

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 800 057**

51 Int. Cl.:

**B01J 13/18** (2006.01)

**B29C 73/22** (2006.01)

**C08L 63/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2016** **E 16382598 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020** **EP 3335785**

54 Título: **Microcápsulas de autorregeneración, proceso para la preparación de las mismas, matriz polimérica y materiales compuestos que las comprenden**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.12.2020**

73 Titular/es:

**FUNDACIÓN TECNALIA RESEARCH &  
INNOVATION (100.0%)  
Parque Científico y Tecnológico de Bizkaia, C/  
Geldo, Edificio 700  
48160 Derio - Bizkaia, ES**

72 Inventor/es:

**RODRIGUEZ ALONSO, RAQUEL y  
FLOREZ FERNANDEZ, SONIA**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 800 057 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 de autorregeneración, proceso para la preparación de las mismas, matriz polimérica y materiales compuestos que las comprenden

5

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a microcápsulas de autorregeneración, un proceso para la preparación de las mismas, una matriz polimérica y materiales compuestos que comprenden las mismas.

10

**Antecedentes**

Los polímeros de autorregeneración son una clase de materiales inteligentes que tienen la capacidad de repararse a sí mismos cuando se dañan sin la necesidad de detección o reparación mediante intervención manual de ningún tipo.

15

El uso de microcápsulas en la división en compartimentos de un agente de regeneración fue una etapa clave para el diseño de materiales de autorregeneración.

20

Las microcápsulas se han usado en aplicaciones de regeneración de grietas porque estas pueden estar diseñadas para que se rompan mediante una grieta que se propaga y pueden reparar aquellas grietas a escala micrométrica antes de que estas se propaguen para producir un daño más significativo. Además, debido a su tamaño, las microcápsulas se pueden añadir y suspender fácilmente en la matriz polimérica mediante agitación antes del uso de la matriz en una aplicación específica. Asimismo, el tamaño de las cápsulas, el grosor de la pared de cubierta y la química se pueden personalizar, todos, para diversas aplicaciones, lo que hace, por tanto, que el uso de las microcápsulas se adapte a los materiales y aplicaciones tanto existentes como emergentes.

25

Se ha descrito un método exitoso de autorreparación de grietas que tiene el potencial de aumentar significativamente la longevidad de los materiales, por ejemplo, en el documento US2002/111434. Este sistema de autorregeneración incluye un material que contiene, por ejemplo, partículas sólidas de catalizador de Grubbs y cápsulas que contienen dicitopentadieno (DCPD) líquido embebido en una matriz de epoxi. Cuando una grieta se propaga a través del material, este rompe las microcápsulas y libera el DCPD en el plano de la grieta. A continuación, el DCPD se mezcla con el catalizador de Grubbs, se somete a la polimerización de metátesis de apertura de anillo (ROMP en inglés) y se cura para proporcionar continuidad estructural donde había estado la grieta.

30

35

El documento US2009/036568 A desvela un material de autorregeneración que comprende una matriz, en donde un conjunto de microcavidades y un conjunto de microcápsulas se distribuyen y embeben uniformemente en la matriz; cada microcavidad del conjunto de microcavidades contiene un agente de regeneración líquido; comprendiendo cada microcápsula del segundo conjunto de microcápsulas un líquido seleccionado del grupo que consiste en un aceite, un disolvente perfluorado, un líquido iónico hidrófobo y mezclas de los mismos y un catalizador disuelto o dispersado en el líquido y que permite la polimerización del agente de regeneración; entendiéndose que cuando se hace una grieta en la matriz, al menos una microcavidad del conjunto de microcavidades y una microcápsula del conjunto de microcápsulas se rompen para liberar y mezclar su contenido en la grieta y permitir, de ese modo, la polimerización del agente de regeneración *in situ* en un polímero sólido que se une a la matriz y llena la grieta para repararla. Opcionalmente, el agente de regeneración está contenido en microcápsulas y un catalizador correspondiente para el agente de regeneración se embebe en la matriz.

