un 100 % y presenta una temperatura de transición  $T_w$ , en el que  $W$  a temperaturas inferiores a  $T_w$  es superior a  $W$  a temperaturas superiores a  $T_w$ . En otras palabras, el hidrogel termosensible presenta un comportamiento de modo que tiene una capacidad de absorción de agua a baja temperaturas más elevada, inferior a  $T_w$ , de la que tiene a temperaturas elevadas, superiores a  $T_w$ .

50 En la técnica esta temperatura crítica  $T_w$  también se puede denominar Temperatura Crítica de Transición de Fase de Volumen (VPTCT) o Temperatura de Solución Crítica Menor (LCST) del hidrogel termosensible. Los hidrogeles termosensibles habituales adecuados para su uso en la invención tienen una absorción de agua elevada  $W$  que permanece sustancialmente constante a temperaturas inferiores a  $T_w$ , y que a continuación desciende de manera monotónica con respecto a un intervalo de temperaturas de unos pocos °C hasta un valor considerablemente menor que también permanece sustancialmente constante a medida que la temperatura aumenta adicionalmente.

55 En la técnica anterior se conoce un gel termosensible de este tipo como poli (N-isopropilacrilamida). Esta puede estar, por ejemplo, reticulada con N,N'-metilen-bis-acrilamida. Este material tiene una  $T_w$  de aproximadamente 32 °C y presenta una pérdida de volumen de aproximadamente un 90 % de vida al cambio en la capacidad de absorción de agua cuando se calienta desde una temperatura inferior a  $T_w$  hasta una temperatura de unos cuantos grados por encima de  $T_w$ .

60 Preferentemente,  $T_w$  es de 0 a 50 °C, más preferentemente de 20 a 45 °C, incluso más preferentemente de 25 a 35 °C.

65

Preferentemente, los restos reactivos del compuesto reticulable se colocan para que no reaccionen sustancialmente con el polímero estructural.

5 El material compuesto sólido puede ser un material compuesto de espuma sólida. En otras palabras, puede comprender celdas de gas dispersas o distribuidas a través de la estructura compuesta. La espuma puede ser una espuma de celda cerrada, en la que las celdas no están interconectadas sustancialmente de forma directa, pero preferentemente se trata de una espuma de celda abierta, en la que las celdas están sustancialmente interconectadas de modo que el gas o vapor puedan fluir de celda a celda. Por lo general, las celdas de gas tendrán diámetros de 5 a 100  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 10 a 50  $\mu\text{m}$  tal como se mide mediante fotomicrografía de secciones transversales de la espuma sólida. El diámetro medio de las celdas puede ser de 10 a 50  $\mu\text{m}$ .

El líquido acuoso mezclado puede ser un líquido acuoso mezclado espumado o que el material compuesto sólido, una vez formado, es un material compuesto de espuma sólida.

15 El líquido acuoso mezclado puede comprender adicionalmente un agente espumante. Este puede ayudar en la formación de la espuma. Por "agente espumante" se hace referencia a agente de superficie activa que puede aumentar la formación de espuma a través de reducción de la tensión superficial. El agente espumante puede estar presente hasta un 5 % en peso del líquido acuoso mezclado, preferentemente hasta un 3 % en peso.

20 Los agentes espumantes adecuados incluyen tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos, anfóteros y zwitteriónicos. También se pueden usar mezclas de tensioactivos adecuados. Por ejemplo, los agentes espumantes anfóteros incluyen alquilo betainas, alquil sultaínas y carboxilatos de alquilo. Los agentes espumantes aniónicos adecuados incluyen sulfatos de alquil éter, sulfatos de éter etoxilados, ésteres de fosfato, fosfatos de alquil éter, ésteres de fosfato de alcohol etoxilado, sulfatos de alquilo y sulfonatos de alfa olefina. También se pueden usar agentes espumantes catiónicos, tales como sales de alquil amonio cuaternario, sales de alquil bencil amonio cuaternario y sales de alquil amido amina amonio cuaternario. Como agentes espumantes también son adecuados los óxidos de alquil amina.

