

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TEXTIL Y PAPELERA



TESIS DOCTORAL

Caracterización de microencapsulados aplicados
sobre materiales textiles.

AUTOR

Pablo Monllor Pérez

DIRIGIDA POR:

Dra. M^a Ángeles Bonet Aracil

Dr. Francisco J. Cases Iborra

Alcoy marzo 2007

Agradecimientos:

Esta tesis que presento, se basa en una investigación experimental, por lo que para su desarrollo he realizado diversos ensayos, de cuyos resultados y de su discusión, se ha podido evaluar el comportamiento de las microcápsulas sobre los textiles.

Algunos de los ensayos descritos en esta tesis han tenido la colaboración de algunos compañeros, cuya ayuda debo reconocer y dedicar este capítulo de agradecimientos.

Deseo agradecer a los doctores D^a M. Ángeles Bonet Aracil y a D. Francisco J. Cases Iborra su magnífica labor y dedicación como directores de este trabajo y por la colaboración y supervisión de los diferentes trabajos desarrollados.

Agradecer a la Universidad Politécnica de Valencia, concretamente al Vicerrectorado de Investigación, por la concesión de la subvención a través de un proyecto interdisciplinar. Y al Departamento de Ingeniería textil y Papelera por permitir el uso de sus laboratorios y demás instalaciones.

También quiero agradecer a mis compañeros del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, unos por su colaboración en la discusión de los resultados y otros por sus múltiples palabras de aliento en momentos necesarios.

Al servicio de Microscopía Electrónica de la UPV que hicieron posible la obtención de las imágenes sobre la que se sustenta esta tesis.

Respecto a las colaboraciones externas, quiero agradecer a Dr. D. Juan López y a la Dra. Lourdes Sánchez del Departamento de Ingeniería Mecánica de la UPV por los análisis térmicos realizados.

Y por último agradecer a las empresas Color Center y Francotex por el suministro de los productos microencapsulados y demás productos auxiliares utilizados en la presente tesis.

Caracterización de microencapsulados aplicados sobre materiales textiles

La aplicación de microencapsulados a los textiles no es una aplicación que esté tan extendida como en otros campos, como puedan ser las industrias farmacéuticas, agroalimentarias y cosméticas. Los microencapsulados son una nueva forma de obtener acabados textiles que resultan de la aplicación sobre los tejidos de estos productos lo que proporciona "acabados no convencionales". La microencapsulación ha permitido la obtención de tejidos con fragancias y perfumes resistentes a los lavados.

Los microencapsulados para aplicaciones textiles, a diferencia de las utilizadas en farmacia, no necesitan membranas solubles, salvo excepciones, ya que los principios activos de los núcleos de las microcápsulas, se liberan por rotura de la cápsula, o por permeabilidad de la misma; esto supone una diferencia importante con el resto de fabricaciones de microcápsulas, así como en las características de los polímeros a utilizar para las membranas, lo que nos proporciona un motivo de estudio.

El uso continuado, de tejidos con microencapsulados conteniendo una materia activa cuyo efecto se manifiesta por rotura de algunas capsulas, evidentemente, genera una degradación y una pérdida del efecto transmitido y será todavía mayor, si se le suman los efectos de los mantenimientos.

En este trabajo se ha determinado la degradación de las microcápsulas (sobre tejidos), en función del uso y el mantenimiento. Para ello se han preparado tejidos con concentraciones variables de un mismo producto (aroma microencapsulado) y sometido a diferentes ensayos. En la aplicación de los microencapsulados sobre los textiles, se han realizado ensayos, exclusivamente por impregnación, puesto que es el procedimiento que mejores resultados nos ha proporcionado.

Como trabajo previo se han analizado las características de los productos microencapsulados comerciales, determinando el tamaño medio de las microcápsulas, la cantidad de materia activa por eliminación de agua, su comportamiento térmico mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), y análisis termogravimétrico (TGA). Todo esto datos nos han proporcionado informaciones sobre la microcápsulas que se han usado para su caracterización una vez depositadas sobre los tejidos.

Los tejidos con microcápsulas, se han estudiado usando dos técnicas instrumentales, la Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) que permite identificar los principales grupos funcionales presentes en un producto, y la Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), junto con otros métodos alternativos como la deconvolución de bandas de los espectros.

Mediante todos los ensayos anteriores y los análisis de las microcápsulas realizados, se ha establecido un protocolo de actuación, para la valoración de tejidos.

Characterization of textile materials with microcapsules.

Commercial products based on microencapsulated are very extended on some industries such as food, pharmacy, etc. Microencapsulated products are considered as a new finishing product that can be applied on fabrics. When they are used on textile products, it is known as a non conventional finishing product. These make possible to obtain some fabrics with different flavours and resistant to washing cycles.

Microencapsulated products for textile fabrics are different from the ones applied on pharmacy. Textile ones do not need soluble membranes, because usually active compounds go outside the microcapsule when membrane is broken. Indeed, because of that, production systems to obtain microcapsules are different from the conventional ones.

When a fabric with microcapsules is being used, some microcapsules are broken and their effect goes out. Moreover, when fabrics are rubbed or washed, more microcapsules are broken.

The aim of that work is to evaluate the degradation that microcapsules suffer when used and washed. Indeed, different fabrics have been prepared with microcapsules, evaluating the influence of the system used, and bath exhaust versus padding. Padding offered a higher efficiency so that different concentrations were studied and after that, these fabrics with microcapsules have been washed and rubbed previously to be characterised.

To begin with, materials have been studied and characterised, evaluating parameters such as particle size, active material, and thermal behaviour. Information from materials study defines the kind of study to do when applied on fabrics.

Basically, fabrics have been analysed by two instrumental methods, Fourier Transformed Infra Red (FTIR), in order to characterise chemical groups on the fabric, and Scanning Electronic Microscopy (SEM), moreover alternative methods have been applied to obtain results such as deconvolution of spectra.

As a result of the analysis and the study of the results, a systematic has been proposed to analyse that kind of fabrics.

Caracterització De Microencapsulats Aplicats A Materials Tèxtils

L'aplicació de microencapsulats als tèxtils no es una aplicació tan estesa com ho és en altres indústries com l'agroalimentària, la farmacèutica o la cosmètica. Els microencapsulats conseguixen obtenir acabats tèxtils que resulten d'aplicar als teixits aquestos productes, cosa que ens dona "acabats no convencionals" i ens ha permès per exemple obtenir teixits amb olors y fragàncies resistents al **llavat**.

Els microencapsulats per a aplicacions tèxtils, en diferència dels que s'utilitzen en farmàcia, no necessiten membranes solubles, llevat d'alguns, perquè els principis actius del nucli de la microcàpsula s'allibera per permeabilitat o per trencament de la càpsula; Aquesta és la diferència més important respecte de la resta de fabricacions- aplicacions de microcàpsules, així com les característiques dels polímeres a utilitzar per a les membranes. el que ens dóna un nou motiu per estudiar lo

L'ús continuat de teixits amb microencapsulats que tenen una matèria activa l'efecte de la qual es manifesta per trencament d'algunes càpsules, evidentment, genera una degradació i una pèrdua de l'efecte transmès, i més encara si li sumem els efectes de manteniment.

En aquest treball s'ha determinat la degradació de les microcàpsules sobre teixits en funció de l'ús y manteniment. Per tant, s'han preparat teixits amb concentracions variables d'un mateix producte (aroma microencapsulat) i sotmès a diferents assajo. En la aplicació dels microencapsulats sobre els tèxtils , s'han fet assajo exclusivament per impregnació ja que és el procediment que ens ha donat millors resultats.

Com a treball previ s'han establert característiques dels productes microencapsulats comercials, determinant el tamany mig de les microcàpsules, la quantitat de matèria activa per eliminació d'aigua i el seu comportament tèrmic per mig de calorimetria diferencial de barrido (DSC) i anàlisi termogravimetrico(TGA).Aquests resultats ens donen informacions sobre el tipus de microcàpsules que s'han utilitzat per la seua caracterització ja dipositades amb els teixits.

Els teixits s'han estudiat usant dues tècniques analítiques, la Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier(FTIR) que és una tècnica que permet identificar els principals grups químics presents en el producte i per mig de Microscopia Electronica de Barrido (SEM)

Mitjançant els assajos anteriors i les anàlisi de les microcàpsules realitzats, s'ha programat un protocol d'actuació.

INDICE	Pág.
1.- INTRODUCCIÓN	12
1.1.- LAS MICROCÁPSULAS	14
1.2.- OBTENCIÓN DE MICROCÁPSULAS.	16
1.2.1.- Técnicas de Emulsión	19
1.2.2.- Mezclado turbulento. Static Mixing.	25
1.2.3.- Métodos por extrusión	26
1.2.3.1.- Extrusión simple	26
1.2.3.2.- Sistemas multicanal (Multichannel)	26
1.2.3.3.- Técnicas de membrana.	27
1.2.3.4.- Melt extrusion	28
1.2.4.- Métodos por goteo. Dropping.	29
1.2.5.- Pulverizado. . Spray-drying.	31
1.2.6.- Lecho fluidizado	32
1.2.7.- Separación De Fases. Coacervación.	34
1.2.8.- Liposomas	39
1.2.9.- Polimerización Interfacial.	41
1.2.10.- Ciclo Dextrinas	45
1.2.11.- .- Técnicas De Refinado Y Acabado De Microcápsulas Extracción Mediante Fluidos Supercríticos.	46
1.2.11.1.- Expansión rápida (RESS)	49
1.2.11.2.-Gas antisolvente (GAS)	50
1.2.11.3.-Proceso (SAS) Fluido Supercrítico anti-disolvente.	51
1.2.11.4.- Atomizado coaxial (SEDS)	52
1.2.11.5.-Formación de partículas puras.	53
1.3.- INTERES POR EL TEMA	53
1.4.- BIBLIOGRAFÍA.	55
2.- ESTADO DEL ARTE	78
2.- ESTADO DEL ARTE	79
2.1.- Aplicaciones textiles	80
2.2.- Análisis mas habituales de microencapsulados	81
2.3.- Hipótesis de trabajo.	82
2.4.- Bibliografía	83
3.- OBJETIVOS.	93
3.1.- LAS MICROCÁPSULAS.	94
3.1.1.- Porcentaje de materia activa.	94
3.1.2.- Tamaño medio y distribución de tamaños de las microcápsulas.	95
3.1.3.- Caracterización de los principios activos y polímeros de membrana.	95

3.2.- APLICACIÓN DE LOS MICROENCAPSULADOS	96
3.2.1.- Método de aplicación	96
3.2.2.- Distribución de los microencapsulados sobre el textil.	96
3.2.3.- Evaluación de la vida útil de la aplicación.	96
3.3.- Elaboración de protocolos de actuación profesional	97
4.- FASES DEL ESTUDIO. INTRODUCCIÓN	98
4.1- MATERIALES.	99
4.1.1. Tejidos	99
4.1.2.- Microcápsulas.	99
4.1.3.- Resina de fijación	100
4.2.- PROCESOS.	100
4.2.1.- Aplicación por agotamiento.	100
4.2.2.- Aplicación por impregnación	101
4.2.3.- Termofijado	102
4.2.4.- Envejecimiento de los tejidos. Vida útil.	103
4.2.4.1.- Ensayos de lavado. Linitest.	103
4.2.4.2.- Ensayos de frote. Crockmeter	104
4.2.4.3.- Ensayos de planchado.	104
4.3.- TÉCNICAS ANALÍTICAS.	105
4.3.1.- Contador de partículas.	105
4.3.2.- Espectroscopia Infrarroja. FTIR.	106
4.3.5.- Microscopía Electrónica de Barrido. (SEM)	109
4.3.6.- Métodos Térmicos. TA, DTA, TG, DTG, DSC	111
4.4.- FASES DEL ESTUDIO.	113
4.4.1.- Caracterización Producto Comercial.	114
4.4.2.- Caracterización De Los Tejidos.	115
4.4.3. Determinación de la vida útil	115
5.- CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES. RESULTADOS	117
5.1.- MICROCÁPSULAS	119
5.1.1.- Porcentaje de materia seca	119
5.1.2.- Distribución de tamaños y tamaño medio.	120
5.1.3.- Comportamiento de las microcápsulas frente el calor DSC	122
5.1.4.- Degradación Térmica de la Resina	127
5.1.5.- Espectros Infrarrojos de las microcápsulas. (FTIR).	131
5.1.6.-Espectro Infrarrojo de la Resina de fijación	133
5.2.- APLICACIÓN POR AGOTAMIENTO	133
5.2.1.- Microscopía Electrónica de Barrido. SEM	133

5.3.- APLICACIÓN POR FULARDADO	134
5.3.1.- Microscopía Electrónica de Barrido. (SEM)	134
5.3.2.- Comparación entre los dos sistemas de aplicación. Conclusiones.	136
5.4.- APLICACIONES CON OTROS PRODUCTOS.	137
5.4.1.- Microcopia electrónica. Segunda aplicación.	138
5.4.2.- Resina Acrílica. Microscopia electrónica	141
5.4.3.- Microcopia Electrónica. Tercera aplicación	142
5.4.4.- Microcopia Electrónica. Cuarta aplicación.	142
5.4.5.-Reproducibilidad del proceso. Aplicaciones finales. Microcopia Electrónica	146
5.5.- Conclusiones	151
6.- ANALISIS DE TEJIDOS. RESULTADOS.	153
6.1. ANÁLISIS DE LA PRESENCIA DE MICROCÁPSULAS SOBRE EL TEJIDO	154
6.2.- INFLUENCIA DEL LAVADO. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	155
6.3.- INFLUENCIA DEL LAVADO .MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.	164
6.4.- EFECTOS DE LOS ENSAYOS DE FROTE. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	166
6.5.- CONCLUSIONES	170
6.5.1. Ensayos de lavado	170
6.5.2. Ensayos de frote.	170
6.6.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE MICROCÁPSULAS.	171
6.7.- EFECTO DE LAS VARIACIONES TÉRMICAS	175
6.8.- INFLUENCIA DEL TERMOFIJADO	175
6.8.1.- Influencia del Termofijado. Espectroscopia Infrarroja Por Transformada De Fourier (FTIR).	175
6.8.2.- Influencia Del Termofijado. Microscopía Electrónica De Barrido (SEM).	179
6.8.3.- Pérdida de la concentración por Termofijado	182
6.8.4.- Conclusiones	183
6.9.- Influencia de la temperatura de planchado	184
6.9.1.-Temperatura de planchado 110° C Espectroscopia infrarroja.	184
6.9.2.-Planchado a 110°C, Microscopía electrónica.(SEM)	189
6.9.3.-Temperatura de planchado 150° C. Espectroscopia infrarroja	192

6.9.4.-Planchado a 150°C, Microscopía electrónica.(SEM)	195
6.9.5.- Temperatura de planchado 200° C. Espectroscopia infrarroja	198
6.9.6.-Planchado a 200°C, Microscopía electrónica. (SEM).	202
6.9.7.- Conclusiones. Efecto de la temperatura del planchado	205
6.9.7.1. Planchado a 110°C.	205
6.9.7.2.- Planchado a 150° C.	206
6.9.7.3.- Planchado a 200° C.	206
6.10.- Influencia del Número de Pasadas De Plancha.	207
6.10.1. Planchado a una pasada. Espectroscopia Infrarroja.	207
6.10.2.- Planchados a 5 pasadas. Espectroscopia Infrarroja.	208
6.10.3.-Planchado a diez pasadas. Espectroscopía Infrarroja	209
6.10.4.- Conclusiones de la influencia del número de pasadas planchado sobre las microcápsulas.	209
6.11. - BIBLIOGRAFÍA.	210
7. CONCLUSIONES	212
7.1. Caracterización de materiales	213
7.2.- Degradación por lavado	214
7.3.- Degradación por frote.	215
7.4.- Concentración	215
7.5.-Termofijado	215
7.6.- Planchado	216
7.6.1.- Planchado a 110°C.	216
7.6.2.- Planchado a 150°	216
7.6.3.- Planchado a 200° C	216
8. FUTURAS INVESTIGACIONES	218

1. INTRODUCCIÓN A LOS MICROENCAPSULADOS.

1.- INTRODUCCIÓN

La investigación farmacéutica lleva más de 30 años produciendo microesferas y microcápsulas [21, 22, 34, 200, 201, 202] como forma de introducir los fármacos en el organismo. La definición más simple de microcápsula es la de un contenedor microscópico, formado por una membrana externa y un núcleo interno. Las membranas externas de las microcápsulas son el contenedor y el empaquetado de transporte, y también son el sistema protector de la materia activa.

Generalmente, las microcápsulas, actúan por disolución del polímero externo en el medio y liberan el principio activo [20, 315, 34, 83, 84]. La mayor o menor resistencia del polímero de membrana, hace que el fármaco se distribuya con mayor o menor rapidez. En las revistas científicas de farmacia, existen muchísimos estudios sobre la utilización de polímeros biodegradables utilizados como membrana para materias activas de productos farmacéuticos e incluso también células vivas [311, 312, 313, 316].

Otra industria, también pionera en el empleo de la microcápsulas es la agroalimentaria, que ha encapsulado productos empleados como aditivos, ingredientes funcionales de los alimentos como agentes hinchantes levaduras [172], enzimas [344], almidones [348], conservantes tipo sales o ácidos tartáricos o cítrico, y vitaminas, aromas y especias [346, 347, 349]. La encapsulación de líquidos como el aceite de pescado (Salmón. Bacalao, etc.) [224], se ha generalizado dentro de las tendencias alimenticias de incorporar ácidos grasos insaturados como componente normal en algunos alimentos. Productos sólidos como los almidones de patata [134] se han encapsulado para mejorar su conservación. Y por último potenciadores del sabor y del olor [171] en helados y gomas de mascar.

La aplicación de microencapsulados al textil no está tan extendida como en otros campos, como puedan ser las industrias farmacéuticas, agroalimentarias y cosméticas. Los microencapsulados son una nueva forma de obtener acabados textiles [1, 2, 12] que resultan de la aplicación sobre los tejidos de estos productos lo que proporciona "acabados no convencionales". Las microcápsulas, son "nuevos materiales", (o pertenecen a los denominados materiales activos) formados por una membrana externa y un núcleo, su capa externa está compuesta por materiales poliméricos, y su núcleo interior contienen la materia activa. La función de la membrana es la de contener y proteger durante el transporte, aplicación, o agentes externos, la materia activa que constituye el acabado.

En la bibliografía sobre la fabricación de microcápsulas en la industria farmacéutica se describen una gran variedad de productos utilizados como membranas, como alginatos y derivados [23, 24], 26] chitosan-alginato [36], sulfato de celulosa, otros polisacáridos más o menos complejos (Agar-agar, derivados de almidón [28]), así como ácido poliláctico [80, 82], y ácido glicólico [81, 84, 85], y otros polímeros como Alcohol de polivinilo (PVA), o

Polietilenglicol (PEG) [25, 89] y combinaciones de éste con muchos otros compuestos.

Los cosméticos son productos que habitualmente están unidos a los fármacos y las investigaciones con ellos, pertenecen a la industria farmacéutica. [325, 181]. Existen gran número de estudios sobre la encapsulación de productos como colágenos [321, 322], sueros o liposomas.

Las primeras aplicaciones en la industria textil, fueron los colorantes dispersos microencapsulados, [1, 2, 12], como forma de presentación del colorante en polvo [155, 157], aunque la aplicación que en este momento es más popular o conocida es la de los Materiales de Cambio de Fase, PCM. Estos materiales aprovechan el calor cedido o absorbido en su paso de sólidos a líquidos y viceversa. La Triangle Research and Development Corporation, [137, 138], fue la primera en desarrollar estos productos, y la NASA [2] la primera en aplicarlos a los trajes de los astronautas para los paseos espaciales. Posteriormente ha sido la firma Outlast Technologies, la que ha comercializado el producto.

Los PCM consisten en parafinas, (Hidrocarburos saturados de 17-20 átomos de carbono, n-Alcanos) microencapsuladas [110,118, 121, 130, 131] que se sitúan en el interior de las prendas, y absorben el calor humano dando sensación de frescor, o por el contrario proporcionan calor cuando la temperatura corporal está por debajo de su punto de fusión, transfiriendo el calor almacenado.

Han aparecido recientemente, fibras [1, 2] con microencapsulados para aplicaciones textiles, en las que los PCM están incorporados en su interior de forma permanente. En algunos casos se está combinando con otros materiales semipermeables para obtener tejidos de protección transpirables.

La microencapsulación ha permitido la obtención de fragancias [1, 2] y perfumes resistentes a los lavados [175, 176]. Los microencapsulados, no necesitan membranas solubles [175], salvo excepciones, ya que los principios activos de los núcleos de las microcápsulas, se liberan por rotura de la cápsula, o por permeabilidad de la misma, esto supone una diferencia importante con el resto de fabricaciones de microcápsulas, así como en las características de los polímeros a utilizar para las membranas, lo que nos proporciona un motivo de estudio.

Junto con los aromas, se están encapsulando productos como repelentes de insectos [170, 181], antibacterias, antiácaros, y otros curiosos como la patente para aplicar un retardante del vello sobre las medias de señora. [5], microcápsulas con hidratantes y reafirmantes de piel [13, 14], productos de origen cosmético y que cumplen su función cuando se incorporan a las prendas textiles.

La posibilidad de obtener textiles que cambien de color con la humedad o con la temperatura corporal o por acción de la luz, que denominamos sistemas policrómicos, termocrómicos o fotocrómicos [2, 150, 151, 155], constituye un apartado más de los microencapsulados, ya que cuando están en la microcápsula, permite proteger todo un conjunto de productos químicos que juntos proporcionan el efecto deseado y que microencapsulados son un sistema cerrado y protegido. Para obtener un sistema coloreado con capacidad de cambio se requiere un colorante que disponga de dos formas en equilibrio, que por la acción de la radiación ultravioleta, o por la acción del cambio de pH o por la adición de un electrón.

También se han mostrado muy útiles las microcápsulas con productos ignífugos, sobre todo en el caso de productos solubles en agua, que la estar microencapsulados, están aislados del exterior, lo que permite el lavado del textil sin que se modifiquen sus propiedades. [160 -164].

1.1.- LAS MICROCÁPSULAS

La utilización de las microcápsulas en los procesos de acabado textil, [1, 2, 4, 12], constituye una de las aplicaciones que mayor potencial y perspectivas ofrece. La microencapsulación permite transformar sustancias líquidas en sólidos, o envolver sólidos y protegerlos del exterior, lo que permite en el caso de los textiles añadir estas sustancias que permanecerán durante un periodo de tiempo superior al que normalmente cabría esperar si no estuvieran encapsuladas.

Las microcápsulas y nanocápsulas son pequeñísimas partículas de material envueltas en otro material, este segundo forma una película fina que recubre al primero, aislándolo y protegiéndolo del entorno. La industria de fabricación de estos productos distingue entre microcápsulas, micropartículas y microesferas, atendiendo a la forma y estructura producidas. Las micropartículas pueden tener cualquier contorno o perfil, mientras que las microcápsulas y microesferas adoptan casi siempre forma esférica. Las microesferas no presentan la estructura característica de núcleo y membrana, su forma esférica esta formada por la mezcla de los dos materiales, uno actúa de soporte y el otro es la materia activa,

En la figura 1.1 se muestra una microfotografía de un producto microencapsulado utilizado en este trabajo, junto con un esquema de las microcápsulas esféricas.



Figura 1.1. Estructura de las microcápsulas. Microfotografía de los laboratorios del DITEXPA de microcápsulas de emulsión

Las formas de las microcápsulas [1] es diversa, pero lo importante es el diseño para liberar su contenido y la forma en que lo liberen. Las formas dependen principalmente de las características físicas de la fase interna.

Cuando es un sólido su forma es irregular pero si es un líquido, la cápsula adopta una forma esférica en cuyo interior queda una gota. Si se utiliza una emulsión puede resultar que una cápsula contenga un o varias gotitas formando un núcleo múltiple.

La industria farmacéutica define como microesferas a las microcápsulas, tipo matrix en el que la concentración de la superficie es la misma que en el interior de la cápsula.

En la figura 1.2 se muestra un esquema de algunas de las posibles formas de las microcápsulas.

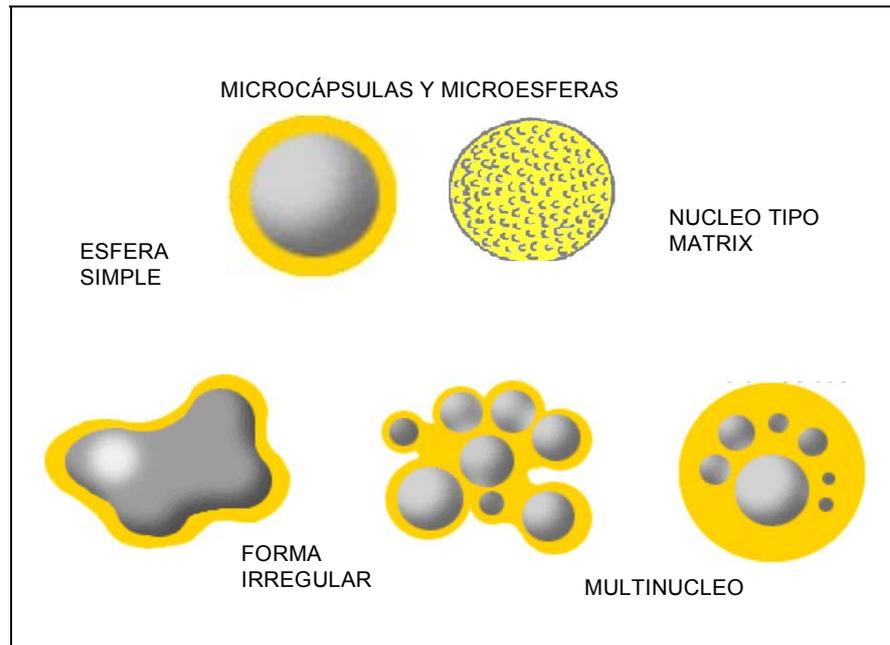


Figura 1.2. Formas de las microcápsulas. [1]

La idea de incluir como materias activas, acabados funcionales de los textiles a las microcápsulas [1, 2, 5, 9, 10, 12] tiene como finalidad el preservar estas materias activas del exterior, y que solo se permita una liberación controlada o gradual cuando interese.

El contenido de las microcápsulas puede ser liberado de muchas formas, dependiendo de las características de las paredes de la cápsula. La materia activa se libera por estímulos físicos por ejemplo por presión, fricción, o por estímulos químicos, disolución de la pared, biodegradación, o por un estímulo térmico, el aumento de temperatura por difusión a través de la pared.

La posibilidad de tamaños de microcápsulas es enorme con una dispersión de diámetros entre 2 y 2000 μm . El tamaño de las membranas oscila entre 0'5-150 μm de finura. El núcleo constituye entre el 20 al 95% de la masa total.

1.2.- OBTENCIÓN DE MICROCÁPSULAS.

Muchas y muy variadas son las técnicas [225, 222, 240], de obtención de microcápsulas, la elección se realiza dependiendo de las características de la materia activa que se desea encapsular y del tipo de material polimérico que se use como membrana.

Los laboratorios farmacéuticos, distinguen entre la obtención de microcápsulas y la obtención de microesferas, [149, 240, 200, 225, 230], que

denominan tipo “matrix” ya que no existe diferencia entre la composición del núcleo y de la membrana estando la materia activa soportada íntimamente por un polímero, como por ejemplo ácido poliláctico combinado con gelatina [80], con quitosán [34, 40, 36], alginatos, [21, 23].

Una primera clasificación atiende al estado que presenta la materia activa, o **SÓLIDA** o **LÍQUIDA**, la cual se incorpora a una disolución, dispersión o emulsión, sobre la cual se aplica un método de formación de gotas que originan la microcápsulas [225]. En el esquema mostrado en la figura 1.3 se pueden observar tres fases.

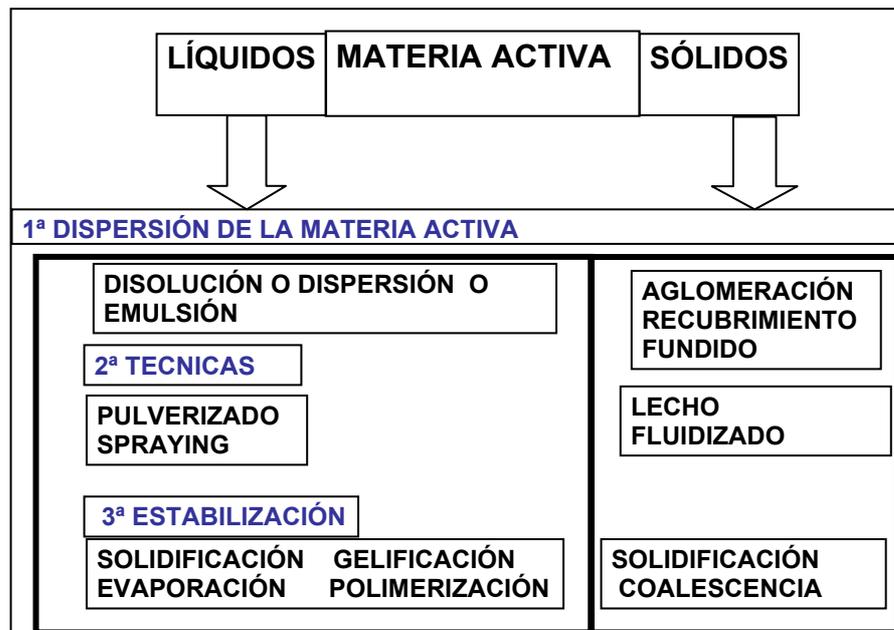


Figura 1.3.-Clasificación de métodos de obtención de microcápsulas

En una primera fase se toma la materia activa y se forma una dispersión, o disolución mediante un vehículo temporal o permanente. La segunda fase consiste en la transformación de la dispersión o disolución en microcápsulas, en muchos casos por emulsión y finalmente se aplican técnicas de estabilización y endurecimiento de las membranas antes de la separación.

Con la disolución, dispersión o emulsión de la materia activa [240], se forman pequeñas gotitas precursoras de las microcápsulas mediante las siguientes técnicas:

- Métodos de agitación o mezclado.
- Métodos de extrusión
- Métodos de goteo

Los primeros son, la agitación a alta velocidad (stirring), y el mezclado, estático o turbulento (static mixing). La extrusión de la materia a través de conductos muy estrechos o angostos también da lugar a la obtención de microcápsulas, estos métodos son, extrusión simple (single path), canales múltiples (multi channel), métodos de membrana, Shirasu Porous Glass (SPG).

Existen sistemas que actúan sobre una corriente líquida formando pequeñas gotas (Dripping) como el jet cutter, disco rotativo, spinning disc boquilla magnética, generador electrostático.

Una vez obtenidas las microcápsulas se requiere la eliminación del disolvente, que en muchos casos da lugar al nombre del sistema, seguido del endurecimiento de la membrana.

Otra clasificación de procesos de obtención de microcápsulas atendiendo a la naturaleza del proceso [250] sería la siguiente:

1.- PROCESOS FÍSICOS, como métodos de goteo (dropping), extrusión, pulverizado y secado (spray drying), secado por enfriado (spray chilling-cooling), lecho fluidizado, recubrimiento. etc.

2.- PROCESOS FÍSICO-QUÍMICOS, como coacervación simple o compleja, atrapamiento por liposomas.

3.- PROCESOS QUÍMICOS, polimerización interfacial e inclusión molecular con ciclo dextrinas.

Salvo alguna excepción de las técnicas de microencapsulación de las materias sólidas y de los procesos físicos, muchos procesos están basados en la formación de una emulsión, hasta el extremo que algunas clasificaciones sólo atienden a este tipo de proceso.

Los procesos físicos están basados en sistemas muy técnicos de combinación de materias de forma que se fuerza al material de recubrimiento a formar un depósito sobre el material del núcleo, algunos tienen su inicio en la formación de una emulsión por agitación.

Los procesos físico-químicos y algunos procesos químicos, están basados en interacciones de las macromoléculas y polímeros que constituyen las membranas y también utilizan de partida una emulsión.

Muchos procesos de obtención de microcápsulas son discontinuos, lo que se obtiene son lotes o partidas de microcápsulas que deben mantener las propiedades constantes. En el análisis de las microcápsulas, se estudian sus tamaños y la distribución de tamaños, las propiedades de la superficie, porcentaje de carga de materia activa, y según el tipo de microcápsula se debe contemplar también la forma y velocidad de liberación del principio activo

En las páginas siguientes se recopilan todos los métodos y técnicas de encapsulación, algunos muy específicos y sólo utilizados en los laboratorios para pequeñas cantidades, junto con otros muy extendidos, como los de agitación (stirring) a alta velocidad, con los que generalmente se obtiene una emulsión.

1.2.1.-TÉCNICAS DE EMULSIÓN

Las técnicas de emulsión, son, a mi entender, las más sencillas y más extendidas para la obtención de microcápsulas. Algunos de los procesos descritos utilizan como partida una emulsión. Una emulsión es un tipo de coloide o estado coloidal en el que dos líquidos no miscibles se mezclan íntimamente de forma que las moléculas de una fase están rodeadas por las moléculas de la otra.

Los tipos de emulsión [225, 222, 224, 236, 239, 240], usados en la preparación de microcápsulas, son agua/aceite, agua/aceite/agua, aceite/aceite, (en denominación inglesa o/w, w/o/w o/o) interpretando el concepto de aceite o lípido, como la fase orgánica. En la clasificación siguiente se distinguen entre fases líquidas aceitosas y pastosas mediante la denominación inglesa de "Oil" y "Spread" y las inclusiones de etanol o de sólidos en las emulsiones.

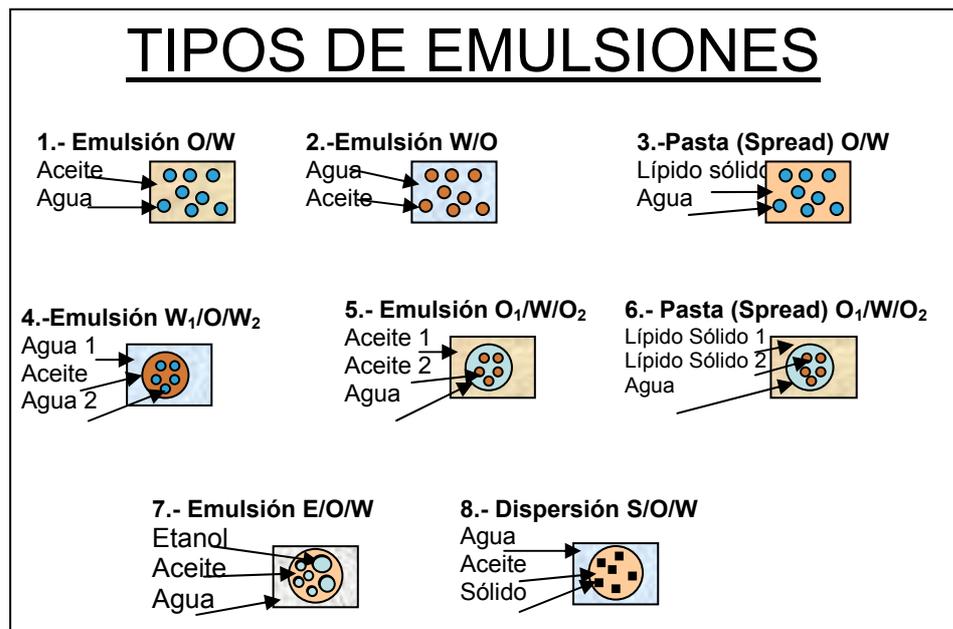


Figura 1.4.- Tipos de emulsiones para proporcionar microcápsulas.

En la figura 1.4 se muestran gráficamente las diferentes combinaciones de líquidos acuosos con líquidos orgánicos, que dan lugar a emulsiones

Una vez obtenida la emulsión, se aplican diferentes sistemas para estabilizar, y separar microcápsulas. Normalmente se sigue alguna de las siguientes técnicas: como son evaporación total disolvente (a Presión atmosférica, a vacío, por calor, por frío, etc.) seguido de filtración, lavado, centrifugación, y secado. En muchos casos estos procesos, deben su nombre a las técnicas de esta segunda fase, donde se separan [222].

Procesos y técnicas con origen en las emulsiones son:

- EVAPORACIÓN – EXTRACCIÓN [226, 203, 240]
- FREEZE-DRYING [224].
- SPRAY DRYING [227, 231, 1, 177 174].
- SPRAY COOLING – CHILLING. [222, 1],
- SPINNING DISC (Pulverización anular) [3, 222, 319, 252]
- EXTRUSIÓN [1, 222],
- LECHO FLUIDIZADO [1, 222],
- COACERVACIÓN [1, 3, 222, 243, 244, 245, 272, 275].

Las principales variables de las emulsiones para obtener microcápsulas son:

- Disolvente Orgánico (Puntos de Fusión y ebullición)
- Emulsificante (Balance Hidrófilo Lipófilo.)
- Materia Activa (Solubilidad Hidrófila Lipófila.)
- Temperatura Evaporación Disolvente
- Relación de Volúmenes
- Estructura Y Peso Molecular del Polímero
- Velocidad de Agitación

Los disolventes más empleados son:

- Agua
- Acetona
- Dimetilsulfóxido
- Acetato De Etilo
- Diclorometano
- Cloroformo
- Acetonitrilo
- Mezclas (Diclorometano Con Metanol, Etanol, Propilenglicol)
- Ciclohexano, Cicloctano

Los polímeros [321, 225] más usados son:

- Goma arábica, Agar, Alginatos, Carrágeno
- Almidón y derivados, Dextrinas
- Carboximetil-celulosa, metil, etil nitro, acetil .celulosa

- Poliésteres (Acido p-DL-Láctico, ε-caprolactona,)
- Melamina-formol y otros derivados
- Poliéter

Algunos ejemplos de técnicas basadas en la emulsión.: se muestran en los esquemas y figuras de las páginas siguientes.

Ejemplo 1. Emulsión simple

Este método es ampliamente usado para la encapsulación de productos liposolubles y de fármacos, estos últimos mediante polímeros derivados del ácido poliláctico. [215]. Las tres fases del proceso son, como se ha indicado en la introducción a las clasificaciones, primero la disolución de la materia activa en un disolvente, segunda la formación de la emulsión, y tercero estabilización de las microcápsulas formadas.

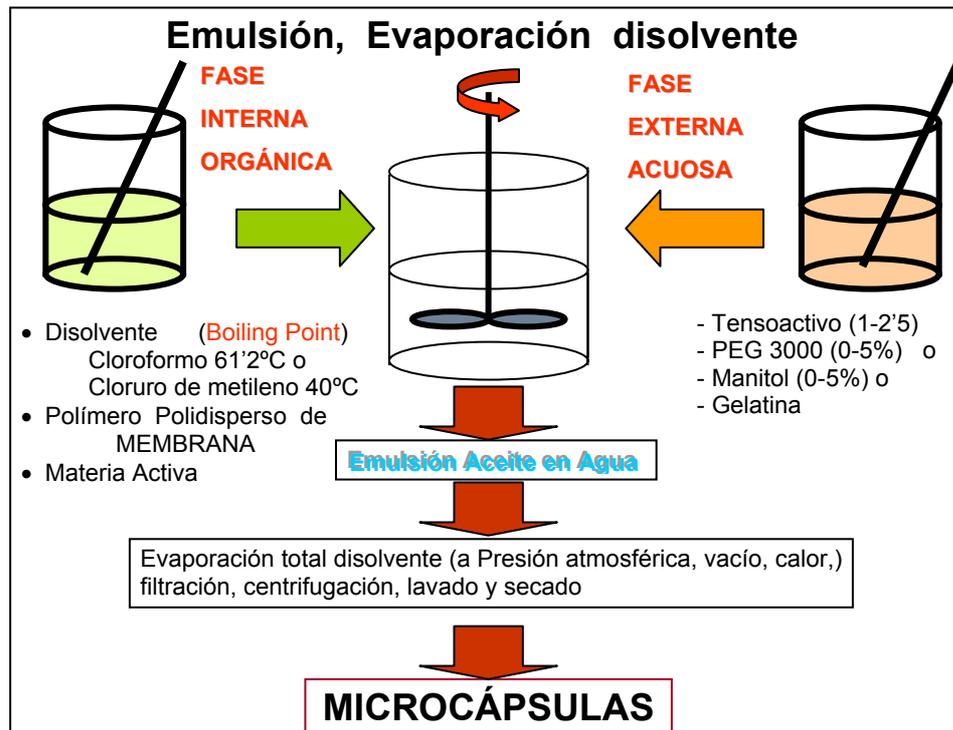


Figura 1.5.- Obtención de microcápsulas por Emulsión Evaporación del Disolvente.[249]

La materia activa se prepara con la fase orgánica, así como el polímero de membrana junto con una combinación de disolventes.