40

45

El documento CN10162024 A desvela un material compuesto de matriz de polímero con refuerzo de fibra de autorreparación y un método de preparación del mismo. En el método, un sistema de reparación de doble cápsula que contiene, respectivamente, prepólimero de resina de epoxi y agente de curado se mezcla uniformemente en una matriz de resina, a continuación, el agente de curado de matriz y el catalizador se añaden para mezclarse uniformemente, la mezcla obtenida se usa para la inmersión de un material de refuerzo de fibra y, por último, el material compuesto de matriz de polímero con refuerzo de fibra de autorreparación se obtiene mediante solidificación y conformación. Cuando el material compuesto de autorreparación de la invención genera grietas o daños por despegue de fibras debido al calor, la fuerza, la corrosión medioambiental y similares durante el procesamiento, almacenamiento y uso del proceso, las grietas se hacen pasar a través de una cápsula restauradora que se agrieta junto con la matriz para liberar la sustancia de reacción y polimerizar rápidamente, evitando, por tanto, que las grietas se expandan, reparando los daños por grietas, manteniendo la propiedad mecánica de los materiales compuestos y prolongando la vida útil de los mismos. El material compuesto de autorreparación preparado mediante la invención puede terminar automáticamente la reparación de grietas a la temperatura de -50 a 250 °C y el proceso de reparación no necesita totalmente ninguna intervención artificial. El documento WO 2004/007608 A2 desvela una composición polimerizable microencapsulada que comprende un material polimerizable fluido en el interior de una microcápsula y al menos un agente polimerizable asociado a una superficie externa de la microcápsula.

50

55

60

65

Un problema de los sistemas de autorregeneración descritos anteriormente es la distribución no uniforme del

catalizador o agente de curado (problema de aglomeración), que hace más difícil que el agente de regeneración entre en contacto con el catalizador o el agente de curado y permita la reparación.

5 Por tanto, a pesar de la diversidad de sistemas y químicas de autorregeneración, sigue existiendo la necesidad de materiales con una eficacia de autorregeneración mejorada.

### Sumario de la invención

10 El problema a resolver mediante la presente invención es la provisión de un sistema de autorregeneración con una eficacia de regeneración mejorada.

15 La solución se basa en que los presentes inventores han verificado que mediante la provisión de microcápsulas de autorregeneración que comprenden un agente de regeneración líquido dividido en compartimentos en el interior de una cubierta polimérica de la microcápsula y un catalizador depositado sobre la superficie de dicha cubierta polimérica aumenta significativamente la eficacia de regeneración de la matriz polimérica que comprende dichas microcápsulas.

20 La invención se define mediante las reivindicaciones 1 a 7. Por consiguiente, la invención se refiere a una microcápsula de autorregeneración que comprende: a) una cubierta polimérica; b) un agente de regeneración dividido en compartimentos en el interior de la cubierta polimérica; y c) un catalizador depositado sobre la superficie de la cubierta polimérica. Específicamente, un primer aspecto de la invención se refiere a una microcápsula de autorregeneración que comprende: a) una cubierta polimérica; b) un agente de regeneración dividido en compartimentos en el interior de la cubierta polimérica; y c) un catalizador depositado sobre la superficie de la cubierta polimérica, en donde la cubierta polimérica comprende un monómero de monovinilo seleccionado de uno o más de los siguientes: estireno, metil estireno, etileno, propileno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de glicidilo, ácido acrílico o derivados de los mismos, preferentemente el monómero de monovinilo es metacrilato de metilo; en donde el agente de regeneración se selecciona de polímero de epoxi, diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), diglicidil éter de bisfenol F (DGEBF), poliglicidil éter de novolac de fenol-formaldehído, poliglicidil éter de novolac de o-cresol-formaldehído, metilendianilina de N,N,N',N'-tetraglicidilo, novolac de bisfenol-A, triglicidil éter de trisfenol-metano, p-aminofenol de triglicidilo, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano y mezclas de los mismos; en donde el catalizador es triflato de escandio (III).

35 En un segundo aspecto, la invención se refiere a un método para la preparación de las microcápsulas de autorregeneración de acuerdo con la invención, comprendiendo dicho método las siguientes etapas; a) dispersar el catalizador en una fase acuosa en presencia de un dispersante; b) dispersar uno o más monómeros insolubles en agua, uno o más iniciadores solubles en aceite, y el agente de regeneración en una fase oleosa continua; y c) polimerizar la fase acuosa y la fase oleosa para formar las microcápsulas de autorregeneración, en donde el agente de regeneración se selecciona de polímero de epoxi, diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), diglicidil éter de bisfenol F (DGEBF), poliglicidil éter de novolac de fenol-formaldehído, poliglicidil éter de novolac de o-cresol-formaldehído, metilendianilina de N,N,N',N'-tetraglicidilo, novolac de bisfenol-A, triglicidil éter de trisfenol-metano, p-aminofenol de triglicidilo, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano y mezclas de los mismos; en donde el catalizador es triflato de escandio (III) y en donde el uno o más monómeros insolubles en agua es un monómero de monovinilo seleccionado de uno o más de los siguientes: estireno, metil estireno, etileno, propileno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de glicidilo, ácido acrílico.

