

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 210**

51 Int. Cl.:

C09D 183/04 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2007 PCT/US2007/003540**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.08.2007 WO07095106**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2007 E 07750381 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017 EP 1984466**

54 Título: **Partículas recubiertas sensibles**

30 Prioridad:

14.02.2006 US 773046 P

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

03.07.2017

73 Titular/es:

**THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.0%)
One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, OH 45202, US**

72 Inventor/es:

**GARTSTEIN, VLADIMIR;
SALLOUM, DAVID, S.;
SHERMAN, FAIZ, FEISAL;
LUPITSKY, ROBERT, MIKHAILOVYCH;
MINKO, SERGIY;
MOTORNOV, MIKHAIL y
SHEPAROVYCH, ROMAN, BOGDANOVYCH**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 621 210 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

Partículas recubiertas sensibles

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un recubrimiento sensible proporcionado sobre la superficie interfacial de una partícula. Especialmente, la invención se refiere a un recubrimiento sensible que comprende al menos un polímero sustancialmente hidrófobo y al menos un polímero sustancialmente hidrófilo formado sobre la superficie interfacial de una partícula. Más especialmente, la invención se refiere a un recubrimiento sensible que puede cambiar de un primer estado a al menos un segundo estado, por ejemplo, de un estado sustancialmente hidrófilo a un estado sustancialmente hidrófobo, tras exposición a un estímulo externo, un cambio en una condición ambiental, o en el tiempo.

15 Antecedentes de la invención

Las interacciones en la interfase sólido/líquido, tal como la adsorción de proteínas, la adhesión celular y el bioensuciamiento, pueden estar determinadas por la superficie más exterior de un sustrato. Para mejorar las propiedades interfaciales de un producto, es deseable potenciar o prevenir los atributos de humedad asociados con un sustrato concreto. Por ejemplo, ha sido deseable el avance de las tecnologías que se refieren a las propiedades de humectabilidad de productos concretos, tales como artículos de higiene femenina y artículos de incontinencia, productos para el cuidado infantil, productos para el cuidado de tejidos y, generalmente, artículos desechables para mejorar la comodidad. Se han empleado muchas técnicas para resolver estos problemas, pero han fracasado en proporcionar un sustrato comercialmente viable que proporcione un uso diverso en productos de higiene de consumo.

Por ejemplo, la película de Nanopin que se desarrolló alrededor de 2005 poseía propiedades hidrófobas muy inusuales. Dicha tecnología se identifica por tener un “Efecto Loto”, donde la superficie presenta una característica hidrófoba, es decir, características de humectabilidad extremadamente malas y ángulos de contacto con el líquido elevados. Una gotícula de agua que entra en contacto con la superficie de la película de Nanopin forma una esfera casi perfecta con un ángulo de contacto húmedo de aproximadamente 178°.

Aunque las superficies hidrófobas tales como la película de Nanopin pueden ofrecer numerosas ventajas comerciales, el recubrimiento de una superficie de un sustrato para proporcionar dichas condiciones hidrófobas fracasa en resolver los problemas comercialmente viables de ser útiles para una gama de usos diversa. Por ejemplo, puede ser deseable formar o recubrir una superficie para que presente propiedades hidrófilas en un primer momento pero, tras la aplicación de un estímulo externo, pueda pasar a mostrar propiedades hidrófobas en un segundo momento. Otro ejemplo puede incluir el deseo de formar o recubrir una superficie para que presente propiedades hidrófobas en un momento final, pero requiere que el recubrimiento esté en un estado hidrófilo inicial para permitir que la sustancia se disperse en un medio acuoso. Sin pretender imponer ninguna teoría, un consumidor puede desear una solución líquida, que comprende partículas hidrófilas, para su aplicación sobre una superficie doméstica con fines de limpieza. Tras la deposición y el secado, las partículas hidrófilas pueden cambiar del primer estado hidrófilo a un segundo estado hidrófobo para evitar que el material de bioensuciamiento, tal como un fluido biológico se adhiera a la superficie.