Los disolventes se seleccionan por su punto de ebullición, como en este caso, que el cloruro de metileno hierve a 40 ° C y el Cloroformo a 61'2 ° C. Los polímeros descritos en los trabajos farmacéuticos, usan derivados del ácido poliláctico y combinaciones con ácido glicólico. Entre otras características, el polímero de membrana y la materia activa, deben ser solubles al menos en uno de estos disolventes que constituyen la fase orgánica, que será la fase que quedará encerrada en las microcápsulas.

La fase externa acuosa se prepara con el tensioactivo, y los emulsionantes como el Manitol o algún otro polisacárido, o el polietilenglicol, (PEG 3000). La gelatina es un buen emulsificante.

Después se eliminan los disolventes por alguna de las técnicas de laboratorio, como extracción a vacío, evaporación a presión atmosférica, seguido de lavado, filtración, centrifugación y secado para obtener las microcápsulas.

Ejemplo 2. Emulsión simple.

El proceso inicial [330] es igual al anterior pero con una selección diferente de disolventes debido a la forma de operar con la emulsión. Este último paso da nombre al proceso, (Freeze drying) aunque el nombre sólo hace referencia a la forma de finalizar y refinar las microcápsulas

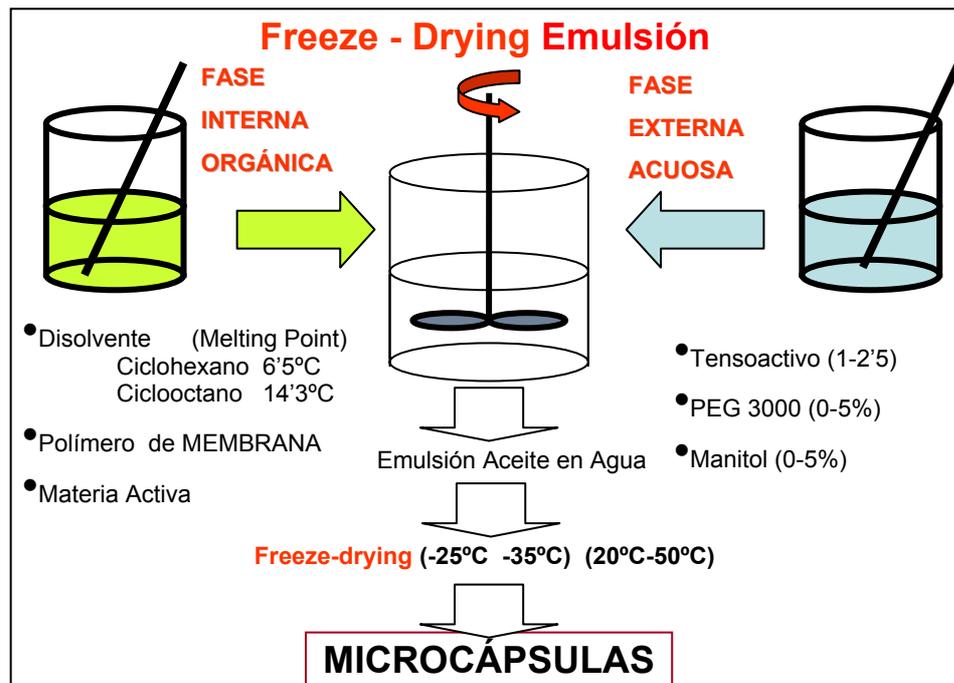


Figura 1.6.- Obtención de microcápsulas por emulsión- freeze-drying [330]

La elección de los disolventes se hace siempre en función de las técnicas que se disponga para su eliminación (y recuperación), la solubilidad del polímero de membrana que se desea utilizar, y solubilidad de la materia activa. En el ejemplo 2, figura 1.6, se toman dos disolventes que congelan a temperaturas próximas a las del ambiente, como son, el ciclohexano y el ciclooctano. Respectivamente 6'5 °C y 14'3°C.

La concentración de microcápsulas y la eliminación de los disolventes se realiza por sucesivos enfriados hasta -35° C (bajo cero) seguido de calentamiento suave hasta 50° C. Este proceso final de purificación da nombre a todo método.

También se han diseñado procesos que utilizan doble emulsión del tipo W/O/W y O/W/O. En la figuras 1.7 y 1.8 se muestran y describen brevemente dos procedimientos de encapsulación mediante doble emulsión.

Ejemplo 3. Doble emulsión.

La preparación de una doble emulsión [51] [236] [253] agua en aceite en agua (W/O/W), es ligeramente más compleja que las vistas en los ejemplos anteriores.

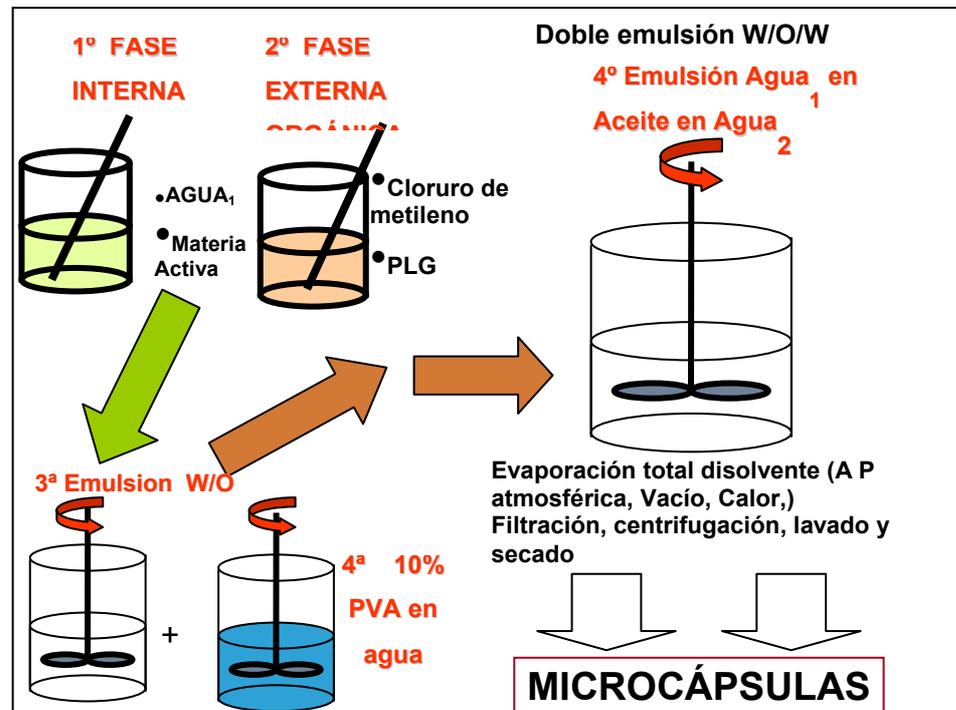


Figura 1.7.- Obtención de microcápsulas por Doble Emulsión seguida de Evaporación del Disolvente [249]

Se usa para materias activas solubles en agua, y disminuye el contacto de la materia activa con el disolvente, por lo que es un proceso muy útil para fármacos y cosméticos.

La materia activa se disuelve en una pequeña cantidad de agua la cual seguidamente se emulsifica con la disolución orgánica del polímero, para formar una primera emulsión agua en aceite. Esta emulsión se añade a una disolución de agua que contiene un emulsificante como pueda ser el PVA para obtener la doble emulsión W/O/W. [240].

El disolvente orgánico se extrae por evaporación u otro sistema alternativo, como el freeze-drying hasta obtener una suspensión acuosa con microcápsulas que contienen la materia activa o el fármaco elegido. Las microsferas se aíslan por centrifugación, lavado y secado.

Ejemplo 4 Doble emulsión O/W/O.

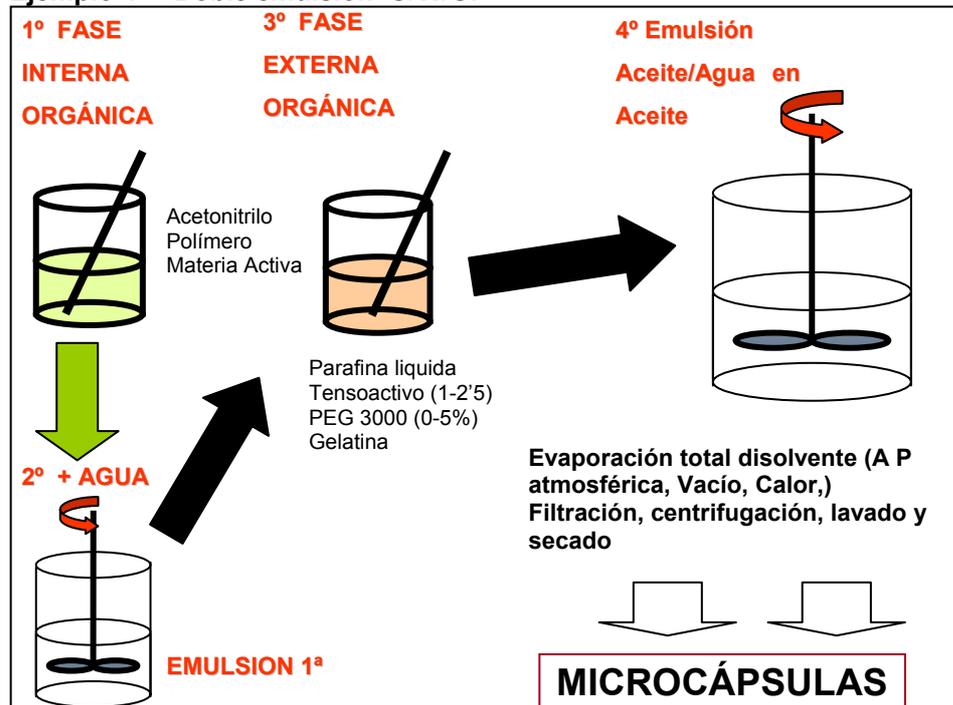


Figura 1.8.- Obtención de microcápsulas por Doble Emulsión Aceite/agua/aceite seguida de la Evaporación del Disolvente. [303]

Cuando se dispone de la emulsión, es necesario separar las microcápsulas, evaporando previamente el disolvente, por medio de la extracción a vacío, evaporación a presión atmosférica, o cualquiera de las técnicas de atomizado, como spray-drying o spray-cooling.

Los métodos de obtención de microcápsulas iniciados con la formación de emulsiones se aplican a técnicas como la coacervación, los lechos fluidizados, la extrusión etc. y se les dará un tratamiento independiente.

1.2.2.-MEZCLADO TURBULENTO.

El nombre de mezclado turbulento hace referencia a la turbulencia que se producen dentro de los tubos de mezclado, aunque el nombre inglés (Static mixing), también es expresivo respecto a la forma en que se obtiene el mezclado. Es una forma alternativa a la obtención de emulsiones de forma continua, sin utilizar agitadores. [240]

El sistema consiste en tubos finos, con obstáculos instalados en su interior interrumpiendo la dirección del flujo de los líquidos introducidos por un extremo. El conjunto provoca la recombinación de la corriente del fluido introducido en el tubo, creando turbulencias que favorecen mezcla.

Es un proceso diseñado para la obtención de microesferas, utilizando polímeros de ácido poliláctico (PLGA), poli-metacrilato de metilo (PMMA), o alcohol de polivinilo (PVA), no hay membrana, aunque puede añadirse un recubrimiento de manera opcional.

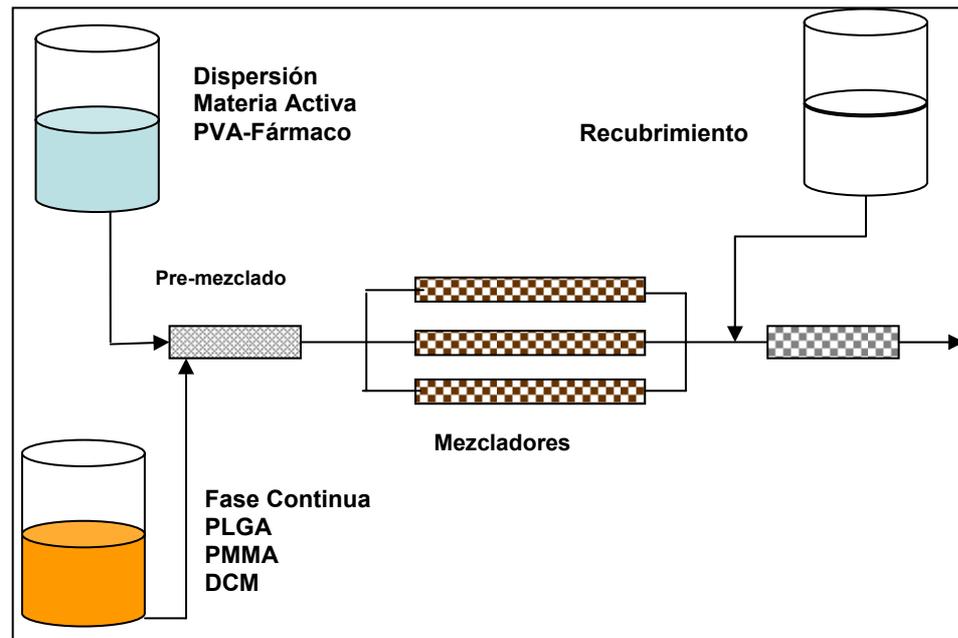
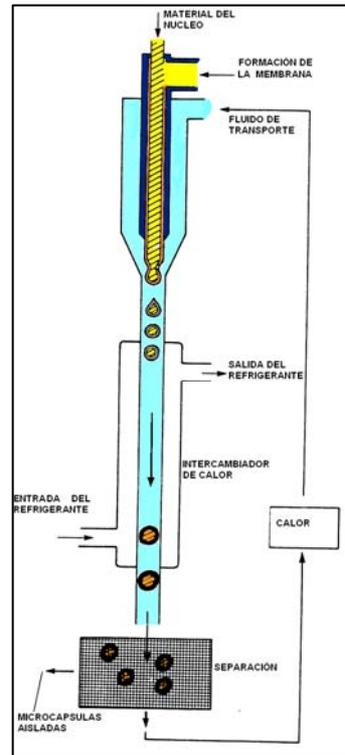


Figura 1.9.- Mezcladores estáticos en paralelo para obtener microesferas. [240]

Constituye un método continuo para la obtención de microesferas y microcápsulas, mientras que todos los procesos de agitación son discontinuos por lotes.

1.2.3.- MÉTODOS POR EXTRUSIÓN

1.2.3.1.- EXTRUSIÓN SIMPLE



El sistema de co-extrusión [1] es una alternativa a los métodos de goteo, muy utilizado en la industria de la alimentación, consiste en un sistema que impulsa por separado la materia activa y el material de membrana, uniéndose en el extremo de la doble boquilla que donde se forman gotas aproximadamente del tamaño de la apertura de la boquilla, con la materia activa en el interior y el material de membrana por el exterior, puede estar sumergida dentro de un baño de endurecimiento o coagulación de la membrana, con lo que el tiempo de recorrido de la gota la transforma en una cápsula.

Este procedimiento también se ha descrito para la obtención de microesferas de PLGA con hidrocortisona disueltos ambos en DCM (Diclorometano) inyectados dentro de un flujo de una disolución de PVA en agua usada como fase continua.

Figura 1.10.-Esquema de un sistema de co-extrusión para la obtención de microcápsulas

El tamaño de las microesferas depende de la velocidad del flujo de la fase continua, diámetro de la aguja de inyección, tipo de polímero utilizado.

1.2.3.2.- SISTEMAS MULTICANAL (MULTICHANNEL)

El sistema se basa en un micromezclador que en esencia consiste en una serie de finos canales (25 a 40 μm de ancho y unas 300 μm de largo). [240, 245]

Las dos fases se alimentan separadamente por lados opuestos al micromezclador y descargado por un rendija estrecha (de 60 μm) cuando está mezclada por la parte superior del mezclador perpendicular y central a la serie de canales .

Las gotas se crean cuando la fase dispersa es forzada a entrar a través de canales en al fase continua.

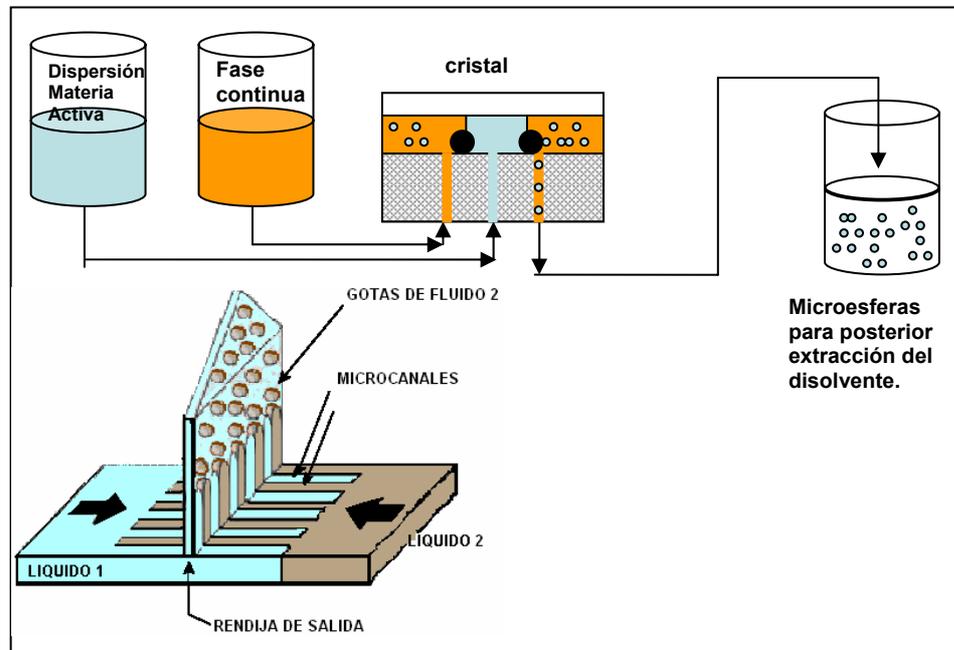


Figura 1.11.- Esquema del diagrama de flujo de un micromezclador, y esquema de la formación de gotas para una emulsión aceite en agua.

Con este sistema se han obtenido microcápsulas de aceite de semilla de soja como fase dispersa, y gelatina como fase continua [245], microesferas de divinilbenceno, microesferas de lípidos sólidos, y microesferas de gelatina.

1.2.3.3.- TÉCNICAS DE MEMBRANA.

Para transformar las emulsiones en microcápsulas del tamaño deseado, se han desarrollado técnicas específicas de membrana, que puede en cierta manera sustituir la agitación convencional. Los japoneses Nakashima y Shimizu en la década de los 80, [241] desarrollaron unas membranas de vidrio denominadas Shirasu Porous Glass. "SPG", sus trabajos les llevaron a producir emulsiones de tamaño muy uniforme de agua/keroseno y keroseno/agua, por el sistema de hacer atravesar la membrana la fase acuosa, la fase oleosa o una emulsión de tamaño grueso.

Se está usando por la industria farmacéutica para la obtención de microcápsulas muy uniformes, entre 1,2 a 2,9 μm de media [240], utilizando PLA/PLGA disuelto en cloroformo [247] y usando en la fase acuosa un tensioactivo tipo emulsiónate como SDS Dodecil sulfato sódico. Después de obtenida la emulsión se sigue con una evaporación del disolvente.

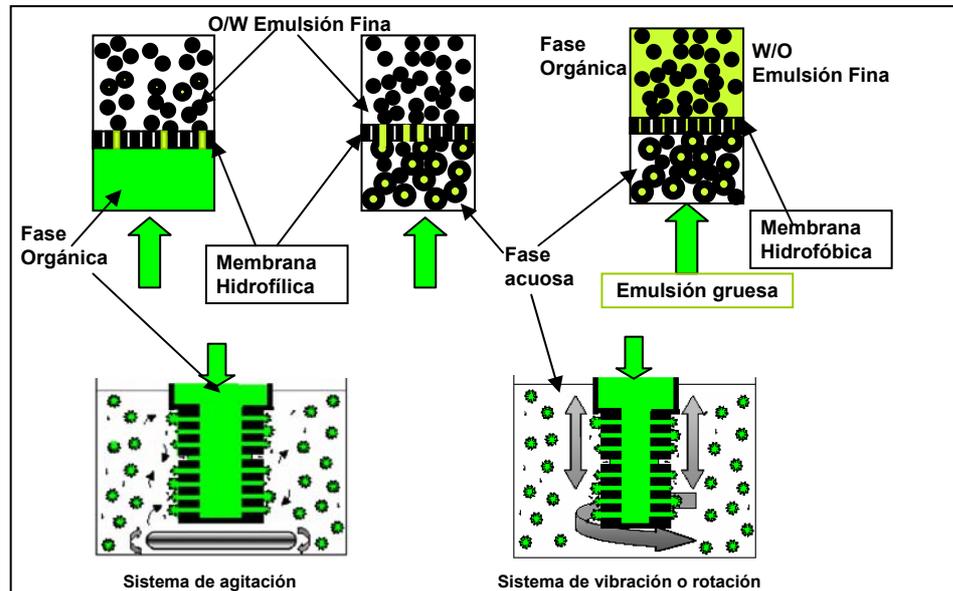


Figura 1.12.- Obtención de Emulsiones por medio de membranas SPG. [240].

Las membranas pueden tener forma tubular, planas o estar formadas por fibras huecas. La superficie de la membrana es casi siempre de carácter hidrófilo aunque en algunos casos puede ser hidrofóbica. Este último caso se da cuando la membrana es de polipropileno, el resto poliamidas, policarbonatos, acetato de celulosa, politetrafluoretileno, PTFE, níquel microporoso son hidrofílicas.

Las membranas planas son fijas, mientras que las tubulares pueden ser giratorias con agitación, vibración o rotación.

El paso por las membranas produce emulsiones simples W/O. Cuando se desea disminuir el tamaño de la microgota o una emulsión doble, como por ejemplo W/O/W, se requiere varios pasos por las membranas. Después de este proceso, solo resta endurecer la membrana y eliminar el disolvente.

1.2.3.4.- MELT EXTRUSION

Empleados en industrias de alimentación [222, 319], utilizan hornos rotatorios con tornillo sin-fin en los que se pueden fundir fácilmente azúcares y

se añade el aroma emulsionado, obteniendo al final el producto en forma de hojas, láminas hilos, etc.

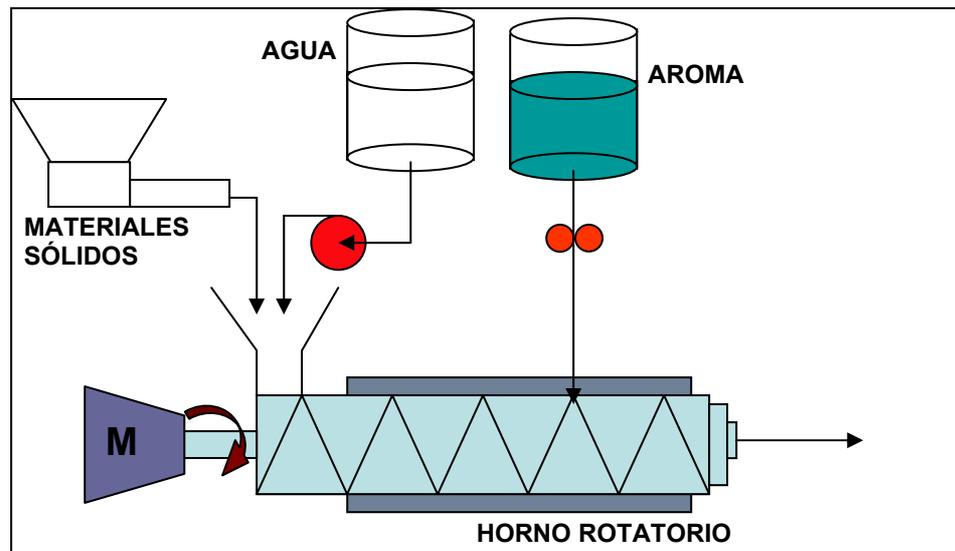


Figura 1.13. Sistema de extrusión de material fundido (melt extrusion)

Al tratarse de polisacáridos, (jarabe de maíz o almidón modificado) el enfriamiento rápido del material extruído permite obtener el producto en estado vítreo o cristalino. Se puede añadir agua como plastificante de manera opcional. El baño de enfriamiento puede ser un alcohol como el isopropanol.

1.2.4.- MÉTODOS POR GOTEO. DROPPING.

Estos métodos se basan en la utilización de un dispositivo que corta el flujo de una disolución o dispersión de la materia activa. La disolución se impulsa por un conducto muy fino y estrecho que tiende a forma gotas, y para conseguir un tamaño regular se le aplica un sistema electrostático [240] o magnético, o un sistema físico como un disco rotatorio [222, 252] que corte el flujo de materia activa. Esto da lugar a cuatro sistemas de obtención de microcápsulas semejantes.

- El goteo electrostático, (Electrostatic Dripping) [240],
- La boquilla resonante (Rezonance Nozzle Tangencial)
- Jet Cutter
- Rotative o Spinnig disc

Las microcápsulas se recogen en un baño con los polímeros de membrana que las endurezca, para pasar después al filtrado, lavado y secado.

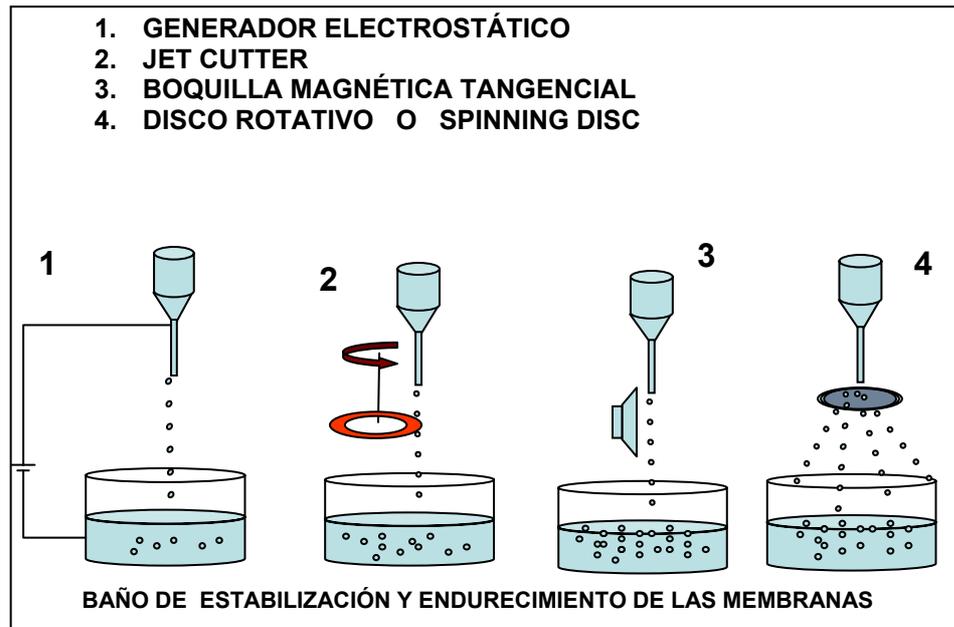


Figura 1.14.- Métodos de goteo para obtención de microcápsulas

En el primero, la formación de las gotas en el extremo de las agujas debido al campo eléctrico por fuerzas electrostáticas generadas por una diferencia de potencial de más de 4 kV.

En el segundo, una vibración aplicada a un chorro de líquido produce la interrupción del flujo en gotas. Este principio se ha utilizado para producir micropartículas uniformes de PLGA aplicando a la boquilla forma cilíndrica y excitándola con una frecuencia ajustable ultrasónica.

El Spinning Disk constituye un sistema alternativo a los de atomizado por spraying. Inicialmente se hace una dispersión o emulsión con la materia del núcleo, que se une al líquido de recubrimiento, el paso de esta suspensión sobre el disco giratorio y según las condiciones se consigue que el film de recubrimiento que se está formando, sea muchísimo más fino que el tamaño del núcleo de las partículas. Después sólo se requiere endurecer la membrana mediante un baño adecuado.

El sistema de "Jet Cutter", semejante al anterior, es un método de obtención de microesferas en el que se aplica un dispositivo físico que interacciona sobre la corriente líquida [222] interrumpiendo el flujo, lo que hace que este adopte la estructura de pequeñísimas gotas, que caen en el baño de endurecimiento de membrana.

1.2.5.- PULVERIZADO- SPRAY DRYING.

Esta técnica aparece referida como encapsulación del “matrix” [222] ya que conduce en muchos casos a la formación de microesferas, mientras que en la “verdadera” encapsulación se obtiene partículas con núcleo y membrana. Cuando las microesferas son del tipo matrix, una gran proporción de materia activa queda en la superficie, y su liberación resulta mucho más rápida.

Es muy usada por las industrias de alimentación [319] [177] y de farmacia [227] se obtienen microcápsulas de aromas y aditivos estables y secos, como por ejemplo fragancias, aceites y aromas, así como fármacos con componentes volátiles. Comprende dos pasos, en el primero se forma una emulsión del material de núcleo (materia activa más polímero, materia activa con disolvente), con un disolución del material de membrana. En el segundo, la emulsión se envía a una boquilla de atomización y pulverizado donde se secan las microcápsulas.

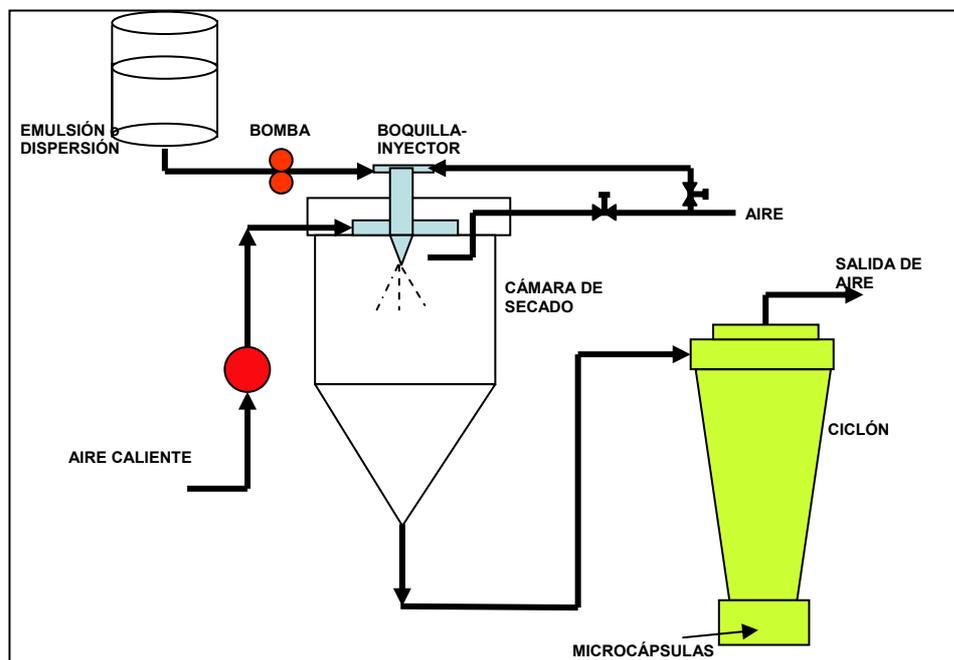


Figura 1.15.- Diagrama de flujo de un sistema de atomizado o pulverizado (spray drying). [177]

La emulsión facilita que el material de membrana y la materia activa, estén situados en su posición, van secándose al mismo tiempo que se vaporiza el disolvente del interior.

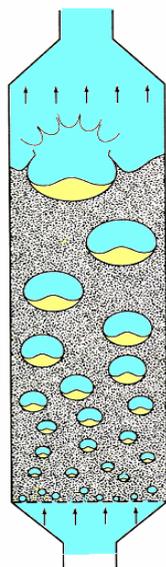
Los polímeros más usados son los solubles en agua porque los sistemas con disolventes orgánicos producen olores y problemas con el medio ambiente.

Para la formación de las emulsiones, los productos más empleados son los derivados celulósicos como la metil o etil celulosa, hidroxipropil metil celulosa, maltodextrina, manitol, etc. Con lo que se prepara una disolución (fase acuosa), la fase orgánica puede ser una aroma, un aceite, fármacos disueltos en alcohol, etc. La emulsión se bombea y lleva hasta el atomizador donde se pulveriza y seca, lo que constituye un sistema muy sencillo de obtención de microcápsulas

Este método de obtención de microcápsulas se puede considerar más una forma de acabado de las mismas, más que una sistema de obtención, puesto que la utilización de una emulsión presupone la existencia de microgotas en un sistema coloidal de dos fases líquido/líquido.

Las técnicas de spray drying [1, 227, 231, 177, 174] y spray cooling chilling, freeze drying [134, 222], también se basan en la utilización de una emulsión a la que se le puede aplicar técnicas convencionales de laboratorio de química orgánica, como evaporación total disolvente (a Presión atmosférica, vacío, calor), filtración, centrifugación, lavado y secado.

1.2.6.- LECHO FLUIDIZADO



El lecho fluidizado constituye un tipo de reactor clásico de los procesos químicos sólido-gas. En este esquema se presenta un reactor discontinuo, para trabajar por lotes, en el que se carga una cantidad del producto sólido y el gas se inyecta por el fondo de forma continua, va formando burbujas que estallan por crecimiento progresivo. El gas es el reactivo utilizado para endurecer o modificar la superficie del sólido, mediante una reacción química que requiere un determinado tiempo para alcanzar su conversión óptima.

En los procesos de microencapsulación se utilizan para endurecer las membranas por reacción con el gas que debe aportar un componente para la membrana.

Figura 1.16.- Reactor de lecho fluidizado sólido.-gas

Se han diseñado reactores específicos para añadir el recubrimiento y constituir la membrana externa. El líquido de recubrimiento es atomizado sobre las partículas y la evaporación contribuye a la rápida formación de la pared externa. En la obtención de microcápsulas, constituye un sistema de acabado de las partículas, que previamente deben tener las características del núcleo formadas. Puede utilizarse de partida una emulsión de forma que las microgotas formadas se endurecen y secan al mismo tiempo que se adhiere el recubrimiento.

El material se adhiere a la superficie de las partículas por evaporación del disolvente o por enfriado. El proceso prosigue hasta que se alcanza el grosor y peso deseados.

Mediante estas técnicas se pueden recubrir las partículas procedentes del spray drying que resulten tipo matrix. Constituye un sistema para añadir la membrana a aquellas microesferas que no la tengan.

Los diferentes tipos de reactores de lecho fluidizado son: "Top spray", "Bottom spray", "Tangencial spray", cuyos nombres proceden de las diferentes posiciones en las que están situadas las boquillas de atomizado de los líquidos de recubrimiento. [222, 250].

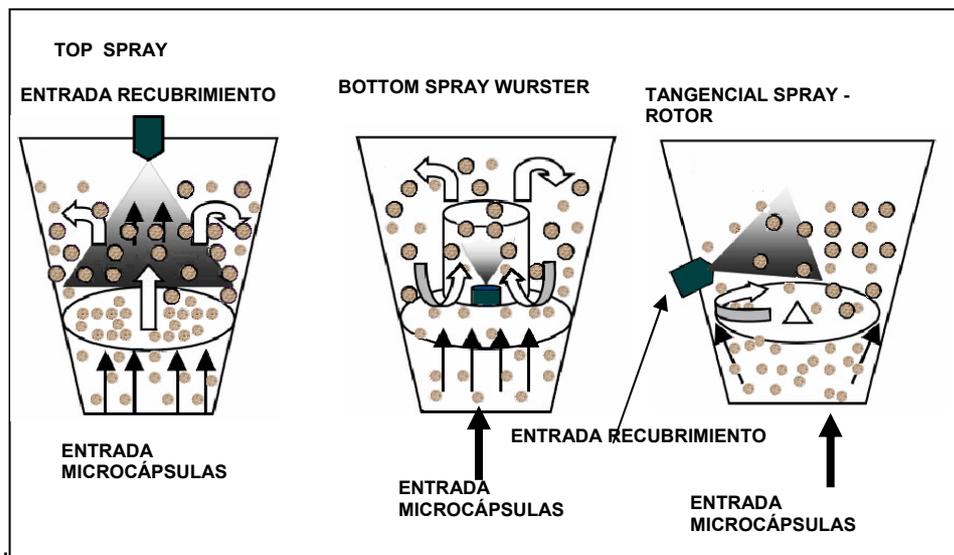


Figura 1.17.- Esquemas de los sistemas de lecho fluidizado para recubrimientos de partículas. [250]

El primer reactor “Top spray” tiene situado en la parte superior una boquilla de atomizado. Y las micropartículas a recubrir entran a contracorriente por el fondo del recipiente. El material de recubrimiento es atomizado desde la parte superior mientras que las partículas en movimiento ascendente atraviesan la zona de recubrimiento, resultando encapsuladas

El “Bottom spray” es conocido también como “Wurster” en reconocimiento al profesor D. E. Wurster que lo diseñó. Utiliza una boquilla de atomizado cilíndrica y un plato perforado en la base de la cámara de recubrimiento. Las partículas a envolver se mueven hacia arriba a través del plato perforado y llegan al área de la boquilla donde resultan encapsuladas.

El tercer sistema “Tangencial spray” también llamado “rotor spray” se basa en un disco rotatorio en el interior de la cámara, casi del mismo diámetro que la cámara de recubrimiento. Durante el proceso el movimiento ascendente del rotor, produce un hueco entre las paredes y su borde, por el que ascienden las partículas a recubrir.

Las partículas se mueven a través del hueco en la zona del atomizado resultando encapsuladas. Como las distancias son muy cortas, entre el hueco de entrada y la zona de atomizado, el sistema tiene una producción alta.

Como ejemplo de materiales utilizados en los recubrimientos, se han descrito disoluciones de hidrocoloides de gomas y proteínas, disoluciones etanólicas de polímeros sintéticos, y también más recientemente grasas y ceras.

1.2.7.- SEPARACIÓN DE FASES. COACERVACIÓN.

La coacervación consiste en la separación en dos fases líquidas de un sistema coloidal. [Compendio de Tecnología Química IUPAC 1997]

En una disolución, al fenómeno por el que las moléculas de un disolvente rodean a las del soluto, se denomina solvatación, lo que ocurre en todas las disoluciones en mayor o menor grado. Cuando una pequeña cantidad de sustancia (soluto) se une a un disolvente, las moléculas de éste rodean a las del soluto y ocurre un proceso de agregación molecular. Si la sustancia en cuestión es un polímero la disolución resultante es un coloide o disolución coloidal. [234, 244].

Algunas disoluciones macromoleculares presentan la propiedad de la coacervación, por la que se forman dos fases, una muy fluida con muy poco polímero con el disolvente, y una segunda donde está la mayor parte de la sustancia macromolecular con menos disolvente. La fase concentrada se denomina coacervada y puede presentarse en forma de microcápsulas, lo que da origen a un sistema de microencapsulación. El control de esta transformación determina las características del microencapsulado.