30 El compuesto reticulable se puede proporcionar en un primer líquido espumado antes de la formación del líquido acuoso mezclado. El polímero estructural se puede proporcionar en un segundo líquido espumado antes de la formación del líquido acuoso mezclado.

35 El primer líquido espumado que comprende el compuesto reticulable y el segundo líquido espumado que comprende el polímero estructural se pueden mezclar en conjunto para formar el líquido acuoso mezclado espumado. Por ejemplo, el primer y segundo líquidos espumados se pueden plegar suavemente en conjunto para evitar la ruptura de las espumas.

40 Un agente de soplado se puede incorporar en el primer y/o segundo líquidos y/o en el líquido acuoso mezclado para ayudar en la generación de una espuma. Con el término "agente de soplado" se hace referencia a un agente de soplado químico que genera gas para formar las celdas de espuma a partir de partículas sólidas.

45 Los agentes de soplado incluyen, por ejemplo, compuestos basados en azo-carbonato y basados en hidrazida, que incluyen azodicarbonamida, azodiisobutironitrilo, bencenosulfonahidrazida, 4,4-oxibenceno sulfonilsemicarbazida y similares. Los agentes de soplado sólidos por lo general se descomponen a una temperatura de 140 °C o más elevada. Un agente de soplado habitual es, por ejemplo, Expancel® 007 WUF 40 (AkzoNobel). Este se puede incorporar en un líquido que se va a espumar en forma de partículas (como partículas sólidas o líquidas) y se descompone para generar burbujas para proporcionar celdas de espuma después de su calentamiento. El agente de soplado puede estar presente hasta un 5 % en peso del líquido acuoso mezclado, preferentemente hasta un 3 % en peso.

50 El gas o gases usados para formar las celdas de la espuma se puede incorporar directamente en el primer, y/o segundo y/o líquido(s) acuoso mezclado en forma de gas o líquido, y pueden incluir, por ejemplo nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, hidrocarburos de bajo peso molecular tales como isobutano, argón, helio o similares.

55 El material compuesto sólido de la presente invención puede comprender adicionalmente aditivos y/o estabilizantes convencionales, tales como antioxidantes, estabilizantes, neutralizadores de ácido, agentes de eliminación, agentes colorantes, agentes anti-UV, agentes anti estáticos, agentes de deslizamiento/liberación de molde, retardante se llama, etc. Por lo general, cada uno de los aditivos de este tipo puede estar presentes en menos en un 5 % en peso, más preferentemente menos de un 3 % en peso con respecto al peso total del material compuesto sólido.

60 El primer medio de inducción se aplica preferentemente para inducir la formación del hidrogel termosensible antes de la aplicación del segundo medio de inducción para inducir la formación de la matriz de polímero estructural.

65 El polímero estructural puede ser cualquier polímero estructural adecuado capaz de formar una matriz sólida de autosoporte. Se cree que la matriz de polímero estructural es la que proporciona resistencia mecánica al material compuesto sólido de la invención. Por lo general, el polímero estructural se puede proporcionar en forma de una

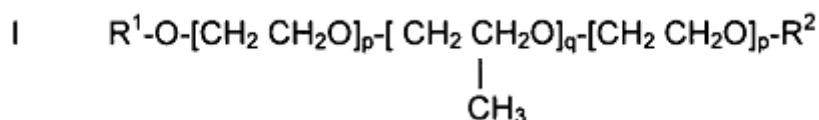
dispersión de látex (pequeñas partículas del polímero estructural dispersas como una emulsión o sol) que se puede inducir para formar una matriz sólida por retirada del líquido dispersante, por ejemplo por evaporación. Esto conduce a que las partículas de látex se junten y entren en contacto entre sí, uniéndose en conjunto para formar la matriz de polímero sólida. Un proceso de este tipo se puede describir como un proceso de sol-gel. El polímero estructural puede ser por ejemplo un caucho sintético o natural. Por ejemplo, el polímero estructural se puede seleccionar entre el grupo que consiste en poliuretanos, poliolefinas, poliacrilatos. El polímero estructural puede ser hidrófilo o hidrófobo, pero es preferentemente un polímero hidrófobo, de modo que no absorbe la humedad.