Para potenciar las propiedades de humectabilidad de un sustrato para uso comercial como se ha mostrado anteriormente, debe existir una enseñanza que permita dicho suceso de cambio entre los estados hidrófilo e hidrófobo, especialmente tras la aplicación de un estímulo externo y/o el cambio en una condición ambiental. Como la técnica anterior no describe tales estructuras, y mucho menos métodos de formarlas, la presente invención supera tales deficiencias e inconvenientes mediante las partículas descritas en la presente memoria.

50 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una partícula recubierta sensible que comprende al menos una partícula que comprende una superficie interfacial a la cual se une un recubrimiento sensible, comprendiendo dicho recubrimiento sensible (a) al menos un polímero sustancialmente hidrófobo basado en silicona y (b) al menos un polímero sustancialmente hidrófilo en donde dicha partícula de recubrimiento sensible está en un primer estado.

55 Descripción detallada de la invención

Aunque la memoria descriptiva concluye con las reivindicaciones que describen especialmente y reivindican de forma específica la invención, se cree que la presente invención se entenderá mejor a partir de la siguiente descripción.

Todos los porcentajes, partes y relaciones se basan en el peso total de las composiciones de la presente invención, salvo que se indique lo contrario. Todos estos pesos según se indican en el listado de ingredientes están basados en el nivel activo y, por tanto, no incluyen disolventes o subproductos que puedan estar incluidos en materiales comerciales, salvo que se indique lo contrario. El término “porcentaje en peso” puede denotarse como “% en peso” en la presente memoria. Excepto donde se presenten ejemplos específicos de valores medidos reales, los valores numéricos indicados en la presente memoria deberían considerarse como si estuvieran calificados por la palabra “aproximadamente”.

Todos los pesos moleculares en la presente memoria son peso molecular promedio en peso expresado como gramos/mol, salvo que se indique lo contrario.

5 En la presente memoria, “que comprende” significa que se pueden añadir otras etapas y otros ingredientes que no afectan al resultado final. Este término abarca los términos “que consiste en” y “que esencialmente consiste en”. Las composiciones y los métodos/procesos de la presente invención pueden comprender, consistir en y esencialmente consistir en los elementos y limitaciones esenciales de la invención descritos en la presente memoria, así como cualquiera de los ingredientes, componentes, etapas o limitaciones adicionales u opcionales descritos en la presente memoria.

10 El término “sustrato” como se usa en la presente memoria, se refiere a cualquier superficie orgánica, inorgánica, sintética o no sintética. Los ejemplos de un sustrato incluyen, aunque no de forma limitativa, una oblea de semiconductor, piel, tejido, superficies duras y blandas, células, materiales tejidos y no tejidos, cabello, prendas de vestir, textiles, y combinaciones de los mismos.

15 Se entiende el término “partículas” como una única partícula o un agregado de partículas.

20 El término “superficie interfacial” en la presente memoria se refiere a cualquier región que separa una fase única o multifases. Dichas multifases incluyen, aunque no de forma limitativa, fase sólido-líquido, fase líquido-gas, fase sólido-gas y fase sólido-sólido. Aunque la superficie interfacial de la presente invención se dirige a una fase sólido-gas, se entiende que otras fases serán suficientes cuando estén presentes.

25 La presente invención se refiere a un recubrimiento sensible sobre una parte o sobre la superficie completa de una partícula. El recubrimiento sensible comprende dos o más polímeros unidos a la superficie interfacial de una partícula. Dicha partícula puede utilizarse para interactuar con la interfase de un sustrato en el que se pueden mejorar las propiedades de humectabilidad.