La coacervación puede iniciarse por cambios de pH, temperatura, o un disolvente o adición de una segunda sustancia como una sal iónica [235]. Según como sea el sistema coloidal podemos tener coacervación simple o compleja [250].

Según sea el sistema coloidal el proceso de coacervación puede ser simple o complejo:

Coacervación simple. Sobre la disolución coloidal, se utiliza un disolvente no iónico o electrolito como activador de la coacervación, por ejemplo el Alcohol etílico sobre una disolución de acetato de celulosa, produce la formación de una fase rica en polímero que tiene carácter de gel, separada del resto.

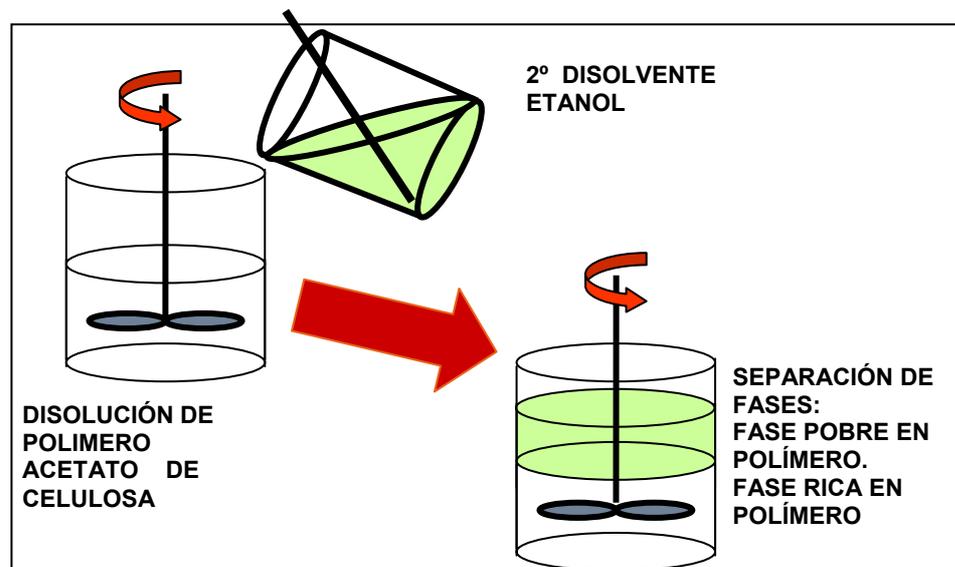


Figura 1.18.- Coacervación simple con disolventes

Coacervación compleja. Comprende una separación de fase con dos coloides de cargas opuestas que se neutralizan uno a otro. Un ejemplo clásico es la combinación de goma arábica con gelatina. Este tipo de microcápsula fue de las primeras en utilizarse para la encapsulación de color en los papeles autocopiativos que cuando se producía la escritura, rompían la capsula y producían la copia por contacto directo.

La formación de las microcápsulas es consecuencia de comportamiento de las macromoléculas frente al pH. La goma arábica es aniónica en disolución acuosa dado sus grupos carboxílicos, y la gelatina como proteína que es, depende del pH de la disolución. A pH superiores al punto

Isoeléctrico tendrá carga negativa, y a pH inferiores al punto Isoeléctrico será catiónica. La gelatina es una proteína soluble en agua con un punto isoeléctrico entre de pH 4 a 9 según su origen y producción. La goma arábica es un coloide polianiónico que contiene grupos ácidos carboxílicos. El pH se usa para control de la naturaleza iónica de una disolución acuosa.

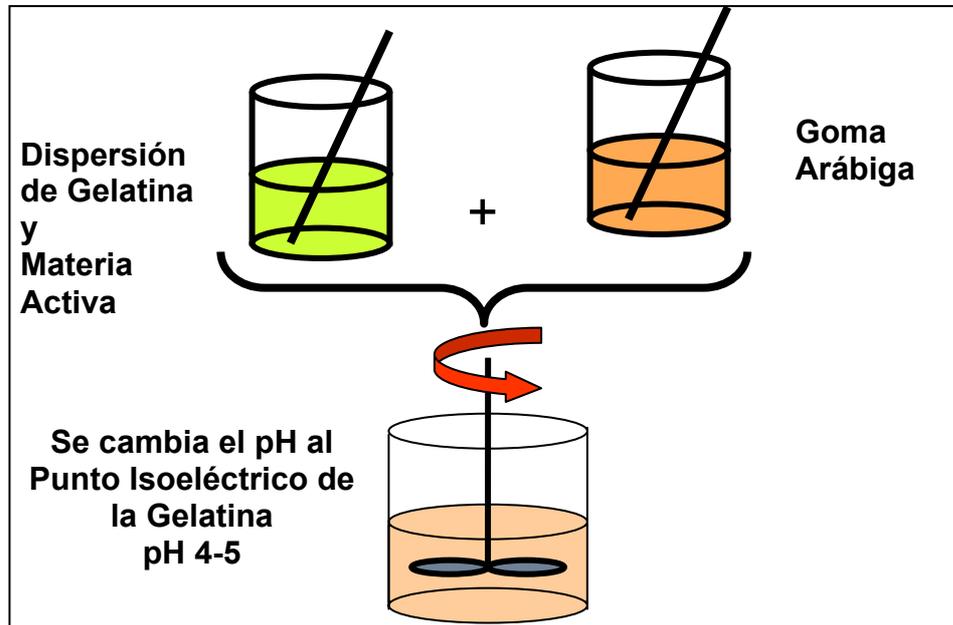


Figura 1.19.- Coacervación compleja. Gelatina y goma arábica.

En la literatura disponible, hay artículos que describen un gran número combinaciones de compuestos con cargas opuestas, hasta el extremo de nombrarlos de forma genérica como polielectrolitos complejos [33, 40, 41, 61, 63, 71, 75]. Microcápsulas preparadas con alginato y quitosán,[34, 41] Carrágeno con quitosán [26, 31, 46], goma de xantano con gelatina [20], gelatina con Carboxi-Metil Celulosa, CMC [31], goma de acacia con gelatina [31], Quitosán con tripolifosfato [49] y hexametáfosfato.[22],[29] y proteínas con polisacáridos [244]

El quitosán es un polisacárido policatiónico derivado del polímero natural quitina, por tanto presenta carga positiva según el pH. Forma polielectrolitos complejos con polímeros polianiónicos como el alginato. El proceso de encapsulación basado en la interacción electrostática entre el alginato sódico y el quitosán proporciona un gel reforzado

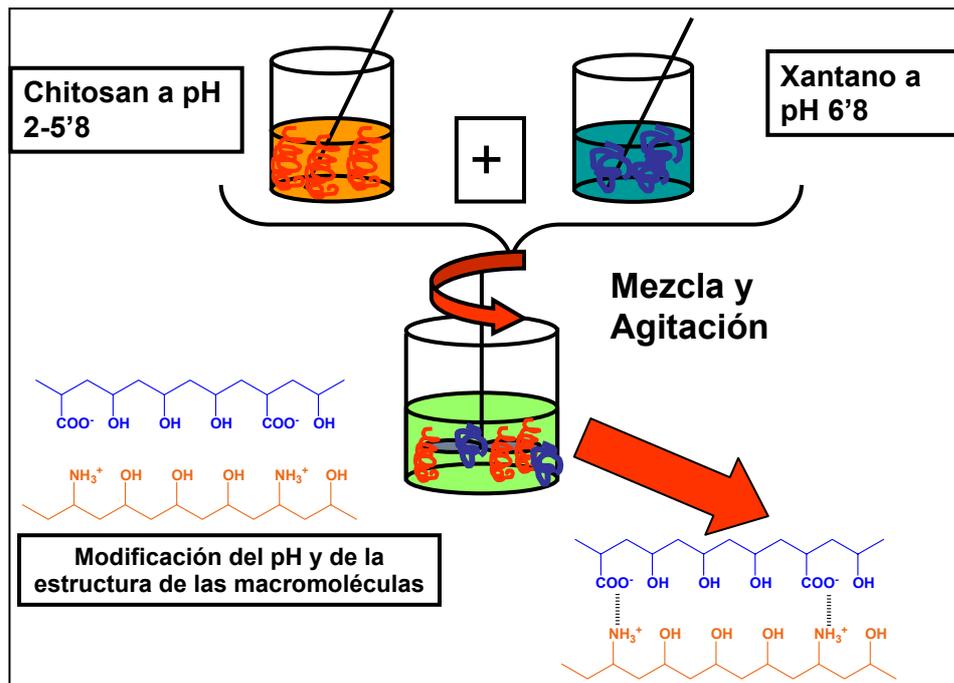


Figura 1.20.- Coacervación compleja. Chitosan con Xantano.

El chitosan en pH ácido presenta carga positiva, mientras que el xantano a pH débilmente ácido tiene carga negativa. La modificación del pH implica la modificación de las cargas iónicas de las moléculas, lo que da lugar lentamente a la formación de un hidrogel.

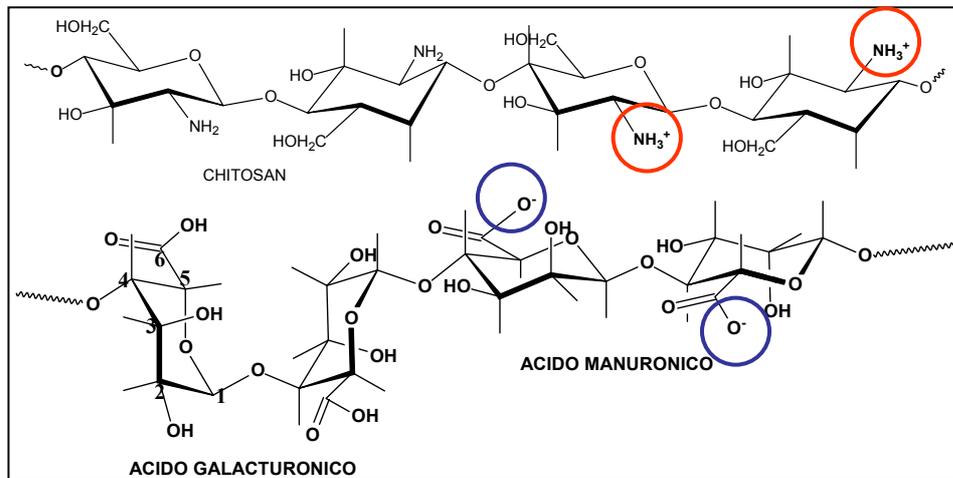


Figura 1.21.- Estructura del chitosan y de los ácidos del Xantano.

Además de la microencapsulación por coacervación, se han obtenido para la industria farmacéutica y de alimentación, microcápsulas [225] por coacervación, utilizando de partida una emulsión con lo que se consigue desde el inicio la estructura esférica.

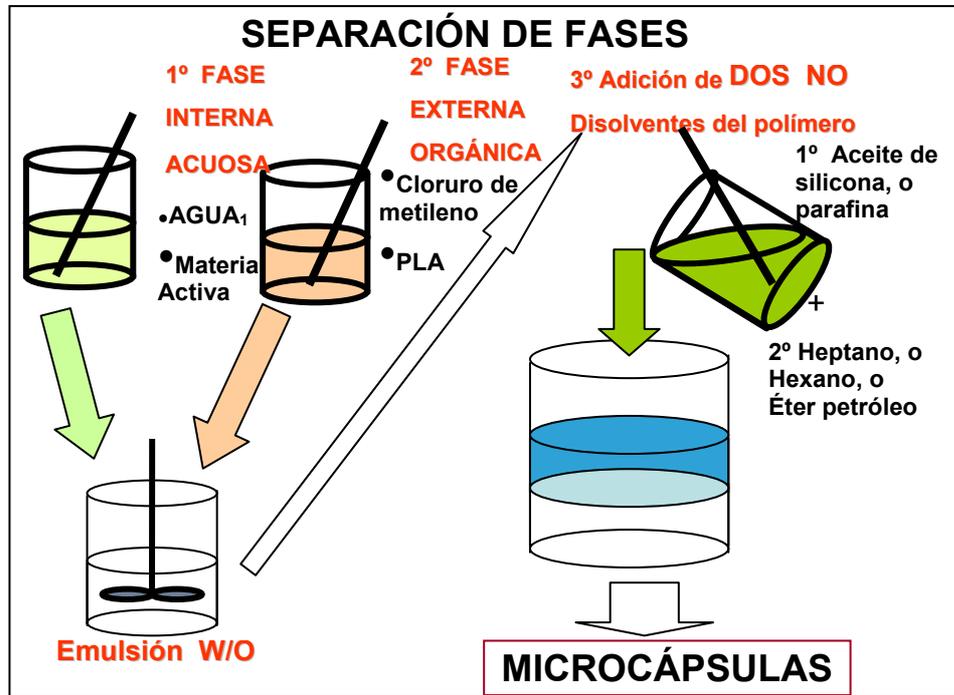
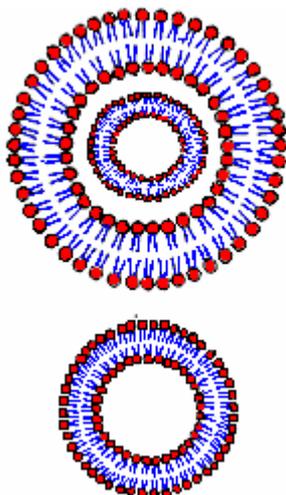


Figura 1.22.- Obtención de Microcápsulas por coacervación Compleja Con Disolventes. [225] [80]

Quando las materias activas son solubles en agua, se puede preparar una emulsión con la fase orgánica que contiene el polímero de membrana y se obtiene la emulsión, con lo que ya se tiene la formación de las microcápsulas. Solo se requiere la adición de disolventes no compatibles con el primero para que se produzca la separación des fases quedando las microcápsulas en la fase rica en polímero.

única bicapa de fosfolípidos, y multilamelares MLV con un mayor número de capas.



Los liposomas se están usando ampliamente tanto en aplicaciones de fármacos como en cosméticos [14][15] como transportadores de ingredientes activos para los tejidos humanos o como vehículos de transferencia de lípidos a la piel [19] Su efectividad radica en son compuestos biodegradables, y biocompatibles.

Además la fosfatidilcolina, en las formulaciones de liposomas, se emplea mezclas de Fosfatidiletanolamina, Lisofosfatidilcolina, lisofosfatidiletanolamina, colesterol etc. [327].

Figura 1.25.-. Estructura de vesículas de fosfolípidos multilamelar MLV y unilamelar LUV.[142]

La obtención de los liposomas se realiza a partir de materias primas naturales, como huevo, soja, lecitina de soja, otras semillas como habas [19], y se basa en la extracción y disolución de los lípidos mediante un disolvente como por ejemplo Diclorometano (DCM) [28]. La disolución formada se evapora totalmente, formando un film. A partir de la película de lípido se pueden seguir diversos métodos, se obtiene una disolución acuosa que se homogeniza por agitación y los liposomas se obtienen por extrusión en una membrana, con lo que uniformiza el tamaño.

Si la disolución es orgánica con un disolvente como el éter, se añade agua para formar un emulsión, seguido de un proceso de sonicación mediante ultrasonidos [29], y para la separación, alternativamente congelación a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y descongelación a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ obteniendo un gel viscoso.

La gran ventaja de los liposomas sobre otros sistemas de microencapsulación es la gran estabilidad que imparte sobre las materias activas solubles en agua o para aplicaciones acuosas. Frente a encapsulaciones realizadas mediante el atomizado (Spray Dried), la extrusión o los recubrimientos en lecho fluidizado, que sólo imparten estabilidad en seco, ya que en húmedo liberan rápidamente su contenido, [222]. Ejemplos de aplicaciones en la industria de la alimentación son los encapsulados de enzimas para productos lácteos, quesos, etc. así como vitamina C. [321]

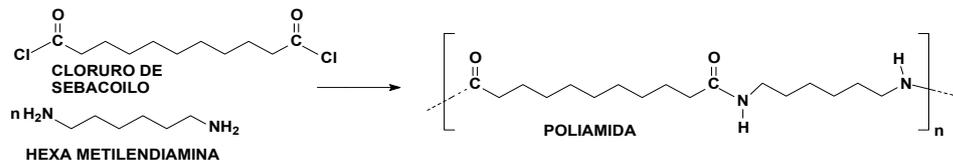
Se han usado con éxito para la encapsulación de agentes de contraste paramagnéticos [16], usados en medicina. Y ampliamente utilizadas por la industria de alimentación.

Ejemplos de aplicaciones de liposomas en el campo textil son [2, 139, 138]. La tintura de lana con colorantes dispersos en los que los liposomas actúan como carriers [143, 144], Tintura de lana con colorantes ácido [142] y de complejo metálico, [146, 147, 148], cloración de lanas con hipoclorito sódico utilizando los liposomas como vehículo.

1.2.9.- POLIMERIZACIÓN INTERFACIAL.

La misma reacción de polimerización por policondensación para producir fibras sintéticas y películas de poliéster, poliamidas, y poliuretanos, puede utilizarse como proceso de encapsulación. Se trata de formar las membranas de las microcápsulas mediante unos de estos polímeros.

La formación de las membranas se realiza por el proceso de polimerización interfacial. Comprende la disolución de los dos reactivos (monómeros) en disolventes diferentes generalmente inmiscibles, y se agitan a alta velocidad, formándose gotitas de la emulsión. La reacción sólo ocurre en la interfase, que es la superficie de las gotas entre la fase orgánica y la acuosa. Los mejores polímeros para formar membranas son los poliésteres, poliamidas, [305-308], poliuretanos [100-102], [104], [110], y poliureas [103] [105] [106].[107] [132]. A continuación se describen brevemente la formación de poliamidas y poliuretanos para esta aplicación.



1.26.- Reacción entre un cloruro de acilo y una amina para la formación de una poliamida.

La síntesis de poliamida se realiza a partir de monómeros puros como el ácido adípico y la hexametildiamina, aunque el primero puede sustituirse por el cloruro de acilo correspondiente. La polimerización se lleva a cabo de la siguiente manera:

Los monómeros solubles se dispersan en la fase acuosa, en el caso de las poliamidas se disuelven en agua las aminas como la L-lisina, 1-6-hexametildiamina, poliamina, etc. en algunos casos en pH alcalino que facilita la solubilidad. En la fase orgánica se disuelve el Cloruro de acilo, ácido adípico, ácido sebácico, etc. [304], [305], [306],

Se prepara la dispersión de la materia activa en un cloruro de di-acilo por agitación con un disolvente orgánico como DCM (o aceite de silicona) [304] Se mezcla con la fase acuosa. La emulsión formada se estabiliza mediante un tensoactivo. El tamaño de las gotas se controla por la proporción de tensoactivo y por agitación. Cuando el tamaño de gota alcanza un tamaño que se considera apropiado, se añade la diamina que estará disuelta en agua. La reacción del cloruro de diacilo con la diamina proporciona una poliamida. Esta reacción ocurre en la superficie de las gotas de emulsión, es decir en la interfase [170, 180, 307].

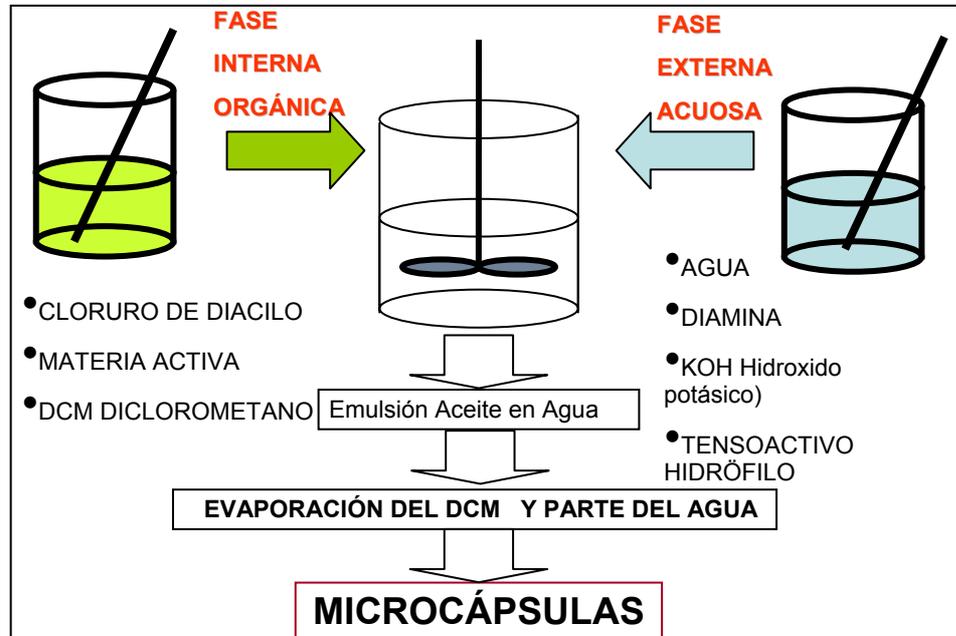


Figura 1.27. Polimerización interfacial, formación de membranas de poliamida.

La formación de poliureas y poliuretanos es más compleja que la formación de poliamidas, debido a las múltiples reacciones que dan los isocianatos.

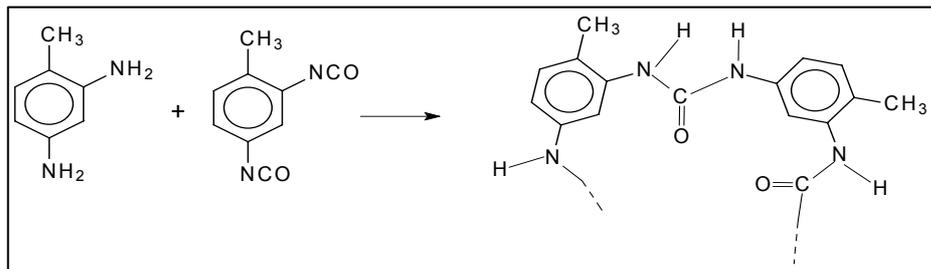


Figura 1.28.- Formación de una urea a partir de un isocianato por reacción con una amina.

Estos (los isocianatos), pueden reaccionar con agua formando una amina. Las aminas reaccionan con los isocianatos dando una urea, que con exceso de isocianato prosigue la reacción dando un biuret.

Por otra parte los isocianato reaccionan con los grupos hidroxilo de todos los alcoholes, dando primero uretanos que con exceso de isocianato reaccionan dando alofanatos.

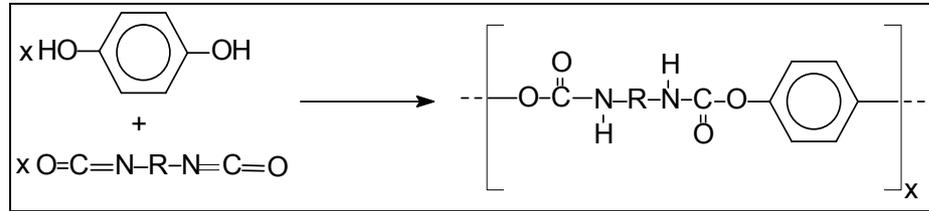


Figura 1.29.- Reacción entre un diol y un di-isocianato, formación de un uretano.

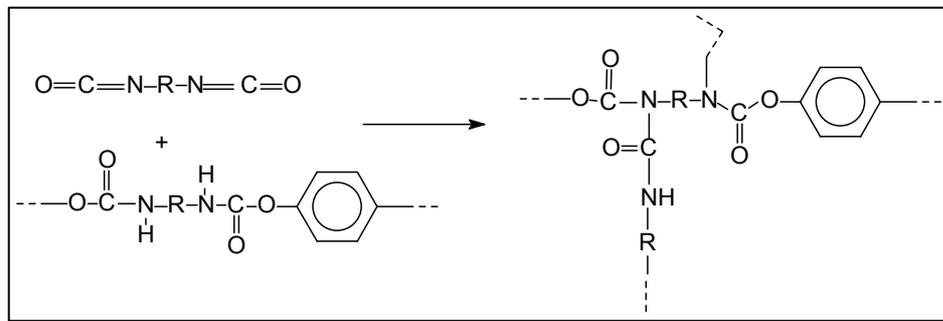


Figura 1.30.- Reacción de un diisocianato con un uretano. Formación de un alofanato.

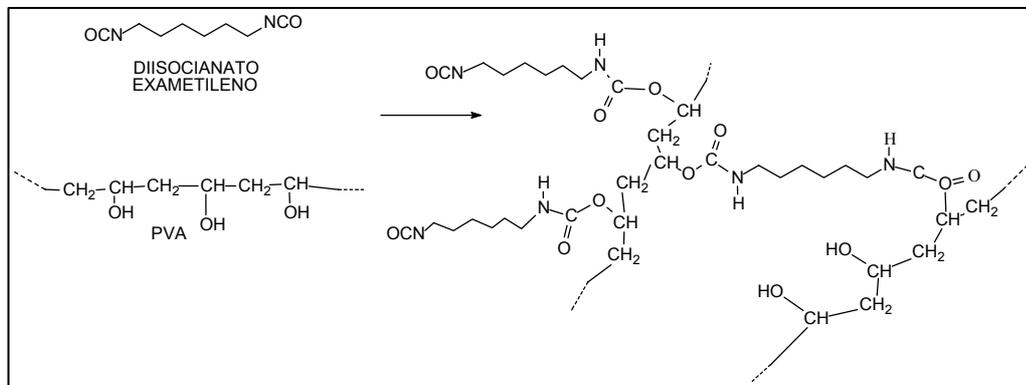
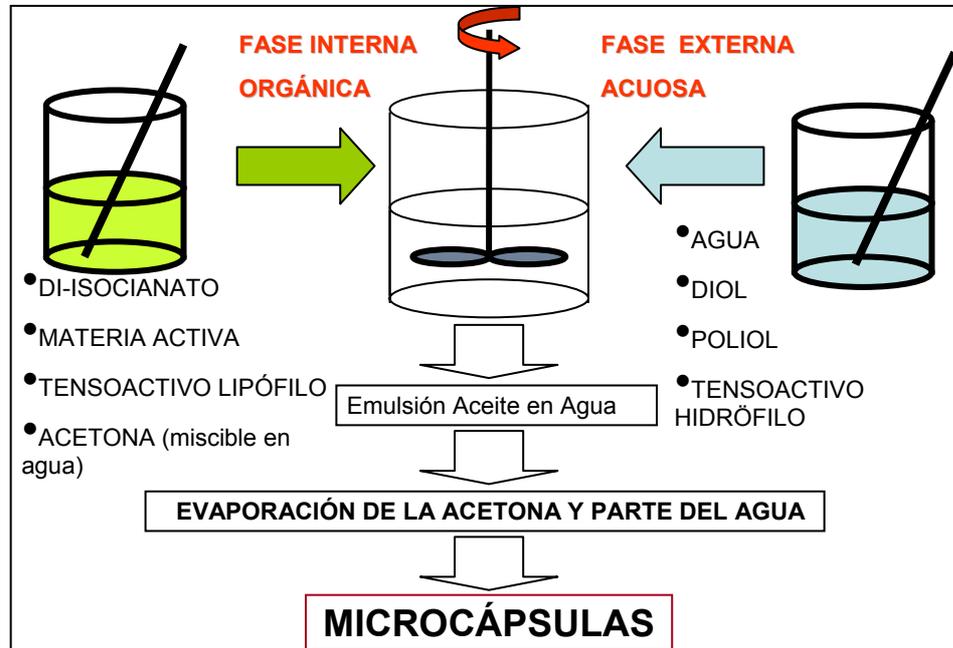


Figura 1.31.- Reacción del exametilen diisocianato con el alcohol de Polivinilo PVA. Formación de un polímero tridimensional.

La formación de microcápsulas se realiza a partir de una dispersión preparada, con la materia activa, el diisocianato, un tensioactivo lipófilo y acetona que es soluble en agua, que constituye la fase interna, orgánica o dispersa. Mediante fuerte agitación se forma una emulsión con la fase acuosa, que está preparada con un 2% de PVA (alcohol de polivinilo), la reacción da lugar a grupos uretanos.



1.32.- Obtención de microcápsulas por polimerización interfacial a partir de una diisocianato y un polioliol.

Una vez formada las microgotas se añade poco a poco una disolución de la amina que reacciona con los grupos isociano restantes formando grupos uretano [170].

La obtención de las microcápsulas se realiza por evaporación del disolvente, en este ejemplo acetona y agua, por cualquier método físico preparado para esta función.

La adición final de aminas se realiza porque estas reaccionan con los grupos uretano proporcionando grupos urea, grupos que van con los poliuretanos formando las paredes de las microcápsulas.[100-101], [103, 105 107, 109].

En la polimerización con poliamidas los isocianatos se añaden para endurecer la membrana por reticulación con el material de la pared externa. La diamina continúa reaccionando con el material de la pared hasta que se agota el cloruro de diacilo, formando cápsulas estables.

Otro ejemplo de polimerización interfacial, es el descrito por una patente japonesa [77] basada en la disolución o dispersión de la materia activa de carácter hidrófobo con una disolución de copolímeros de ácido acrílico y metacrílico, con polioxifenol y urea.

El copolímero se emplea para dar estabilidad a la dispersión y el polioxifenol como agente acelerante de la encapsulación. La mezcla se ajusta a pH ácido 2,5 – 6,0 y se agita a gran velocidad, hasta que se forma una emulsión, entonces se añade la amina, (metilamina) iniciándose la polimerización en la superficie de las gotas (interfase) de material de núcleo formadas, lo que lleva a la formación de las microcápsulas.

La polimerización interfacial se ha usado en la microencapsulación de pesticidas [178, 170], y herbicidas [180], con poliamidas. Y utilizando como membranas los poliuretanos y las poliureas, se ha encapsulado fosfatos amónicos empleados como retardante de llama (flame retardant) [102, 103].

1.2.10.- CICLO DEXTRINAS. INCLUSIÓN MOLECULAR.

Las Ciclodextrinas y otros almidones modificados [172] mediante enzimas, (como la glucosiltransferasa) forman moléculas de forma circular mediante unidades de glucosa (entre 7 u 8), unidas por enlaces α 1-4-glucosídicos.

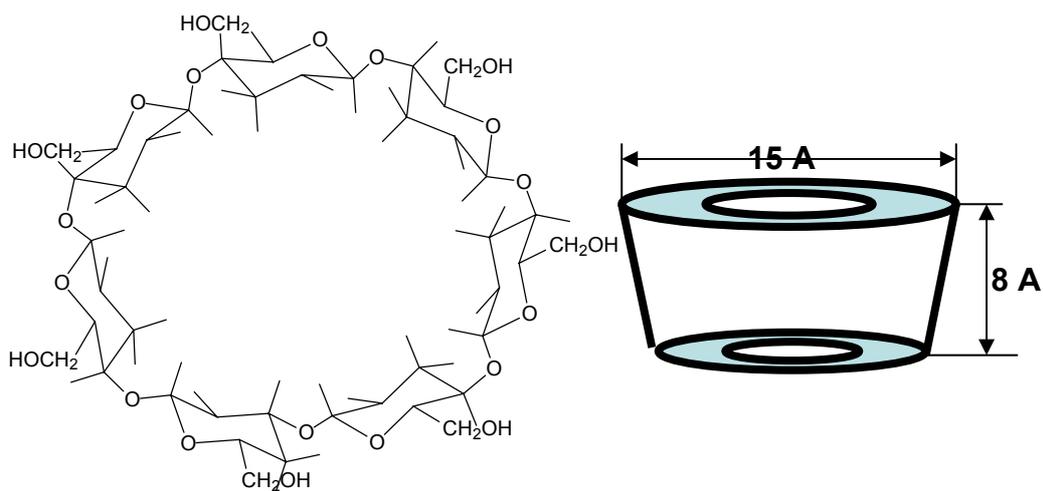


Figura 1.33.- Estructuras de las ciclodextrinas. Anillo de 7 glucosas.

La ciclodextrina forma una cavidad toroidal [343], sus dimensiones permiten la inclusión total o parcial de una amplia gama de compuestos aromáticos. La cavidad de la molécula crea un entorno hidrofóbico, mientras que la superficie exterior tiene carácter hidrofílico. Esta conformación

prácticamente única, es la responsable de las propiedades fisicoquímicas de las ciclodextrinas. Permite la inclusión de compuestos orgánicos, permaneciendo en un medio acuoso.

La inclusión molecular o la formación de complejos, es el resultado de la interacción entre compuestos orgánicos que tienen las moléculas muy pequeñas, y encajan en el interior del anillo quedando rodeada por un enrejado de la ciclodextrina.

La retención de compuestos aromáticos puede estar influenciado en mayor o menor grado por, el peso molécula, forma, impedimento estérico, grupos funcionales químicos, polaridad y volatilidad del material

Cuando el compuesto volátil es de molécula pequeña, en comparación con la cavidad, solo alguna parte de la superficie de la molécula esta en contacto con las paredes de la ciclodextrinas. Para liberar las moléculas de aromas del interior de las ciclodextrinas es necesario utilizar agua o altas temperaturas.

La obtención de microencapsulados de aromas con ciclodextrinas se realiza mediante fuerte agitación de la disolución de las ciclodextrinas con el aroma, hasta obtener un precipitado que se separa por filtrado [343].

Una aplicación típica en la industria de la alimentación [177, 178, 222], es la encapsulación de aromas inestables o de alto valor añadido especialmente de aromas químicos.

Las ciclodextrinas se han utilizado con éxito en los acabados textiles en la retención de aromas. [179].

1.2.11.- TECNICAS DE REFINADO Y ACABADO DE MICROCÁPSULAS. EXTRACCIÓN MEDIANTE FLUIDOS SUPERCRITICOS

Habitualmente las reacciones químicas tienen una conversión inferior al 100%, por lo que quedan los reactivos sin reaccionar y con ellos, se obtienen subproductos. En el caso de la microcápsulas obtenidas por emulsión, estas quedan en la fase continua que puede ser un disolvente orgánico o simplemente agua.

Todas las técnicas evaporación, congelación, combinaciones de ambas, los sistemas de atomizado, etc. pretenden la eliminación de los disolventes utilizados en la preparación de las disoluciones, dispersiones o emulsiones. En otros casos, como los utilizados por las industrias farmacéuticas, se describe los lavados y secados sucesivos como métodos de purificación. Como alternativa a los sistemas de purificación, en este apartado

se expondrá la obtención y purificación de microcápsulas y de polímeros puros mediante el uso de fluidos supercríticos, [248, 249].

Un fluido supercrítico es una sustancia gaseosa pura sometida a presión y temperaturas elevadas, por encima del punto crítico de forma que reúne las propiedades de un gas y de un líquido. Cuando se aumenta la presión de un gas se consigue licuarlo, y si al mismo tiempo se le aumenta la temperatura, se alcanza la región supercrítica

En el punto crítico, la densidad del gas y del líquido es la misma y ambas fases no se distinguen. Los fluidos supercríticos son altamente compresibles con densidades entre 0'1-0'9 g/ml, propias de líquidos y propiedades de transporte de gas como la baja viscosidad, baja densidad, gran poder de solvatación, y alta difusión.

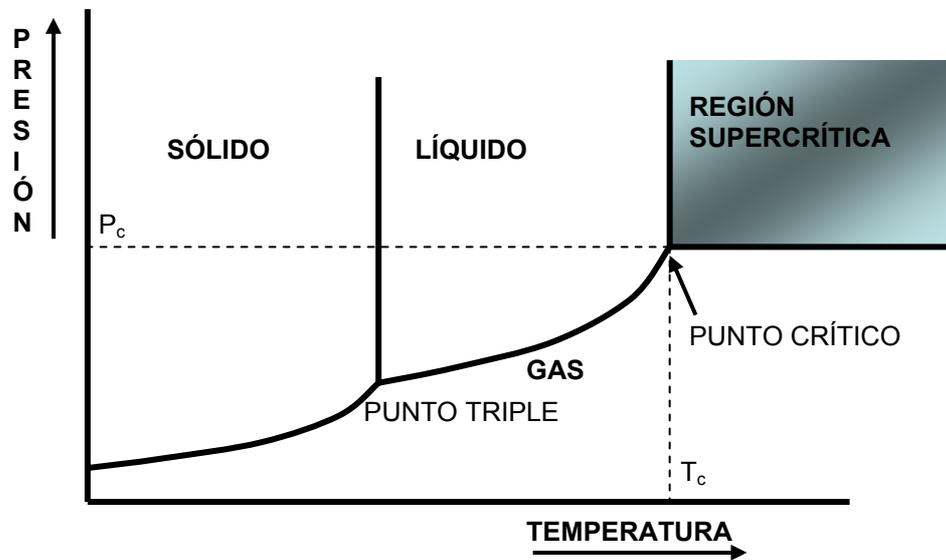


Figura 1.34.- Punto triple, Punto crítico, Y Región supercrítica de un gas.

Los fluidos supercríticos, constituyen un sistema para la separación de microcápsulas, polímeros y otros compuestos. Entre las ventajas que presenta se destacan, primero su gran poder de solvatación totalmente selectivo, lo que permite separar un determinado componente de una mezcla multicomponente. Al ser tan selectivos no queda ningún resto de otros componentes residuales, en el caso de la industria farmacéutica, los fármacos separados son muy puros. Tampoco quedan restos de los mismos fluidos ya que a temperatura ambiente y presión atmosférica son gases (CO_2 , N_2 , Propano, Acetato de etilo, Diclorometano, Dimetilsulfóxido, etc.)

La cristalización es uno de los sistemas que utiliza la industria química y farmacéutica cuando se desea la purificación y reducción de tamaños. Durante esta fase los cristales pueden crecer de forma incontrolable y hacerse muy grandes, y para reducir el tamaño se requieren recurrir a la molturación, lo que a menudo desarrolla cargas en las superficies de los cristales generando fuerzas de cohesión, y deben volverse a procesar, lo que encarece el proceso con un mayor tiempo. Muchos sistemas de encapsulación ya descritos, utilizan disolventes orgánicos, tóxicos y el disolvente residual puede superar los límites permitidos en la legislación.

Respecto de los tamaños obtenidos, los procesos convencionales de microencapsulados proporcionan distribuciones de partículas amplias con un ancho rango de tamaños, pese a que se han desarrollado reactores [221]. para producir cápsulas muy regulares y uniformes

Se puede conseguir una separación muy efectiva tratando la mezcla de productos de salida del reactor con un fluido supercrítico, selectivo o preparado para la separación del producto deseado.

El uso de fluidos supercríticos es un medio de extracción que constituye una alternativa prometedora a la formación de fármacos y las microcápsulas. Hay varios métodos para el procesado de materiales usando fluidos supercríticos. La elección del mismo depende en gran manera de la solubilidad del material en un fluido [248-249] .

Se pueden formar partículas de polímeros conteniendo materia activas mediante el uso de fluidos supercríticos como disolventes, como anti-disolventes o como solutos.

Algunos ejemplos de procesos de separación se describen a continuación. Se incluyen las siglas en ingles por las que son conocidos cada uno de los procesos.

- Expansión rápida de un fluido (RESS Rapid Expansion of .Supercritical Solutions).
- Insolubilidad del disolvente en el fluido supercrítico. (GAS Gas anti solvent).
- Precipitación con No-disolvente. (PCA Precipitation with compressed anti-solvents).
- Dispersión mejorada por fluidos supercríticos. (SEDS Solution Enhanced Dispersion by Supercritical fluids).
- Disolución saturada de polímero en un Gas (PGSS, Particles from Gas-Saturated Solution)

1.2.11.1.- EXPANSIÓN RÁPIDA DE DISOLUCIONES SUPERCRITICAS (RESS)

Este procedimiento se usa cuando la sustancia que interesa separar de una mezcla, polímero o microcápsulas, es muy soluble en la fase supercrítica pero no lo es cuando se disminuye la presión.

En un tanque mezclador se prepara con un disolvente específico para las microcápsulas o el polímero a separar, una disolución. A la mezcla disolvente-producto sólido se le añade el fluido supercrítico, se conduce a una boquilla y se expande rápidamente. La depresión del sistema, produce el precipitado de partículas muy pequeñas [248].