Los polímeros semicristalinos pueden ser útiles como el polímero estructural, incluyendo polímeros o copolímeros cristalinos, semicristalinos o cristalizables que se pueden procesar en estado fundido, incluyendo copolímeros de bloque, injerto y aleatorios. Los polímeros semicristalinos consisten en una mezcla de regiones amorfas y regiones cristalinas. Las regiones cristalinas son más ordenadas y segmentos de las cadenas se empaquetan en redes cristalinas. Si las regiones cristalinas se calientan por encima de la temperatura de fusión del polímero, las moléculas se hacen menos ordenadas o más aleatorias. Si se enfrían rápidamente, esta característica menos ordenada se "congela" en el lugar y se dice que el polímero resultante es amorfo. Si se enfrían lentamente, estas moléculas se pueden volver a empaquetar para formar regiones cristalinas y se dice que el polímero es semicristalino. Los polímeros semicristalinos útiles como el polímero estructural en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, polietileno de alta y baja densidad, polietileno de baja densidad lineal, polipropileno, polioximetileno, poli (metil penteno), poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), polibuteno, y poliestireno.

De forma adecuada, el polímero estructural se selecciona entre el grupo que consiste en poliuretanos, poliolefinas y poliacrilatos. Se pueden usar mezclas de polímeros estructurales, en las que éstos son mutuamente compatibles.

Otro método para formar la matriz de polímero estructural puede comprender la polimerización de oligómeros o monómeros del polímero estructural, inducida por el segundo medio de inducción, para formar la matriz de el polímero estructural. También se pueden usar combinaciones de estos métodos, por ejemplo con el monómero estando presente junto con partículas de látex para dar una mejora de la unión entre las partículas de látex para formar la matriz de polímero estructural. Un proceso de este tipo se establece, por ejemplo, en el documento EP0879830.

El compuesto reticulable usado para formar el hidrogel termosensible es preferentemente un copolímero tribloque no iónico modificado terminalmente de acuerdo con la fórmula I:



en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son restos reactivos que se pueden reticular mutuamente por el primer medio de inducción y en la que p es por lo general de 4 a 50, preferentemente de 5 a 20, más preferentemente de 6 a 12, por ejemplo de 7 a 10 y q es de 5 a 150, preferentemente de 10 a 50 más preferentemente de 12 a 40 por ejemplo de 15 a 20. La proporción p:q puede ser de forma adecuada de 1:1 a 1:4, preferentemente de 1:1,5 a 1:3. Por selección de los valores apropiados para p y q, T<sub>w</sub> se puede ajustar hasta una temperatura deseada para el polímero termosensible. Por ejemplo, cuando p es aproximadamente 9 y q es aproximadamente 15, el valor de T<sub>w</sub> será aproximadamente 35°.

Los copolímeros tribloque no iónicos de acuerdo con la Fórmula I, en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son H (es decir, están presentes grupos OH terminales), se conocen como poloxámeros, disponibles en el mercado de BASF con el nombre comercial Pluronic®. En la Fórmula I, se indica que el grado de polimerización para el oxietileno (p) es el mismo para cada bloque de polioxietileno del copolímero, pero en aras de la claridad se debería explicar que estos grados de polimerización son valores medios y son aproximadamente iguales en lugar de idénticos para cualquier fórmula en particular.

Para los materiales Pluronic®, la codificación de estos copolímeros comienza con una letra para definir su forma física a temperatura ambiente (L = líquido, P = pasta, F = copo (sólido)) seguido de dos o tres dígitos. El primer dígito (dos dígitos en un número de tres dígitos) en la denominación numérica, multiplicado por 300, indica el peso molecular aproximado del bloque de polioxipropileno; y el último dígito x 10 proporciona el porcentaje de contenido de polioxietileno (por ejemplo, L35 = Pluronic con una masa molecular de polioxipropileno de 900 g/mol y un contenido de polioxietileno de un 50 % - es decir pesos iguales de polioxipropileno y polioxietileno en la molécula). Los valores de p y q se pueden obtener sencillamente de manera algebraica a partir del código comercial numérico suponiendo que el peso molecular para cada monómero de oxipropileno sea 59 y el peso molecular para cada monómero de oxipropileno en la fórmula sea 44.