50 En un tercer aspecto, la invención se refiere a una matriz polimérica que comprende una pluralidad de microcápsulas de autorregeneración de acuerdo con la invención.

En un cuarto aspecto, la invención se refiere a un material compuesto que comprende la matriz polimérica de acuerdo con la invención.

### Breve descripción de los dibujos

55 La siguiente es una breve descripción de los dibujos, que se presentan con el fin de ilustrar las realizaciones de ejemplo desveladas en el presente documento y no con el fin de limitar las mismas.

60 La FIG. 1 es una ilustración esquemática del sistema de autorregeneración de acuerdo con la invención.  
La FIG. 2 es una imagen fotográfica obtenida mediante microscopía óptica (OM en inglés) de las microcápsulas de autorregeneración de acuerdo con la invención.  
La FIG. 3 es una microscopía electrónica de barrido (SEM en inglés) con espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS en inglés) de la composición química de una microcápsula de autorregeneración de acuerdo con una realización de la presente invención.

65

**Descripción detallada de la invención**

La FIG. 1 ilustra el sistema de autorregeneración de acuerdo con la invención. El material compuesto (1) comprende una matriz polimérica (2), en la que se incorpora una pluralidad de microcápsulas de autorregeneración (3). La matriz polimérica (2) es una fase continua en un material, donde la fase continua incluye un polímero. La matriz polimérica (2) puede ser una resina de epoxi u otros sistemas poliméricos, tales como, por ejemplo, poliuretanos o acrilatos. La matriz polimérica (2) se usa normalmente como matriz para la unión de las fibras continuas largas en materiales compuestos. Las microcápsulas de autorregeneración (3) comprenden una cubierta polimérica (4), un agente de regeneración polimerizable (5) dividido en compartimentos en el interior de la cubierta polimérica (4) y un catalizador (6) depositado sobre la superficie de la cubierta polimérica (4). La cubierta polimérica (4) de la microcápsula (3) se diseña para ser suficientemente rígida, de tal manera que esta no se rompa fácilmente y pueda comprender el agente de regeneración (5) en su interior. Al mismo tiempo, la cubierta polimérica (4) debe estar suficientemente adherida a la matriz polimérica (2) y ser fácil de romper, de tal manera que cuando una microgrieta (7) se propague a través de la matriz polimérica (2) rompa la cubierta polimérica (4) liberando el agente de regeneración (5) comprendido en la misma. Una vez liberado, el agente de regeneración (5) entra en contacto con el catalizador (6) localizado en la superficie de la microcápsula rota (3). A través de la aplicación de un estímulo externo, por ejemplo, calor, el agente de regeneración se cura (8) y se repara la microgrieta. El catalizador (6) corresponde al agente de regeneración polimerizable (5), es decir, el correspondiente catalizador (6) puede polimerizar el agente de regeneración (5). El agente de regeneración (5) comprende un compuesto polimerizable, tal como un monómero o prepolímero, y puede comprender, opcionalmente, otros ingredientes, tales como otros monómeros y/o prepolímeros, estabilizantes, disolventes, modificadores de la viscosidad, tales como polímeros, odorizantes, colorantes y tintes, agentes de soplado, antioxidantes y cocatalizadores. El agente de regeneración (5) se puede licuar.

La cubierta polimérica (4) se puede preparar de diversos materiales. De acuerdo con una realización preferida de la invención, la cubierta polimérica (4) comprende un monómero de monovinilo seleccionado de uno o más de los siguientes: estireno, metil estireno, etileno, propileno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de glicidilo, ácido acrílico o derivados de los mismos. En una realización más preferida, el monómero de monovinilo es metacrilato de metilo, lo que da como resultado una microcápsula de autorregeneración (3) con cubierta polimérica (4) de metacrilato de polimetilo (PMMA).

La selección de un agente de regeneración (5) depende de muchos factores, tales como sus propiedades químicas y físicas y la compatibilidad con los otros materiales. En el proceso de regeneración óptima, el agente de regeneración (5) de la microcápsula rota (3) debe fluir fácilmente al plano de la grieta mediante acción capilar, cubriendo el área de grieta máxima para dar una mejor resistencia al sitio dañado. En otras palabras, el agente de regeneración (5) debe tener una propiedad de flujo libre, es decir, baja viscosidad en la matriz. De acuerdo con la presente invención, el agente de regeneración (5) se selecciona de polímero de epoxi, diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), diglicidil éter de bisfenol F (DGEBF), poliglicidil éter de novolac de fenol-formaldehído, poliglicidil éter de novolac de o-cresol-formaldehído, metilendianilina de N,N,N',N',-tetraglicidilo, novolac de bisfenol-A, triglicidil éter de trisfenol-metano, p-aminofenol de triglicidilo, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano. En una realización preferida de la invención, el agente de regeneración (5) es un diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

De acuerdo con la invención, el catalizador (6) es triflato de escandio (III).