30 Las partículas de la presente invención pueden ser blandas, duras, orgánicas, inorgánicas o mezclas de los mismos, y pueden seleccionarse del grupo que consiste en óxidos, metales y aleaciones metálicas. Por ejemplo, las partículas inorgánicas duras de la presente invención pueden incluir, aunque no de forma limitativa, óxido de aluminio, óxido de magnesio, hierro, óxido de hierro, dióxido de titanio, sílice, cinc, óxido de cinc hierro, óxido de cinc. Las partículas orgánicas blandas de la presente invención pueden incluir, aunque no de forma limitativa, dendrímeros con grupos superficiales tales como poli(amidoamina) (PAMAM) fósforo y polipropilenimina; polímeros de silsesquioxano; poliestireno; metacrilato de polimetilo; polietileno; nylon; melamina (polimetilenmelamina); polilactida; dextrina; y quitosán. Se pueden seleccionar las partículas de la presente invención según su valor de módulo de Young (GPa). Las partículas de la presente invención pueden tener un valor del módulo de Young de aproximadamente 0,01 GPa a aproximadamente 1.000 GPa. Las partículas orgánicas blandas de la presente invención pueden tener un valor del módulo de Young de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 GPa. Las partículas inorgánicas duras de la presente invención pueden tener un valor del módulo de Young de aproximadamente 50 GPa a aproximadamente 1.000 GPa.

40 Las partículas recubiertas sensibles deben ser lo suficientemente pequeñas para minimizar la interferencia con los atributos superficiales visuales de un sustrato al cual pueden adherirse. Por tanto, las partículas pueden tener un tamaño de aproximadamente 1 nm, de aproximadamente 10 nm, de aproximadamente 20 nm o de aproximadamente 50 nm, y no más de aproximadamente 1 μ m, no más de aproximadamente 500 nm, no más de 250 nm, o no más de aproximadamente 100 nm. Las partículas pueden también tener forma redonda, de tipo plaqueta, elípticas, esféricas, cilíndricas, tubulares o irregulares.

50 Los polímeros de la presente invención pueden ser sustancialmente hidrófobos, sustancialmente hidrófilos, sustancialmente oleófobos, sustancialmente oleófilos, o mezclas de los mismos. Los polímeros sustancialmente hidrófobos de la presente invención pueden seleccionarse de grupos de silicona, grupos flúor, o mezclas de los mismos. Especialmente, los polímeros sustancialmente hidrófobos basados en silicona de la presente invención pueden comprender polímeros de siloxano, específicamente polidimetilsiloxano (PDMS) o PDMS terminado en aminopropilo. Los polímeros sustancialmente hidrófilos de la presente invención pueden ser un polielectrolito, específicamente polietilenimina (PEI). Especialmente, los polímeros sustancialmente hidrófilos se pueden seleccionar del grupo que consiste en poli(óxido de etileno) y sus derivados, poli(acrilamida) y sus derivados, ácido polialquilo (acrílico) y sus sales, ácido poliestireno sulfónico y sus sales, y mezclas de los mismos. Los polímeros pueden unirse a la partícula en cantidades variables. Por ejemplo, un 70 % de los polímeros sustancialmente hidrófobos pueden comprender PDMS mientras que el 30 % restante de los polímeros sustancialmente hidrófilos pueden comprender PEI.

60 Sin pretender imponer ninguna teoría, el recubrimiento sensible de la presente invención puede comprender polidimetilsiloxano (PDMS) como polímero sustancialmente hidrófobo. PDMS tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de aproximadamente 125 °C negativos (-125 °C) y un punto de fusión (T_m) de aproximadamente 40 °C negativos (-40 °C). PDMS tiene enlaces siloxano muy flexibles y la T_g de PDMS permite una flexibilidad adicional en el diseño y la modificación de la cadena principal del PDMS. Por ejemplo, se pueden añadir polímeros funcionales a la cadena principal del PDMS que alteran la T_g del PDMS. El PDMS tiene también una mayor permeabilidad a los gases que la mayoría de otros materiales elastoméricos. Una característica importante que el PDMS proporciona es

una energía superficial muy baja que se produce a partir de la superficie polimérica de silicona. PDMS tiene una energía superficial de aproximadamente 0,02 Newton/m (20 dinas/cm). Se puede seleccionar la polietilenimina (PEI) como el polímero sustancialmente hidrófilo debido a su disponibilidad y buena solubilidad al pH deseado. Esta proporciona los grupos reactivos (grupos amino) para el injerto en una superficie de partícula.