Por lo tanto, para Pluronic L35,  $q = 900/59 = 15,25$  y  $q = 0,5 \times (900/44) = 10,23$ .

Para Pluronic L42,  $q=1200/59 = 20,34$  y  $q=0,5 \times (20/80 \times 1200/44) = 6,8$ .

En la presente memoria descriptiva, el uso de p y q simplemente quiere hacer referencia a simplificar la convención de la definición de los poloxámeros comercialmente mediante la masa molecular de polioxipropileno y el porcentaje en peso de polioxietileno en un poloxámero mediante conversión algebraica. Se pretende que las dos definiciones de la estructura sean equivalentes, y definan la estructura del poloxámero antes de su incorporación en la estructura de los restos reactivos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> para producir el compuesto reticulable de Fórmula I.

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser cualquier resto reactivo adecuado usado en química de polímeros para proporcionar capacidad de reticulación. Pueden ser los mismos reactivos o pueden ser diferentes. Por ejemplo, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente entre restos reactivos seleccionados para que reaccionen mediante una reacción de condensación. R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se pueden seleccionar independientemente entre restos reactivos seleccionados para que reaccionen mediante una reacción de adición. Para R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se pueden usar parejas adecuadas de restos reactivos capaces de reaccionar para proporcionar enlace covalente.

Por ejemplo, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se pueden seleccionar independientemente entre acrilato, metacrilato, dialquilsiloxano, etileno, etileno sustituido o similares, con el primer medio de inducción adaptado para proporcionar enlace covalente entre R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>.

El acrilato y el metacrilato son restos reactivos particularmente preferentes. Estos se pueden formar, por ejemplo, por reacción de los grupos OH terminales del copolímero tribloque con cloruro de acrilóilo o cloruro de metacrilóilo, por ejemplo, en presencia de un catalizador básico.

El primer medio de inducción puede ser irradiación con radiación actínica, tal como radiación ultravioleta. En este caso, la composición acuosa mezclada puede comprender adicionalmente un catalizador para inducir la reticulación del compuesto reticulable, por ejemplo un denominado fotoiniciador, por ejemplo los fotoiniciadores Irgacure® disponibles en la compañía Ciba.

El segundo medio de inducción induce la formación de la matriz de polímero estructural a partir del monómero, oligómero o partículas de polímero del polímero estructural. Cuando el polímero estructural está presente como partículas de látex, el segundo medio de inducción puede comprender el secado del líquido acuoso mezclado para retirar agua y de ese modo se forma la matriz de polímero estructural.

Cuando se necesita una espuma, la formación del material compuesto sólido puede comprender secado y satinado. El secado inicial se puede realizar como el segundo medio de inducción hasta un nivel que dé como resultado un material con suficiente resistencia física para su manipulación pero que contenga suficiente agua para permitir adicionalmente una deformación mediante calandrado. Por lo general, el secado se puede realizar a temperaturas entre 80 y 120 °C durante aproximadamente 2 minutos. El calandrado se realiza por lo general para triturar las celdas de espuma de modo que se proporciona la espuma con una estructura de espuma de celda abierta.

La invención proporciona un material compuesto sólido de acuerdo con la reivindicación 10. El material compuesto es para su uso como un revestimiento de fibra, membrana o textil que comprende, o que consiste esencialmente en, un polímero estructural y un hidrogel termosensible reticulado en una matriz interpenetrante sólida. El material compuesto sólido de la reivindicación 10 se puede obtener con el método de la reivindicación 1.

El polímero estructural es preferentemente un polímero hidrófobo, de modo que no absorbe sustancialmente la humedad.