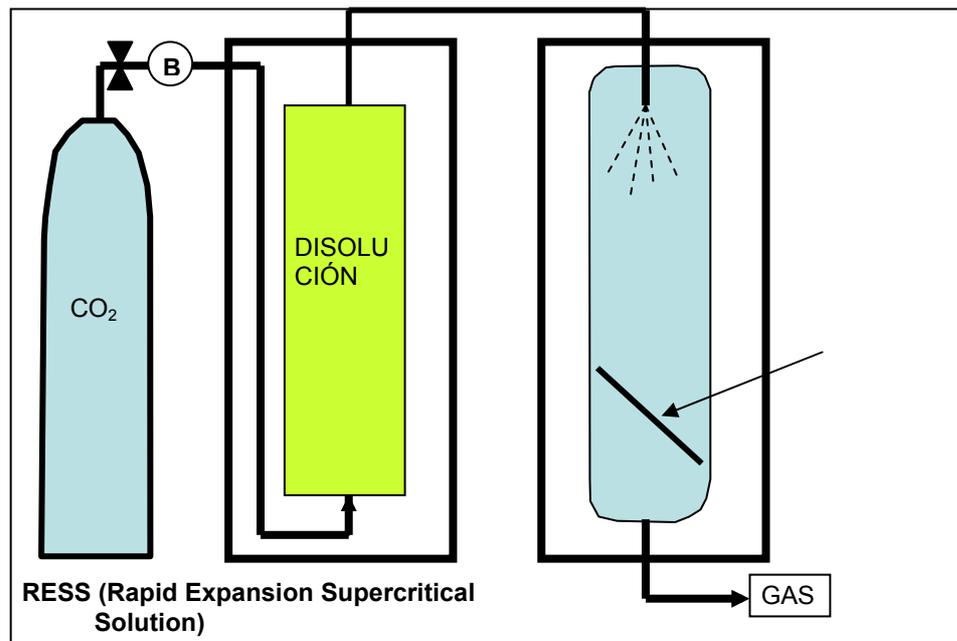


Figura 1.35.- Expansión de un gas supercrítico, como purificación de microcápsulas

El fluido supercrítico más utilizado [248] en el proceso RESS es el CO_2 , debido a que no tiene momento bipolar, es muy poco polarizable [240], lo cual constituye el medio ideal para los materiales hidrofóbicos, como grasas, esteres de ácidos grasos, y ceras.

Los polímeros hidrofílicos, como proteínas (gelatina) y polisacáridos (derivados de la celulosa HPMC, CMC, etc.) usados en la encapsulación de alimentos [222], se hinchan en el fluido supercrítico por lo que pueden usarse como material de membrana. El proceso comprende la mezcla íntima de la materia activa y el material de pared con el fluido supercrítico (CO_2).

La formación de partículas de polímeros puros usando fluidos supercríticos por el proceso RESS, se aplica a la obtención de polidimetil sulfoxido, Perfluorpolieter diamida, Poliéter perfluorados, [248].

1.2.11.2.- PROCESO CON UN GAS “NO” DISOLVENTE (GAS).

Conocido por las siglas en inglesas GAS “gas anti-solvent”, Se utiliza en la separación de sustancias que son muy poco solubles o insolubles en el fluido supercrítico. Primero se prepara una disolución del polímero o de las microcápsulas en un disolvente orgánico seleccionado como miscible en el fluido.

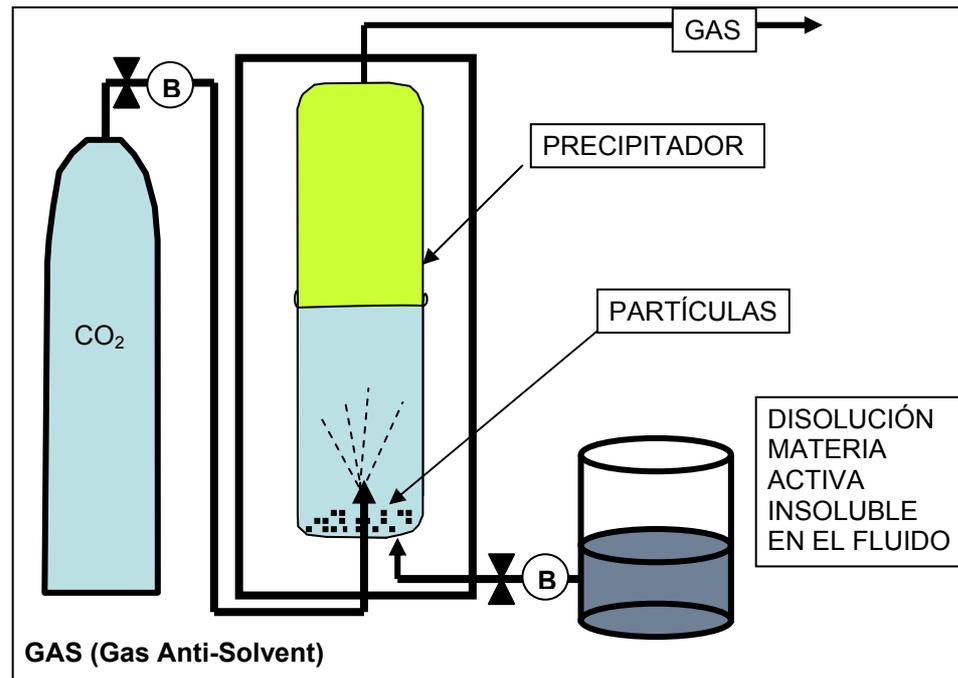


Figura 1.36.- Proceso Con Un Gas “No” Disolvente

La disolución orgánica se introduce en el reactor y se mezcla con el gas o fluido supercrítico, entonces comienza la precipitación del producto. Al mismo tiempo se produce la expansión de disolvente orgánico que se puede ir extrayendo. El gas no necesariamente debe alcanzar las características de fluido supercrítico, ya que solo se requiere una pequeña expansión. La precipitación se produce a medida que se va incrementando la cantidad del gas que actúa de NO disolvente.

Con este método se prepara entre otros (L-PLA) Acido PoliLáctico purísimo utilizando CO_2 , como fluido supercrítico, y Diclorometano DCM como

disolvente. El producto es muy importante en preparaciones farmacéuticas, que también tienen diseñados procesos [248] para obtener microesferas cargadas con determinadas materias activas usando fluidos supercríticos con NO disolventes.

Si el polímero y la materia activa son solubles en un único disolvente, el proceso se puede llevar a cabo mediante el proceso anteriormente descrito GAS, La formación del compósito o microesfera está regida por la coprecipitación.

Cuando el polímero es soluble en el disolvente y la materia activa no lo es, se forma una suspensión o dispersión. En contacto con el fluido supercrítico, comienza la precipitación del polímero en presencia de partículas sólidas de materia activa, que conduce a la encapsulación de la materia activa con el polímero. Ejemplo de este proceso es la encapsulación de proteínas con polímeros biodegradables, porque las proteínas son prácticamente insolubles en la mayoría de disolventes orgánicos, mientras que estos si disuelven los polímeros.

En un tercer proceso, más complejo que los dos anteriores, la materia activa y el polímero se disuelven separadamente en dos disolventes que se mezclan simultáneamente con el fluido supercrítico que actúa como NO disolvente, La mezcla de las tres disoluciones produce el precipitado del polímero y la materia activa agotando los disolventes.

1.2.11.3.- PROCESO CON UN FLUIDO SUPERCRÍTICO COMO “NO” DISOLVENTE. (SAS).

Proceso conocido como ASES Aerosol Solvent Extration System, y también como PCA Compressed anti solvent process.

En estas técnicas uno de los fluidos supercríticos actúa como un no-disolvente para las disoluciones de polímeros o microcápsulas como en el proceso GAS, Los sistemas mecánicos son diferentes, los polímeros se disuelven en un disolvente seleccionado, y la disolución es atomizada en una cámara donde ya está el fluido supercrítico, con lo que se produce la inmediata precipitación.

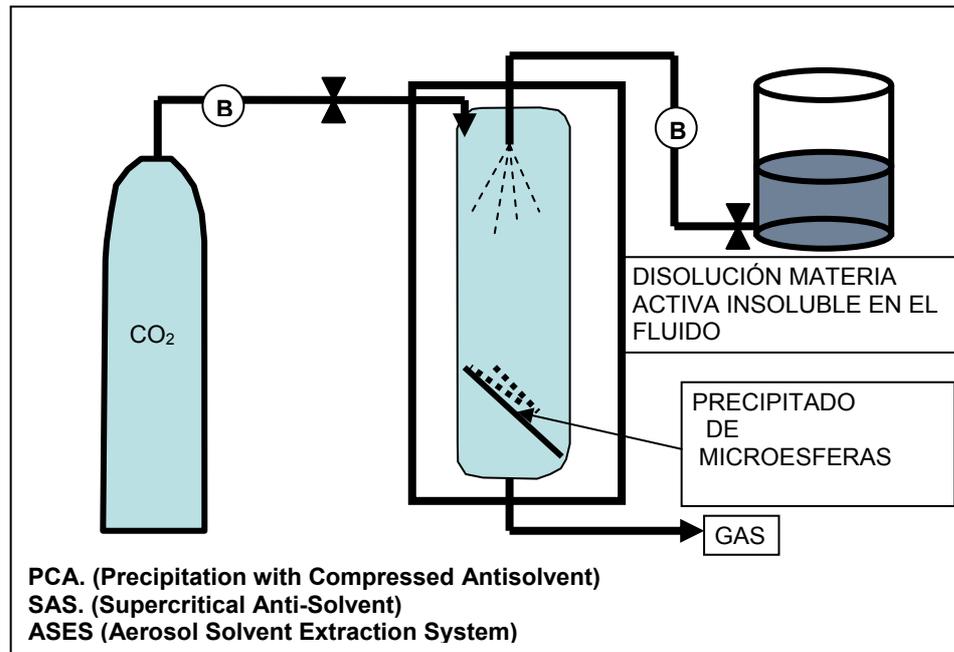


Figura 1.30.- Precipitación un gas supercrítico, como purificación de microcápsulas

1.2.11.4.-Atomizado coaxial. Dispersión mejorada por fluidos supercríticos. (SEDS Solution Enhanced Dispersion by Supercritical fluids).

Modificación del proceso SAS, en el que la disolución orgánica de las microcápsulas y el fluido supercrítico se atomizan juntos mediante boquillas coaxiales de diseño especial. Los fluidos supercríticos actúan como no disolvente o como dispersante.

Se han descrito boquillas de dos y tres canales para conseguir los precipitados. El contacto espontáneo de las corrientes del fluido supercrítico y la disolución a alta velocidad en la punta de las boquillas, lo que produce una mezcla finamente dispersa que origina el precipitado de las partículas.

Pueden utilizarse dos fluidos supercríticos con una única disolución de microcápsulas, o dos disoluciones con materia activa con un único fluido supercrítico.

1.2.11.5.-Formación de partículas puras.

Los polímeros utilizados para la preparación de fármacos y empleados en la microencapsulación mediante fluidos supercríticos, son L-poli(ácido Láctico), PLA, D,L poli(ácido láctico, ácido glicólico), PALG, polimetil acrilato PMA, policaprolactona, poli(ácido hidroxí butírico) PHB, poliacrilonitrilo PAN, Poliestireno, ácido bencílico.

Una aplicación alternativa a la obtención de microcápsulas, es la obtención de polímeros monodispersos puros que pueden utilizarse como patrones en cromatografía

1.3.- INTERÉS POR EL TEMA

Los encapsulados aplicados a los textiles despertaron en sus inicios grandes expectativas, por las posibilidades que se estimaban podían aportar al cambiar las propiedades de los tejidos o las fibras sobre los que se situaban.

El interés despertado por los productos microencapsulados, reside en sus características, ya que generalmente transforman un producto líquido en uno sólido y el efecto de este líquido no se produce hasta que recibe un estímulo exterior, bien sea mecánico, térmico o químico, siendo a partir de ese momento cuando actúan.

Aunque las primeras aplicaciones de las microcápsulas fueran los papeles autocopiativos que las tenían en el envés y al escribir sobre ellas se rompían y marcaban la siguiente copia, la industria textil también las aplicó al encapsulado de colorantes [1] [81] dispersos para la estampación "transfer". Encapsulación de pigmentos para formación de tintas de impresoras. [87]

Otras aplicaciones de colorantes microencapsulados, son algunos colorantes reactivos [2] para aplicarlos por estampación digital. Así como encapsulado colorantes catiónicos [2] para la tintura de fibras acrílicas.

En su momento tuvieron éxito los colorantes termocrómicos [80] [85] y fotocrómicos, capaces de cambiar de color por efecto de la temperatura o la luz... Otras aplicaciones han sido utilizadas en las formulaciones de los detergentes que presentaban algunos componentes encapsulados para proteger las enzimas o los polifosfatos y que solo actuaran en el momento de la solubilización. [86].

Se han desarrollado productos ignífugos [90-93] basados en sistemas intumescentes cuyo componente principal es un polifosfato microencapsulado que actúa como ácido deshidratante cuando entra en contacto con el fuego o el calor, y que encapsula para protegerlo de su propia solubilidad.

En aplicaciones directas sobre textiles, destacan las de cosméticos de tipo hidratante, relajante incorporado a las medias por firmas como PLAYTEX y DIM

Después de las primeras aplicaciones y sus correspondientes éxitos, se han publicado muchos trabajos sobre Materiales de Cambio de Fase (PCM), aunque pocos que incluyan la aplicación a los textiles [125, 129, 132, 133], al igual que algunos con microencapsulados ignífugos (Flame Retardant) [160-162], por lo que se estimó interesante el estudio de los microencapsulados sobre textiles, su comportamiento y degradación.

1.4.- BIBLIOGRAFIA

- [1-1] G.Nelson, Microencapsulates in textile coloration and finishing, Rev. Prog Coloration, Vol 21, 1991.
- [1-2] Gordon Nelson, Application of Microencapsulation in textiles. International Journal of Pharmaceutics, 242 (2002) 55-62.
- [1-3] T.Meyvis, Microencapsulation technology for coating and laminating, Centexbel, Unitex n°6, 2001.
- [1-4] A.de Raeve, Hogescholl Gent, High performance drives coating and laminating technologies in technical textiles. Unitex n°6, 2001
- [1-5] James D. McGilliard, Nylon hose treated with microencapsulated hair dissolving solution. U.S. Patent 4,152,784
- [1-6] Daniel Schatzman. Microencapsulated Flavors. Nutritional Outlook. Sept 2002.
- [1-7] Andy Lee, Richard Straighan. Opportunities in Microencapsulation. International Dyer. August 2002.
- [1-8] Kushal Sen, KA Thomas. Microencapsulation in Textile Finishing: Scope and Challenges. Department of Textile Technology, Indian Institute of Technology Delhi. International Conference On Emerging Trends In Polymers & Textiles, 7-8 January 2005, New Delhi.
- [1-9] Pascal Lorenzini. Functional textiles: Tiny particles shape the future. EMPA Academy, Nanotechnologies for textile fibre and fabrics. July 2003.
- [1-10] Javier Nubiola de Castellarnau, Javier Nubiola Briera, La nanotecnología. Nueva fuente de innovación en el textil, Rev. Industria Textil, n 402, Nov, 2002,30-38.
- [1-11] Ricardo Piñero, Novedades en el sector textil (Microencapsulación), Rev. Ind. Textil n° 382 Noviembre 2000,42-46.
- [1-12] Gordon Nelson. Microencapsulation in textile finishing. Rev. Prog.Color. 31. (2001) 57-64
- [1-13] Krzysztof Gniotek. Odour Measurements in textile Industry. Fibres and Textiles in Eastern Europe, vol 11, march 2003, 1 (40), 53-58
- [1-15] Loreto B. Feril Jr. Ryohei Ogawa, Hideo Kobayashi, Hiroshi Kikuchi, Takashi Kondo. Ultrasound enhances liposome-mediated gene transfection. Ultrasonics Sonochemistry 12 (2005) 489-493.

-
- [1-16] Shuqin Xia, Shiyong Xu. Ferrous sulfate liposomes: preparation, stability and application in fluid milk. *Food Research International* 38 (2005) 289–296
- [1-17] Shao-Ling Huang, Robert C. MacDonald. Acoustically active liposomes for drug encapsulation and ultrasound-triggered release. *Biochimica et Biophysica Acta* 1665 (2004) 134– 141
- [1-18] Markus Müller, Stefan Mackeben, Christel C. Müller-Goymann. Physicochemical characterisation of liposomes with encapsulated local anaesthetics.. *International Journal of Pharmaceutics* 274 (2004) 139–148
- [1-19] Agni Paradissisa, Sophia Hatziantoniou, Aristidis Georgopoulos, Costas Demetzos. Lipid analysis of Greek broad bean oil: Preparation of liposomes and physicochemical characterization. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 107 (2005) 799–804.
- [1-20] Rosangela B. Garcia, Rosangela R.L. Vidal, Marguerite Riaudo. Preparation and structural characterization of O-acetyl agarose with low degree of substitution. *Polimeros: Ciencia e Tecnología*, vol 10 nº3, (2000) 155-161.
- [1-21] Antonio J. Ribeiro, Ronald J. Neufeld Philippe Arnaud, Jean C. Chaumeil. Microencapsulation of lipophilic drugs in chitosan-coated alginate microspheres *International Journal of Pharmaceutics* 217 (1999) 115–123
- [1-22] Bregni, C.; Degrossi, J; García, R.; Lamas, M. C.; Firenstein, R. Y D'aquino, M. Alginate microspheres of *Bacillus subtilis*. *Ars Pharmaceutica*, 41:3; 245-248, 2000.
- [1-23] M. L. Huguet, E. Dellacherie. Calcium Alginate Beads Coated with Chitosan: Effect of the Structure of Encapsulated Materials on Their Release. *Process Biochemist*, Vol. 31, No. 8, pp. 745-751,1996
- [1-24] J.-L. Doublier, C. Garnier, D. Renard, C. Sanchez. Protein polysaccharide interactions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 5 (2000) 202-214
- [1-25] P. Laurienzo, M. Malinconico, A. Motta, A. Vicinanza. Synthesis and characterization of a novel alginate–poly (ethylene glycol) graft copolymer *Carbohydrate Polymers* 62 (2005) 274–282.
- [1-26] A. Manosroi, K. Podjanasoonthon, J. Manosroi. Development of novel topical tranexamic acid liposome formulations. *International Journal of Pharmaceutics* 235 (2002) 61–70
- [1-27] M. Manconi, J. Aparicio, A.O. Vila, J. Penda's, J. Figueruelo, F. Molina. Viscoelastic properties of concentrated dispersions in water of soy lecithin. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 222 (2003) 141-145.

-
- [1-28] S. Sziinyi, H.J. Watzke, A. Cambon. Highly fluorinated surfactants in liposome technology. *Thin Solid Films* 284-285 (1996) 769-771.
- [1-29] R. Dams, W.E. Lambert, F. Comhaire, A.P. De Leenheer. Production and characterization of sulforhodamine B containing large unilamellar vesicles labeled with atrazine. *Analytica Chimica Acta* 399 (1999) 185–191.
- [1-30] Corrado Muzzarelli, Giorgio Tosi, Oriano Francescangeli, Riccardo A.A. Muzzarelli, Alkaline chitosan solutions. *Carbohydrate Research* 338 (2003) 2247-2255.
- [1-31] Corrado Muzzarelli, Vesn Stanic, Luigi Gobbi, Giorgio Tosi, Riccardo A.A. Muzzarelli, Spray-drying of solutions containing chitosan together with polyuronans and characterisation of the microspheres. *Carbohydrate Polymers* 57 (2004) 73–82
- [1-32] Martin Poirier, Gérard Charlet. Chitin fractionation and characterization in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride solvent system. *Carbohydrate Polymers*, 50 (2002) 363-370.
- [1-33] S. Vasiliu, M. Popa M. Rinaudo. Polyelectrolyte capsules made of two biocompatible natural polymers. *European Polymer Journal* 41 (2005) 923–932
- [1-34] Cai-Hong Zhenga, Jian-Qing Gao, Ye-Ping Zhang, Wen-Quan Liang. A protein delivery system: biodegradable alginate–chitosan–poly(lactic-co-glycolic acid) composite microspheres. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 323 (2004) 1321–1327
- [1-35] G.S. Luo., F. Chen, Y.J. Wang Mass transport and modeling of emulsion phase-inversion coating of hydrogel beads. *Chemical Engineering Science*, 60 (2005) 1995 – 2003
- [1-36] Xiudong Liu, Weiming Xue, Qun Liu, Weiting Yu, Yingli Fu, Xin Xiong, Xiaojun Ma, Quan Yuan Swelling behaviour of alginate–chitosan microcapsules prepared by external gelation or internal gelation technology. *Carbohydrate Polymers* 56 (2004) 459–464
- [1-37] Tülin Öktem, Surface treatment of cotton fabrics with chitosan. *Coloration Technology*, 121 (2003) 241-246.
- [1-38] C. Peniche, W. Argüelles-Monal, H. Peniche. N. Acosta. Chitosan: An attractive biocompatible polymer for microencapsulation. *Macromolecular Bioscience*, Vol 3 (2003), 511-520.
- [1-39] J. Berger, M. Reist, J.M. Mayer, O. Felt, N.A. Peppas, R. Gurny, Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan

hydrogels for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 57 (2004) 21–34

[1-40] Kuen Yong Lee Won Ho Park, Wan Shik Ha. Polyelectrolyte Complexes of Sodium Alginate with Chitosan or Its Derivatives for Microcapsules. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol 63 (1998) 425-432.

[1-41] Gisela Berth, Andreas Voigt, Herbert Dautzenberg, Edwin Donath, and Helmuth Mohwald. Polyelectrolyte Complexes and Layer-by-Layer Capsules from Chitosan/Chitosan Sulfate. *Biomacromolecules* (2002), 3, 579-590.

[1-42] Carlos Peniche, Mar Fernández, Alberto Gallardo, Antonio López-Bravo, Julio San Román. Drug Delivery Systems Based on Porous Chitosan/Polyacrylic acid Microspheres. *Macromol. Biosci.* (2003), 3, 540–545

[1-43] Janus Adamiec, Zofia Modrzejewska. Sorptivity and Structural Characteristics of spray-dried chitosan microparticules. *International Drying Symposium (IDS 2004) Sao Paulo Brasil 22-25, August 2004*, vol B 1510-1517.

[1-25] Anandwardhan A. Hardikar, Makarand V. Risbud , Ramesh R. Bhode. A simple microcapsule generator design for islet encapsulation. *Journal Bioscience*, September 1999.

[1-44] I.Higuera-Ciapara, L.Felix.Valenzuela, F.M. Goycoolea, W.Argüells Monal. Microencapsulation of astaxanthin in a chitosan matrix, *Carbohydrate polymers*, 56 (2004) 41-45.

[1-45] Tanveer Ahmad Khan, k. K. Peh, Hung S. Ch'ng. Reporting degree of deacetylation values of chitosan: The influence of analytical methods. *J. Pharm. Pharmaceut Sci.* 5(3) 205-212, 2002.

[1-46] Artur Bartkowiak, David Hunkeler. Carrageenan-oligochitosan microcapsules: optimization of the formation process. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 21 (2001) 285-298.

[1-47] N. Angelova, D. Hunkeler. Permeability and stability of chitosan-based capsules: effect of preparation. *International Journal of Pharmaceutics* 242 (2002), 229-232

[1-48] Julide Akbuga, Meral Keyer-Uysal.... Co-encapsulation of two plasmids in chitosan microspheres as a non-viral gene delivery vehicle. *J.Pharm Phamaceut Sci* 6(1), (2003) 27-32.

[1-49] Yongmei Xu, Yumin Du. Effect of molecular structure of chitosan on protein delivery properties of chitosan nanoparticles. *International Journal of Pharmaceutics* 250 (2003), 215-226.

-
- [1-50] Y. Deyrail, N. Zydiwicz, P. Cassagnau. Polymer crosslinking controlled by release of catalyst encapsulated in polycarbonate micro-spheres. *Polymers* 45 (2004) 6123-6131
- [1-51] Jin-Woong Kim, Ji-Young Ko, Jung-Bae Jun, Ih-Seop Chang, Hak-Hee Kang, Kyung-Do Suh. Multihollow polymer microcapsules by water-in-oil-in-water emulsion polymerization: morphological study and entrapment characteristics. *Colloid Polym Sci* (2003)281:157 –163
- [1-52] Jennie B. Leach, Kathryn A. Bivens, Chelsea N. Collins, Christine E. Schmidt. Development of photocrosslinkable hyaluronic acid-polyethylene glycol-peptide composite hydrogels for soft tissue engineering. Published online 13 May 2004 in Wiley InterScience.
- [1-53] Carlos Peniche, Waldo Argüelles-Monal, Natalia Davidenko, Roberto Sastre, Alberto Gallardo, Julio San Roma. Self-curing membranes of chitosan/PAA IPNs obtained by radical polymerization: preparation, characterization and interpolymer complexation. *Biomaterials* 20 (1999) 1869-1878
- [1-54] No-Hyung Park, Kyung-Do Suh. The morphology of liquid crystals in monodispersed polymer particles using thermodynamics and diffusion behaviour. *Colloid Polym Sci* 280: (2002),751 –757
- [1-55] Jose-Luiz Luna-Xavier, Alain Guyot, and Elodie Bourgeat-Lami. Synthesis and Characterization of Silica/Poly (Methyl Methacrylate) Nanocomposite Latex Particles through Emulsion Polymerization Using a Cationic Azo Initiator. *Journal of Colloid and Interface Science* 250, 82–92 (2002).
- [1-56] Charun Bunyakan, David Hunkeler. Precipitation polymerization of acrylic acid in toluene. I: synthesis, characterization and kinetics. *Polymer* 40 (1999) 6213–6224.
- [1-57] Charun Bunyakan, Luc Armanet, David Hunkeler. Precipitation polymerization of acrylic acid in toluene. II: mechanism and kinetic modelling. *Polymer* 40 (1999) 6225–6234
- [1-58] Andrew Loxley, Brian Vincent. Preparation of poly(methylmethacrylate) microcapsules with liquid cores. *Journal of Colloid and Interface science*, 208, (1998), 49-62.
- [1-59] Chuanmin Ruan, Keat G. Ong, Casey Mungle, Maggie Paulose, Nicholas J. Nickl, Craig A. Grimes. A wireless pH sensor based on the use of salt-independent micro-scale polymer spheres. *Sensors and Actuators B* 96 (2003) 61-69.

-
- [1-60] M.I.Ré, B. Biscans. Preparation of microspheres of ketoprofen with acrylic polymers by a quasi-emulsion solvent diffusion method. *Powder Technology* 101 (1999) 120-133
- [1-61] J.-F. Berret, G. Cristobal, P. Hervé, J. Oberdisse, and I. Grillo. Structure of colloidal complexes obtained from neutral/polyelectrolyte copolymers and oppositely charged surfactants. *Eur. Phys. J. E* 9, 301–311 (2002)
- [1-62] Il Sang Lee, Min Seong Cho, Hyoung Jin Choi. Preparation of polyaniline coated poly(methyl methacrylate) microsphere by graft polymerization and its electrorheology. *Polymer* 46 (2005) 1317–1321
- [1-63] Hans-Peter Hentze, Viktor Khrenov, Klaus Tauer. A new approach towards redispersable polyelectrolyte–surfactant complex nanoparticles. *Colloid Polym Sci* (2002) 280: 1021–1026.
- [1-65] H. Bodugo, N. Pekel, Olgun Güven. Preparation of poly(vinyl alcohol) hydrogels with radiation grafted citric and succinic acid groups. *Radiation Physics and Chemistry* 55, (1999) 667-671.
- [1-71] Formation of Uniform Polyaniline Thin Shells and Hollow capsules using polyelectrolyte-coated microspheres as templates. *European Polymer Journal* 41 (2005) 923–932.
- [1-72] K.Sawada, H. Urakawa. Preparation of photosensitive color-producing microcapsules utilizing in situ polymerization method. *Dyes and pigments* 65, (2005), 45-49.
- [1-74] H.J. Choi, Y.E.Lee, C. A. Kim, M.S.Jhon. Microencapsulated polyaniline particles for electrorheological materials. *Journal of materials science letters* 21 (2000) 533-535.
- [1-75] Gleb B. Sukhorukov, Dmitry G. Shchukin, Wen-Fei Dong, Helmut Mothwald, Valentin V. Lulevich, Olga I. Vinogradova. Comparative Analysis of Hollow and Filled Polyelectrolyte Microcapsules Templated on Melamine Formaldehyde and Carbonate Cores. *Macromol. Chem. Phys.* 2004, 205, 530–535
- [1-76] Tsuyoshi Sawada, Misaki Korenori, Katsuki Ito, Yutaka Kuwahara, Hideto Shosenji, Yoko Taketomi, Soomin Park. Preparation of Melamine Resin Micro/Nanocapsules by using a Microreactor and Telomeric Surfactants. *Macromolecular Materials and Engineering*. Vol 288 (2003) 920-924.
- [1-77] Hongbo Liang, Anila Asif, Wenfang Shi. Thermal degradation and flame retardancy of a novel methacrylated phenolic melamine used for UV curable flame retardant coatings. *Polymer Degradation and Stability* 87 (2005) 495-501

-
- [1-78] Richard C. Wilson, William F. Pfohl. Study of cross-linking reactions of melamine formaldehyde resin with hydroxyl functional polyester by generalized 2-D infrared spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* 23 2000 13–22
- [1-80] M.Jamie Tsung, Diane J.Burgess. Preparation and characterization of gelatine surface modified PLGA Microspheres, *AAPS Pharm. Sci.* 2001, May 2001.
- [1-81] Tae Gwan Park. Degradation of poly(lactic-co-glycolic acid) microspheres: effect of copolymer composition. *Biomaterials* 16 (1995) 1123-1130.
- [1-82] Improved entrapment efficiency of hydrophilic drug substance during nanoprecipitation of poly(l)actide nanoparticles. *AAPS Pharm.Sci Tech*, 5 (1) (2004) 1-16.
- [1-84] Feriong kang, Jagdish Singh. Effect of Additives on the Release of model Protein from PLGA Microspheres. *AAPS Pharm Sci. Tech* (2001) 2(4)
- [1-85] M.Müller, J. Vörös, G. Csuscs, E Walter, G. Danuser, M. Textor, N.D. Spencer. Surface modification of PLGA Microspheres. *Journal Biomed. Mater. Res.A* 1 (2003) 55-61.
- [1-86] Cato T. Laurencin, Frank K. Ko, Mohamed A. Attawia, Mark D. Borden. Studies on the development of a tissue engineered matrix for bone regeneration. *Cells and Materials Vol 8* 1998, 175-211.
- [1-87] Li Yuan, Guozheng Liang, JianQiang Xie, Lan Li, Jing Guo. Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. *Polymer* 47 (2006) 5338–5349
- [1-88] J.S.C. Loo, C.P. Ooi, F.Y.C. Boey. Degradation of poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) and poly(l-lactide) (PLLA) by electron beam radiation *Journal of Colloid and Interface Science* 271 (2004) 336–341
- [1-89] Meredith Hans, Karin Shimoni, Dganit Danino, Steven J. Siegel, Anthony Lowman. Synthesis and Characterization of mPEG-PLA Prodrug Micelles. *Biomacromolecules* 2005, 6, 2708-2717
- [1-90] Helena Schiavone, Bhas Dani, Aislyn Wist, and Stelios T. Tzannis. Effect of Freeze Drying Conditions on the Aerosol Performance of PLGA Microspheres. *National AAPS Meeting, Toronto, November 2002.*
- [1-100] Chih P.Chang, T. Yamamoto, Miho Kimur, Takashi Sato, Kimio Ichikawa, Release characteristics of an azo dye from poly(ureaurethane) microcapsules. Toshiaki Dobashi. *Journal of Controlled Release* 86 (2003) 207-211.

-
- [1-101] T. Yamamoto, Takashi Sato, Seiji Shibako, Kimio Ichikawa, Toshiaki Dobashi. Permeability of azo-dye through poly(urea-urethane) microcapsule membrane. *Journal of Membrane Science* 213, (2003) 25-31.
- [1-102] K. Bouchemal, S. Briancon, E. Perrier, H. Fessi, I. Bonnet, N. Zydowicz. Synthesis and characterization of polyurethane and poly(ether urethane) nanocapsules using a new technique of interfacial polycondensation combined to spontaneous emulsification. *International Journal of Pharmaceutics* 269, (2004) 89-100.
- [1-103] Ki-jeong Hong and Soo-min Park. Preparation And Characterization of Polyurea Microcapsules With Different Diamines, *Materials Research Bulletin*, Vol. 34, No. 6, pp. 963–969, 1999
- [1-104] Kijeong Hong, Soomin Park. Characterization of ovalbumin-containing polyurethane microcapsules with different structures. *Polymer Testing* 21 (2000) 975–984.
- [1-105] K. Hong, S. Park Polyurea Microcapsules with Different Structures: Preparation and Properties , *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 78, 894–898 (2000)
- [1-106] E. N. Brown, M. R. Kessler, N. R. Sottos, And S. R. White. In situ poly (urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene. *Journal Microencapsulation*. November–December, (2003), vol. 20, n. 6, 721–730.
- [1-107] K. Hong, S. Park. Morphologies and release behaviour of polyurea microcapsules from different Polyisocyanates. *Journal of Materials Science* 34 (1999) 3161 – 3164.
- [1-108] Herbert B. Scher, Marius Rodson & Kuo-Shin Lee. Microencapsulation of Pesticides by Interfacial Polymerization Utilizing Isocyanate or Aminoplast Chemistry. *Pesticides Sci.* (1998), 54, 394-400.
- [1-109] Yuki Matsunami, Kimio Ichikawa. Characterization of the structures of poly (urea–urethane) microcapsules. *International Journal of Pharmaceutics* 242 (2002) 147–153.
- [1-110] Cho JS, Kwon A. Cho CG. Microencapsulation of octadecane as a phase-change material by interfacial polymerization in an emulsion system. *Colloid Polym Sci.* 280: 260-266 (2002)
- [1-111] Y.F.Fan, X.X.Zhang, X.C.Wang, J.Li, Q..B. Zhu. Super-cooling prevention of microencapsulated phase change material, *Thermochimica acta*, 413, (2004)

-
- [1-112] X.X.Zhang, X.C.Wang, Kit-lum Yick, Xia-ming Tao, Structure and thermal stability of microencapsulated phase-change materials. *Colloid polym Sci*, (2004) 282, 330-336.
- [1-113] M.N.A. Hawlader, M.S. Uddin, Mya Mya Khin. Microencapsulated PCM thermal-energy storage system. *Applied Energy* 74 (2003) 195–202
- [1-114] Mulligan, J. C.; Colvin, D. P.; Bryant, Y. G. Microencapsulated phase-change material suspensions for heat transfer in spacecraft thermal systems. North Carolina State University, *Journal of Spacecraft and Rockets* (1996), 33(2), 278-284.
- [1-115] A model for encapsulated Phase Change Material in a conductive media. Linda J. Hayes, Eugene H. Wissler, David P. Colvin.
- [1-116] Thermal Characteristics of a compact, passive thermal energy storage device. Candice A. Bauer, R.A. Wirtz.
- [1-117] Shuo Peng, Alan Fuchs, R. A. Wirtz. Polymeric Phase Change Composites for Thermal Energy Storage. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, 1240–1251 (2004).
- [1-118] Lan, Xiao-Zheng Tan, Zhi-Cheng Zou, Guang-Long. Sun, Li-Xian Zhang, Tao. Microencapsulation of *n*-Eicosane as Energy Storage Material. *Chinese Journal of Chemistry*, (2004) 22, 411 414.
- [1-119] Xing-xiang Zhang, Yao-feng Fan, Xiao-ming Tao, Kit-lun Yick. Crystallization and prevention of supercooling of microencapsulated *n*-alkanes. *Journal of Colloid and Interface Science* 281 (2005) 299–306
- [1-120] R.A Wirtz, Shuo Peng, Alan Fuchs. A polymer based thermal energy storage composite for temperature control of sensors and electronics. The 6th ASME-JSME. Thermal Engineering Joint Conference, March, (2003)16-20.
- [1-121] Y.F. Fan., X.X. Zhang, S.Z. Wu, X.C. Wang. Thermal stability and permeability of microencapsulated *n*-octadecane and cyclohexane. *Thermochimica Acta* 429 (2004) 25–29
- [1-122] Jun-feng Su, Li-xin Wang, Li Ren. Preparation and Characterization of Double-MF Shell MicroPCMs Used in Building Materials. *Journal of Applied Polymer Science*, (2005) Vol. 97, 1755–1762.
- [1-123] X.X. Zhang, Y.F. Fan, X.M. Tao, K.L. Yick Fabrication and properties of microcapsules and nanocapsulas containing *n*-octadecane. *Materials Chemistry and Physics* 88 (2004) 300–307.

-
- [1-125] S.X. Wang, Y. Li, J.Y. Hu, Hiromi Tokura, Q.W. Song. Effect of phase-change material on energy consumption of intelligent thermal-protective clothing. *Polymer Testing* 25 (2006) 580–587.
- [1-126] Robert C. Brown, John D. Rasberry, Scott P. Overmann. Microencapsulated phase-change materials as heat transfer media in gas-fluidized beds. *Powder Technology* 98 (1998) 217-222.
- [1-127] X. X. Zhang, X. M. Tao, K. L. Yick, Y. F. Fan. Expansion Space and Thermal Stability of Microencapsulated *n*-Octadecane. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 97, 390–396 (2005)
- [1-128] M.J. Huang, P.C. Eames, N.J. Hewitt. The application of a validated numerical model to predict the energy conservation potential of using phase change materials in the fabric of a building *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 1951–1960
- [1-129] Younsook Shin, Dong-Il Yoo, Kyunghee Son. Development of Thermoregulating Textile Materials with Microencapsulated Phase Change Materials (PCM). II. Preparation and Application of PCM Microcapsules. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 96, 2005–2010 (2005)
- [1-130] Y.F. Fan., X.X. Zhang, S.Z. Wu, X.C. Wang. Thermal stability and permeability of microencapsulated *n*-octadecane and cyclohexane. *Thermochimica Acta* 429 (2004) 25–29.
- [1-132] Eun Young Kim, Han Do Kim. Preparation and Properties of Microencapsulated Octadecane with Waterborne Polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 96, 1596–1604 (2005).
- [1-133] Younsook Shin, Dong-Il Yoo, Kyunghee Son. Development of Thermoregulating Textile Materials with Microencapsulated Phase Change Materials (PCM). IV. Performance Properties and Hand of Fabrics Treated with PCM Microcapsules. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 97, 910–915 (2005).
- [1-134] Jürg Rupp. Tejidos activos que regulan la temperatura corporal. *Internacional textil Bulletin* 1/99, (1999) 58-59.
- [1-135] Li Yia, Mao Aihua, Wang Ruomei, Lou Xiaonan, Wang Zhong, Hou Wenbang, Zhou Liya, Lin Yubei. P-smart—a virtual system for clothing thermal functional design. *Computer-Aided Design* 38 (2006) 726–739.
- [1-136] Bo-an Ying, Yi-lin Kwok, Yi Li, Qing-yong Zhu, Chap-yung Yeu. Assessing the performance of textiles incorporating phase change materials. *Polymer Testing* 23 (2004) 541–549.
- [1-137] Colvin, D.P., Bryant, Y.G., Protective Clothing Containing Encapsulated Phase Change Materials, Triangle Research and Development Corporation,

Research Triangle Park, 1998, American Society of Mechanical Engineers 362. Advances in Heat and Mass Transfer in Biotechnology, (1998), 123-132.