La relación en masa de polímeros sustancialmente hidrófobos a polímeros sustancialmente hidrófilos puede ser mayor de aproximadamente 0,01, mayor de aproximadamente 0,05, mayor de aproximadamente 1,0, mayor de aproximadamente 2,0 o menor de aproximadamente 100, menor de aproximadamente 50,0, menor de aproximadamente 10,0, menor de aproximadamente 8,0 o menor de aproximadamente 2,0. Por ejemplo, la relación en masa de polímeros sustancialmente hidrófobos a polímeros sustancialmente hidrófilos puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 100.

Los polímeros de la presente invención se unen a la superficie interfacial de una partícula para formar un recubrimiento sensible por medio de injerto. La combinación de elementos concretos, tales como la selección de polímeros, los grupos funcionales que se unen a los polímeros seleccionados y la relación en masa de los polímeros están entre los diversos factores para programar el recubrimiento sensible de las partículas de la presente invención. Por “programar”, se entiende que el recubrimiento sensible se ajusta mediante los factores anteriormente mencionados para existir en un estado concreto, tal como sustancialmente hidrófobo, sustancialmente hidrófilo, sustancialmente oleófobo, sustancialmente oleófilo, o mezclas de los mismos. El “primer estado” se considera como el primer estado en que existe la partícula. Los estados se suceden ordenadamente, por tanto (segundo estado, tercer estado, etc...) posteriormente. El término “sensible” se usa para describir el comportamiento de la partícula recubierta cuando se expone a un estímulo externo que incluye, aunque no de forma limitativa, el entorno, el pH, la polaridad, la temperatura y la superficie del sustrato (textura, tipo [sólido, líquido, gas], material, etc...). Las partículas pueden depositarse sobre un sustrato en el que el sustrato existirá en un primer estado concreto. Debido a la presencia de las partículas sobre el sustrato, el sustrato responderá a cualquier estímulo externo para proporcionar propiedades de humectabilidad ventajosas.

Sin pretender imponer ninguna teoría, las partículas recubiertas sensibles pueden comprender un recubrimiento que comprende PDMS y PEI, en donde, debido a los polímeros sustancialmente hidrófilos (PEI), el recubrimiento permite que las partículas estén sustancialmente en un primer estado hidrófilo. Cuando una composición que comprende dichas partículas se expone a un estímulo externo, tal como calor, las partículas pueden “responder” cambiando del primer estado sustancialmente hidrófilo a un segundo estado sustancialmente hidrófobo. Estas partículas pueden exponerse además a una solución ácida con un pH de aproximadamente 5,5, en donde la partícula puede “responder” de nuevo cambiando del segundo estado sustancialmente hidrófobo a un tercer estado sustancialmente hidrófilo.

Las partículas de la presente invención pueden también someterse a reversión como parte de la respuesta o cambio de un estado a otro. Por ejemplo, una composición que comprende las partículas sustancialmente hidrófobas de la presente invención puede exponerse a un estímulo externo, tal como UV, pH o temperatura, dando lugar a que las partículas cambien del primer estado sustancialmente hidrófobo a un segundo estado sustancialmente hidrófilo. Tras un período de tiempo, las partículas pueden revertir hacia un estado sustancialmente hidrófobo sin exposición adicional a un estímulo externo.