Las características anteriores del método de la invención se pueden aplicar al material compuesto sólido de la invención, y se pueden combinar, por ejemplo como se establece en las reivindicaciones.

El hidrogel termosensible es adecuadamente como se establece en la reivindicación 1.

El material compuesto sólido puede ser un material compuesto sólido espumado, y que preferentemente tiene una estructura de espuma de celda sustancialmente abierta. El polímero estructural es adecuadamente como se ha establecido anteriormente en el presente documento, al igual que el hidrogel reticulado termosensible.

La invención proporciona una fibra, hilo, o membrana que consiste esencialmente en el material compuesto sólido de acuerdo con la reivindicación 10. El material compuesto sólido de la reivindicación 10 se puede fabricar en una fibra o membrana, por ejemplo, siguiendo el método de la reivindicación 1 para formar el líquido mezclado, a continuación induciendo la reticulación del compuesto reticulable con el primer medio de inducción de modo que se

forma el hidrogel termosensible. A continuación, la mezcla resultante se puede procesar en una fibra usando medios convencionales tales como extrusión, mientras se realiza la etapa de inducción del polímero estructural para formar la matriz de polímero estructural mediante un segundo medio de inducción. La fibra resultante se puede tejer en un hilo mediante métodos de tejido industrial. Para una membrana, la mezcla resultante se puede procesar usando técnicas convencionales de formación de láminas para proporcionar una membrana de alto soporte, fina. Cuando se necesita una estructura de espuma de celda abierta para membrana, esto se puede conseguir formando una capa de espuma de celda cerrada y someténdola a calandrado, como se ha establecido anteriormente en el presente documento, para romper las celdas cerradas de modo que se formen vías abiertas entre las mismas para producir una estructura de celda abierta.

La invención también proporciona una fibra, hilo o textil que comprende un revestimiento de un material compuesto sólido de acuerdo con la reivindicación 10. El material compuesto sólido se puede revestir, por ejemplo, sobre una fibra hilo o textil de acuerdo con el líquido mezclado del método de la reivindicación 1, con las etapas (iv) y (v) del método de la reivindicación 1 realizadas en el líquido mezclado después de que se haya puesto en su lugar como una capa de revestimiento.

La invención también proporciona una prenda de vestir que comprende un material compuesto sólido de acuerdo con la reivindicación 10. Esta prenda de vestir puede comprender una capa o membrana del material compuesto sólido, o puede tener el material compuesto sólido revestido sobre una superficie. La prenda de vestir puede estar formada al menos parcialmente a partir de fibras o hilos del material compuesto sólido de la reivindicación 10 o de fibras o hilos revestidos con el material compuesto sólido de la reivindicación 10.

En el uso, el material compuesto sólido de la invención se hinchará a temperaturas inferiores a  $T_w$  cuando la humedad relativa de las zonas circundantes es elevada. Esto se debe a la capacidad del hidrogel termosensible de absorber la humedad a temperaturas inferiores a su VPTCT. Por lo tanto, el material compuesto sólido se encontrará en una forma hinchada a temperaturas inferiores a  $T_w$ . Cuando el material compuesto sólido tiene una estructura de espuma, las celdas de la espuma estarán sustancialmente cerradas o bloqueadas. Aunque el vapor de agua puede pasar a través del material compuesto sólido en estas condiciones, el material fuese sustancialmente impermeable al agua líquida y al aire. Por ejemplo, si el material compuesto sólido se usa como una membrana o capa de revestimiento en un textil en una prenda de vestir que se usa cerca del cuerpo, el calor del cuerpo debería dirigir la humedad del sudor en forma de vapor desde el lado del cuerpo de la membrana hacia el lado externo de la membrana (con la condición de que la HR externa sea suficientemente baja). Sin embargo, el aire frío y el agua líquida pueden no ser capaces de pasar sustancialmente a través de la membrana desde el exterior para alcanzar el cuerpo del usuario que usa la prenda. Esto puede proporcionar una buena comodidad a temperaturas ambientales bajas.