[1-138] Colvin, David P. Bryant, Yvonne G. Cartwright, D. Kelly. MicroPCM coatings for microclimate regulation in biocontrol. Triangle Research and Development Corporation, Research Triangle Park, NC, USA. Abstracts of Papers, 220th ACS National Meeting, Washington, DC, United States, August 20-24, 2000 (2000).

[1-139] A.de la Maza, M. T. García, J.Sánchez Leal, J.L.Parra, I. Ribosa. Efecto de los tensioactivos no-iónicos sobre la permeabilidad de los liposomas. Invest. E Inform. Textil y de Tensioactivos. Vol. XXXV 4 (1992) 35-40.

[1-140] A.de la Maza, J.L.Parra. A.M.Manich, F.J. Carrión. Alteraciones en la permeabilidad de liposomas unilamelares causadas por la presencia de sistemas mixtos de los tensioactivos dodecil botaina y dodecil sulfato sódico. Boletín Intexter 104, (1993) 17-26.

[1-141] A.de la Maza, J.L.Parra, F. Bosch, L.Coderch. Utilización de liposomas unilamelares en la tintura de lana. Estabilidad de los sistemas colorante-liposoma y su aplicación sobre lana no tratada. Boletín Intexter 103 (1993) 27-34.

[1-142] A.de la Maza, J.L.Parra, A.M.Manich, L.Coderch. Liposomas en el teñido de la lana. Revista de la industria textil. 319 (1994) 34-46.

[1-143] A.de la Maza, J.L.Parra. A.M.Manich, L.Coderch, Utilización de liposomas como carriers de colorantes dispersos de tipo azoico en la tintura de la lana. Revista de la industria textil 330 (1995) 178 -189.

[1-144] A.de la Maza, A.M.Manich, J.L.Parra, L. Coderch. Vehiculación de colorantes antraquinónicos en la tintura de la lana mediante Liposomas formados por mezclas de lipídicas. Revista de la Industria Textil 338, (1996) 28-39.

[1-145] A.de la Maza, L. Coderch, A.M.Manich, J.L.Parra. Método alternativo de cloración de la lana por medio de liposomas unilamelares, formados por fofatidilcolina y colesterol. Revista de Química Textil 131, (1997) 28-40.

[1-146] A.de la Maza, A.M.Manich, L.Coderch, S. Serra, J.L.Parra. Aplicación de liposomas multilamelares incluyendo colesterol como carriers de colorantes de complejo metálico 1:2 en la tintura de lana. Revista de la Industria Textil 355, (1998) 42-54.

[1-147] L.Coderch, A.M.Manich, A.de la Maza, M.Martí, S. Serra, J.L.Parra. Aplicación industrial de liposomas en la tintura de lana con un colorante del tipo complejo metálico 1:2. Optimización del proceso. Revista de Química Textil 144, (1999) 79-88.

-
- [1-148] A.de la Maza, L.Coderch A.M.Manich, M.Martí, S. Serra, J.L.Parra. Optimización del proceso de tintura de lana para un colorante del tipo complejo metálico 1:2 por medio de Liposomas Industriales. *Revista de la industria textil*. 367 (1999) 52-64.
- [1-149] A.de la Maza, L. Coderch, A.M.Manich, J.L.Parra. Innovación tecnológica en la cloración de la lana basada en el uso de liposomas constituidos por mezclas de lípidos como carriers del agente oxidante. *Revista de la Industria Textil* 346, (1997) 54-63.
- [1-150] H.K. Ju, J.W. Kim, S.H. Han I.S. Chang, H.K. Kim, H.H.Kang, O.S. Lee. Thermotropic liquid-crystal/polymer microcapsules prepared by in situ suspension polymerization. *Colloid Polym Sci* (2002) 879-885.
- [1-151] K. Sawada, H. Urakawa. Preparation of photosensitive color-producing microcapsules utilizing in situ polymerization method. *Dyes and Pigments* 65 (2005) 45-49.
- [1-152] C. Calvo, A. Salvador. Use of natural colorants in food gels. Influence of composition of gels on their colour and study of their stability during storage. *Food Hydrocolloids* 14 (2000) 439-443
- [1-153] Chul Am Kim, Meyoung Ju Joung, Seong Deok Ahn, Gi Heon Kim, Seung-Youl Kang, In-Kyu You, Jiyoung Oh, Hey Jin Myoung, Kyu Ha Baek, Kyung Soo Suh. Microcapsules as an electronic ink to fabricate color electrophoretic displays. *Synthetic Metals* 151 (2005) 181-185.
- [1-154] Alison Downham, Paul Collins. Colouring our foods in the last and next millennium. *International Journal of Food Science and Technology* (2000), 35, 5-22.
- [1-155] D.Aitken, S.M. Burkinshaw, J. Griffiths, A.D. Towns. Textile applications of thermochromic systems. *Rev.Prog. Coloration*, vol 26. (1996).
- [1-156] K. S. Kim, J. Y. Lee, B. J. Park, J. H. Sung, I. Chin, H. J. Choi, J. H. Lee. Synthesis and characteristics of microcapsules containing electrophoretic particle suspensions. *Colloid Polym Sci* (2006) 284: 813-816
- [1-157] Luo Yan, Chen Shuilin. Preparation and properties of disperse dye microencapsules. *Coloration Technology*, 121 (2003), 37-40.
- [1-158] WZhao, D. Li, Bin He, Jinlong Zhang, J. Huang, L, Zhang. The photoluminescence of coumarin derivative encapsulated in MCM-41 and Ti-MCM-41. *Dyes and Pigments* 64, (2005) 265-270.

-
- [1-159] Huilin Guo, Xiaopeng Zhao, Jianping Wang. Synthesis of functional microcapsules containing suspensions responsive to electric fields. *Journal of Colloid and Interface Science* 284 (2005) 646–651
- [1-160] S. Giraud, S. Bourbigot, M.Rochery, I. Vroman, L. Tighzer, R. Delobel. Microencapsulation of phosphate: application to flame retarded coated cotton. *Polymer Degradation and Stability*, 77 (2002) 285-297.
- [1-161] S. Giraud, S. Bourbigot, M.Rochery, I. Vroman, L. Tighzer, R. Delobel, F. Poutch. Flame retarded polyurea with microencapsulated ammonium phosphate for textile coating. *Polymer Degradation and Stability*, 88 (2005) 106e113.
- [1-162] Jan Laperre, Tania Demeyere, Tom Meyvis, Bob Vander Beke. Intumescent flame retardant coatings for textiles: an overview. *Unitex n°6*, 2001
- [1-163] Qiang Wu, Jianping Lu and Baojun Qu. Preparation and characterization of microcapsulated red phosphorus and its flame-retardant mechanism in halogen-free flame retardant polyolefins. *Polymer International* 52:1326–1331 (2003)
- [1-165] Xiaodong Wang, Qiang Zhang. Synthesis, characterization, and cure properties of phosphorus-containing epoxy resins for flame retardance. *European Polymer Journal* 40 (2004) 385–395.
- [1-170] K. Hirech, S. Payan, G. Carnelle, L. Brujes, J. Legrand. Microencapsulation of an insecticide by interfacial polymerisation. *Powder Technology* 130 (2003) 324– 330
- [1-171] Kris B.de Roos. Effect of texture and microstructure on Flavour retention and release. *International Dairy Journal* 13 (2003)593 –605
- [1-172] You-Jin Jeon a ,Thava Vasanthan, Feral Temelli, Byung-Kwon Song, The suitability of barley and corn starches in their native and chemically modified forms for volatile meat Flavour encapsulation. *Food Research International* 36 (2003)349 –355
- [1-173] Renata Baranauskienė, Petras Rimantas Venskutonis, Algirdas Galdikas, Daiva Senuliene, Arunas Setkus. Testing of microencapsulated Flavours by electronic nose and SPME –GC. *Food Chemistry* . 92 (2005) 45-54.
- [1-174] C. I. Beristain, H. S. GarcmHa and E. J. Vernon-Carter. Spray-dried Encapsulation of Cardamom (*Elettaria cardamomum*) Essential Oil with Mesquite (*Prosopis juliflora*) Gum. *Technol.*, 34, 398-401 (2001).
- [1-175] K. Hong, S. Park. Melamine resin microcapsules containing fragrant oil: synthesis and characterization *Materials Chemistry and Physics* 58 (1999) 128-131.

-
- [1-176] Soo-Jin Park, Yu-Shik Shin, Jae-Rock Lee. Preparation and Characterization of Microcapsules Containing Lemon Oil. *Journal of Colloid and Interface Science* 241, 502–508 (2001).
- [1-177] Mike Porzio. Flavor Encapsulation: A Convergence of Science and Art. *Food technology*. July (2004) • Vol. 58, NO. 7, 40-47
- [1-178] Bhesh Bhandari, Bruce D'Arcy Gordon Young. Flavour retention during high temperature short time extrusion cooking process: a review. *International Journal of Food Science and Technology* (2001) 36, 453-461
- [1-179] Wang Chao-Xia, Chen Shui-lin. Anchoring β -cyclodextrin to retain fragrances on cotton by means of heterobifunctional reactive dyes. *Coloration Technology*. 120, (2004) 14-21
- [1-180] C. K. Yeom, S. B. Oh, J. W. Rhim, J. M. Leewall. Microencapsulation of Water-Soluble Herbicide by Interfacial Reaction I Characterization of Microencapsulation. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 78, 1645–1655 (2000)
- [1-183] Soo-Jin Park., Young-Jun Yang, Hai-Bang Lee Effect of acid–base interaction between silica and fragrant oil in the PCL/PEG microcapsules. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 38 (2004) 35–40
- [1-184] Park, Soo-Jin; Arshady, Reza. Microcapsules for fragrances and cosmetics. *Korea Research Inst of Chemical Technology, Yusong, Taejon, S. Korea. Microspheres, Microcapsules & Liposomes* (2003), 6 157-198.
- [1-191] Teresa Mikolajczyk, Dorota Wolowska-Czapnik, Maciej Boguń Precursor Alginate Fibres Containing Nano-particles of SiO₂., *Fibres & Textiles in Eastern Europe* July / October (2004), Vol. 12, No. 3 (47)
- [1-192] Xuefeng Ding, Jingzhe Zhao, Yanhua Liu, Hengbin Zhang, Zichen Wang. Silica nanoparticles encapsulated by polystyrene via surface grafting and in situ emulsion polymerization. *Materials Letters* 58 (2004) 3126– 3130
- [1-194] X. D. Wang, W. L. Yang, Y. Tang, Y. J. Wang, S. K. Fu and Z. Gao. Chem. Fabrication of hollow zeolite spheres. *Commun.*, (2000). 2161–2162.
- [1-195] . Angang Dong. Yajun Wang, Deju Wang, Wuli Yang, Yahong Zhang, Nan Ren, Zi Gao, Yi Tang. Fabrication of hollow zeolite microcapsules with tailored shapes and functionalized interiors. *Microporous and Mesoporous Materials* 64 (2003) 69–81
- [1-200] Majeti N. V. Ravi Kumar Nano and Microspheres as controlled drug delivery devices.. *J. Pharm Pharmaceut Sci* 3 (2) (2000) 234-258.

-
- [1-201] Lisa Brannon-Peppas. Polymers in Controlled Drug Delivery. Medical Plastics and Biomaterials Magazine. November 1997
- [1-202] Fubao Xing, Guoxiang Cheng, Bingxing Yang, Linrong Ma. Microencapsulation of Capsaicin by the Complex Coacervation of Gelatin, Acacia and Tannins. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 91, 2669–2675 (2004)
- [1-203] A. Hatefi, B. Amsden. Biodegradable injectable in situ forming drug delivery systems. Journal of Controlled Release 80 (2002) 9–28
- [1-204] Yuri m. Lvov. Thin film nanofabrication by alternate adsorption of polyions, nanoparticles and proteins. Institute for Micromanufacturing, Louisiana Tech University, Ruston, LA 71272
- [1-205] D. K. Kim, M. Mikhaylova, M. Toprak, A. Guyou, Y. K. Jeong, and M. Muhammed. Synthesis and Characterization of Magnetic Polymeric Nanospheres for Biomedical Applications. Materials Research Society Symposia proceedings, vol 750. (2003) 549-554.
- [1-206] Delphine Magnin, Jacques Lefebvre, Esteban Chornet, Severian Dumitriu. Physicochemical and structural characterization of a polyionic matrix of interest in biotechnology, in the pharmaceutical and biomedical fields. Carbohydrate Polymers 55 (2004) 437–453
- [1-207] Hai H. Pham, Ping Luo, François Génin, and Alekha K. Dash. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite-Ciprofloxacin Delivery Systems by Precipitation and Spray Drying Technique. AAPS PharmSciTech (2002); 3.
- [1-208] The synthesis and characterization of polymer coated iron oxide microspheres. R.V. ramanujan, W.T. Chong. J. Material science; Materials in medicine 15, (2004) 901-908.
- [1-209] Christian Sanchez, Denis Renard. Stability and structure of protein–polysaccharide coacervates in the presence of protein aggregates. International Journal of Pharmaceutics 242 (2002) 319–324.
- [1-210] N.V. Larionova, N.F. Kazanskaya, N.I. Larionova, g. Ponchel, D Duchene. Preparation and characterization of microencapsulated proteinase inhibitor aprotinin. Biochemistry vol 64 (1999) 8, 857-862.
- [1-211] C.J. Kirkpatrick, V. Krump-Konvalinkova, R.E. Unger, F. Bittinger, M. Otto, K. Peters, Tissue response and biomaterial integration: the efficacy of in vitro. Methods. Biomolecular Engineering 21 211-217(2002)
- [1-221] A.V. Anilkumar, I. Lacík, T. G. Wang. A novel reactor for making uniform capsules, Biotechnology and bioengineering, vol 75 n°5 December, (2001), 581-589.

-
- [1-222] Sebastien Gouin. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science & Technology* 15 (2004) 330-347.
- [1-223] A.André-Abrant, JeanLoius Taverdet, J. Jay. Microencapsulation par evaporation de solvent. *European Polymer Journal* 37 (2001) 955-963.
- [1-224] Katrin Heinzelmann, Knut Franke. Using freezing and drying techniques of emulsions for the Microencapsulation of fish oil to improve oxidation stability. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 12 (1999) 223-229.
- [1-225] Diana Ramos, Marta Gómez, Danelis Fernandez. Métodos de obtención de microesferas biodegradables, *Rev. Cubana Farm* (2001) 35(2) 126-135.
- [1-226] Diana Ramos, Marta Gómez, Danelis Fernández, Leopoldo Núñez, Microesferas de liberación controlada para administración parenteral, *Rev. Cubana Farm.* (2000), 34(1) 70-77.
- [1-227] K.L.Christeansen, G.P.Pedersen, H.G. Kristensen. Preparation of redispersable dry emulsions by spray drying. *International Journal of Pharmaceutics* 212 (2001) 217-214.
- [1-228] Adi Shefer, Sam Shefer. Novel encapsulation system provides controlled release of ingredients. *Food Technology*. November (2003) vol 57. 40-43.
- [1-229] S. Moya, G. B. Sukhorukov, M. Auch E. Donath, H. Möhwald. Microencapsulation of organic solvents in polyelectrolyte multilayer micrometer-sized shells. *Journal of colloid and interface Science* 216, (1999) 297-302.
- [1-230] Gi-Ra Yi, Jun Hyuk Moon, Vinothan N. Manoharan, David J. Pine, and Seung-Man Yang. Packings of Uniform Microspheres with Ordered Macropores Fabricated by Double Templating. *J. Am. Chem. Soc.* 124, (2002), 13354-13355.
- [1-231] C. Pérez-Alonso, J.G. Báez-González, C.I. Beristain, E.J. Vernon-Carter, M.G. Vizcarra-Mendoza. Estimation of the activation energy of carbohydrate polymers blends as selection criteria for their use as wall material for spray-dried microcapsules *Carbohydrate Polymers* 53 (2003) 197-203.
- [1-232] H.Rehage, B. Achenbach, Mgeest, H.Wilhelm Siesler. Ultrathin dynamic networks formed by the surfactant SPAN 65 at the air-water and oil-water interface. *Colloid Polym Sci*, 279, (2001) 597-606,

-
- [1-233] G.Akay L. Tong, M.J. Hounslow, A.S. Burbidge. Intensive agglomeration and microencapsulation of powders. *Colloid Polym Sci*, 279, (2001)1121-1125
- [1-234] Yelena Vinetsky, Shlomo Magdassi. Microencapsulation by Surfactant–Gelatin Insoluble Complex: Effect of pH and Surfactant Concentration. *Journal Of Colloid And Interface Science* 219, (1997) 83–91.
- [1-235] Eve Ruel-Gariépy, Jean-Christophe Leroux. In situ-forming hydrogels–review of temperature-sensitive systems. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 58 (2004) 409–426
- [1-236] Iosif Daniel Roscaa, Fumio Watari, Motohiro Uo. Microparticle formation and its mechanism in single and double emulsion solvent evaporation. *Journal of Controlled Release* 99 (2004) 271–280.
- [1-237] Joel Reignier, Basil D. Favis, Marie-Claude Heuzey. Factors influencing encapsulation behavior in composite droplet-type polymer blends. *Polymer* 44 (2003) 49–59.
- [1-238] Alberto Figoli, Wiebke Sager, Matthias Wessling. Synthesis of novel nanostructured mixed matrix membranes. *Desalination* 148 (2002) 401-405.
- [1-239] Cory Berkland, Emily Pollauf, Daniel W. Pack, Kyekyoon (Kevin) Kim. Uniform double-walled polymer microspheres of controllable shell thickness. *Journal of Controlled Release* 96 (2004) 101– 111.
- [1-240] Sergio Freitas, Hans P. Merkle, Bruno Gander. Microencapsulation by solvent extraction/evaporation: reviewing the state of the art of microsphere preparation process technology. *Journal of Controlled Release* 102 (2005) 313–332.
- [1-241] Goran T. Vladisavljevic, Richard A. Williams, Recent developments in manufacturing emulsions and particulate products using membranes. *Advances in Colloid and Interface Science* 113 (2004) 1– 20.
- [1-242] Sa-Won Lee, Moon-Hee Kim, Chong-Kook Kim. Encapsulation of ethanol by spray drying technique: effects of sodium lauryl sulphate. *International Journal of Pharmaceutics* 197 (1999) 213–218
- [1-243] Yu Rong, Hong-Zheng Chen¹, Da-Cheng Wei, Jing-Zhi Sun, Mang Wang. Microcapsules with compact membrane structure from gelatin and styrene–maleic anhydride copolymer by complex coacervation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 242 (2004) 17–20
- [1-244] Cornelius G. de Kruif, Fanny Weinbreck, Renko de Vries. Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 9 (2004) 340–349

-
- [1-245] Kei Nakagawa, Satoshi Iwamoto, Mitsutoshi Nakajima, Atsushi Shono, Kazumi Satoh. Microchannel emulsification using gelatin and surfactant-free coacervate microencapsulation. *Journal of Colloid and Interface Science* 278 (2004) 218–205
- [1-246] L. Mu , S.S. Feng. Vitamin E TPGS used as emulsifier in the solvent evaporation /extraction technique for fabrication of polymeric nanospheres for controlled release of paclitaxel (Taxol). *Journal of Controlled Release* 80 (2002) 129–144
- [1-247] Ting-Jie Wang, Atsushi Tsutsumi, Hideyuki Hasegawa, Tomoko Mineo. Mechanism of particle coating granulation with RESS process in a fluidized bed. *Powder Technology* 118 (2001) 229–235
- [1-248] Sang-Do Yeob, Erdogan Kirana,. Formation of polymer particles with supercritical fluids: A review. *J. of Supercritical Fluids* 34 (2005) 287–308
- [1-249] Raouf Ghaderi. A Supercritical Fluids Extraction Process for the Production of Drug Loaded Biodegradable Microparticles. *Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Pharmacy* 234.
- [1-250] Swapan Kumar Ghosh. Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective. *Functional Coatings*. Edited by Swapan Kumar Ghosh Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN 3-527-31296-X
- [1-251] M.M. Calanchi et als. Eurand International SpA. (IT). U.S. 6.509.034 B1. Wettable microcapsules having hydrophobic polymer coated cores. Jan 21, (2003).
- [1-252] E.P. Herrero, E.M. Martín Del Valle, M.A. Galán. Development of a new technology for the production of microcapsules based in atomization processes. *Chemical Engineering Journal* 117 (2006) 137–142.
- [1-253] A.Benichou, A.Aserin, N.Garti. Double emulsions stabilized with hybrids of natural polymers for entrapment and slow release of active matters. *Advances in Colloid and Interface Science* 108 –109 (2004) 29–41.
- [1-255] O. S. Silva, S. C. S. Rocha and S. C. Marsal. The Influence Of The Moisture Content Of Microcrystalline Cellulose On The Coating Process In A Fluidized Bed. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 21, No. 02 pp. 325 - 333, April - June (2004).
- [1-256] Goran T. Vladislavljevic, Richard A. Williams. Manufacture of large uniform droplets using rotating membrane Emulsification. *Journal of Colloid and Interface Science* 299 (2006) 396–402.

-
- [1-257] L.W. Chan, Elaine S.K. Tang, and Paul W.S. Heng. Comparative Study of the Fluid Dynamics of Bottom Spray Fluid Bed Coaters. *AAPS PharmSciTech* (2006) 7 (2) Article 37.
- [1-258] S.L.Lyons, S.G. Wright, U.S. Patent 6.331.317 Apparatus and method for preparing microparticles. 2001.
- [1-265] Tinh Nguyen, Jonathan Martin, Eric Byrd, Ned Embree. Relating laboratory and outdoor exposure of coatings III. Effect of relative humidity on moisture-enhanced photolysis of acrylic-melamine coatings. *Polymer Degradation and Stability* 77 (2002) 1–16
- [1-270] S. Rosinski, G. Grigorescu, D. Lewinska, L.G. Ritzen, H. Viernstein, E. Teunou, D.Poncelet, Z.Zhang, X.Fan, D.Serp, I. Marison, D. Hunkeler. Characterization of microcapsules: recommended methods based on round-robin testing. *J. Microencapsulation*, (2002), vol 21, n°5, 641-659.
- [1-271] S.Rosinski, D. Lewinska, D. Hunkeler, D.Poncelet, A.Werynski. Mass transfer coefficient in characterization of gel beads and microcapsules. *Journal of membrane science* 209 (2002).
- [1-272] V.Ducel, J.Richard, P.Saulnier, Y. Popineau, F.Boury. Evidence and characterization of complex coacervates containing plant proteins: application to the microencapsulation of oil droplets. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 232 (2004) 239–247
- [1-273] Alf Lamprecht, Ulrich Schäfer, Claus-Michael Lehr. Structural Analysis of microparticles by confocal Laser Scanning Microscopy, *AAPS PharmSci* , (2000); 1 (3).
- [1-274] Padma Narayan And Margaret A.Wheatley. Preparation and Characterization of Hollow Microcapsules for Use as Ultrasound Contrast Agents. *Polymer Engineering And Science*, November 1999, Vol. 39, No. 11
- [1-275] C.-y. Lii, S.C. Liaw , V.M.-F. Lai, P. Tomasik. Xanthan gum–gelatin complexes. *European Polymer Journal* 38 (2002) 1377–1381.
- [1-277] C. Perez Alonso, JG Baéz Gonzalez, C.I. Beristain, E. J. Vernon-Carter, M.G. Vizcarra Mendoza. Estimation of the activation energy of carbohydrate polymers blends as selection criteria for their use as wall material for spray-dried microcapsules. *Carbohydrate Polymers* 53 (2003) 217-203.
- [1-278] Christophe Schmitt, Christian Sanchez, Alf Lamprecht, Denis Renard. Study of β -lactoglobulin:acacia gum complex coacervation by diffusing-wave spectroscopy and confocal scanning laser microscopy. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 20 (2001) 267–280

-
- [1-279] C. Schmitt, C. Sanchez, S. Despond, D. Renard, F. Thomas, J. Ardy. Effect of protein aggregates on the complex coacervation between β -lactoglobulin and acacia gum at pH 4.2. *Food Hydrocolloids* 14 (2000) 403–413.
- [1-221] A. Dong, Y. Wang, D. Wang, Y. Zhang, N. Ren Zi Gao, Yi Tang. Fabrication of hollow zeolite microcapsules with tailored shapes and functionalized interiors. *Microporous and Mesoporous Materials* 64 (2003) 69–81,
- [1-221] Jennie B Leach, K.A. Bivens, C.N. Clins, C. E. Schmidt, Development of photocrosslinkable hyaluronic acid-polyethylene glycol-peptide composite hydrogels for soft tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials research A*, vol 70A, (2004) 74-82.
- [1-291] B.W. Mcquillan, F.H. Elsner, R.B. Stephens, And L.C. Brown. The Use Of CaCl₂ And Other Salts To Improve Surface Finish And Eliminate Vacuoles In Icf Microencapsulated Shells. General Atomics Report Ga-A22851 June 1998.
- [1-301] Cristina Iojoiu, Thierry Hamaide , Valeria Harabagiu, Bogdan C. Simionescu. Modified Poly(ϵ -caprolactone)s and Their Use for Drug Encapsulating Nanoparticles. "Petru Poni" Institute Of Macromolecular Chemistry Institute of Excellence of the Romanian Academy.
- [1-302] V. Ramesh, N. medlicott, M. Razzak, G. Tucker. Microencapsulation of FTIC-BSA into poly(ϵ -Caprolactone) by a water in oil in oil solvent evaporation technique. *Trends Biomater. Artif. Organs*. 15 (2) (2002) 31-36.
- [1-303] Haifei Zhang, Irshad Hussain, Mathias Brust, Andrew I. Cooper. Emulsion-Templated Gold Beads using gold nanoparticles as building blocks. *Advanced materials*, n° 1, (2004) 27-30.
- [1-304] A. Walter, H. Rehage, H. Leonhard. Shear-induced deformations of polyamide microcapsules. *Colloid Polym Sci* 278, (2000), 169-175.
- [1-305] Anna Shulkin, Harald D.H. Stöver. Polymer microcapsules by interfacial polyaddition between styrene–maleic anhydride copolymers and amines. *Journal of Membrane Science* 209 (2002) 421–432.
- [1-306] A. Shulkin, Harald D.H. Stöver. Microcapsules from styrene-maleic anhydride copolymers: study of morphology and release behaviour. *Journal of Membrane Science* 209 (2002) 433-444.
- [1-307] N. Zydowicz., P. Chaumont, M.L. Formation of aqueous core polyamide microcapsules obtained via interfacial polycondensation Optimization of the membrane formation through pH control. *Soto-Portas Journal of Membrane Science* 221 (2001) 41–58.

-
- [1-308] C. K. Yeom, S. B. Oh, J. W. Rhim, J. M. Lee. Microencapsulation of Water-Soluble Herbicide by Interfacial Reaction. I. Characterization of Microencapsulation. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 78, 1645–1655 (2000).
- [1-311] Gorka Orive, R.M.Hernandez et. Cell encapsulation: Promise and progress. *Nature Medicine*, Vol 9 Num 1 January (2003,)
- [1-312] I.Lacík, M.Brissova, A.V. Anilkumar, A.C. Powers, T.Wang. New capsule with tailored properties for the encapsulation of living cells, *Encapsulation of living cells*, (1998), 52-60.
- [1-313] Gorka Orive, Alicia R. Gascón, Rosa M. Hernández, Manuela Iगतua, José Luis Pedraz. Cell microencapsulation technology for biomedical purposes: novel insights and challenges. *Pharmacological Sciences* Vol.24 No.5 May 2003.
- [1-314] M.Brissova, I.Lacík, A.C. Powers, A.V. Anilkumar, T.Wang. Control and measurement of permeability for design of microcapsule cell delivery system. *J. Biomed. Mater. Res.* 39, (1998) 61-70.
- [1-315] Gorka Orive Rosa Maria Hernández, Alicia Gascón,.....José Luis Pedraz, etc. Hystory, challenges and perspectives of cell Microencapsulation. *Trends in Biotechnology*, vol 22, nº2, febrero (2004).
- [1-317] G. Orive, R.M. Hernández, A.R. Gascón, M. Iगतua, A. Rojas J.L. Pedraz. Microencapsulation of an Anti-VE-Cadherin Antibody Secreting 1B5 Hybridona cells, *Biotechnol. Bioeng* 76: 285-294, (2001).
- [1-318] D. Serp, E. Cantana, C. Heinzen, U. von Stockar, I. W. Marison Characterization of an Encapsulation Device for the Production of Monodisperse Alginate Beads for Cell Immobilization. *Biotechnology And Bioengineering*, Vol. 70, No. 1, October 5, 2000.
- [1-319] J. Yáñez Fernández, J.A. Salazar, Montoya, L. Chaires Martínez, J., Jiménez Hernández, M. Márquez, Robles y E. G. Ramos Ramírez. Aplicaciones biotecnológicas de la microencapsulación. *Avance y Perspectiva* vol. 21.Sept-Oct. (2002) 313-321.
- [1-321] Jong Eun Lee, Ko Eun Kim, Ick Chan Kwon, Hyun Jeong Ahn, Sang-Hoon Lee, Hyunchul Cho, Hee Joong Kim, Sang Chul Seong, Myung Chul Lee. Effects of the controlled-released TGF- β 1 from chitosan microspheres on chondrocytes cultured in a collagen/chitosan/glycosaminoglycan scaffold.. *Biomaterials* 25 (2004) 4163–4173.

-
- [1-322] Yi Hong, Changyou Gao, Ying Xie, Yihong Gong, Jiacong Shen. Collagen-coated polylactide microspheres as chondrocyte microcarriers. *Biomaterials*. Vol 26 (2005) 6305-6313.
- [1-323] Yi-Yan Yang, Tai-Shung Chung, Ngee Ping Ng. Morphology, drug distribution, and in vitro release proes of biodegradable polymeric microspheres containing protein fabricated by double-emulsion solvent extraction/evaporation method. *Biomaterials* 22 (2001) 231-241.
- [1-324] Rita Cortesi, Elisabetta Esposito, Giovanni Luca, Claudio Nastruzzi. Production of lipospheres as carriers for bioactive compounds. *Biomaterials* 23 (2002) 2283–2294.
- [1-325] G.M. Eccleston. Functions of mixed emulsifiers and emulsifying waxes in dermatological lotions and creams. *Colloids and Surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects*. 123 124 (1997) 169 212
- [1-326] Bonastre, Gilabert Nuria; Sanchez, Agustin; De Moragas, Maria. Aqueous compositions containing microencapsulated active substances. (Cognis Iberia, S.L., Spain). *Eur. Pat. Appl.* (2004), 16 pp. EP 1449912 A1
- [1-327] Gabriele Betz, Angela Aeppli, Natalia Menshutina, Hans Leuenberger In vivo comparison of various liposome formulations for cosmetic application. *International Journal of Pharmaceutics* 296 (2005) 44–54
- [1-330] Kathrin Bjerknæs, Jorunn Undheim, Brænden, Gro Smistad, Irenè Agerkvist. Evaluation of different formulation studies on air-filled polymeric microcapsules by multivariate analysis, *International Journal of Pharmaceutics* 257 (2003) 1–14.
- [1-331] Manish Diwan, Tae Gwan Park. Stabilization of recombinant interferon- α by pegylation for encapsulation in PLGA microspheres. *International Journal of Pharmaceutics* 252 (2003) 111–122.
- [1-332] A. Malzert, F. Boury, D. Renard, P. Robert, L. Lavenant, J.P. Benoit, J.E. Proust. Spectroscopic studies on poly(ethylene glycol)- lysozyme interactions. *International Journal of Pharmaceutics*, 260 (2003) 175-216.
- [1-333] Kwang Yong Cho. Preparation of self-assembled silk sericin nanoparticles. *Inter.J.Biological Macromolecules* 32, (2003) 36-42.
- [1-334] Soo-Jin Park and Seung-Hak Kim. Preparation and characterization of biodegradable poly(L-lactide) /poly(ethylene glycol) microcapsules containing erythromycin by emulsion solvent evaporation technique. *Journal of Colloid and Interface Science* 271 (2004) 336–341.

-
- [1-239] G. Orive, S.Ponce, R.M. Hernández, A.R. Gascón, M. Iगतua, J.L. Pedraz, Biocompatibility of microcapsules for cell immobilization elaborated with different type of alginates, *Biomaterials* 23 (2002) 3825-3831
- [1-340] Alimentos Microencapsulados: Particularidades de los Procesos para la Microencapsulación de Alimentos para Larvas de Especies Acuícolas. Ruth Pedroza Islas. Avances en Nutrición Acuícola VI. Memorias del VI Simposium Internacional de Nutrición Acuícola. 3 al 6 de Septiembre del 2002. Cancún, Quintana Roo, México.
- [1-341] Singgih Wibowo, Gonzalo Velazquez, Vivek Savant, J. Antonio Torres. Surimi wash water treatment for protein recovery: effect of chitosan–alginate complex concentration and treatment time on protein adsorption. *Bioresource Technology* 96 (2005) 665–671.
- [1-342] Alison Downham Paul Collins. Colouring our foods in the last and next millennium. *International Journal of Food Science and Technology* (2000), 35, 5-22.
- [1-343] Atmane Madene, Muriel Jacquot, Joe Scher, Stephane Desobry. Flavour encapsulation and controlled release, a review. *International Journal of Food Science and Technology* 41, (2006), 1–21.
- [1-344] K. Dewettinck and A. Huyghebaert. Fluidized bed coating in food technology. *Trends in Food Science & Technology* 10 (1999) 163-168.
- [1-345] Qi Wen-tao, Yu Wei-ting Xie Yu-bing, Ma Xiaojun. Optimization of *Saccharomyces cerevisiae* culture in alginate–chitosan–alginate microcapsule. *Biochemical Engineering Journal* 25 (2005) 151–157.
- [1-346] L.D. McMaster, T. S.A. Kokott, S.J. Reid, V.R. Abratt. Use of traditional African fermented beverages as delivery vehicles for *Bifidobacterium lactis* DSM 10140. *International Journal of Food Microbiology* 102 (2005) 231-237.
- [1-347] Javed Shaikh, Rajesh Bhosale, Rekha Singhal. Microencapsulation of black pepper oleoresin. *Food Chemistry* 94 (2005) 105-110.
- [1-348] Savitha Krishnan, Rajesh Bhosale, Rekha S. Singhal. Microencapsulation of cardamom oleoresin: Evaluation of blends of gum arabic, maltodextrin and a modified starch as wall materials. *Carbohydrate Polymers* 61 (2005) 95-102.
- [1-349] Bhesh Bhandari, Bruce D'Arcy, Gordon Young. Flavour retention during high temperature short time extrusion cooking process: a review. *International Journal of Food Science and Technology* 36, (2001), 453-461.

2.- ESTADO DEL ARTE

2.- ESTADO DEL ARTE.

En este apartado comentaré la bibliografía referente a las microcápsulas en todos los ámbitos de sus aplicaciones y su caracterización; mención separada haré de las aplicaciones textiles descritas en artículos científicos, y en base a todo, estableceré las hipótesis de este trabajo.

Las microcápsulas son un producto, que está relativamente bien estudiado. Son muchísimas las publicaciones y artículos referentes a las microcápsulas correspondientes a este siglo, lo que demuestra que el tema es de gran actualidad. Se trata de un tema interesante para la investigación de todos los campos en los que se utilizan la microcápsulas.

Publicaciones de trabajos sobre microencapsulación aparecen en revistas farmacéuticas, como por ejemplo el "Internacional Journal Of Pharmaceutics"; "European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics" ; Journal of Bioscience; Process Biochemist; Biochemical and Biophysical Research; y otras, etc.

Trabajos científicos de microencapsulación de alimentos aparece publicados en revistas como "Fdo Research Internacional"; Powder Technology; "Food Hydrocolloids" .

Sobre polímeros de membranas y sistemas de encapsulación para las dos grandes industrias comentadas, están publicados en "Carbohydrate Polymers", Carbohydrate Research" "European Polyemr Journal"; Polymers" Biomacromolecules"; "Macromolecular Bioscience" ; "Colloid Polymer science"; "Colloids and Surfaces"; etc. y la relación sería de innumerable revistas.

Como he indicado, las publicaciones más abundantes son las farmacéuticas, bien cuando se refieren a la obtención [2-6, 2-7,2-8, 2-9], o bien cuando se refieren a la aplicación [2-10, 2-11, 2-12, 2-13, 2-6, 2-15], puesto que este tipo de industria es la pionera en la aplicación de las microcápsulas y sobretodo en el control de la liberación de la materia activa [2-18, 2-14, 2-83, 2-84, 2-22, 2-16]. Después le sigue en importancia el sector agrícola y alimentario con sistemas propios de obtención y aplicaciones características [2-27, 2-26, 2-28].

Las investigaciones en la encapsulación de fármacos [2-33] y la de células vivas, [2-47, 2-48, 2-49, 2-50] están desarrolladas con membranas biodegradables y asimilables por el organismo humano [2-21], y en su caracterización dan gran importancia a la regularidad del producto [2-29], con el fin de controlar la degradación del polímero y la liberación del fármaco [2-16]

Otra exigencia habitual de los productos farmacéuticos, es que estos sean purísimos. La necesidad de obtener partículas purísimas sin restos de reactivos no reaccionados de los polímeros de membrana o del matrix, ha

llevado a las industrias farmacéuticas a desarrollar sistemas de separación costosos, como son la utilización de fluidos supercríticos [2-36, 2-9].

Las diferencias entre estos microencapsulados con los de aplicación textil, están marcadas por la composición de las membranas formadas, en el caso de las microcápsulas farmacéuticas, por polímeros biodegradables [2-6], como por ejemplo, Gelatina con Goma Arábica [2-40, 2-38, 2-39], Chitosan [2-41], Alginatos [2-21, 2-22, 2-23, 2-25] Carrágeno [2-46] Almidón [2-43, 2-39] y derivados, Dextrinas [2-39] Carboximetil-celulosa, Metil, Etil Nitro, Acetil .Celulosa polisacáridos, [2-24,2-44] Poliésteres (Acido p-DL-Láctico, ϵ -caprolactona,) [2-80] [2-81-2-83] y otros derivados, por lo que estas fuentes de información sólo son orientativas para el desarrollo del trabajo previsto.

Artículos científicos referidos a la obtención y caracterización [2-19,2-20,2-25, 2-30, 2-32, 2-55, 2-56, 2-80, 2-62, 2-63, 2-64, 2-66, 2-45, 2-57, 2-58, 2-59, 2-61, 2-41, 2-12, 2-53, 2-54], de microcápsulas, e identificación de los polímeros de membrana, son numerosos en los que se usan diversas técnicas instrumentales, las cuales comentaré en los siguientes puntos.

2.1.- APLICACIONES TEXTILES.

Las publicaciones científicas sobre microcápsulas aplicadas al textil, pueden clasificarse en dos tipos, ya que unas son de divulgación [2-1, 2-2, 2-5], y otras específicas sobre un tipo concreto de microcápsulas o una aplicación concreta..

En las primeras se habla de todas las aplicaciones [2-1,2-2, 2-3, 2-5], posibles desarrolladas hasta el momento de la publicación, en ellas se incluyen breves descripciones o resúmenes de microencapsulados de colorantes dispersos ácidos y reactivos, de pigmentos termocrómicos o fotocromicos estudios de las aplicaciones de los materiales de cambio de fase (PCM), toda una gama de aromas y fragancias encapsulados seguido de productos antiácaros, antibacterias y repelentes de insectos. También hay referencias a los microencapsulados con cremas hidratantes y reafirmantes de piel [2-2].

Los artículos específicos están principalmente dedicados a los materiales de cambio de fase, PCM (Phase Change Material), y a los productos de acabado retardantes de llama, FR (flame retardant).