De esta manera, una partícula de la presente invención puede permanecer en un estado concreto hasta la exposición a un estímulo externo. El tiempo, sin embargo, puede actuar también como un factor intencional o no intencional que actúa también como un disparador para hacer que las partículas cambien. La respuesta de las partículas es, sin embargo, determinable por su programación. Dicho comportamiento es ilustrativo del recubrimiento y, por tanto, de la partícula recubierta sensible de la presente invención.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes describen y demuestran más detalladamente realizaciones dentro del ámbito de la presente invención. Los ejemplos se proporcionan únicamente con fines ilustrativos y no deben considerarse limitaciones de la presente invención puesto que son posibles muchas modificaciones de los mismos sin abandonar el ámbito de la invención.

Ejemplo 1

Nanopartículas de sílice (tamaño de partículas: 0,014 μ , área superficial: 200 \pm 25 m²/g) se secaron en un horno al vacío a 120 °C durante 12 h y a después se utilizaron inmediatamente para la silanización (véase a continuación). Se dispersó 1 g de partículas de sílice en 200 ml de tolueno en un baño de ultrasonidos durante 2 h. Se añadieron 2 ml de GPS (3-[glicidoxipropil]trimetoxisilano) a la dispersión y la mezcla se agitó durante 12 h a temperatura ambiente. Posteriormente, las partículas se aislaron de la mezcla de silanización mediante centrifugación, se volvieron a dispersar en tolueno y se centrifugaron de nuevo. El proceso de lavado se repitió con tolueno una vez más. Tras la centrifugación final, las partículas se volvieron a dispersar en MEK (metil etil cetona) con concentración de las partículas del 1 %. En la siguiente etapa, las partículas modificadas con GPS (20 ml de una dispersión al 1 % en MEK) se mezclaron con 4 g de PDMS (polidimetilsiloxano con grupo funcional en el extremo amino, Pm 30 K), seguido de la evaporación del disolvente a una temperatura menor de 50 °C. La mezcla de polímero-partículas se

dividió en tres partes. Las mezclas se calentaron en un horno al vacío a 90 °C durante 3 h (Muestra n.º 1), 80 °C durante 1 h (Muestra n.º 2) y 70 °C durante 1 h (Muestra n.º 3) para conseguir tres densidades de injerto diferentes de las capas de PDMS. Las partículas se aislaron mediante centrifugación, se volvieron a dispersar en MEK y se centrifugaron de nuevo. Este proceso de lavado se repitió tres veces para retirar el PDMS no injertado. El injerto de PEI (polietilenimina, Pm 25 K) se llevó a cabo de la misma manera que el injerto de PDMS. La temperatura del injerto fue de 90 °C con un tiempo del injerto de 3 h para cada muestra. Tras la retirada del PEI no injertado, las partículas se dispersaron en agua a pH 2. Después, el pH de la mezcla se ajustó a pH 5 añadiendo una solución de NaOH. Las partículas conmutables modificadas se encuentran finalmente en una dispersión acuosa.

10 Ejemplo 2

El procedimiento sintético comienza con el injerto covalente de GPS sobre las partículas de polimetilsilsesquioxano (300 nm), seguido del consiguiente injerto de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) y polietilenimina (PEI). Se añadieron 0,4 ml de GPS a una solución de 40 ml de una dispersión de partículas al 1 % en metil etil cetona (MEK) y la mezcla se agitó durante 12 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, las partículas se aislaron de la mezcla de silanización mediante centrifugación, se volvieron a dispersar en MEK y se centrifugaron de nuevo. El proceso de lavado se repitió tres veces más. En la siguiente etapa, las partículas modificadas con GPS (40 ml de una dispersión al 1 % en el MEK) se mezclaron con poli(dimetilsiloxano) al 10 %, terminado con aminopropilo (Pm 30.000). La mezcla se calentó en un baño de agua a 70 °C durante 6 horas a la vez que se agitaba vigorosamente. Después de esto, la dispersión se lavó de su polímero sin reaccionar mediante el proceso de centrifugación descrito anteriormente. La dispersión de partículas injertada con PDMS (1 % en MEK) se dividió en cuatro partes. Cada parte se mezcló con PEI exento de agua (Pm 25.000) a una concentración de 10 % en peso. Las mezclas se calentaron en un baño de agua a 70 °C mientras que se agitaban vigorosamente en una variedad de tiempos para conseguir diferentes densidades de injerto de capas de PEI. Las partículas se lavaron del PEI sin reaccionar mediante el proceso de centrifugación descrito anteriormente y a continuación se dispersaron en agua Millipore que contenía 1 % en peso de sólidos.