A temperaturas con un exceso de  $T_w$ , la membrana o revestimiento textil puede perder sustancialmente la humedad absorbida debido a que el componente de hidrogel termosensible ya no tenga capacidad de absorción en la misma medida. Esto puede conducir a un encogimiento del volumen de la membrana. Cuando la membrana tiene estructura de espuma, esto debería conducir a que los poros de la espuma que se encuentren en un estado abierto de modo que el aire así como el vapor puedan pasar a través de la membrana más fácilmente. Esto puede conducir a un aumento del enfriamiento y tasas de pérdida de humedad más elevadas del cuerpo del usuario que viste la prenda, de modo que aumenta la comodidad para el usuario que viste la prenda a temperaturas superiores a  $T_w$ .

En el caso en el que el material compuesto sólido se usa para revestir las fibras o hilos de un textil preparado mediante tejido, de punto o sin tejer usado en una prenda de vestir, el material compuesto sólido se puede hinchar a temperaturas bajas, inferiores a  $T_w$ , cerrando los huecos entre las fibras/hilos de modo que el agua líquida y el aire externo frío queden excluidos, aunque el vapor de agua del sudor aún se puede dirigir hacia el exterior. A temperaturas superiores a  $T_w$ , el revestimiento se puede coger, abriendo los espacios huecos entre fibras/hilos en el textil y permitiendo de este modo que el aire y el vapor circulen más libremente.

Siempre que sea apropiado, el uso del término "comprende" o "que comprende" también se puede tomar para que incluya el significado de "consiste esencialmente en" o "que consiste esencialmente en".

Las características opcionales y/o preferentes establecidas se pueden usar ya sea de forma individual o en combinación entre sí cuando sea apropiado y en particular en las combinaciones como se establece en las reivindicativas adjuntas. Las características opcionales y/o preferentes para cada aspecto de la invención que se han establecido anteriormente también se puedan aplicar a cualquier otro aspecto de la invención, cuando sea apropiado.

### Ejemplo

A continuación se describirá una realización específica de la presente invención, solamente a modo de ejemplo.

Pluronic® L35, un poloxámero tal como se proporciona por BASF se modificó químicamente por reacción con cloruro de acrilóilo para formar un compuesto de acuerdo con la Fórmula I mencionada anteriormente en la que tanto  $R^1$



5 como R<sup>2</sup> son grupos acrilato. Para este compuesto, haciendo referencia a la Fórmula I, p es aproximadamente 10 y q es aproximadamente 15. El compuesto reticulable se preparó como una solución en agua con un 50 % en peso del compuesto, un 2 % en peso de Lavioron® 118SK óxido de alquil amina ex Cognis Alemania (en forma de un agente espumante) y un 0,01 % en peso de un fotoiniciador de UV (una mezcla de Irgacure® 184 y 819 de CIBA). La mezcla es el primer líquido (una solución).

Para el segundo líquido, se usó una masa igual de un 50 % en peso de una dispersión acuosa de látex de poliacrilato comercial.

10 Tanto el primer como el segundo líquidos se espumaron y el primer y segundo líquidos espumados se plegaron en conjunto y se aplicaron a una lámina de transferencia en forma de una película fina.

La radiación de UV se dirigió sobre la película como un primer medio de inducción de modo que los restos de acrilato de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> del compuesto reticulable se reticulan y forman la red de hidrogel termosensible.

15 La película resultante se colocó a continuación en un horno a 100 °C durante 2 minutos para un secado inicial para retirar agua y para actuar como as segundo medio de inducción y para formar una matriz de polímero estructural a partir de las partículas de látex de poliacrilato. Por lo tanto, en este ejemplo, el segundo medio de inducción comprende el secado del látex.

20 El material compuesto de espuma sólida resultante se tituló a continuación entre los rodillos de un molino giratorio (calandrado) para proporcionar una estructura de espuma de celda abierta.

25 El material se secó a continuación a 120 °C durante un periodo adicional de 4 minutos para completar la solidificación de la matriz de polímero estructural.