Las microcápsulas de autorregeneración de la presente invención se preparan mediante polimerización en suspensión. En una polimerización en suspensión, uno o más monómeros insolubles en agua que contienen uno o más iniciadores solubles en aceite se dispersan en una fase oleosa continua. La polimerización tiene lugar dentro de las gotas de aceite suspendidas en una fase acuosa. Por tanto, las gotas de monómero se convierten en partículas de polímero. El tamaño de las microcápsulas puede variar de 10  $\mu\text{m}$  a mm, dependiendo de muchos factores, como la velocidad de agitación, el material de núcleo, el material de cubierta, la posición del agitador, etc. El diámetro promedio de las microcápsulas de autorregeneración de la presente invención es de 200  $\mu\text{m}$ .

En general, la fase oleosa de monómero se forma mediante el mezclado de un monómero de monovinilo, el agente de regeneración (5), un disolvente y un iniciador. El monómero de monovinilo se puede seleccionar de uno o más materiales de los siguientes: estireno, metil estireno, etileno, propileno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de glicidilo, ácido acrílico y derivados de los mismos. En una realización preferida de la invención, el monómero de monovinilo es metacrilato de metilo.

El agente de regeneración (5) es tal como se ha descrito anteriormente. La cantidad del agente de regeneración generalmente varía del 10 al 40 % en peso con respecto a la cubierta polimérica.

Con el fin de reducir la viscosidad del agente de regeneración (5), se incorpora un disolvente insoluble en agua compatible con el agente de regeneración en la fase oleosa. Los ejemplos adecuados de tales disolventes incluyen, pero sin limitación, hidrocarburos, dodecano, hexadecano.

5 El iniciador usado es un iniciador soluble en aceite que se puede seleccionar de los siguientes: 2,2-azobisisoheptonitrilo, 2,2'-azoisobutironitrilo, 2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo), 2,2-azobis(2-metil propionato) de dimetilo y otros iniciadores azoicos, peróxido de benzoílo, peróxido de dilauroílo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi dietil acetato de terc-butilo o isobutirato de *terc*-butilperoxi, etc. La cantidad del iniciador generalmente varía del 0,5 al 20 % en peso del monómero de monovinilo.

10 A fin de preparar la fase acuosa, se requiere un dispersante. El dispersante en suspensión se puede seleccionar de sulfato de bario, sulfato de calcio, fosfato de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, óxido de aluminio, dióxido de titanio, alcohol polivinílico, gelatina o metil celulosa. La cantidad de dispersante en suspensión varía del 0,1 al 20 % en peso con respecto a la cubierta polimérica. En una realización preferida, la cantidad de dispersante en suspensión es del 4,0 % en peso con respecto a la cubierta polimérica.

15 El catalizador (6) es tal como se ha descrito anteriormente y también se incorpora dentro de la fase acuosa. Debido a su naturaleza, este se autoensambla en la interfaz de líquido-líquido.

20 A continuación, ambas fases se transfieren a un reactor de polimerización equipado con un condensador de reflujo, un agitador, un dispositivo de muestreo y una entrada de nitrógeno. El reactor se calienta hasta una temperatura predeterminada, preferentemente hasta 60-95 °C y más preferentemente hasta 70 °C. La velocidad de agitación varía de 100 a 1.000 rpm. El tiempo de polimerización es entre 2-20 horas, preferentemente 4-15 horas y más preferentemente 5-6 horas.

25 Posteriormente, la suspensión de microcápsulas así obtenida se filtra mediante métodos de filtración bien conocidos en la técnica, tales como filtración por centrifugación, filtración al vacío, filtración a presión y otros métodos de filtración.

30 Finalmente, las microcápsulas de autorregeneración obtenidas se secan. Con el fin de evitar que las microcápsulas se adhieran entre sí durante el proceso de secado, este incluye un secador por pulverización, un liofilizador al vacío, un secador al vacío, etc.

Las microcápsulas de autorregeneración de acuerdo con la presente invención se pueden incorporar en las matrices poliméricas mediante procesos que son bien conocidos por parte de la persona experta en la materia, tales como, por ejemplo, mezcla manual o mezcla mecánica.