Las dimensiones y valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos indicados, sino que, salvo que se indique lo contrario, debe considerarse que cada dimensión significa tanto el valor indicado como un intervalo funcionalmente equivalente en torno a ese valor. Por ejemplo, una dimensión descrita como “40 mm” se refiere a “aproximadamente 40 mm”.

Todos los documentos citados en la Descripción detallada de la invención están incorporados, en su parte relevante, como referencia en la presente memoria. En la medida en que cualquier significado o definición de un término en este documento entrara en conflicto con cualquier significado o definición del término en un documento incorporado como referencia en la presente memoria, prevalecerá el significado o la definición asignada al término en este documento.

Aunque se han ilustrado y descrito realizaciones determinadas de la presente invención, resulta obvio para el experto en la técnica que es posible realizar diferentes cambios y modificaciones sin abandonar por ello el ámbito de la invención. Por consiguiente, las reivindicaciones siguientes pretenden cubrir todos esos cambios y modificaciones contemplados dentro del ámbito de esta invención.

REIVINDICACIONES

- 5
1. Una partícula recubierta sensible que comprende al menos una partícula que comprende una superficie interfacial a la cual se une un recubrimiento sensible, comprendiendo dicho recubrimiento sensible:
- 10
- a. al menos un polímero hidrófobo basado en silicona; y
 - b. al menos un polímero hidrófilo y permitiendo dicho recubrimiento sensible que dicha partícula recubierta sensible cambie de un primer estado, que es tanto hidrófilo como hidrófobo, a un segundo estado, que es respectivamente el otro alternativo, tanto hidrófobo o hidrófilo, hasta dicho primer estado y en donde dicha partícula recubierta sensible está en un primer estado y en donde la partícula recubierta sensible tiene un tamaño de 1 nm a 1 µm.
- 15
2. La partícula recubierta sensible de la reivindicación 1, en donde el polímero hidrófobo basado en silicona comprende polidimetilsiloxano (PDMS) y en donde el polímero hidrófilo comprende polietilenimina (PEI).
3. La partícula recubierta sensible de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación en masa del polímero hidrófobo basado en silicona con respecto al polímero hidrófilo es de 0,01 a 100.
- 20
4. La partícula recubierta sensible de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la partícula recubierta sensible es de 10 nm a 500 nm.
5. La partícula recubierta sensible de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la partícula tiene un valor del módulo de Young de 0,01 GPa a 1.000 GPa.
- 25
6. La partícula recubierta sensible de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la partícula se selecciona de una partícula orgánica blanda con un valor del módulo de Young de 0,01 GPa a 10 GPa, o una partícula inorgánica dura con un valor del módulo de Young de 50 GPa a 1.000 GPa.
- 30
7. Un método de cambio de la partícula recubierta sensible de cualquiera de las reivindicaciones anteriores de dicho primer estado a dicho segundo estado, comprendiendo dicho método las etapas de:
- a. proporcionar la partícula recubierta sensible a un primer entorno; y
 - b. exponer al menos un estímulo externo a dicha partícula recubierta sensible
- 35
- en donde dicho estímulo externo da lugar a que la partícula recubierta sensible cambie de dicho primer estado a dicho segundo estado.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas revierten desde un segundo estado hasta un primer estado debido al tiempo y sin exposición a un estímulo adicional.