30 La permeabilidad al vapor de agua de la membrana resultante (con un espesor de aproximadamente 100 micrómetros) se midió como una función de la temperatura ambiente mediante control de la pérdida de humedad por vía gravimétrica a través de la membrana de un 100 % de HR de un frasco de muestra mantenido 37 °C.

Un ejemplo comparativo se preparó usando el método que se ha expuesto anteriormente, pero usando solamente el segundo líquido (sin adición del primer líquido).

35 Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Temperatura/°C	20	25	30	35	40
Permeabilidad (espuma comparativa)	5454	5292	4531	4465	2665
Permeabilidad (material compuesto de espuma de con la invención)	3694	3266	2397	2764	2597

40 Las unidades de permeabilidad se expresan en g/m<sup>2</sup>/día para transmisión de agua a través de la membrana.

45 Se puede observar que por debajo de 35 °C, la permeabilidad al vapor de agua disminuye con el aumento de la temperatura tanto para la espuma comparativa como para la espuma de acuerdo con la invención, pero por encima de 30 °C, la espuma comparativa continúa mostrando una reducción monotónica de la permeabilidad con aumentos de la temperatura mientras que la espuma de acuerdo con la invención de muestra un aumento de la permeabilidad notable.

50 Se observará que se pueden realizar numerosas modificaciones a la realización descrita anteriormente sin apartarse del alcance de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas. Por ejemplo, se pueden usar diferentes restos reactivos como restos reactivos terminales para el poloxámero Pluronic® para proporcionar reticulación, o diferentes valores de p o q se puede usar para el poloxámero para atacar a medida el valor de T<sub>w</sub>.

Se cree que la alta capacidad de respuesta de la permeabilidad del material compuesto sólido de la invención a temperatura ambiente surge de la naturaleza bicontinua de las matrices interunidas del polímero estructural y del hidrogel termosensible.

55 También se ha encontrado que la incorporación del hidrogel termosensible en una matriz de polímero estructural usando el método de la invención proporciona un material compuesto sólido que es más físicamente estable a los ciclos de humectación/secado que si las partículas de hidrogel estuvieran simplemente dispersas como la fase discontinua en una matriz de polímero estructural continua. Se ha encontrado que con la última colocación, las partículas de hidrogel se pueden llegar a separar de la matriz de polímero estructural después de un número de  
60 ciclos de humectación/secado.

5 Se debe considerar que las realizaciones descritas e ilustradas tienen un carácter ilustrativo y no limitante, entendiéndose que solamente se han mostrado y descrito las realizaciones preferentes y que se desea proteger todos los cambios y modificaciones que entran dentro del alcance de las invenciones como se define en las reivindicaciones. Se debería entender que aunque el uso de términos tales como "preferente", "preferentemente", "preferido" o "más preferente" en la descripción sugiere que puede ser deseable una característica descrita de ese modo, sin embargo puede no ser necesaria y las realizaciones que carecen de una característica de este tipo se pueden contemplar como dentro del alcance de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas. En 10 relación con las reivindicaciones, se pretende que cuando los términos tales como "un", "uno", "al menos uno", o "al menos una parte" se usan para introducir una característica, no hay intención de limitar la reivindicación solamente a una de tales características a menos que se indique lo contrario de forma específica en la reivindicación. Cuando se usa la expresión "al menos una porción" y/o "una porción", el artículo puede incluir una porción y/o todo el artículo a menos que se indique lo contrario de forma específica.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un material compuesto sólido que comprende una matriz de polímero estructural y un hidrogel, método que comprende:

- 5 i) proporcionar el polímero estructural como monómero, oligómero o partículas de polímero,
- ii) proporcionar un compuesto reticulable que comprenda restos reactivos que se puedan reticular mutuamente para formar el hidrogel,
- 10 iii) formar una mezcla sustancialmente homogénea del compuesto reticulable y las partículas de monómero, oligómero o polímero de polímero estructural en un líquido acuoso mezclado,
- iv) inducir la reticulación del compuesto reticulable mediante un primer medio de inducción de modo que se forma el hidrogel,
- 15 y
- v) formar la matriz de polímero estructural a partir del polímero estructural mediante un segundo medio de inducción,
- en donde el hidrogel tiene una capacidad de absorción de agua W a una humedad relativa de un 100 % y presenta una temperatura de transición  $T_w$ , en donde W a temperaturas inferiores a  $T_w$  es mayor que W a temperaturas superiores a  $T_w$ .