Los materiales de cambio de fase, PCM, desde las primeras publicaciones y patentes de Colvin, Bryant y colaboradores [2-70, 2-76 2-77, 2-78] han experimentado una gran expansión, y suscitado un gran interés, publicándose investigaciones recientes con estudios de diversas parafinas [2-67, 2-68, 2-73, 2-85, 2-91, 2-93], aplicaciones a la construcción [2-94], estudios térmicos [2-102, 2-69], y también aplicaciones textiles [2-94, 2-95, 2-96, 2-97], 2-98], 2-99, 2-100]. Los polímeros más usados para las membranas de las microcápsulas son melamina-formol, en algunos casos con urea, y en menor

proporción poliuretanos convencionales, formados por un isocianato y una amina, ambos polifuncionales.

En todos los casos los polímeros de membrana son resistentes a la acción de los mantenimientos (lavados), no son biodegradables y o bien no se desea liberar la materia activa, o bien sólo la liberan por rotura de las microcápsulas.

Los microencapsulados ignífugos para aplicación textil, también son objeto de diversas publicaciones científicas, la materia activa encapsuladas son derivados del fosfato amónico o derivados del fósforo rojo [2-87 – 2-89], [2-45]. Las membranas de las microcápsulas para acabados ignífugos son de poliuretanos combinados con algún poliéter o poliéster, también de Melamina-formol [2-71, 2-72, 2-75, 2-76], poliureas [2-103, 2-105] o poliuretanos [2-62, 2-64, 2-83, 2-101] pensadas para liberar la materia activa por rotura.

La caracterización de las microcápsulas se abordará en el punto siguiente dentro de los análisis más habituales en esta bibliografía para la identificación de polímeros de membranas o la materia activa de los núcleos.

Las publicaciones específicas dedicadas a aplicaciones textiles, en el sentido de aplicar las microcápsulas sobre un tejido o una superficie textil, presentan dos puntos de vista diferentes, por una parte los artículos donde solo se estudia las microcápsulas [2-4, 2-57], obtención, tamaños, otras características y se afirma que se pueden aplicar pero no se describe ningún tipo de tratamiento, y en la otra, las microcápsulas sobre tejidos en los que no hay casi ninguna referencia al método utilizado para la aplicación de las microcápsulas a los tejidos, y solo en algunos casos se hace referencia a la duración del efecto sobre el tejido en forma de número de lavados que resisten [2-57, 2-103, 2-95] sin especificar tipo de ensayo o cambios producidos.

2.2.- ANALISIS MÁS HABITUALES DE MICROENCAPSULADOS

Las técnicas de análisis son muy semejantes en todos los artículos científicos, y puesto que los productos microencapsulados farmacéuticos son los más investigados, como inicio utilizaré los ensayos más comunes de estos.

En los artículos que se describen obtención de microcápsulas, el primero de los ensayos que se estudian es la determinación del tamaño y la regularidad del producto obtenido, utilizando un equipo medidor de partículas que proporciona el tamaño medio y la distribución de tamaños. Es el análisis más habitual realizado sobre las microcápsulas, sin que estos datos, en la mayoría de artículos, sean utilizados posteriormente.

Para aplicación textil, se considera que tamaños pequeños [2-4] de microcápsulas favorecen la resistencia, y favorecen la aplicación, sin que sea una afirmación demostrada.

Cuando en un estudio de obtención de microcápsulas se consigue un determinado polímero de membrana se procede a su caracterización en unos casos mediante resonancia magnética HNMR, y en otros mediante espectroscopia infrarroja FTIR.

Los artículos que incluyen estudios FTIR, los utilizan para la identificación de algún grupo orgánico, o confirmación mediante su presencia la formación de un grupo químico característico correspondiente a un determinado polímero, [2-31, 2-14, 2-71].

En otros casos, estos artículos presentan el espectro [2-49], sin ninguna referencia o estudio de las bandas características, en otros, sólo aparecen señaladas banda correspondientes a los grupos característicos del producto obtenido lo que en el mejor de los casos sólo confirma la presencia de ciertos grupos orgánicos [2-53, 2-104].

Los productos sensibles a la temperatura se caracterizan mediante Análisis Térmico DTG. Como el realizado con los retardadores de llama [], [],, con lo que se obtiene una información sobre el comportamiento de las microcápsulas frente a la temperatura.

La microscopia electrónica SEM, TEM, [2-31, 2-34, 2-35, 2-42, 2-72, 2-74, 2-76], [2-80 - 2-84], [2-86, 2-90, 2-68, 2-69, 2-78, 2-105, 2-73, 2-106, 2-107, 2-103, 2-78, 2-73] se utilizan principalmente para caracterizar las microcápsulas como producto puro, de esta forma se reconoce la morfología y estructura de las microcápsulas. Es una práctica habitual en todas las publicaciones.

2.3.- HIPÓTESIS DE TRABAJO.

Como primera hipótesis de trabajo se pretende relacionar el tamaño de las microcápsulas con las propiedades de uso, mediante el análisis de las microcápsulas, la determinación de su tamaño medio y la distribución de tamaño..

Son ensayos conocidos descritos en la bibliografía, [2-109], [2-108], [2-57], [2-58] que proporcionan informaciones no suministrada habitualmente con los productos comerciales. En la bibliografía referida a obtención, se relaciona el tamaño con el proceso y con variables de este como son, el tiempo del proceso, o la velocidad de agitación, [2-51], [2-84] o la concentración de un reactivo.

También se relaciona [2-4] el tamaño de las microcápsulas con la resistencia a la rotura de la membrana y con la facilidad de aplicación, aunque no se demuestra.

Por otra parte, aunque puede estimarse "a priori" que la aplicación de las microcápsulas por impregnación proporcionará mejores resultados que cualquier otro sistema de aplicación, se necesitará demostrarlo. Entendiendo como mejores resultados la cantidad total de microcápsulas sin romper sobre los tejidos. Se ha estimado que la comparación se establecerá entre los tejidos obtenidos por agotamiento y por impregnación. Artículos con descripción o cita de aplicaciones textiles [2-37, 2-133, 2-129, 2-175].

Una vez obtenidos los tejidos con microcápsulas, se considera que podrá estudiarse la vida útil de los mismos mediante la aplicación de diferentes ensayos de envejecimiento. Será necesario conocer el estado y la situación de las microcápsulas antes y después de los ensayos.

Un producto como la microcápsulas, que funciona de forma semejante a un acabado convencional, debe someterse a tratamiento de degradación o mantenimientos sucesivos y valorar las microcápsulas restantes después de cada tratamiento. La caracterización de los tejidos con las microcápsulas se realizará mediante análisis de los Espectroscopia Infrarroja y Microscopia electrónica.

2.4.- BIBLIOGRAFIA .

[2-1] G.Nelson, Microencapsulates in textile coloration and finishing, Rev. Prog Coloration, Vol 21, 1991.

[2-2] Gordon Nelson, Application of Microencapsulation in textiles. International Journal of Pharmaceutics, 242 (2002) 55-62.

[2-3] T.Meyvis, Microencapsulation technology for coating and laminating, Centexbel, Unitex nº6, 2001.

[2-4] Kushal Sen, KA Thomas. Microencapsulation in Textile Finishing: Scope and Challenges. Department of Textile Technology, Indian Institute of Technology Delhi. International Conference On Emerging Trends In Polymers & Textiles, 7-8 January 2005, New Delhi.

[2-5] Gordon Nelson. Microencapsulation in textile finishing. Rev. Prog.Color. 31. (2001) 57-64

[2-6] Diana Ramos, Marta Gómez, Dianelis Fernandez. Métodos de obtención de microesferas biodegradables, Rev. Cubana Farm (2001) 35(2) 126-135.

[2-7] K.L.Christeansen, G.P.Pedersen, H.G. Kristensen. Preparation of redispersable dry emulsions by spray drying. International Journal of Pharmaceutics 212 (2001) 217-214.

[2-8] Eve Ruel-Gariépy, Jean-Christophe Leroux. In situ-forming hydrogels-review of temperature-sensitive systems. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics 58 (2004) 409-426

- [2-9] Raouf Ghaderi. A Supercritical Fluids Extraction Process for the Production of Drug Loaded Biodegradable Microparticles. *Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Pharmacy* 234.
- [2-10] Lisa Brannon-Peppas. *Polymers in Controlled Drug Delivery*. Medical Plastics and Biomaterials Magazine. November 1997
- [2-11] A. Hatefi , B. Amsden. Biodegradable injectable in situ forming drug delivery systems. *Journal of Controlled Release* 80 (2002) 9–28
- [2-12] Hai H. Pham, Ping Luo, François Génin, and Alekha K. Dash. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite-Ciprofloxacin Delivery Systems by Precipitation and Spray Drying Technique. *AAPS PharmSciTech* (2002); 3.
- [2-13] N.V. Larionova, N.F. Kazanskaya, N.I. Larionova, g. Ponchel, D Duchene. Preparation and characterization of microencapsulated proteinase inhibitor aprotinin. *Biochemistry* vol 64 (1999) 8, 857-862.
- [2-14] Yongmei Xu, Yumin Du. Effect of molecular structure of chitosan on protein delivery properties of chitosan nanoparticles. *International Journal of Pharmaceutics* 250 (2003), 215-226.
- [2-15] L. Mu , S.S. Feng. Vitamin E TPGS used as emulsifier in the solvent evaporation /extraction technique for fabrication of polymeric nanospheres for controlled release of paclitaxel (Taxol). *Journal of Controlled Release* 80 (2002) 129–144
- [2-16] Diana Ramos, Marta Gómez, Dianelis Fernández, Leopoldo Núñez, Microesferas de liberación controlada para administración parenteral, *Rev. Cubana Farm.* (2000), 34(1) 70-77.
- [2-17] Sebastien Guoin. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science & Technology* 15 (2004) 330-347.
- [2-18] Julide Akbuga, Meral Keyer-Uysal.... Co-encapsulation of two plasmids in chitosan microspheres as a non-viral gene delivery vehicle. *J.Pharm Pharmaceut Sci* 6(1), (2003) 27-32.
- [2-19] Agni Paradissisa, Sophia Hatziantoniou, Aristidis Georgopoulos, Costas Demetzos. Lipid analysis of Greek broad bean oil: Preparation of liposomes and physicochemical characterization. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 107 (2005) 799–804.
- [2-20] Rosangela B. Garcia, Rosangela R.L. Vidal, Marguerite Riaudo. Preparation and structural characterization of O-acetyl agarose with low degree of substitution. *Polimeros: Ciencia e Tecnología*, vol 10 n°3, (2000) 155-161.

- [2-21] Antonio J. Ribeiro, Ronald J. Neufeld Philippe Arnaud, Jean C. Chaumeil. Microencapsulation of lipophilic drugs in chitosan-coated alginate microspheres *International Journal of Pharmaceutics* 217 (1999) 115–123
- [2-22] Bregni, C.; Degrossi, J; García, R.; Lamas, M. C.; Firenstein, R. Y D'aquino, M Alginate microspheres of *Bacillus subtilis*. *Ars Pharmaceutica*, 41:3; 245-248, 2000.
- [2-23] M. L. Huguet, E. Dellacherie. Calcium Alginate Beads Coated with Chitosan: Effect of the Structure of Encapsulated Materials on Their Release. *Process Biochemist*, Vol. 31, No. 8, pp. 745-751,1996
- [2-24] J.-L. Dublier, C. Garnier, D. Renard, C. Sanchez. Protein polysaccharide interactions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 5 (2000) 202-214
- [2-25] P. Laurienzo, M. Malinconico, A. Motta, A. Vicinanza. Synthesis and characterization of a novel alginate–poly (ethylene glycol) graft copolymer *Carbohydrate Polymers* 62 (2005) 274–282.
- [2-26] Sebastien Guoin. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trendd in Food Science & Technology* 15 (2004) 330-347.
- [2-27] M. Manconi, J. Aparicio, A.O. Vila, J. Penda's, J. Figueruelo, F. Molina. Viscoelastic properties of concentrated dispersions in water of soy lecithin. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 222 (2003) 141-145.
- [1-28] C.-y. Lii, S.C. Liaw , V.M.-F. Lai, P. Tomasik. Xanthan gum–gelatin complexes. *European Polymer Journal* 38 (2002) 1377–1381.
- [2-29] Gi-Ra Yi, Jun Hyuk Moon, Vinothan N. Manoharan, David J. Pine, and Seung-Man Yang. Packings of Uniform Microspheres with Ordered Macropores Fabricated by Double Templating. *J. Am. Chem. Soc.* 124, (2002), 13354-13355.
- [2-30] Corrado Muzzarelli, Giorgio Tosi, Oriano Francescangeli, Riccardo A.A. Muzzarelli, Alkaline chitosan solutions. *Carbohydrate Research* 338 (2003) 2247-2255.
- [2-31] Corrado Muzzarelli, Vesn Stanic, Luigi Gobbi, Giorgio Tosi, Riccardo A.A. Muzzarelli, Spray-drying of solutions containing chitosan together with polyuronans and characterisation of the microspheres. *Carbohydrate Polymers* 57 (2004) 73–82
- [2-32] Martin Poirier, Gérard Charlet. Chitin fractionation and characterization in N,Ndimetylacetamide/lithium chloride solvent system. *Carbohidrate Polymers*, 50

- [2-33] Majeti N. V. Ravi Kumar. Nano and Microspheres as controlled drug delivery devices.. *J. Pharm Pharmaceut Sci* 3 (2) (2000) 234-258.
- [2-34] Cai-Hong Zhenga, Jian-Qing Gao, Ye-Ping Zhang, Wen-Quan Liang. A protein delivery system: biodegradable alginate–chitosan–poly(lactic-co-glycolic acid) composite microspheres. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 323 (2004) 1321–1327
- [2-35] G.S. Luo., F. Chen, Y.J. Wang Mass transport and modeling of emulsion phase-inversion coating of hydrogel beads. *Chemical Engineering Science*, 60 (2005) 1995 – 2003
- [2-36] Ting-Jie Wang, Atsushi Tsutsumi, Hideyuki Hasegawa, Tomoko Mineo. Mechanism of particle coating granulation with RESS process in a fluidized bed. *Powder Technology* 118 (2001) 229–235
- [2-37] Tülin Öktem, Surface treatment of cotton fabrics with chitosan. *Coloration Technology*, 121 (2003) 241-246.
- [2-38] Javed Shaikh, Rajesh Bhosale, Rekha Singhal. Microencapsulation of black pepper oleoresin. *Food Chemistry* 94 (2005) 105-110.
- [2-39] Savitha Krishnan, Rajesh Bhosale, Rekha S. Singhal. Microencapsulation of cardamom oleoresin: Evaluation of blends of gum arabic, maltodextrin and a modified starch as wall materials. *Carbohydrate Polymers* 61 (2005) 95-102.
- [2-40] Fubao Xing, Guoxiang Cheng, Bingxing Yang, Linrong Ma. Microencapsulation of Capsaicin by the Complex Coacervation of Gelatin, Acacia and Tannins. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, 2669–2675 (2004)
- [2-41] Delphine Magnin, Jacques Lefebvre, Esteban Chornet, Severian Dumitriu. Physicochemical and structural characterization of a polyionic matrix of interest in biotechnology, in the pharmaceutical and biomedical fields. *Carbohydrate Polymers* 55 (2004) 437–453
- [2-42] Carlos Peniche, Mar Fernández, Alberto Gallardo, Antonio López-Bravo, Julio San Román. Drug Delivery Systems Based on Porous Chitosan/Polyacrylic acid Microspheres. *Macromol. Biosci.* (2003), 3, 540–545
- [2-43] You-Jin Jeon a ,Thava Vasanthan, Feral Temelli, Byung-Kwon Song, The suitability of barley and corn starches in their native and chemically modified forms for volatile meat Flavour encapsulation. *Food Research International* 36 (2003) 349 –355
- [2-44] Cornelus G. de Kruif, Fanny Weinbreck, Renko de Vries. Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 9 (2004) 340–349

- [2-45] Qiang Wu, Jianping Lu and Baojun Qu. Preparation and characterization of microcapsulated red phosphorus and its flame-retardant mechanism in halogen-free flame retardant polyolefins. *Polymer International* 52:1326–1331 (2003)
- [2-46] Artur Bartkowiak, David Hunkeler. Carrageenan-oligochitosan microcapsules: optimization of the formation process. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 21 (2001) 285-298.
- [2-47] Gorka Orive, R.M.Hernandez et. Cell encapsulation: Promise and progress. *Nature Medicine*, Vol 9 Num 1 January (2003,)
- [2-48] I.Lacík, M.Brissova, A.V. Anilkumar, A.C. Powers, T.Wang. New capsule with tailored properties for the encapsulation of living cells, *Encapsulation of living cells*, (1998), 52-60.
- [2-49] Gorka Orive, Alicia R. Gascón, Rosa M. Hernández, Manuela Igartua, José Luis Pedraz. Cell microencapsulation technology for biomedical purposes: novel insights and challenges. *Pharmacological Sciences* Vol.24 No.5 May 2003.
- [1-50] Gorka Orive Rosa Maria Hernández, Alicia Gascón,.....José Luis Pedraz, etc. History, challenges and perspectives of cell Microencapsulation. *Trends in Biotechnology*, vol 22, nº2, febrero (2004).
- [2-51] Padma Narayan And Margaret A.Wheatley. Preparation and Characterization of Hollow Microcapsules for Use as Ultrasound Contrast Agents. *Polymer Engineering And Science*, November 1999, Vol. 39, No. 11
- [2-53] Carlos Peniche, Waldo Argüelles-Monal, Natalia Davidenko, Roberto Sastre, Alberto Gallardo, Julio San Roma. Self-curing membranes of chitosan/PAA IPNs obtained by radical polymerization: preparation, characterization and interpolymer complexation. *Biomaterials* 20 (1999) 1869-1878
- [2-54] The synthesis and characterization of polymer coated iron oxide microspheres. R.V. ramanujan, W.T. Chong. *J. Material science; Materials in medicine* 15, (2004) 901-908.
- [2-55] S. Rosinski, G. Grigorescu, D. Lewinska, L.G. Ritzen, H. Viernstein, E. Teunou, D.Poncelet, Z.Zhang, X.Fan, D.Serp, I. Marison, D. Hunkeler. Characterization of microcapsules: recommended methods based on round-robin testing. *J. Microencapsulation*, (2002), vol 21, nº5, 641-659.
- [2-56] Charun Bunyakan, David Hunkeler. Precipitation polymerization of acrylic acid in toluene.I: synthesis, characterization and kinetics. *Polymer* 40 (1999) 6213–6224.

- [[2-57] K. Hong, S. Park. Melamine resin microcapsules containing fragrant oil: synthesis and characterization *Materials Chemistry and Physics* 58 (1999) 128-131.
- [1-58] Soo-Jin Park, Yu-Shik Shin, Jae-Rock Lee. Preparation and Characterization of Microcapsules Containing Lemon Oil. *Journal of Colloid and Interface Science* 241, 502–508 (2001).
- [2-59] C. K. Yeom, S. B. Oh, J. W. Rhim, J. M. Leewall. Microencapsulation of Water-Soluble Herbicide by Interfacial Reaction I Characterization of Microencapsulation. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 78, 1645–1655 (2000)
- [2-60] M.I.Ré, B. Biscans. Preparation of microspheres of ketoprofen with acrylic polymers by a quasi-emulsion solvent diffusion method. *Powder Technology* 101 (1999) 120-133
- [2-61] D. K. Kim, M. Mikhaylova, M. Toprak, A. Guyou, Y. K. Jeong, and M. Muhammed. Synthesis and Characterization of Magnetic Polymeric Nanospheres for Biomedical Applications. *Materials Research Society Symposia proceedings*, vol 750.(2003) 549-554.
- [2-62] K. Bouchemal, S. Briançon, E. Perrier, H. Fessi, I. Bonnet, N. Zydowicz. Synthesis and characterization of polyurethane and poly(ether urethane) nanocapsules using a new technique of interfacial polycondensation combined to spontaneous emulsification. *International Journal of Pharmaceutics* 269, (2004) 89-100.
- [2-63] Ki-jeong Hong and Soo-min Park. Preparation And Characterization of Polyurea Microcapsules With Different Diamines, *Materials Research Bulletin*, Vol. 34, No. 6, pp. 963–969, 1999
- [2-64] Kijeong Hong, Soomin Park. Characterization of ovalbumin-containing polyurethane microcapsules with different structures. *Polymer Testing* 21 (2000) 975–984.
- [2-65] K. Hong, S. Park Polyurea Microcapsules with Different Structures: Preparation and Properties , *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 78, 894–898 (2000)
- [2-66] Yuki Matsunami, Kimio Ichikawa. Characterization of the structures of poly (urea–urethane) microcapsules. *International Journal of Pharmaceutics* 242 (2002) 147–153.
- [2-67] Y.F.Fan, X.X.Zhang, X.C.Wang, J.Li, Q..B. Zhu. Super-cooling prevention of microencapsulated phase change material, *Thermochimica acta*, 413, (2004)

- [2-68] X.X.Zhang, X.C.Wang, Kit-lum Yick, Xia-ming Tao, Structure and thermal stability of microencapsulated phase-change materials. *Colloid polym Sci*, (2004) 282, 330-336.
- [2-69] M.N.A. Hawlader, M.S. Uddin, Mya Mya Khin. Microencapsulated PCM thermal-energy storage system. *Applied Energy* 74 (2003) 195–202
- [2-70] Mulligan, J. C.; Colvin, D. P.; Bryant, Y. G. Microencapsulated phase-change material suspensions for heat transfer in spacecraft thermal systems. North Carolina State University, *Journal of Spacecraft and Rockets* (1996), 33(2), 278-284.
- [2-71] Formation of Uniform Polyaniline Thin Shells and Hollow capsules using polyelectrolyte-coated microspheres as templates. *European Polymer Journal* 41 (2005) 923–932.
- [2-72] K.Sawada, H. Urakawa. Preparacion of photosensitive color-producing microcapsules utilizing in situ polymerization method. *Dyes and pigments* 65, (2005), 45-49.
- [2-73] Xing-xiang Zhang, Yao-feng Fan, Xiao-ming Tao, Kit-lun Yick. Crystallization and prevention of supercooling of microencapsulated n-alkanes. *Journal of Colloid and Interface Science* 281 (2005) 299–306
- [2-74] H.J. Choi, Y.E.Lee, C. A. Kim, M.S.Jhon. Microencapsulated polyaniline particles for electrorheological materials. *Journal of materials science letters* 21 (2000) 533-535.
- [2-75] Gleb B. Sukhorukov, Dmitry G. Shchukin, Wen-Fei Dong, Helmut Mothwald, Valentin V. Lulevich, Olga I. Vinogradova. Comparative Analysis of Hollow and Filled Polyelectrolyte Microcapsules Templated on Melamine Formaldehyde and Carbonate Cores. *Macromol. Chem. Phys.* 2004, 205, 530–535
- [2-76] Tsuyoshi Sawada, Misaki Korenori, Katsuki Ito, Yutaka Kuwahara, Hideto Shosenji, Yoko Taketomi, Soomin Park. Preparation of Melamine Resin Micro/Nanocapsules by using a Microreactor and Telomeric Surfactants. *Macromolecular Materials and Engineering*. Vol 288 (2003) 920-924.
- [2-77] A model for encapsulated Phase Change Material in a conductive media. Linda J. Hayes, Eugene H. Wissler, David P. Colvin.
- [2-78] Termal Characteristics of a compact, passive termal energy storage device. Candice A. Bauer, R.A. Wirtz.
- [2-79] Shuo Peng, Alan Fuchs, R. A. Wirtz. Polymeric Phase Change Composites for Thermal Energy Storage. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, 1240–1251 (2004).

- [2-80] M.Jamie Tsung, Diane J.Burgess. Preparation and characterization of gelatine surface modified PLGA Microspheres, AAPS Pharm. Sci. 2001, May 2001.
- [2-81] Tae Gwan Park. Degradation of poly(lactic-co-glycolic acid) microspheres effect of copolymer composition. Biomaterials 16 (1995) 1123-1130.
- [2-82] Improved entrapment efficiency of hydrophilic drug substance during nanoprecipitation of poly(l)lactide nanoparticles. AAPS Pharm.Sci Tech, 5 (1) (2004) 1-16.
- [2-83] K. Hong, S. Park. Morphologies and release behaviour of polyurea microcapsules from different Polyisocyanates. Journal of Materials Science 34 (1999) 3161 – 3164.
- [2-84] Feriong kang, Jagdish Singh. Effect of Additives on the Release of model Protein from PLGA Microspheres. AAPS Pharm Sci. Tech (2001) 2(4)
- [2-85] X.X. Zhang, Y.F. Fan, X.M. Tao, K.L. Yick Fabrication and properties of microcapsules and nanocápsulas containing n-octadecane. Materials Chemistry and Physics 88 (2004) 300–307.
- [2-86] Cato T. Laurencin, Frank K. Ko, Mohamed A. Attawia, Mark D. Borden. Studies on the development of a tissue engineered matrix for bone regeneration. Cells and Materials Vol 8 1998, 175-211.
- [2-87] S. Giraud, S. Bourbigot, M.Rochery, I. Vroman, L. Tighzer, R. Delobel. Microencapsulation of phosphate: application to flame retarded coated cotton. Polymer Degradation and Stability, 77 (2002) 285-297.
- [2-88] S. Giraud, S. Bourbigot, M.Rochery, I. Vroman, L. Tighzer, R. Delobel, F. Poutch. Flame retarded polyurea with microencapsulated ammonium phosphate for textile coating. Polymer Degradation and Stability, 88 (2005) 106e113.
- [2-89] Jan Laperre, Tania Demeyere, Tom Meyvis, Bob Vander Beke. Intumescent flame retardant coatings for textiles: an overview. Unitex n°6, 2001
- [2-90] Helena Schiavone, Bhas Dani, Aislyn Wist, and Stelios T. Tzannis. Effect of Freeze Drying Conditions on the Aerosol Performance of PLGA Microspheres. National AAPS Meeting, Toronto, November 2002.
- [2-91] Y.F. Fan., X.X. Zhang, S.Z. Wu, X.C. Wang. Thermal stability and permeability of microencapsulated n-octadecane and cyclohexane. Thermochemica Acta 429 (2004) 25–29.

- [2-92] Jun-feng Su, Li-xin Wang, Li Ren. Preparation and Characterization of Double-MF Shell MicroPCMs Used in Building Materials. *Journal of Applied Polymer Science*, (2005) Vol. 97, 1755–1762.
- [2-93] Eun Young Kim, Han Do Kim. Preparation and Properties of Microencapsulated Octadecane with Waterborne Polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 96, 1596–1604 (2005).
- [2-94] S.X. Wang, Y. Li, J.Y. Hu, Hiromi Tokura, Q.W. Song. Effect of phase-change material on energy consumption of intelligent thermal-protective clothing. *Polymer Testing* 25 (2006) 580–587.
- [2-95] Younsook Shin, Dong-II Yoo, Kyunghee Son. Development of Thermoregulating Textile Materials with Microencapsulated Phase Change Materials (PCM). IV. Performance Properties and Hand of Fabrics Treated with PCM Microcapsules. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 97, 910–915 (2005).
- [2-96] Jürg Rupp. Tejidos activos que regulan la temperatura corporal. *Internacional textil Bulletin* 1/99, (1999) 58-59.
- [2-97] Li Yia, Mao Aihua, Wang Ruomei, Lou Xiaonan, Wang Zhong, Hou Wenbang, Zhou Liya, Lin Yubei. P-smart—a virtual system for clothing thermal functional design. *Computer-Aided Design* 38 (2006) 726–739.
- [2-98] Bo-an Ying, Yi-lin Kwok, Yi Li, Qing-yong Zhu, Chap-yung Yeu. Assessing the performance of textiles incorporating phase change materials. *Polymer Testing* 23 (2004) 541–549.
- [2-99] Colvin, D.P., Bryant, Y.G., Protective Clothing Containing Encapsulated Phase Change Materials, Triangle Research and Development Corporation, Research Triangle Park, 1998, American Society of Mechanical Engineers 362. *Advances in Heat and Mass Transfer in Biotechnology*, (1998), 123-132.
- [2-100] Colvin, David P. Bryant, Yvonne G. Cartwright, D. Kelly. MicroPCM coatings for microclimate regulation in biocontrol. Triangle Research and Development Corporation, Research Triangle Park, NC, USA. Abstracts of Papers, 220th ACS National Meeting, Washington, DC, United States, August 20-24, 2000 (2000).
- [2-101] Herbert B. Scher, Marius Rodson & Kuo-Shin Lee. Microencapsulation of Pesticides by Interfacial Polymerization Utilizing Isocyanate or Aminoplast Chemistry. *Pesticides Sci.* (1998), 54, 394-400.
- [2-102] M.J. Huang, P.C. Eames, N.J. Hewitt. The application of a validated numerical model to predict the energy conservation potential of using phase change materials in the fabric of a building. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 1951–1960

- [2-103] Younsook Shin, Dong-II Yoo, Kyunghee Son. Development of Thermoregulating Textile Materials with Microencapsulated Phase Change Materials (PCM). II. Preparation and Application of PCM Microcapsules. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 96, 2005–2010 (2005)
- [1-104] Cho JS, Kwon A, Cho CG. Microencapsulation of octadecane as a phase-change material by interfacial polymerization in an emulsion system. *Colloid Polym Sci.* 280: 260-266 (2002)
- [2-105] Lan, Xiao-Zheng Tan, Zhi-Cheng Zou, Guang-Long. Sun, Li-Xian Zhang, Tao. Microencapsulation of n-Eicosane as Energy Storage Material. *Chinese Journal of Chemistry*, (2004) 22, 411-414.
- [2-106] Y.F. Fan., X.X. Zhang, S.Z. Wu, X.C. Wang. Thermal stability and permeability of microencapsulated n-octadecane and cyclohexane. *Thermochimica Acta* 429 (2004) 25–29
- [2-107] X. X. Zhang, X. M. Tao, K. L. Yick, Y. F. Fan. Expansion Space and Thermal Stability of Microencapsulated n-Octadecane. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 97, 390–396 (2005)
- [2-108] C. I. Beristain, H. S. GarcmHa and E. J. Vernon-Carter. Spray-dried Encapsulation of Cardamom (*Elettaria cardamomum*) Essential Oil with Mesquite (*Prosopis juliflora*) Gum. *Technol.*, 34, 398-401 (2001).
- [2-109] C. Perez Alonso, JG Baéz Gonzalez, C.I. Beristain, E. J. Vernon-Carter, M.G. Vizcarra Mendoza. Estimation of the activation energy of carbohydrate polymers blends as selection criteria for their use as wall material for spray-dried microcapsules. *Carbohydrate Polymers* 53 (2003) 217-203.

3.-OBJETIVOS

3.- OBJETIVOS.

En este trabajo de investigación se fija como objetivo general, el análisis del comportamiento de las microcápsulas sobre los tejidos, la influencia de las diferentes concentraciones así como los sistemas de aplicación. Todo ello con la finalidad práctica, de desarrollar un protocolo aplicable tanto al control de calidad de tejidos en fábrica, como a la determinación de microcápsulas después del uso continuado, que permitirá determinar la concentración de las mismas sobre el textil y sirva de guía para los acabadores.

La caracterización de las microcápsulas y su comportamiento, se realizará mediante diferentes fases y sobre distintos materiales

3.1.- LAS MICROCÁPSULAS.

Las casas comerciales no proporcionan gran información de las propiedades de sus productos, en algunos casos se informa de alguna característica sobre la composición y-o la presentación. No se proporciona información sobre el porcentaje de materia activa del producto comercial, dato que es muy habitual en el lenguaje de los acabados. No se conocen los tamaños de las microcápsulas ni su distribución.

La información se suministra de forma general sobre el polímero de la membrana y difícilmente aparece escrita en las hojas técnicas sólo verbalmente. Toda esta información es necesaria para poder aplicar las microcápsulas sobre los tejidos, por lo que a partir de los productos comerciales se establece como objetivo genérico la caracterización del producto microencapsulado aplicado y como objetivos parciales la determinación de los siguientes parámetros de las microcápsulas:

- El porcentaje de materia activa.
- El tamaño medio de cada producto estudiado y la distribución de tamaños.
- Los polímeros de las membranas y las materias activas.

3.1.1.- Porcentaje de materia activa.

El concepto de materia activa puede presentar confusión para la persona habituada a manejar y trabajar con productos de acabado textil, y también a las que exclusivamente lo hace con microcápsulas. Cuando en las microcápsulas y microesferas se habla de materia activa, nos estamos refiriendo al principio activo. Cuando en un producto de acabados se habla de materia activa, en general se está refiriendo a la mezcla de polímeros o resinas que nos son agua ni disolventes. Es decir al producto puro.

En este caso el producto puro serían las microcápsulas; y la determinación del porcentaje de materia activa estará referido a la cantidad de microcápsulas como producto activo frente al total del producto.

La determinación se realizará por diferencia de peso entre el producto antes y después de desecar.

3.1.2.- Tamaño medio y distribución de tamaños de las microcápsulas.

La obtención de microcápsulas con formas muy regulares o de unos diámetros muy semejantes, requiere de sistemas de obtención muy sofisticados los cuales solo están disponibles en ciertas industrias farmacéuticas. Las microcápsulas utilizadas en los acabados textiles obtenidas por emulsión tienen un amplio rango de tamaños.

La caracterización de las microcápsulas pasa necesariamente por conocer el tamaño y la distribución de tamaños de los productos empleados en los ensayos.

Estos datos se relacionarán con la distribución sobre los textiles y con la vida útil de las microcápsulas.

3.1.3.- Caracterización de los principios activos y polímeros de membrana.

La mejor forma de caracterizar un producto puro es mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR, mediante la cual se puede obtener un espectro único y característico, en el que estudiar las contribuciones de los diferentes grupos funcionales del producto.

Para obtener información sobre los principios activos, se requiere disponer de los mismos de forma separadas y como productos puros antes de la microencapsulación.

Como en este trabajo no se plantea la fabricación de las microcápsulas, y éstas están en forma de producto comercial la información que se consiga será la de la mezcla, en un único espectro, de las membranas junto con la posible materia activa escapada del interior de la microcápsulas. En el supuesto de obtener el polímero de membrana y la materia activa separados sin estar encapsulados, los productos serán objeto de estudio.

3.2.- APLICACIÓN DE LOS MICROENCAPSULADOS.

La aplicación de los microencapsulados sobre los textiles tiene la consideración de cualquier acabado, requiere la de preparación del tejido y después, mediante uno de los diferentes sistemas de aplicación de aprestos depositar la microcápsulas.

Aparentemente, resulta evidente, que el mejor sistema de aplicación de las microcápsulas es por impregnación en fular, pero deberá demostrarse que esto es así, por lo que éste será otro de los objetivos genéricos que se abordará mediante los siguientes objetivos parciales:

- Método de aplicación.
- Distribución de los microencapsulados sobre el textil.
- Evaluación de la vida útil de la aplicación.

3.2.1.- Método de aplicación.

Los dos principales métodos de aplicación de las microcápsulas son el agotamiento y la impregnación. En ambos sistemas se incluirá una resina de fijación. Se comparará y evaluará mediante diversas técnicas las cantidades de las microcápsulas depositadas sobre los textiles en cada caso y se estudiarán las diferentes concentraciones aplicadas.

3.2.2.- Distribución de los microencapsulados sobre el textil.

Para evaluar la distribución de los microencapsulados sobre los tejidos, será necesario disponer de alguna técnica que permita visualizar las superficies de los tejidos, como por ejemplo microscopía.

Sobre todos los tejidos obtenidos según el punto anterior con las diferentes concentraciones de microcápsulas y una vez acabados se utilizarán como muestras para el estudio de la distribución de los microencapsulados por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), ya que es un método que permite ver la superficie de los tejidos, con más detalle que la microscopía óptica.

3.2.3.- Evaluación de la vida útil de la aplicación.

Sobre los tejidos acabados con microencapsulados obtenidos según los criterios anteriores de aplicación, se realizarán tratamientos de envejecimiento con el fin de obtener una estimación de la vida útil del textil.

Se valorará mediante la determinación de solidez Normalizadas siempre que sea posible, el comportamiento de los textiles. Se pretende

conocer la influencia de los lavados en húmedo, los frotos y los planchados, como elementos externos que alteran el acabado con microcápsulas.

3.3.- Elaboración de protocolos de actuación profesional.

De todos los ensayos anteriores y de los análisis realizados, se establecerán protocolos de actuación para la identificación, análisis y control de calidad de los microencapsulados en aplicaciones reales, definiéndose éste como el objetivo principal del desarrollo de la presente tesis.

4.- EXPERIMENTAL

4.- EXPERIMENTAL

En este apartado se describirán las características de los materiales empleados, tejidos, productos microencapsulados y resinas de fijación, variables de los procesos de aplicación de las microcápsulas, así como concentración de productos para cada tejido.

También se incluye una breve descripción de las diferentes técnicas analíticas utilizadas.

4.1- MATERIALES.

Para los ensayos de laboratorio se han preparado y utilizado, tejidos de algodón.

El tejido de algodón es 100 %, algodón con un ligado de raso de 200 g/m², de peso

Las muestras de microcápsulas son productos comerciales, han sido suministradas por COLOR-CENTER. Y por la comercial FRANCO TEX. Los aromas escogidos están microencapsulados en una membrana polimérica de melamina formol y, obtenidos por emulsificación según especificaciones del fabricante.

4.1.1. Tejidos

Los tejidos utilizados para el tratamiento con las microcápsulas tienen las siguientes características.

Tejido de algodón 100% Peso/ m²= 200 g/ m² ligamento raso 3e2

	DENSIDAD	MATERIA	COLOR	TÍTULO	CARACTERIZACIÓN
URDIMBRE	35 hilos/cm	Co 100%	Blanco	25.2c tex	Hilo a dos cabos (retorcido)
TRAMA	20pasadas/cm	Co 100%	Blanco	25.2c tex	Hilo a dos cabos (retorcido)

4.1.2.- Microcápsulas.

De entre los materiales microencapsulados comerciales, se estimó que la elección más práctica eran los aromas, por ser las materias activas más simples, ya que, aun no siendo unitarias, se podía disponer de los aceites esenciales utilizados para la encapsulación, mientras que, por ejemplo, los cosméticos resultaban unas materias mucho más complejas.

Las microcápsulas comerciales son, principalmente, productos de emulsión por lo que tienen un aspecto pastoso, viscoso y blanquecino y conservan parte de agua. En el primero de los ensayos propuestos se determinará la cantidad de esta materia.

Las microcápsulas para las aplicaciones textiles no tienen unos tamaños regulares, afirmación que es apreciable con microscopía de transmisión. Se propone conocer los tamaños medios y la distribución de tamaños de cada uno de los productos comerciales aplicados.

Los productos comerciales microencapsulados utilizados se denominan CETERFINISH 164/02 con aroma de menta, manzana, y limón. Suministrados COLOR CENTER. También se dispuso de microcápsulas facilitadas por la firma FRANCO TEX , denominadas MICROT EX MENTA.

4.1.3.- Resina de fijación

La resina acrílica utilizada facilitada por COLOR CENTER, se denomina RESINA CENTER BC.

Las especificaciones correspondientes de este producto están en la ficha técnica preparada por el productor. El producto comercial está descrito como una disolución acuosa de un polímero acrílico de carácter aniónico, de aspecto blanco lechoso, con un pH de 7-8 y una densidad de 1. Caracterización facilitada por los laboratorios de COLOR CENTER..

La resina acrílica facilitada por FRANCO TEX, se denomina RESIT EX CPS.

4.2.- PROCESOS.

Nuestra primera intención fue la de aplicar las microcápsulas como si de un producto más o menos convencional de acabado se tratara. Se consideró que inicialmente se debía realizar aplicaciones por agotamiento y por impregnación, desechando la aplicación por pulverización y el recubrimiento.

Después de la aplicación de las microcápsulas, se ha propuesto someter los tejidos a una operación de termofijado, con el fin de fijar las resinas con las microcápsulas a los textiles, por lo que se requerirá información sobre los comportamientos térmicos de las microcápsulas.

4.2.1.- Aplicación por agotamiento.