35 Los materiales compuestos que comprenden las matrices poliméricas con las microcápsulas de autorregeneración de acuerdo con la invención incorporadas en las mismas se fabrican de acuerdo con los procesos bien conocidos para la fabricación de materiales compuestos. Los ejemplos de tales procesos incluyen el laminado manual, el laminado automatizado, la impregnación por pulverización, el bobinado de filamentos, la extrusión por estirado, el moldeo por transferencia de resina.

40

## Ejemplos

### Preparación de microcápsulas de autorregeneración

45 Microcápsulas de autorregeneración que comprenden diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA; DER™ 321 suministrado por Dow Chemical Company) de baja viscosidad como agente de regeneración, dividido en compartimentos en el interior de una cubierta polimérica de PMMA, y catalizador de triflato de escandio (III) (suministrado por Sigma-Aldrich) depositado sobre la superficie de la cubierta polimérica.

50 Se preparan 275 g de fase acuosa mediante la disolución de 1,35 g de alcohol polivinílico (PVA) en agua desionizada hasta que la mezcla se vuelve homogénea y transparente. Se disuelven 3,78 g de triflato de escandio (III) en la fase acuosa. El pH de la solución acuosa se ajusta hasta pH 7,0 con la ayuda de una solución de tampón. La fase oleosa se prepara mediante la disolución de 9 g de DGEBA y 0,6 g de peróxido de lauroílo en 6 g de dodecano y 15 g de metilmetacrilato (MMA). A temperatura ambiente, la solución acuosa y la fase oleosa se vierten en un reactor de camisa doble de 500 ml. El flujo de nitrógeno se abre a un caudal de 12-15 ml/min. La velocidad del agitador se ajusta hasta 500 rpm. El baño termostático se calienta hasta 70 °C. La solución se mantiene en agitación continua durante 5 horas a 70 °C. Posteriormente, la reacción se detiene mediante la incorporación de una solución de hidroquinona. Se obtiene una solución con microcápsulas en suspensión (véase la FIG. 2). A continuación, esta solución se filtra y se seca.

60

### Ensayo de la eficacia de autorregeneración de las microcápsulas

65 Con el fin de analizar la eficacia de autorregeneración de las microcápsulas, las microcápsulas se incorporaron a una matriz polimérica (Hysol 9483, sistema adhesivo de epoxi bicomponente). El 20 % en peso de las microcápsulas que contenían el 30 % de DGEBA y el 20 % de dodecano se incorporaron a la parte A del sistema adhesivo y, después de obtener una mezcla homogénea, se añadió la parte B. La resistencia al cizallamiento de solapamiento

se comprobó antes y después de aplicar ciclos de regeneración. El efecto de incorporar las microcápsulas en los modelos, así como la eficacia de regeneración se compararon con un material de referencia.

5 A continuación, se describe con más detalle los ensayos realizados para la determinación de la eficacia de autorregeneración de las microcápsulas de acuerdo con la invención:  
 se unieron adhesivamente dos placas de material compuesto en un área de solapamiento de 12,5 x 25 mm<sup>2</sup>. El espesor de la capa adhesiva fue de aproximadamente 2 mm, que se controló mediante la inserción de alambres cortos de Teflon™ del mismo diámetro en el interior del área unida. La longitud y la cantidad de alambres de Teflon™ usados no afectaron a la propiedad adhesiva. Se aplicó un ciclo de curado de 1 hora a 80 °C. Se realizaron  
 10 ensayos de cizallamiento de un solapamiento individual por tracción cuasiestática en una máquina Instron Universal con una celda de carga de 10 kN en condiciones medioambientales. Todos los modelos de ensayo se localizaron simétricamente en las sujeciones; el eje largo de los modelos coincidió con la dirección de la fuerza aplicada a través de la línea central del conjunto de sujeción. La carga se aplicó a una velocidad constante de 1,3 mm/min y un registro típico de desplazamiento de carga de un ensayo de cizallamiento de solapamiento por tracción. La  
 15 resistencia al cizallamiento de solapamiento se calculó mediante la división de la carga de fractura con el área unida. Se realizaron al menos 3-5 ensayos similares y se indicó el resultado promedio de cada grupo individual. Cada modelo presentó una unión rota. Ambos lados se unieron y se aplicó un ciclo de regeneración, se aplicó presión usando abrazaderas. Los modelos se sometieron a ensayo de nuevo después del ciclo de regeneración en las mismas condiciones experimentales. Finalmente, se desarrolló una muestra 6 (5 modelos) con microcápsulas (que comprendían el 20 % en peso de DGEBA y el 42 % en peso de triflato de escandio (III)) incorporadas en el adhesivo de epoxi para la comparación. Estas muestras se sometieron a ensayo en las mismas condiciones experimentales.