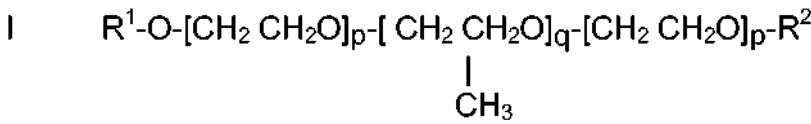
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 en el que  $T_w$  es de 0 a 50 °C.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en el que el líquido acuoso mezclado es un líquido acuoso mezclado espumado, de modo que el material compuesto sólido es un material compuesto de espuma sólida.

4. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que el primer medio de inducción se aplica para inducir la formación del hidrogel antes de la aplicación del segundo medio de inducción para inducir la formación de la matriz de polímero estructural.

5. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que el polímero estructural se selecciona entre el grupo que consiste en poliuretanos, poliolefinas y poliacrilatos.

6. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que el compuesto reticulable es un copolímero tribloque no iónico de acuerdo con la fórmula I:



en la que  $R^1$  y  $R^2$  son restos reactivos que se pueden reticular mutuamente con el primer medio de inducción y en la que p es de 4 a 50 y q es de 5 a 150.

7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6 en el que  $R^1$  y  $R^2$  se seleccionan independientemente entre acrilato, metacrilato, dialquilsiloxano, etileno o etileno sustituido.

8. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que el primer medio de inducción es irradiación con radiación actínica.

9. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que el segundo medio de inducción comprende secar el líquido acuoso mezclado para eliminar el agua de modo que se forma la matriz de polímero estructural.

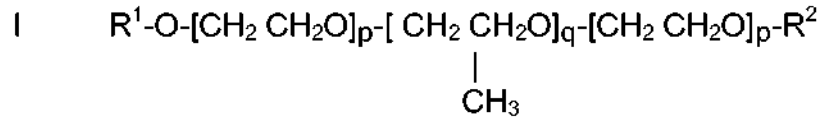
10. Un material compuesto sólido para su uso como un revestimiento de fibra, de membrana o de textil que comprende, o que consiste esencialmente en un polímero estructural y un hidrogel reticulado como matrices interpenetrantes sólidas, en donde el hidrogel tiene una capacidad de absorción de agua W a una humedad relativa de un 100 % y presenta una temperatura de transición  $T_w$ , en donde W a temperaturas inferiores a  $T_w$  es mayor que W a temperaturas superiores a  $T_w$ , opcionalmente en donde  $T_w$  es de 0 a 50 °C.

11. Un material compuesto sólido de acuerdo con la reivindicación 10 en el que el polímero estructural es un polímero hidrófobo.

12. Un material compuesto sólido de acuerdo con de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11 que es un material compuesto sólido espumado, que tiene opcionalmente una estructura de espuma de celda abierta.

13. Un material compuesto sólido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 en el que el polímero estructural se selecciona entre el grupo que consiste en poliuretano, poliolefina y poliacrilato, preferentemente poliolefina.

5 14. Un material compuesto sólido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13 en el que el hidrogel reticulado comprende copolímero tribloque no iónico reticulado de acuerdo con la fórmula I:



10 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son restos reactivos que se reticulan mutuamente en el hidrogel reticulado y en la que p es de 4 a 50 y q es de 5 a 150, opcionalmente en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente entre acrilato, metacrilato, dialquilsiloxano, etileno o etileno sustituido.

15 15. Una fibra, un hilo o un textil que comprenden un revestimiento de un material compuesto sólido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14; o una fibra, un hilo o una membrana que consisten esencialmente en un material compuesto sólido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14.