Se prepararon baños para la aplicación de microcápsulas por agotamiento, con relación de baño R/b 1/40 conteniendo el 4% de producto

comercial encapsulado con un 2 de resina. Y un 6 % de microcápsulas con un 3% de resina.

El baño se calentó hasta 80 °C manteniendo esta temperatura durante 30 minutos.

4.2.2.- Aplicación por impregnación

Los primeros tejidos se obtuvieron mediante baños de fulardado contenían 20 y 30 g/L de producto microencapsulado con 20 g/L de resina acrílica de ligado. Estas primeras aplicaciones fueron orientativas puesto que no se conocía las concentraciones óptimas se ha controlado la impregnación (% pick-up) obteniendo unos valores del 90%.

La aplicación de las microcápsulas a los tejidos se realizó mediante un fular horizontal de laboratorio de la firma TE-PA, que dispone de regulador de presión y de velocidad. El sistema de presión es neumático, y regulando la presión se puede controlar el porcentaje de impregnación (pick-up).



. Figura 4.1.- Fular, tejido y baño de aplicación de las microcápsulas

Las condiciones de trabajo se fijaron estableciendo una velocidad lineal de 2 metros/minuto y una presión manométrica de 1'5 Kg/

Las microcápsulas se dispersan en el baño de fulardado junto con la resina acrílica de fijación de las microcápsulas

En aplicaciones posteriores se utilizaron concentraciones de microcápsulas de 10, 20, 30, 40 y 60 g/L con diferentes muestras de microencapsulados.

Las cantidades de resina acrílica en los baños de fulardado ha sido de 10, 15, y 20 g/L.

TABLA 4.1 RESUMEN DE LAS APLICACIONES SOBRE ALGODÓN 100%.

PROCESO	CLAVE	MICRO CAPSULAS	RESINA		
Agotamiento	A1	4%	2%	Menta 1	
	A2	6%	3%	Menta 1	
Fulardado	T01	30 g/L	20 g/L	Menta 1	
	T02	20 g/L	20 g/L	Menta 1	
	T03	30 g/L	S/R		
	T04	30 g/L	10 g/L	Menta 2	
	T05	55'8 g/L	10 g/L	Menta 2	
	T06 R01	-----	15 g/L	Resina	
	T07	60 g/L	15 g/L	Microtex	
	T08	30 g/L	30 g/L	Microtex	
	R02		15 g/L	Resina BC	
	C36	60 g/L	15 g/L	Menta 3	
	C34	40 g/L	15 g/L	Menta 3	
C33	30 g/L	15 g/L	Menta 3		
C31	10 g/L	15 g/L	Menta3		
LI36	60 g/L	15 g/L	Limón		
LI34	40 g/L	15 g/L	Limón		
LI33	30 g/L	15 g/L	Limón		
LI31	10 g/L	15 g/L	Limón		

4.2.3.- Termofijado

Después del secado las muestras se han termofijado a 110°C y 120° C en estufa de convección por aire forzado. La estufa permite mantener la misma temperatura por ambas caras, lo que asegura la uniformidad del tratamiento.

Para determinar la influencia de la temperatura del termofijado se han realizado un ensayo a 140 y a 160 °C. Las muestras obtenidas se han analizado mediante la espectroscopia infrarroja y la microscopia electrónica.



Figura 4.2.- Estufa de aire forzado para el termofijado de los tejidos con Microcápsulas

4.2.4.- Envejecimiento de los tejidos. Vida útil.

Los tejidos fulardados y termofijados se han sometido a ensayos de lavados sucesivos según NORMA UNE-EN ISO 105 C01 a 40°C. El control a estos ensayos se ha establecido a 1, 5, y 10 lavados.

4.2.4.1.- Ensayos de lavado. Linitest.

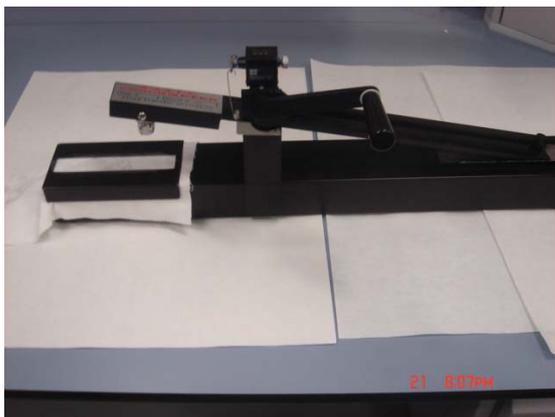


Figura 4.3. Linitest para ensayos de lavado de las microcápsulas

Para la preparación de las muestras se ha cosido un testigo de algodón y otro de lana formando una probeta compuesta tipo sándwich del tamaño normalizado, ensayando el lavado con una disolución jabonosa a 40 ° C. Después siguiendo las instrucciones de la Norma, se ha descosido tres laterales, abierto la probeta compuesta y secado al aire.

Para la repetición de los ensayos se ha vuelto a coser con los mismos testigos e iniciar el proceso.

4.2.4.2.-Ensayos de frote. Crockmeter



Los tejidos fulardados y termofijados se han sometido a ensayos de frote, según NORMA UNE-EN ISO 105 X12 tanto en seco como en húmedo.

Figura 4.3. Ensayo de solidez al frote mediante el "Crockmeter".

4.2.4.3.- Ensayos de planchado.

El ensayo normalizado de calor seco y planchado, según Norma UNE-EN ISO 105 X11, es el realizado en el Fixotest, y después debe evaluarse los cambios de color producidos por efecto de la presión y el calor, mediante observación visual con las escalas de grises. Para el caso de aplicar este ensayo a las microcápsulas, no podría evaluarse, tal y como indica la Norma, y se decidió aplicar una plancha doméstica de superficie acerada, a las tres temperaturas de ensayo, (110°C, 150°C 200°C). recomendadas en la Norma UNE EN 23758 de Manteniendo de Textiles y en la Norma ISO 105 X11,

La evaluación de los efectos del frote y calor se ha realizado mediante la microscopía electrónica de Barrido SEM, y la Espectroscopia Infrarroja FTIR.

4.3.- TÉCNICAS ANALÍTICAS.

Brevemente se describirán cada una de las técnicas aplicadas y la forma de presentación de los resultados.

4.3.1.- Contador de partículas.

El contador de partículas es un aparato que está diseñado para contar células en los análisis clínicos de sangre. No obstante, puede usarse para contar micropartículas.

El principio del contador de partículas está basado en la medida los cambios de resistencia eléctrica producidos por las partículas suspendidas en una disolución salina tamponada de cloruro sódico entre los dos electrodos que posee. Uno de los electrodos está situado dentro de un tubo que tiene un pequeño agujero por donde entra el flujo de la disolución isotónica, lo cual crea un voltaje constante. Cada partícula que entra por el pequeño agujero del tubo, desplaza su propio volumen de electrolito. El volumen desplazado se mide como un pulso en el voltaje, proporcional al volumen de la partícula.

Esta tecnología proporciona un método para el recuento de partículas (células o microcápsulas) y medida de la distribución de tamaños. Los ensayos se han realizado en un Coulter Counter serie Z1, de Beckman Coulter



Figura nº 4.4.- Contador de partículas, Coulter Counter serie Z

4.3.2.- Espectroscopia Infrarroja. FTIR.

Los ensayos de Espectrofotometría Infrarroja se han realizado en un espectrofotómetro Nicolet Magna 550 con un detector DTGS. Los espectros se obtuvieron con una resolución de 8 cm^{-1} y un promedio de 400 barridos. Como blanco se empleó un espectro de KBr puro. Las muestras de los productos, fibras de los algodones a ensayar, se dispersaron en KBr, previamente triturado y secado en estufa termogravimétrica, al 2 % en peso.

Sobre todas las muestras de algodón obtenidas mediante los sistemas de aplicación y variables descritos en el punto anterior, se obtuvieron los espectros de transmisión correspondientes mediante las Técnicas de espectroscopia infrarroja (IR).

Los espectros de infrarrojos tienen la finalidad principal de determinar los grupos funcionales presentes en la muestra a estudio, ya que cada grupo absorbe únicamente a unas determinadas frecuencias características de la radiación infrarroja.

Un espectrómetro dispersivo o convencional dispone de:

- una fuente de luz o emisor,
- un selector de longitudes de onda o monocromador, y
- un detector de frecuencias.

Desde los más sencillos a los más complejos, todos los espectrómetros, requieren disponer de una fuente emisora de radiación, un sistema de selección de la longitud de onda de la radiación emitida, que interacciona con la materia de la muestra, y finalmente un dispositivo de recepción de la señal transmitida por la muestra.

Los espectrómetros por transformada de Fourier constan de tres elementos imprescindibles:

- Una fuente de luz infrarroja
- Un interferómetro de Michelson
- Un detector

En un espectrómetro por transformada de Fourier se sustituye el monocromador convencional por un interferómetro de Michelson. Este interferómetro consta de un divisor de haz, un espejo fijo y un espejo móvil. La ventaja que proporciona es que conserva la información de la frecuencia y de la intensidad simultáneamente. El interferómetro codifica las frecuencias incidentes (tomando físicamente la transformada de Fourier de la radiación) y las convierte en una señal que el detector es capaz de leer en el tiempo. La transformada inversa de Fourier es un método matemático para decodificar la señal y devolver las frecuencias individuales para obtener finalmente el espectro.

Los espectrómetros por transformada de Fourier presentan una elevada sensibilidad y velocidad, el interferómetro produce una señal que el detector observa todas las frecuencias frente a los espectrómetros dispersivos en los que la señal es monocromática.

Para muestras sólidas y trabajando por transmitancia, estas necesitan un soporte transparente que principalmente utiliza comprimidos de KBr entre otras sales, en los que se dispersa las fibras de algodón.



Figura 4.6.- Soporte para transmitancia y comprimidos con hilos procedentes de los tejidos ensayados.

La obtención de espectros de transmisión se ha completado mediante la técnica de reflectancia total atenuada (ATR), técnica que proporciona información sobre la superficie de las muestras y que en este estudio se ha aplicado a los tejidos con microcápsulas.

En esta técnica la radiación infrarroja se hace pasar a través de un prisma con un alto índice de refracción, de tal forma que la radiación se refleja en las paredes internas del prisma una o más veces. De este modo se crea una onda evanescente que penetra en la muestra situada en contacto con el cristal y el haz pierde energía a las longitudes de onda en que el material absorbe. Esta radiación atenuada constituye un espectro de absorción característico del material. Cuando la medida de esta radiación, previamente corregida con una función que minimiza la diferencia de penetración en la muestra de las distintas longitudes de onda, se representa en función del número de onda, el resultado es una respuesta similar al espectro IR obtenido en el modo de transmisión normal.

En la aplicación más común de esta técnica, la muestra se coloca de forma vertical, situando la muestra a uno o ambos lados del prisma. La

profundidad aparente a la cual la radiación penetra en la muestra es de sólo unas cuantas micras y es independiente del espesor de la muestra.

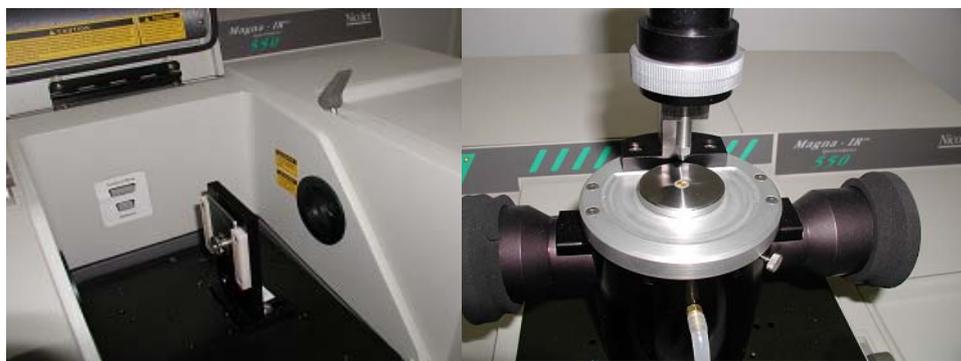


Figura n° 4.7.- Espectrofotómetro Infrarrojo con dispositivo para pastillas para ensayos por transmisión. Y Dispositivo para Reflectancia Total Atenuada ATR Horizontal.

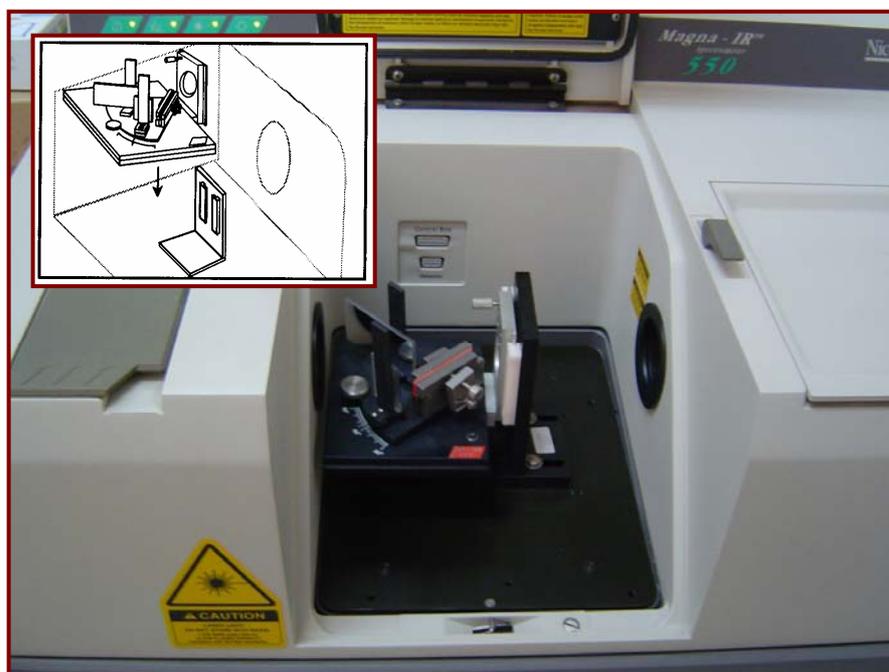


Figura 4.9.- Dispositivo ATR Vertical instalado en el espectrofotómetro FTIR.

Los dispositivos de ATR han proporcionado espectros con intensidad de señal inferior a los producidos por transmisión, por lo que no se incluirán en los resultados.

4.3.5.- Microscopía Electrónica de Barrido. (SEM)

La técnica de microscopía electrónica se basa en la información contenida en los electrones que rebotan sobre la superficie de una materia al hacer incidir un haz electrónico a gran velocidad sobre la muestra. La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas debido principalmente a su elevado poder de resolución (en torno a 3 nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) produce imágenes de gran aumento (incluso muy por encima de cien mil veces) y muestra la forma real de los objetos. Además de mostrar increíbles figuras, el microscopio electrónico muestra detalles que pueden ser de vital importancia para extraer resultados o establecer conclusiones en investigaciones de diversos campos. Trabaja examinando la superficie de un objeto con un delgado haz electrónico.

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Por su parte, el microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4.000 ángstroms (1 ángstrom = 10^{-10} m). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0,5 ángstroms.



Figura n° 4.10.- Imagen del microscopio electrónico

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos comunes. Disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Por último, todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones.



Para la observación y estudio de la morfología general de las microcápsulas, su situación sobre las fibras se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL JSM-6300 (Jeol USA Inc., Peabody, USA).

El microscopio electrónico está preparado para trabajar con muestras conductoras.

Figura n° 4.11.- Tejidos sobre el portamaterias recubiertos de oro.

Como paso previo a la observación de la muestra en el microscopio electrónico, y al tratarse de materiales no conductores, las muestras fueron recubiertas con una capa de oro de 5-7 nm, en condiciones de vacío. Se utiliza una cinta adhesiva conductora para pegar las pequeñas muestra de tejido al portamaterias y para asegura la conducción eléctrica se crea un puente de grafito entre el tejido y el portamaterias metálico.

Tabla 4.2.- Características del microscopio electrónico JEOL JSM-6300.

Modos de imagen	Electrones secundarios y retrodispersados
Voltaje de aceleración	0,5 hasta 30 kV
Aumentos	5x hasta 300.000x
Fuente	LaB6
Resolución	3 nm
Vacío	10^{-5}

4.3.6.- Métodos Térmicos. TA, DTA, TG, DTG, DSC

El análisis térmico (TA), se basa en la medición de algunas propiedades físicas de la materia en función de la temperatura. Estas técnicas están evolucionando mucho gracias al incremento de demanda como consecuencia de la necesidad de caracterizar mejor los materiales en el uso de tecnologías avanzadas.

Estas técnicas se emplean habitualmente para determinar propiedades físicas y químicas de los polímeros, tarjetas de circuitos electrónicos, materiales geológicos, etc. De los análisis efectuados con estas técnicas se puede obtener información acerca de:

Temperatura de transición vítrea, Pérdidas de peso, Energías de transición, Cambios dimensionales, Cambios en el módulo, Propiedades viscoelásticas, Temperatura de fusión, Temperatura de degradación

En función de la propiedad que se desee analizar se utilizará una técnica u otra. Éstas se especifican y resumen en el cuadro siguiente.

Tabla 4.3. Características del análisis térmico		
TÉCNICA	PROPIEDAD MEDIDA	APLICACIONES
DSC Differential scanning calorimetry	Calentamientos y temperaturas de transición y reacciones	Cinéticas de reacción Análisis de pureza
DTA Differential thermal analysis	Temperaturas de transición y de reacción	Diagrama de fase Estabilidad térmica
TGA Thermogravimetric analysis	Cambios en el peso	Estabilidad térmica Análisis de composición
TMA Thermomechanical analysis	Cambios dimensionales y de viscosidad	Temperatura de reblandecimiento Coeficientes de expansión
DMA Dynamic mechanical analysis	Módulo, y comportamiento viscoelástico	Resistencia al impacto Estabilidad mecánica
EGA Evolved gas analysis	Cantidad de productos gaseosos de la reacción inducida térmicamente	Análisis de componentes orgánicos volátiles

La termogravimetría (TG) se encarga de medir las variaciones en la masa de un cuerpo como consecuencia de una variación térmica controlada, generalmente en rangos de 5 a 10° C/min. Esta medida se puede realizar calentando a velocidad constante (ensayos dinámicos), o en función del tiempo de tratamiento a una temperatura especificada (ensayos isotérmicos). Cuando la técnica empleada es la termogravimetría diferencial (DTG) el parámetro estudiado corresponde a las variaciones de la masa con respecto al tiempo (dm/dt).

La mayoría de los polímeros, cuando se calientan en una atmósfera inerte, sufren una degradación térmica en el rango de temperaturas comprendido entre 300-600° C, experimentando su máxima velocidad de descomposición a una temperatura determinada, que varía con la estabilidad térmica del polímero en cuestión. En el caso de mezclas de polímeros y/o de productos formulados con distintos componentes, si la pérdida de peso correspondiente a la descomposición de los distintos componentes está suficientemente diferenciada, es posible obtener una medida cuantitativa de todos ellos.

La medida de los cambios de peso de la muestra en función de la temperatura se realizan con una termobalanza. Esta es una combinación de una microbalanza electrónica y de un horno con programador de temperaturas. Así los elementos fundamentales (control de peso y control de temperatura) están adaptados en equipos termogravimétricos comerciales, que permiten obtener resultados reproducibles con cantidades de muestra de tan sólo unos miligramos y muestras de cualquier fase del tratamiento previo. Los experimentos suelen llevarse a cabo en atmósfera controlada para evitar reacciones no deseadas.

Los métodos de análisis térmico diferencial (DTA), se basan en establecer comparaciones entre la temperatura de la muestra a analizar y la de un material de referencia insensible. Las ventajas iniciales de esta técnica, desarrollada en 1889, es que elimina las influencias que pueden aparecer como influjo de las temperaturas del entorno, las cuales pueden interferir en los resultados. Avances posteriores permitieron obtener la relación $T_s - T_r$ frente a T directamente [3.30], donde T corresponde a la temperatura de ensayo, T_s a la temperatura de la muestra y T_r a la temperatura del material de referencia.

Uno de los mayores avances en los sistemas de análisis DTA, comienza con la introducción de atmósferas de gas, que permiten el flujo de un gas o vapor a través de la muestra durante los diferentes ciclos térmicos, ello permitió el estudio de las reacciones frente a diferentes presiones parciales de diferentes gases que si se desea, se pueden variar durante el ciclo térmico.

En la figura 4.12 Se puede apreciar un aparato típico de DTA.

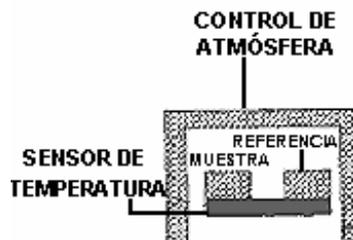


Figura 4.12.- Esquema de funcionamiento de un equipo de DTA.[3.30]

La calorimetría diferencial de barrido se basa en la medición de los cambios de energía que experimenta una muestra en relación a un material inerte de referencia a distinta temperatura.

La muestra y el material de referencia son mantenidos a la misma temperatura mediante un programa de control. Cualquier diferencia de energía en el suministro independiente de la muestra y la referencia es registrada frente a la temperatura. Las pruebas térmicas se muestran como desviación de la línea base, ya sea en sentido exotérmico o endotérmico, dependiendo de si ha sido suministrada más o menos energía en la muestra en relación al material de referencia.

Los equipos de DSC constan en esencia de dos células; una que contiene la muestra y otra el material de referencia. Ambas células están equipadas con un sensor para medir su temperatura y una resistencia de calentamiento independiente para cada una. Estas resistencias mantienen ambas células a la temperatura programada. Las temperaturas instantáneas de cada célula se miden y comparan con el valor de la temperatura programada. La diferencia de energías requeridas para mantener las dos células a la temperatura programada es la cantidad que se presenta en el termograma en función de la temperatura.

4.4.- FASES DEL ESTUDIO.

Para la consecución de los objetivos marcados, se han propuesto una serie de técnicas analíticas y una secuencia ordenada de trabajos. Las fases del estudio están representadas en el esquema siguiente, y comprenden trabajos con las microcápsulas como producto comercial con el fin de obtener información sobre ellas como si de un acabado se tratara.

Al igual que en la descripción de los objetivos, en la metodología experimental podemos separar los ensayos realizados sobre los productos comerciales suministrados por las empresas distribuidoras, es decir sobre las microcápsulas con la finalidad de caracterizar el producto, y los ensayos realizados sobre tejidos con ellas, obtenidos mediante aplicación de las microcápsulas.

FASES DEL ESTUDIO DE CARACTERIZACIÓN

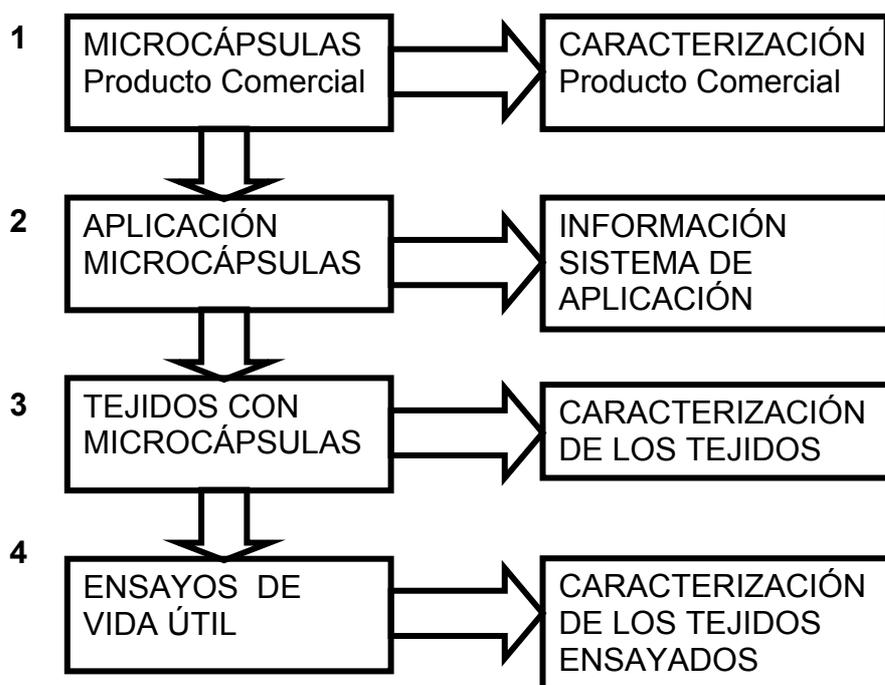


Tabla 4.4.- Fases del estudio

En segundo lugar se aplicarán las microcápsulas a los tejidos con el fin de obtener información sobre los sistemas de aplicación y procesos complementarios.

Con los tejidos con las microcápsulas se realizarán ensayos para su caracterización y por último se someterán a diferentes ensayos para determinar la vida útil de los tejidos acabados y también se podrán caracterizar.

4.4.1.- Caracterización Producto Comercial.

Para la caracterización de los productos comerciales microencapsulados se realizarán los siguientes ensayos:

- Determinación de la materia seca.
- Determinación de la distribución de tamaños y tamaño medio.
- Comportamiento de las microcápsulas frente al calor

La determinación de la materia seca se realiza por determinación de la diferencia de peso, de una muestra sometida a desecación a 105° C hasta peso constante. Se trata de un ensayo sencillo para el que se requiere disponer de una balanza de precisión que aprecie las décimas de mg.

Para la determinación del tamaño de las microcápsulas se requiere disponer de un medidor-contador de partículas.

Calorimetría diferencial de barrido. DSC, se utilizará para la determinación del comportamiento frente al aumento de temperatura.

4.4.2.- Caracterización De Los Tejidos.

Con los tejidos con microcápsulas, se buscará información de la superficie de estos mediante técnicas de espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica. Son dos técnicas que pueden facilitar información sobre la situación y cantidad de microcápsulas

Las técnicas de espectroscopía infrarroja (FTIR) aplicadas son:

- Transmisión con pastilla
- Reflectancia total atenuada. (ATR)

4.4.3.- Determinación De La Vida Útil.

La evaluación de las propiedades de los acabados convencionales, como por ejemplo, el acabado de alta calidad obtenido mediante diversos productos químicos o resinas que reaccionan con la celulosa modificando sus propiedades que se evalúan mediante medidas indirectas de los efectos buscados, como la medida del ángulo de recuperación.

Otro ejemplo, como los suavizantes o los perfumes, la medida del efecto producido sobre la superficie de los textiles, se evalúa por la sensación que producen al tacto o el olor de forma totalmente subjetiva. Tampoco son productos que permanecen un tiempo indefinido sobre la superficie de los textiles.

La aplicación de microencapsulados sobre los tejidos, cambia el sistema de interacción de los materiales poliméricos empleados en los acabados textiles convencionales y estos. La duración de un efecto

microencapsulado puede ser de vida corta dependiendo de su uso, por ejemplo, cuando la materia activa se libera por rotura de las capsulas, en función del uso va disminuyendo el efecto que se aportó con el acabado al textil.

La vida útil de un acabado con microcápsulas será hasta que desaparezca el efecto aportado, aunque se pueda seguir usando el textil.

5.- CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES. RESULTADOS.

5.- CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES. RESULTADOS.

En este apartado se presentan los resultados clasificados por técnicas analíticas, aplicadas a los diferentes productos utilizados y a los obtenidos tras la aplicación al textil, con la finalidad de conocer el estado de las microcápsulas.

Se han estudiado 3 muestras diferentes del mismo aroma CENTER FINISH 164/02 Menta, a las que haremos referencia como Menta 1 Menta 2, Menta 3, junto con otros productos microencapsulados etiquetados como Limón y Manzana, todas facilitadas por la firma COLOR CENTER y sólo una de la comercial FRANCOTEX denominada MICROTEx Menta. La disponibilidad de cada uno de los productos fue secuencial.

5.1.- MICROCÁPSULAS

Sobre estos productos comerciales se han aplicado técnicas o ensayos analíticos y se han comparado entre sí los resultados.

Estas técnicas nos permiten conocer

- % de materia seca.
- distribución de tamaños y tamaño medio.
- Comportamiento de las microcápsulas frente el calor DSC
- FTIR espectros de las microcápsulas.
- Microscopia electrónica SEM

5.1.1.- Porcentaje de materia seca.

La determinación de la materia seca (materia activa) de los productos microencapsulados ensayados ha proporcionado los siguientes resultados:

Microencapsulado Aroma de menta nº 1	47%
Microencapsulado Aroma de manzana	43%
Microencapsulado Aroma de menta nº 3	27%
Resina Center BC (dispersión acrílica)	39%

Las muestras utilizadas para estos ensayos corresponden a muestras industriales, para su aplicación industrial. El disponer de diversas muestras del mismo aroma encapsulado fue debido al tamaño de las muestras sustanciales y cuando se acabaron las existencias se nos suministró un producto encapsulado teóricamente igual. El periodo transcurrido entre los primeros ensayos con la Menta nº 1, hasta los realizados con la menta nº 3 fue superior a un año.

En estos resultados se distingue claramente, la gran cantidad de agua presente en el producto microencapsulado nº 3 respecto de los anteriores productos, como primera diferencia importante.

5.1.2.- Distribución de tamaños y tamaño medio.

Para caracterizar los productos microencapsulados, se ha determinado el tamaño medio de las microcápsulas mediante el contador de partículas, Coulter Counter serie Z1, de Beckman Coulter. Los resultados obtenidos en las primeras muestras de productos microencapsulados, muestran unos diámetros de microcápsulas mayores que los utilizados en los ensayos finales. Los productos referenciados como Manzana 1 y Menta 1 proporcionan unos valores medios de diámetros superiores a 4 µm.

Diámetros µm	Menta 1	Menta 3	Limón	Manzana
2	0,00	0,00	0,00	0,00
3	0,06	0,61	0,05	0,05
4	0,44	0,30	0,40	0,38
5	0,23	0,06	0,25	0,25
6	0,12	0,02	0,14	0,15
7	0,07	0,01	0,09	0,09
8	0,04	0,00	0,05	0,04
9	0,02	0,00	0,03	0,03
10	0,01	0,00	0,01	0,01
12	0,01	0,00	0,00	0,00

Tabla 5.1. Fracciones de tamaños de los productos microencapsulado

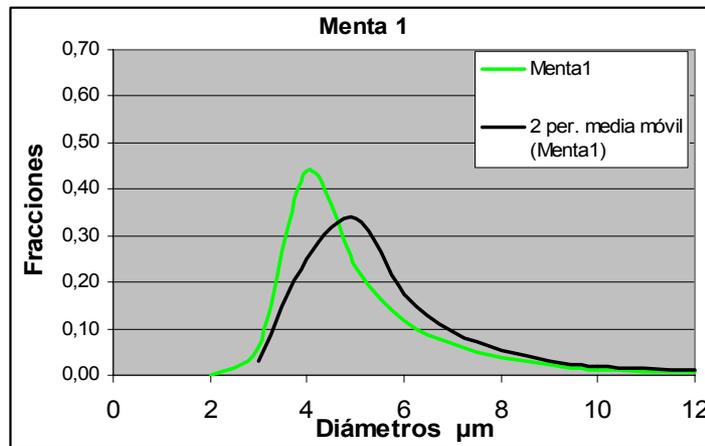


Figura 5.2.- Fracciones de Diámetros de CENTER FINIS 164/02 Menta 1 .

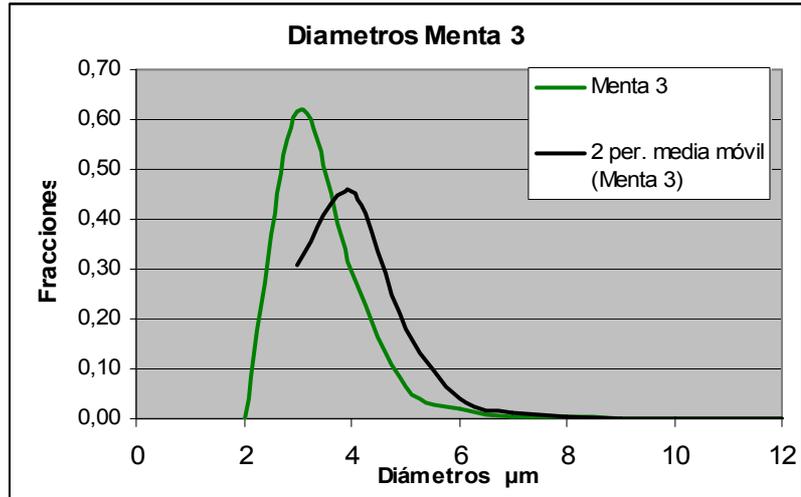


Figura 5.3.- Fracciones de Díametros de CENTER FINISH 164/02 Menta3 .

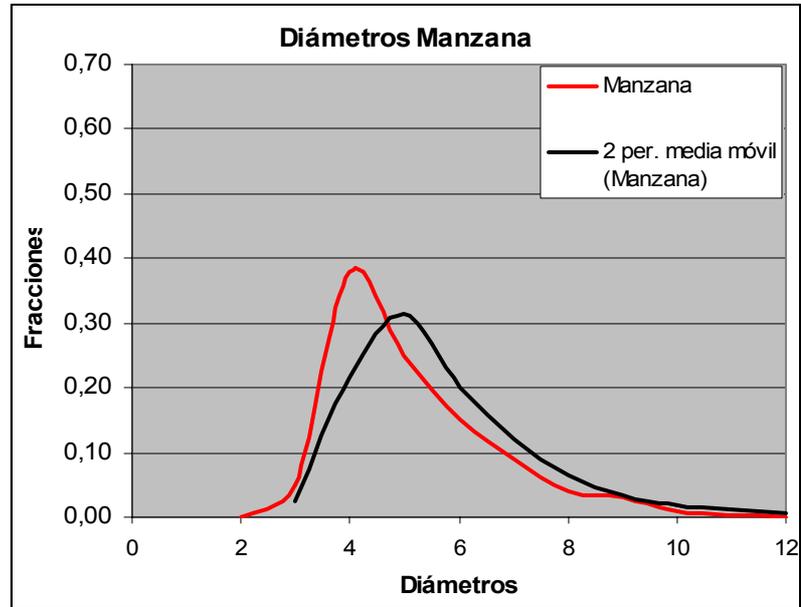


Figura 5.4.- Fracciones en % de Díametros de CENTER FINISH 164/02 Manzana.

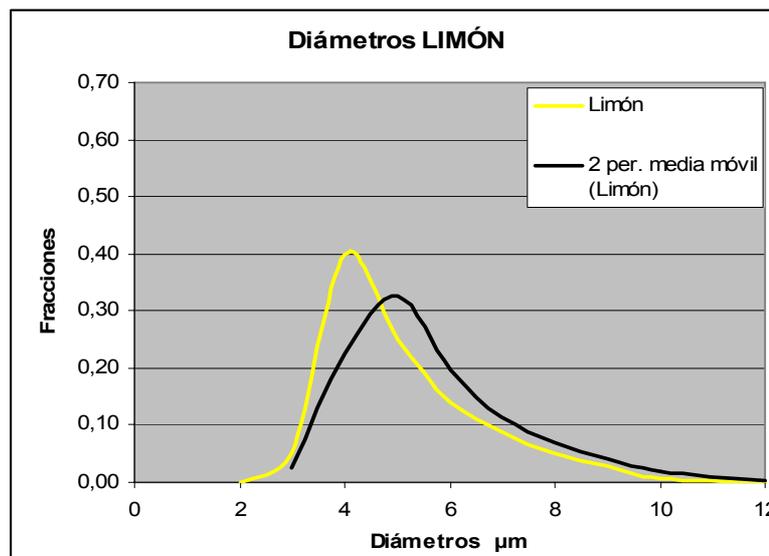


Figura nº 5.5. Fracciones en % de Diámetros de CENTER FINISH 164/02 Limón

En las gráficas se presentan en color los valores porcentuales de los recuentos efectuados sobre disoluciones de microencapsuladas tal y como hemos descrito anteriormente. En color negro y en las tres gráficas, se ha ajustado una media móvil entre cada dos de los valores experimentales obtenidos, lo que estimamos más aproximado a la realidad.

El gráfico correspondiente a producto Menta 3, que se nos suministró con posterioridad se ha encontrado que el tamaño de microcápsulas es muy pequeño, más del 60% del recuento se sitúa entre 1'6 y 3 µm mientras que tamaños superiores a 6 µm no representan más del 1%.

Estas diferencias de tamaño mostradas por el contador de partículas deben ser confirmadas por la microscopía electrónica, que permite obtener Micrografías a nivel de micras.

5.1.3.- Comportamiento de las microcápsulas frente el calor DSC.

Las caracterizaciones anteriores sobre las muestras de microcápsulas han estado encaminadas a evaluar diferencias en la cantidad de principio activo de la muestra en forma de materia activa, y a determinar el tamaño de partícula de los distintos productos de forma individual.

Mediante la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) pueden determinarse y evaluarse los posibles cambios producidos en la microcápsula, como consecuencia de la acción que ocasiona el incremento de temperatura al que se somete.

Los análisis térmicos realizados se han realizado con la colaboración del Departamento de Ingeniería Mecánica de la UPV tal y como se menciona en el capítulo de agradecimientos.

Para la obtención de los termogramas, se parte de la emulsión de las muestras tal y como ha sido suministrada por la casa comercial, las cuales se han preparado según requiere el equipo empleado. Las muestras se pesan y se colocan en un recipiente que posteriormente se cierra en forma de cápsula para introducirlo en el Calorímetro Mettler DSC 821 400.

En primer lugar se muestra la evolución de las curvas calorimétricas para las muestras de microcápsulas con distintos aromas como principio activo en su interior.

Para determinar el comportamiento de las microcápsulas frente a las variaciones térmicas, se ha procedido a estudiar las curvas calorimétricas de cada una de las materias, comparándolo con la curva calorimétrica que se obtiene cuando se ha procedido a realizar un triturado previo de la materia secada. El objeto del triturado es romper las cápsulas y permitir que el aroma se evapore, con el objeto de eliminar en la medida de lo posible el principio activo de las microcápsulas y evaluar el comportamiento térmico de la membrana.

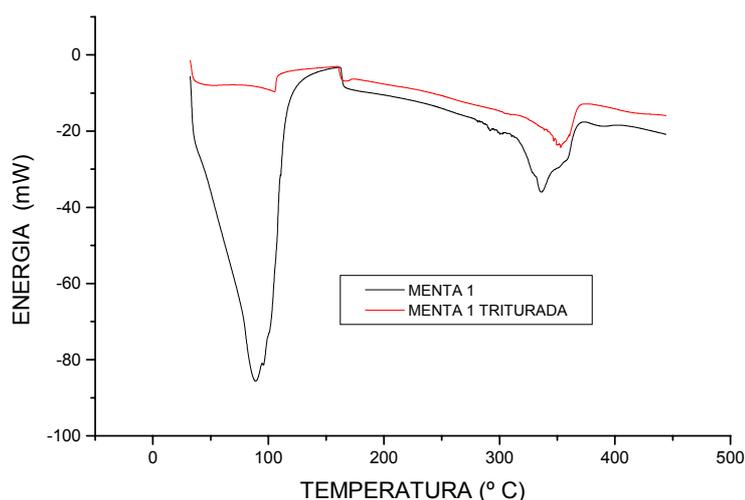


Figura nº 5.6.- Curvas calorimétricas del producto CENTER FINISH 164/02 Menta1. En color negro el producto microencapsulado en forma de emulsión. En rojo el mismo producto previamente secado y triturado.

En las figuras, 5.7, 5.8 y 5.9, muestran la representación gráfica de las curvas calorimétricas. El color negro corresponde a la representación de la

muestra tal como ha sido suministrada por el proveedor, y en trazo rojo se muestra el comportamiento de la misma muestra seca una vez triturada.