Se prepararon y sometieron a ensayo seis muestras diferentes:

25 Muestra 1: sin microcápsulas de autorregeneración.  
 Muestra 2 (de acuerdo con la invención): con el 20 % en peso de microcápsulas (el 30% en peso de DGEBA y el 42 % en peso de triflato de escandio (III) (ScT)) (ciclo de regeneración de 24 horas a temperatura ambiente).  
 Muestra 3 (de acuerdo con la invención): con el 20 % en peso de microcápsulas (el 30 % en peso de DGEBA y el 42 % en peso de ScT) (ciclo de regeneración de 24 h a 120 °C).  
 30 Muestra 4 (de acuerdo con la invención): con el 20 % en peso de microcápsulas (el 30 % en peso de DGEBA y el 42 % en peso de ScT) (ciclo de regeneración de 2 h a 75 °C).  
 Muestra 5 (de acuerdo con la invención): con el 20 % en peso de microcápsulas (el 30 % en peso de DGEBA y el 42 % en peso de ScT) (ciclo de regeneración de 2 h a 120 °C).  
 35 Muestra 6 (Ejemplo comparativo): con el 20 % en peso de microcápsulas (el 30 % en peso de DGEBA + el 42 % en peso de ScT) incorporadas en la matriz polimérica (ciclo de regeneración de 2 h a 120 °C).

#### Resultados

Los resultados de los ensayos descritos anteriormente se resumen en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1: resultados de la eficacia de autorregeneración de las microcápsulas.

Muestra	Sistema adhesivo	% de microcápsulas	Ciclo de curado de sistema adhesivo	Resistencia antes de la regeneración (MPa)	Ciclo de regeneración	Resistencia después de la regeneración (MPa)	% de regeneración	Resultado promedio (MPa)		
1,1	Hysol 9483	0	1 h a 80 °C	16,6	0	N/D	N/D	N/D		
1,2				14						
2,1		20		Temperatura ambiente	12,9	N/D	N/D	N/D	N/D	
2,2					15,2					
2,3					12,6					
3,1		20		24 h a 120 °C	11,2	24 h a 120 °C	5,3	47,3	42,5	
3,2					13		4,9			
3,3*					15		2,5			
4,1*					15,2		0,8			5,3
4,2					10,9		1,5			
4,3*		12,7		2 h a 75 °C	11,7	2 h a 75 °C	2,1	15,6	15,2	
4,4		13,5								
4,5*		11,7								
4,6		13		2 h a 120 °C	13	2 h a 120 °C	2,1	16,2	24,6	
5,1		12,9			2,8					
5,2	7,9	1,8								
5,3	10,2	20	2 h a 120 °C	10,2	2 h a 120 °C	2,2	21,6	24,6		
5,4	8,6			2,2						
5,5	11,7			3,7						
6,1	13,2	20+matriz de ScT	2 h a 120 °C	13,2	2 h a 120 °C	0,7	5,3	3,1		
6,2	11,9			0,3						
6,3	12,3			0,9						
6,4	10,4	Sin reparación	Sin reparación	Sin reparación	Sin reparación	Sin reparación	0,0	0,0		
6,5	12,0			Sin reparación					Sin reparación	0,0

\*Muestras que no se tuvieron en cuenta para el promedio debido a problemas experimentales.

Análisis de los resultados

5 Tal como se muestra en la Tabla 1, la eficacia de regeneración de las muestras de ensayo de acuerdo con la invención (muestras 2.1 a 5.5) aumentó con la temperatura y la duración del ciclo de regeneración. En particular, en los ciclos de regeneración con la misma duración, la eficacia de regeneración de las muestras de ensayo aumentó con la temperatura aplicada (véanse las muestras 4.1 a 5.5).

10 Por otra parte, se puede observar que, en comparación con los sistemas de regeneración donde el catalizador se incorpora a la matriz (muestras 6.1 a 6.5), el sistema de regeneración de acuerdo con la invención (muestras 5.1 a 5.5) tiene un porcentaje de regeneración y una resistencia significativamente más altos después de la regeneración.



**REIVINDICACIONES**

1. Una microcápsula de autorregeneración que comprende:

- 5 a) una cubierta polimérica;  
 b) un agente de regeneración dividido en compartimentos en el interior de la cubierta polimérica; y  
 c) un catalizador depositado sobre la superficie de la cubierta polimérica,

10 en donde la cubierta polimérica comprende un monómero de monovinilo seleccionado de uno o más de los siguientes: estireno, metil estireno, etileno, propileno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de glicidilo, ácido acrílico, preferentemente el monómero de monovinilo es metacrilato de metilo;

15 en donde el agente de regeneración se selecciona de polímero de epoxi, diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), diglicidil éter de bisfenol F (DGEBF), poliglicidil éter de novolac de fenol-formaldehído, poliglicidil éter de novolac de o-cresol-formaldehído, metilendianilina de N,N,N',N',-tetraglicidilo, novolac de bisfenol-A, triglicidil éter de trisfenol-metano, p-aminofenol de triglicidilo, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano y mezclas de los mismos;  
 en donde el catalizador es triflato de escandio (III).

20 2. Un método para la preparación de una microcápsula de autorregeneración de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho método comprende las siguientes etapas:

- 25 a) dispersar el catalizador en una fase acuosa en presencia de un dispersante;  
 b) dispersar uno o más monómeros insolubles en agua, uno o más iniciadores solubles en aceite y el agente de regeneración en una fase oleosa continua; y  
 c) polimerizar la fase acuosa y la fase oleosa para formar las microcápsulas de autorregeneración,

30 en donde el agente de regeneración se selecciona de polímero de epoxi, diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), diglicidil éter de bisfenol F (DGEBF), poliglicidil éter de novolac de fenol-formaldehído, poliglicidil éter de novolac de o-cresol-formaldehído, metilendianilina de N,N,N',N',-tetraglicidilo, novolac de bisfenol-A, triglicidil éter de trisfenol-metano, p-aminofenol de triglicidilo, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano y mezclas de los mismos;

35 en donde el uno o más monómeros insolubles en agua son un monómero de monovinilo seleccionado de uno o más de los siguientes: estireno, metil estireno, etileno, propileno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de glicidilo, ácido acrílico;  
 en donde el catalizador es triflato de escandio (III).

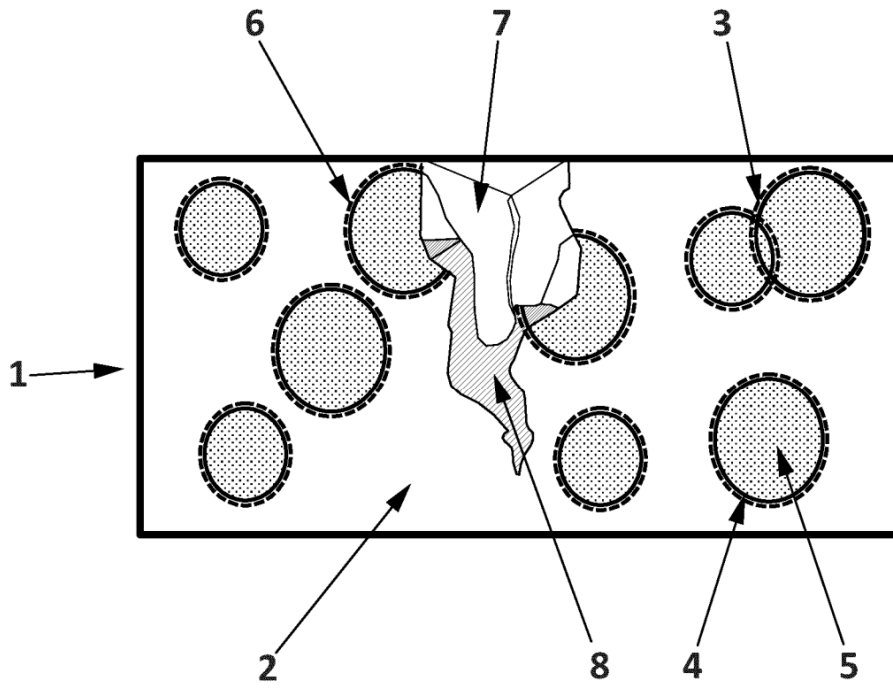
40 3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la fase oleosa continua comprende, además, un disolvente insoluble en agua compatible con el agente de regeneración.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el disolvente insoluble en agua compatible con el agente de regeneración se selecciona de hidrocarburos, dodecano y hexadecano.

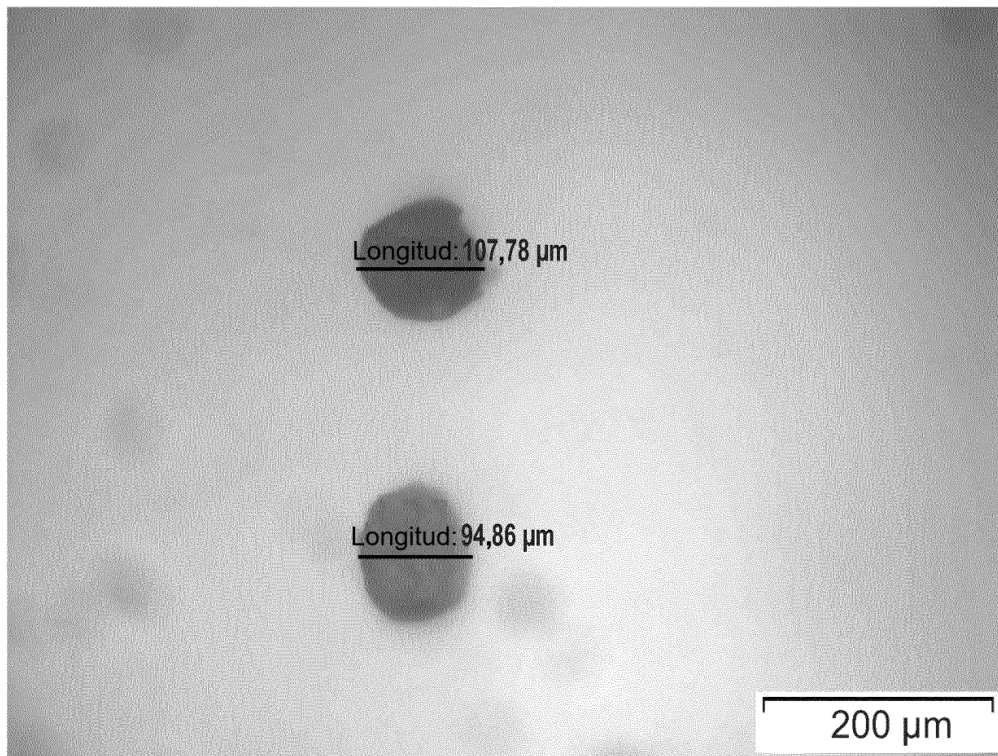
45 5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en donde la polimerización se produce en un reactor de polimerización a una temperatura entre 60 y 95 °C, preferentemente a 70 °C, durante 2-20 horas, preferentemente 4-15 horas, más preferentemente 5-6 horas, y a una velocidad de agitación de 100 a 1.000 rpm.

50 6. Una matriz polimérica que comprende una pluralidad de microcápsulas de autorregeneración de acuerdo con la reivindicación 1.

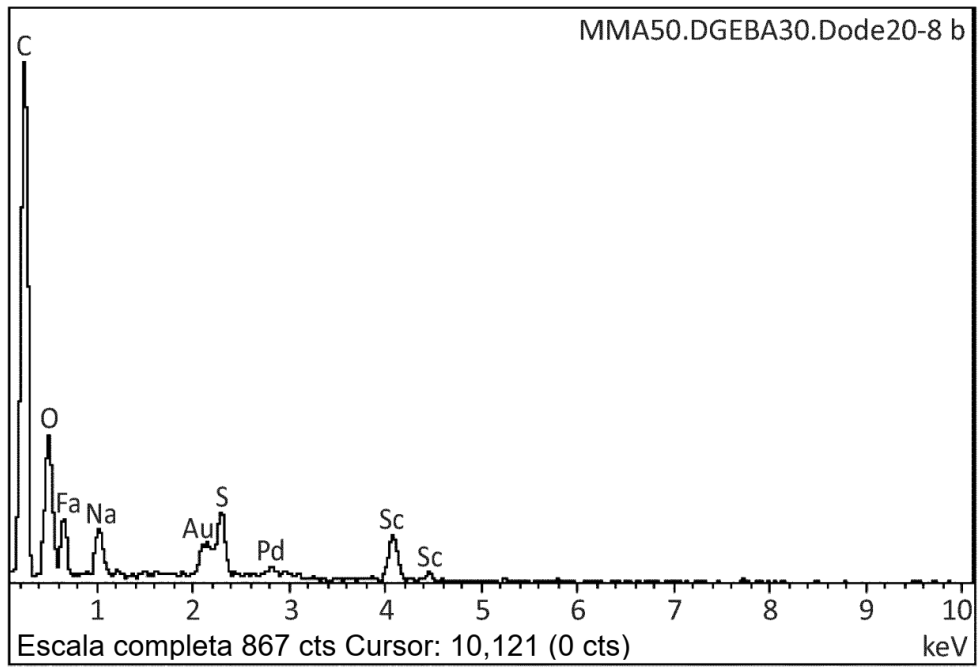
7. Un material compuesto que comprende la matriz polimérica de acuerdo con la reivindicación 6.



**FIG. 1**



**FIG. 2**



**FIG. 3**