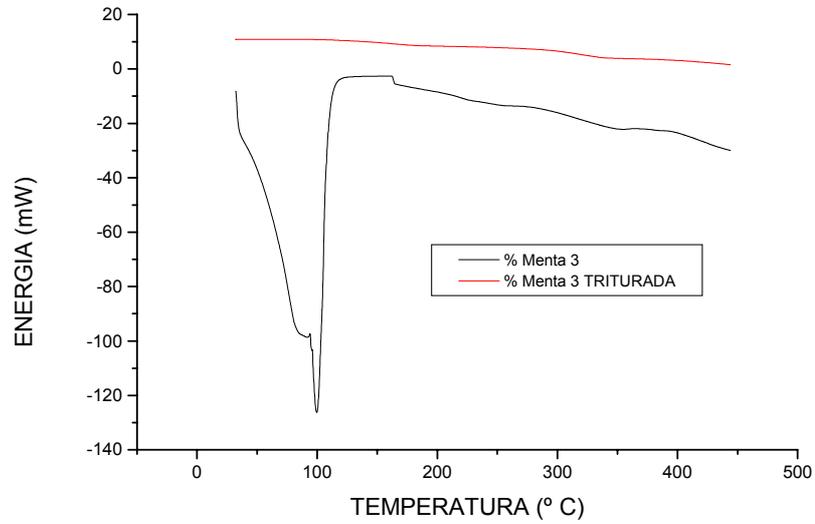


Figura n° 5.7. .- Curvas calorimétricas del producto CENTER FINISH 164/02 Menta3. En color negro el producto microencapsulado en forma de emulsión. En rojo el mismo producto previamente secado y triturado.

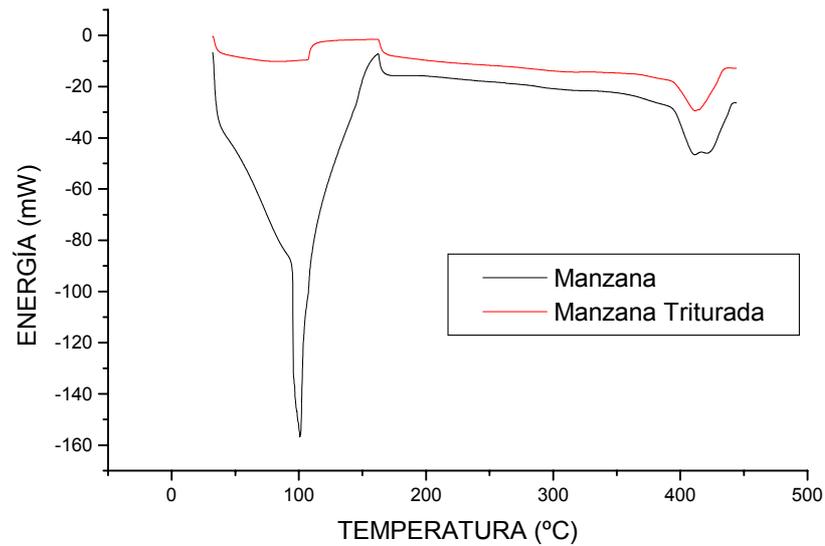


Figura n° 5.8 .- Curvas calorimétricas del producto CENTER FINISH 164/02 Manzana. En color negro el producto microencapsulado en forma de emulsión. En rojo el mismo producto previamente secado y triturado.

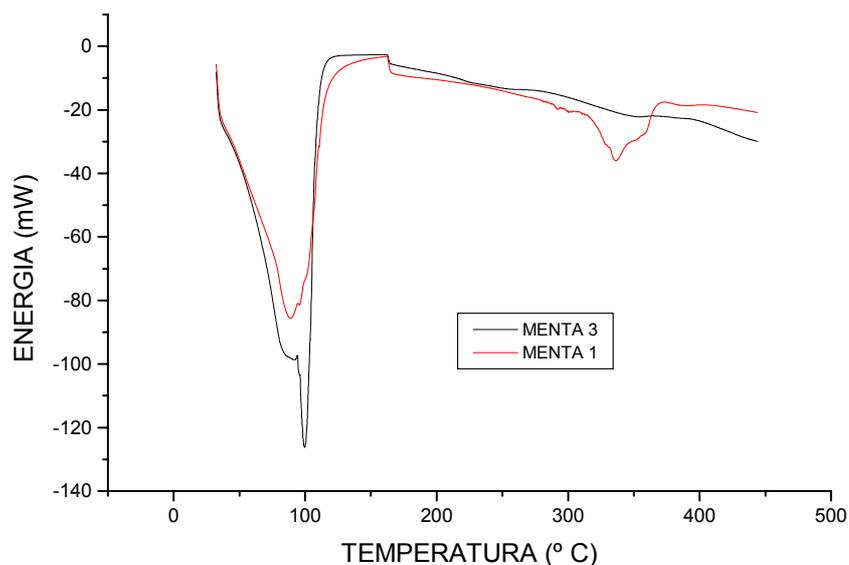


Figura nº 5.9.- Comparación de las curvas calorimétricas de las dos muestras del producto microencapsulado CENTER FINISH 164/02 Menta 1 y Menta3.

Para cada una de las representaciones obtenidas, se puede apreciar que existe un pico alrededor de los 100° C, que podría atribuirse a pérdida de humedad, y otro de menor intensidad sobre los 350° C que se puede atribuir a una desintegración del material. En las muestras de menta 1 y manzana, se puede apreciar que cuando se han triturado, el valor mínimo del pico se obtiene para temperaturas superiores que el que presenta la muestra sin triturar. Cuando se analiza la figura 5.7, podemos observar que la Menta 3 presenta un comportamiento similar pero con menores valores, por lo que aparece representado prácticamente como una línea.

Si se comparan las curvas calorimétricas de los dos productos microencapsulados Menta 1 y 3 utilizadas en este estudio, se puede apreciar una gran similitud, tal y como se representa en la figura 5.9.

El pico que se presentan alrededor de los 100° C, se podría atribuir a pérdida de humedad, pero cuando se representa la pérdida de masa tal y como se muestra en la figura 5.10., en la que se puede observar que ésta pérdida no cesa a los 105° C- 110° C, sino que continúa decreciendo hasta alcanzar aproximadamente los 150°. A partir de esta temperatura comienza a presentar un comportamiento constante entre los 150 y los 300° C, punto en el que se vuelve a apreciar una pérdida de masa que coincide con la posición del segundo pico detectado.

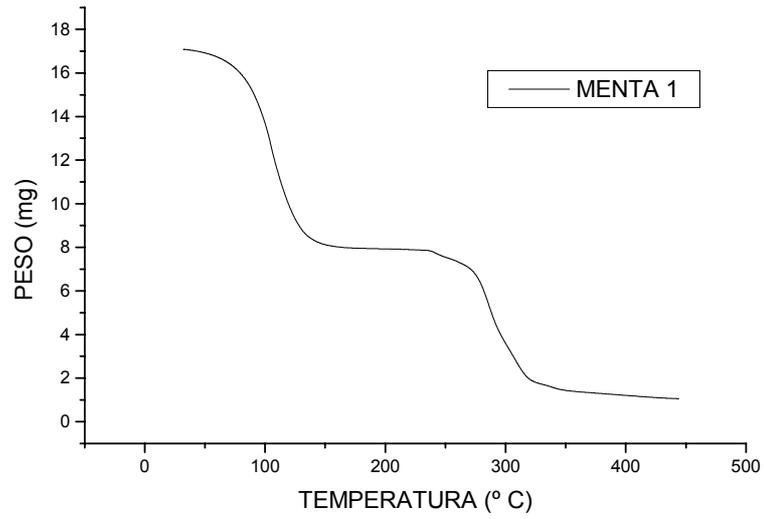


Figura 5.10.- Pérdida de masa con la temperatura.) Muestra de microencapsulados Menta 1.

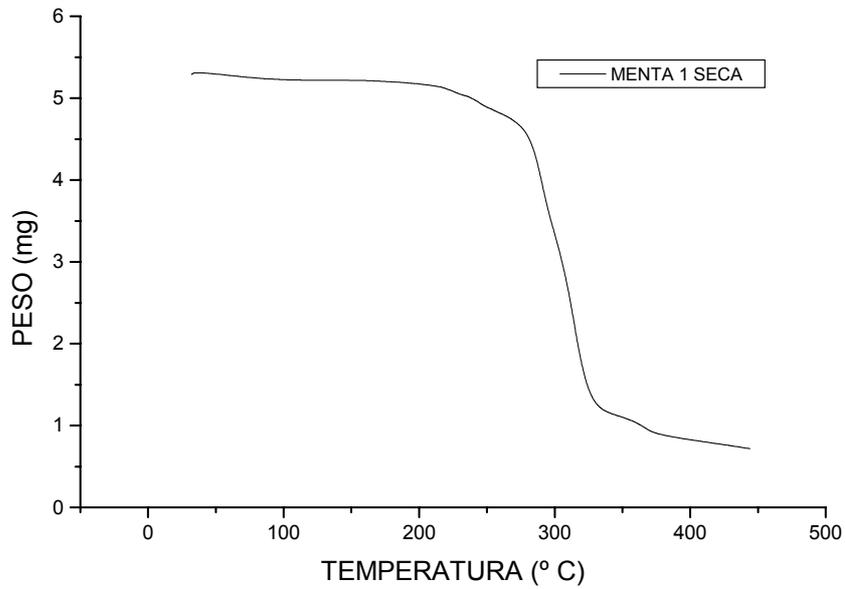


Figura 5.11.- Pérdida de masa con la temperatura b) Muestra de microencapsulados Menta 1 triturada.

Al detectar que existe pérdida de masa mas allá de los 110° C, se puede afirmar que parte del compuesto se degrada en temperaturas próximas a los 100° C y que se mantiene hasta aproximadamente los 150° C. Dada la volatilidad conocida de la gran mayoría de los aromas, intuimos que el primer pico en la curva calorimétrica, o la primera inflexión en la curva de pérdida de masa se puede atribuir a una evaporación o degradación conjunta del agua que retiene la muestra y del aroma. El segundo pico, podría atribuirse al otro compuesto que presenta la muestra y que corresponderá con la membrana de recubrimiento del principio activo.

Este comportamiento se puede verificar al analizar la pérdida de masa que se obtiene cuando se ha triturado la microcápsula para eliminar la máxima cantidad de principio activo posible. Esta representación se puede apreciar en la figura 5.9. b. En ella se aprecia que el punto de inflexión próximo a los 100° C, ha desaparecido, por lo que se puede atribuir que el primer pico de la curva calorimétrica puede atribuirse a la pérdida del aroma o a su degradación.

La figura 5.9. muestra el comportamiento obtenido para la muestra de microcápsulas conocida como Menta 1, sin embargo, cada una de las muestras de microcápsulas analizadas en este estudio ha mostrado un comportamiento muy similar, que no se incluye por no ser reiterativo.

5.1.4.- Degradación Térmica De La Resina

Quando se evalúa el comportamiento de las microcápsulas, se debe tener en cuenta el comportamiento que presenta la resina que las liga al tejido. En la figura 5.11 se puede apreciar un pico prominente en la curva calorimétrica, alrededor de los 100° C.

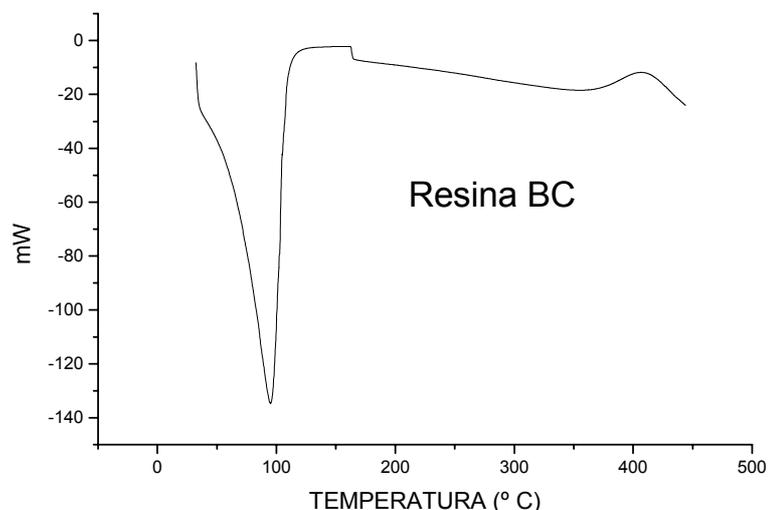


Figura 5.12.- Curva calorimétrica de la Resina BC

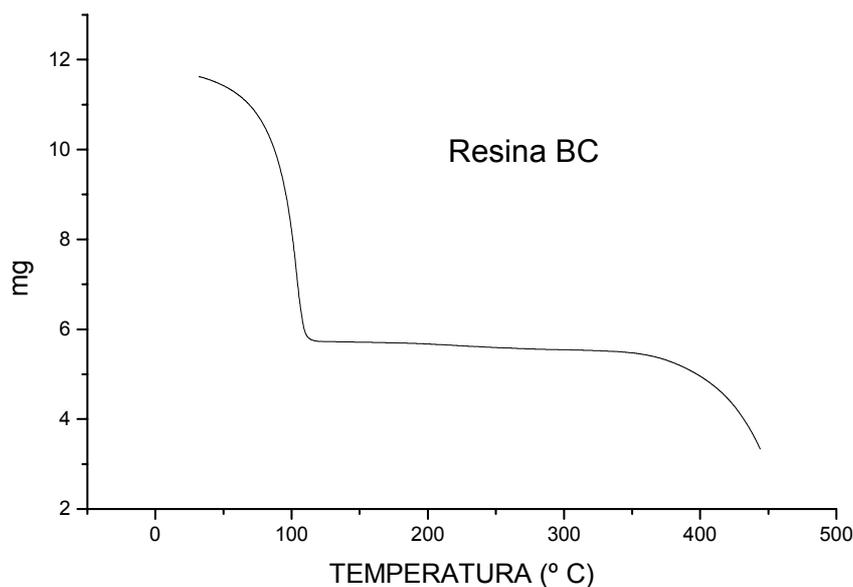


Figura 5.13.- Curva Termogravimétrica de la Resina BC.

Cuando se analiza el comportamiento de la pérdida de masa para este tipo de productos, se puede detectar que la pérdida alrededor de los 100° C, también se produce en este caso, al igual que para las microcápsulas, sin embargo, en este producto, el pico es más agudo, sin presentar un punto de inflexión amplio, en este caso está prácticamente alrededor de los 100° C, lo que indica que prácticamente es debida a la pérdida de agua, degradándose el polímero cuando se alcanzan temperaturas próximas a los 400° C.

Dado que el comportamiento térmico de la resina alrededor de los 100° C, presenta modificaciones más abruptas que las microcápsulas, se puede pensar que la resina a estas temperaturas presenta pérdida de agua. En las microcápsulas tanto el pico de la curva calorimétrica como la inflexión en la pérdida de masa se estabiliza a temperaturas próximas a los 150°C, si parece indicar que existe una mayor actividad en este rango de temperaturas, comparado con la resina. Esta actividad se puede atribuir a la liberación parcial del principio activo, es decir del aroma microencapsulado.

5.1.5.- Espectros Infrarrojos de las microcápsulas. (FTIR).

Para caracterizar los productos microencapsulados se han realizado espectros infrarrojos por transmisión mediante pastilla de KBr, de las microcápsulas sin romper. Es decir del producto comercial tal y como se nos suministra y que después aplicaremos a los tejidos. El procedimiento es sencillo y se ha descrito.

Estos productos microencapsulados tienen el inconveniente de tener una cantidad relativamente grande de agua y había que conseguir una pequeña cantidad de entre 10-20 mg en la pastilla de KBr, por lo que se dejó mediante pesada una pincelada finísima sobre el Bromuro Potásico, introduciendo la pastilla en una balanza termogravimétrica y evaporando la humedad. Cuando se alcanzó el peso constante se introdujo en el espectrofotómetro y se obtuvo el espectro que se muestra en la figura 5.14. y siguientes.

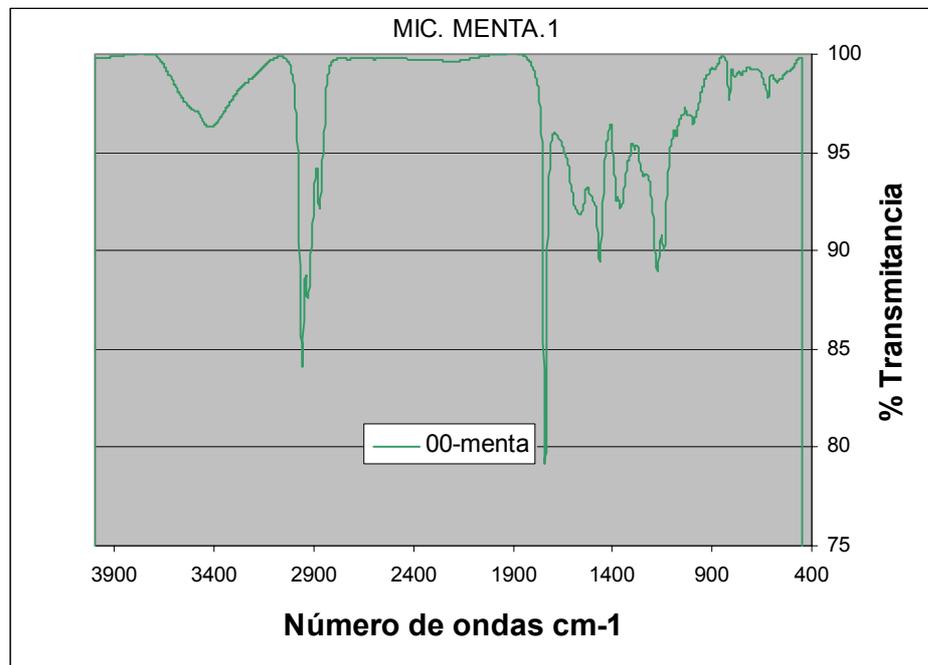


Figura 5.14.- Espectro de transmisión (en Absorbancia) de las microcápsulas del producto referenciado como menta 1. (CETERFINISH 164/02)

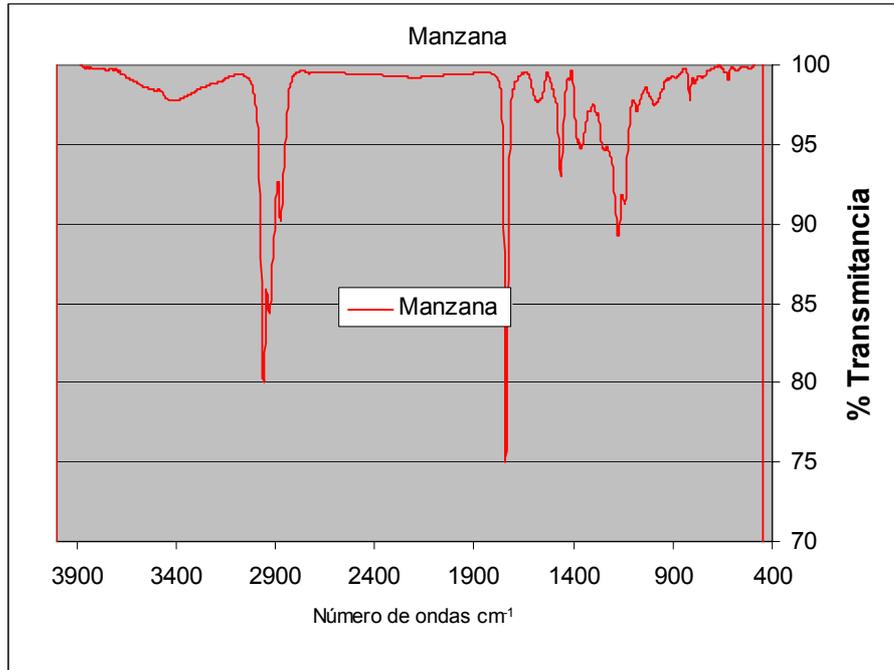


Figura 5.15.- Espectro de transmisión de las microcápsulas del producto referenciado como (CETERFINISH 164/02) Manzana

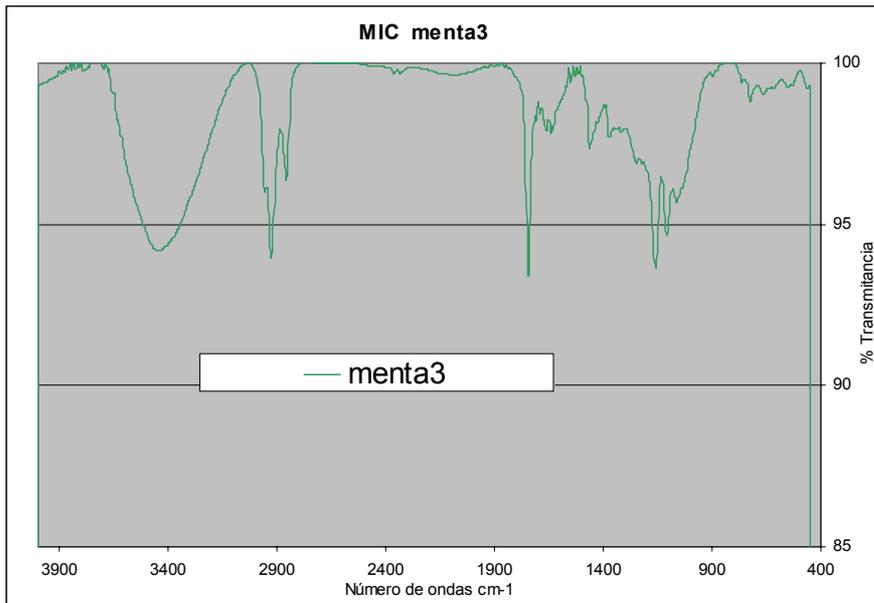


Figura 5.16.- Espectro de transmisión (en Absorbancia) de las microcápsulas del producto referenciado como menta 3. (CETERFINISH 164/02)

Los tres espectros anteriores de microcápsulas Center finish 164/02 (Menta 1, Manzana 1, Menta 3) presentan bandas comunes entre ellos y comunes con la celulosa. Se aprecian perfectamente diferenciables bandas centradas en los tres casos entre 3700 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de tensión del grupo OH que serán las de trabajo para el análisis de los tejidos con microcápsulas

Puesto que en la información proporcionada por la firma comercial que suministra los productos microencapsulados, se nos ha indicado que las membranas de las microcápsulas son de melamina-formol, se ha buscado en librerías del equipo, espectros de este producto que definirán sus bandas características, aunque lo único que aportaría sería la confirmación de que el polímero indicado es realmente el que es.

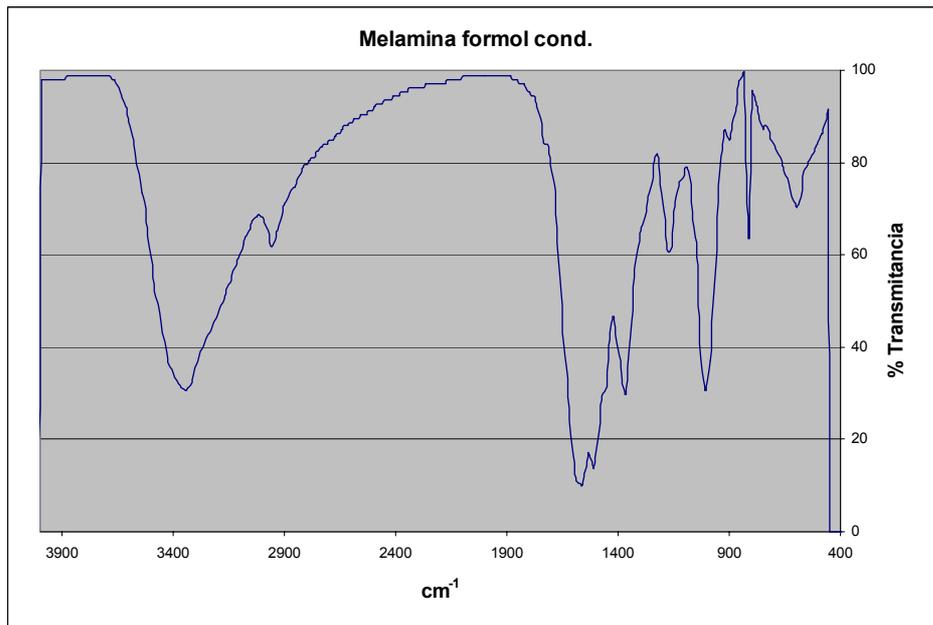


Figura 5.17.- Espectro de transmisión FTIR de la Melamina formol condensada.

5.1.6.- Espectro Infrarrojo de la Resina de fijación

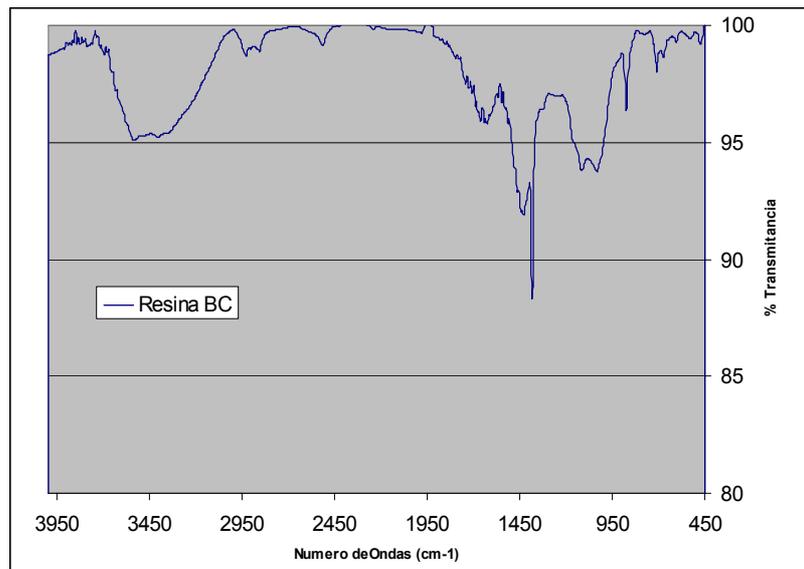


Figura 5.18.- Espectro de transmisión de la resina de fijación de las microcápsulas.

La resina muestra una banda característica sobre 1410 cm^{-1} , sin embargo esta región presenta múltiples bandas para la celulosa y se solapan. También muestra una banda importante en la región de tensión de los OH entre $3700 : 3000 \text{ cm}^{-1}$.

Se ha preferido trabajar con una cantidad de resina constante para evitar modificaciones en la banda de $3700 : 3000 \text{ cm}^{-1}$.

5.2.- APLICACIÓN POR AGOTAMIENTO.

Los primeros ensayos se realizaron con el producto microencapsulado referenciado como menta1. (Center Finish 164/02).

El estudio se preparó para conocer y demostrar cual es el sistema de aplicación de las microcápsulas que mayor rendimiento proporciona. Las condiciones de trabajo están descritas en el punto 4.2.1, y para la aplicación de las microcápsulas por agotamiento se prepararon dos baños. El primero con:

- Relación de baño R/b 1/40
- 4% de producto comercial encapsulado
- 2 de resina.

Y otro con

- 6 % de microcápsulas
- 3% de resina.
-

El baño se calentó hasta 80 °C manteniendo esta temperatura durante 30 minutos. Los resultados obtenidos están evaluados por microscopia electrónica, y espectroscopia infrarroja.

5.2.1.- Microscopia Electrónica de Barrido. SEM.

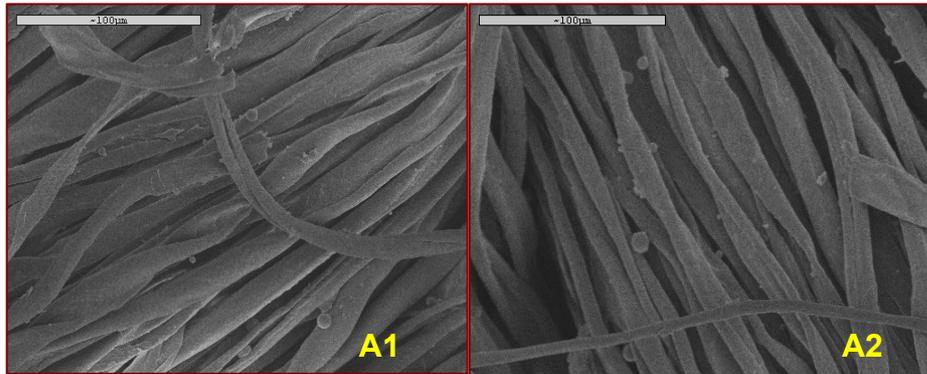


Figura n° 5.19 Micrografías A1 = Tejido obtenidos por agotamiento a 500 aumentos. 4 % s.p.f. de Mic Menta 1 y 2 % s.p.f. Resina. A2 = 6 % s.p.f. Mic Menta1 y 4 % s.p.f. Resina

Estas Micrografías muestran un pequeño número de microcápsulas en los dos tejidos obtenidos por agotamiento y si se comparan con los tejidos obtenidos por impregnación, se podrán establecer conclusiones sobre el mejor método de aplicación de los productos microencapsulados.

5.3.- Aplicación por fulardado.

Para este estudio son muchas las aplicaciones por fulardado realizadas, buscando obtener tejidos con diferentes concentraciones y diferentes impregnaciones. El primer trabajo, se realizó para comparar con el proceso de agotamiento, utilizando concentraciones en el baño de fulardado inferiores a lo habitualmente recomendado en los acabados industriales.

Con el primer producto microencapsulado referenciado como Menta 1 se prepararon baños a 20 y 30 g/L de producto microencapsulado, los dos baños contenían además 20 g/L de Resina Center BC. El porcentaje de impregnación alcanzado (pick-up) fue del 90%.

Estos dos tejidos están referenciados como T01 y T02 en la tabla 4.1, y se procedió a su secado y termofijado realizando esta operación en estufa de aire forzado, a 100° C y a 120° C respectivamente.

La evaluación de estos tejidos por microscopía electrónica muestra una mayor cantidad de microcápsulas que en los tejidos obtenido por agotamiento

5.3.1.- Microscopía Electrónica de Barrido. (SEM)

En este apartado pueden verse una selección de microfotografías, obtenidos por fulardado con microcápsulas del aroma Menta1. La finalidad es que puedan compararse con las de agotamiento. Las Micrografías 1 y 3 están obtenidas a los mismos aumentos que las de agotamiento.

Se ha realizado una selección entre las Micrografías disponibles de los dos primeros tejidos (T01 y T02) a la ampliación más grande disponible. Esto focaliza el punto sobre el tejido. Permite “ver” las microcápsulas a nivel individual pero se pierde la visión del tejido. Sólo cobran importancia las microcápsulas.

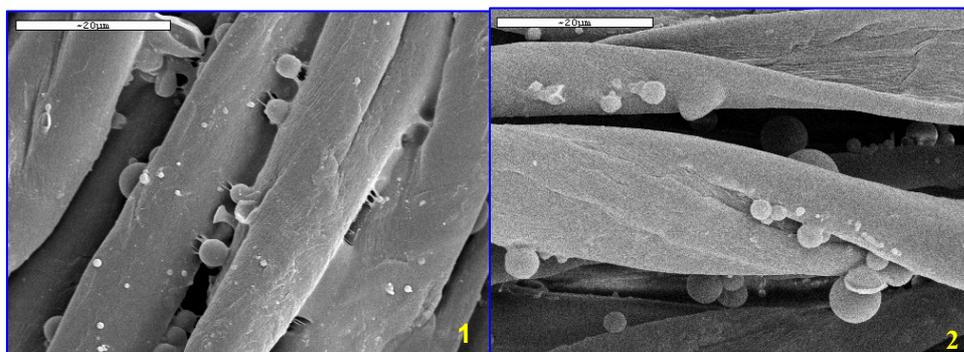


Figura nº 5.20.- Micrografías obtenidas a 2000 aumentos de los tejidos sin termofijar 1 = (T01) Tejido con 30 g/L de Microcápsula de Menta 1. 2 = (T02) Tejido con 20 g/L. .

Estas Micrografías ampliadas permiten observar claramente la situación de las microcápsulas, el ligado mediante la resina acrílica, así como la forma perfectamente esférica que poseen. Al mismo tiempo se compara el efecto del secado-termofijado a 100°C con 120°C frente al mismo tejido sin termofijar.

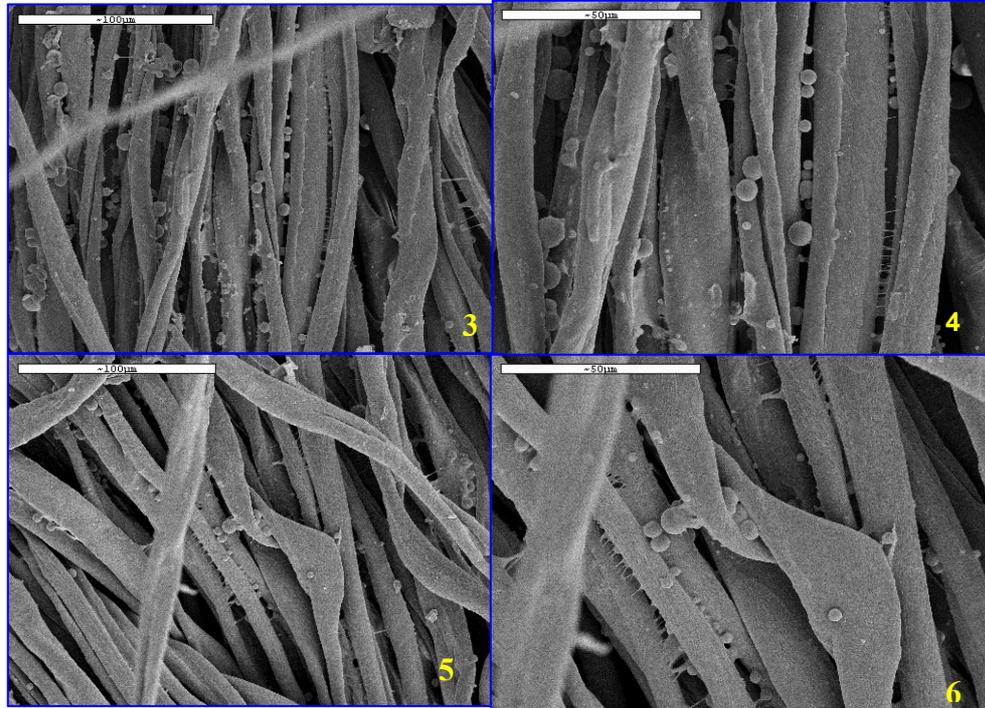


Figura n° 5. 21. Micrografías 3 y 4 Tejido con 30 g/L de Microcápsula de Menta 1. Micrografías 5 y 6 tejido con 20 g/L. Las Micrografías 3 y 5 están a 500 aumentos, y las Micrografías 4 y 6 a 1000 aumentos.

Las imágenes mostradas no indican que el proceso de termofijado, que se estudia más adelante, altere las microcápsulas, por lo que respecta a las dos temperaturas elegidas para este proceso 100 y 120 °C

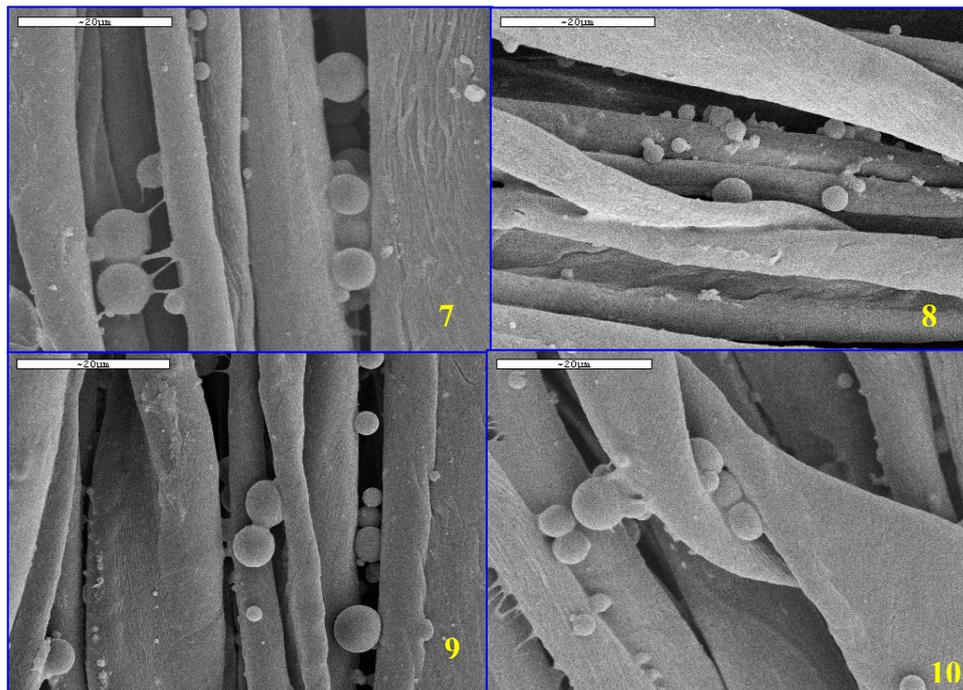


Figura n° 5.22. Micrografías 7 y 8 Tejido con 30 g/L de Microcápsula de Menta 1 secados y termofijados respectivamente a 100 y 120 °C. Micrografías 9 y 10 Tejido con 20 g/L. secados y termofijados respectivamente a 100 y 120 °C. Las cuatro Micrografías están a 2000 aumentos

5.3.2.- Comparación entre los dos sistemas de aplicación. Conclusiones.

La comparación visual de las Micrografías obtenidas de los dos sistemas de aplicación; agotamiento versus impregnación, demuestran claramente que los mejores resultados los proporciona la impregnación

La adición de la resina acrílica en los baños de fulardado, se ha mostrado totalmente conveniente según las micrografías. Constituye el sistema de ligado de las microcápsulas a las fibras. En aplicaciones posteriores se ha mantenido constante la cantidad de resina para eliminar una variable del proceso.

En las Micrografías se observa la presencia de la resina que forma enlaces físicos entre las fibras y enlaces de las microcápsulas con las fibras. Y se aprecia excesiva cantidad de resina, por lo que en aplicaciones posteriores se ha disminuido.

Con independencia del tamaño de las microcápsulas, se observa una tendencia en estas a ocupar los recovecos de las fibras de algodón. Esto es

una característica que se podrá apreciar en otras aplicaciones y otros productos, todas las microcápsulas tienden a esconderse en zonas cóncavas de las fibras.

5.4.- APLICACIONES CON OTROS PRODUCTOS.

Con los dos tejidos (T01 y T02) obtenidos por fulardado con la primera muestra de Menta1 (Center Finish 164/02) se han realizado ensayos comparativos de lavados sucesivos y ensayos de frote, con estudios espectroscópicos y de microscopia electrónica que se presentarán en el Capítulo 6 Análisis de tejidos y resultados.

Con la segunda muestra de producto microencapsulados facilitado por la COLOR CENTER, Center Finish 164/02 y que llamamos Menta 2, se prepararon tres tejidos, el primero de ellos, el baño de fulardado solo contenía producto microencapsulado, a 30 g/L, a este baño se añadió 10 g/L de resina acrílica y se obtuvo el segundo tejido. Estos dos tejidos se referenciaron como T03 y T04.

El tercer tejido se preparó con un baño en el que se utilizó la totalidad de la muestra restante, y contenía 55'8 g/L y 10 g/L de resina. El tejido obtenido pasó a denominarse T05. El porcentaje de impregnación pick-up alcanzó los valores entre el 89% al 91%. Este resultado es acorde con los valores de los primeros ensayos, por lo que esperaba obtener Micrografías de similares características a las anteriores.

Estos tres tejidos se han estudiado mediante microscopia electrónica y espectroscopia infrarroja y se presentan a continuación.

5.4.1.- Microcopia electrónica. Segunda aplicación.

Los dos tejidos descritos T03 y T04 con la misma concentración de microcápsulas, proporcionaron las siguientes Micrografías seleccionadas

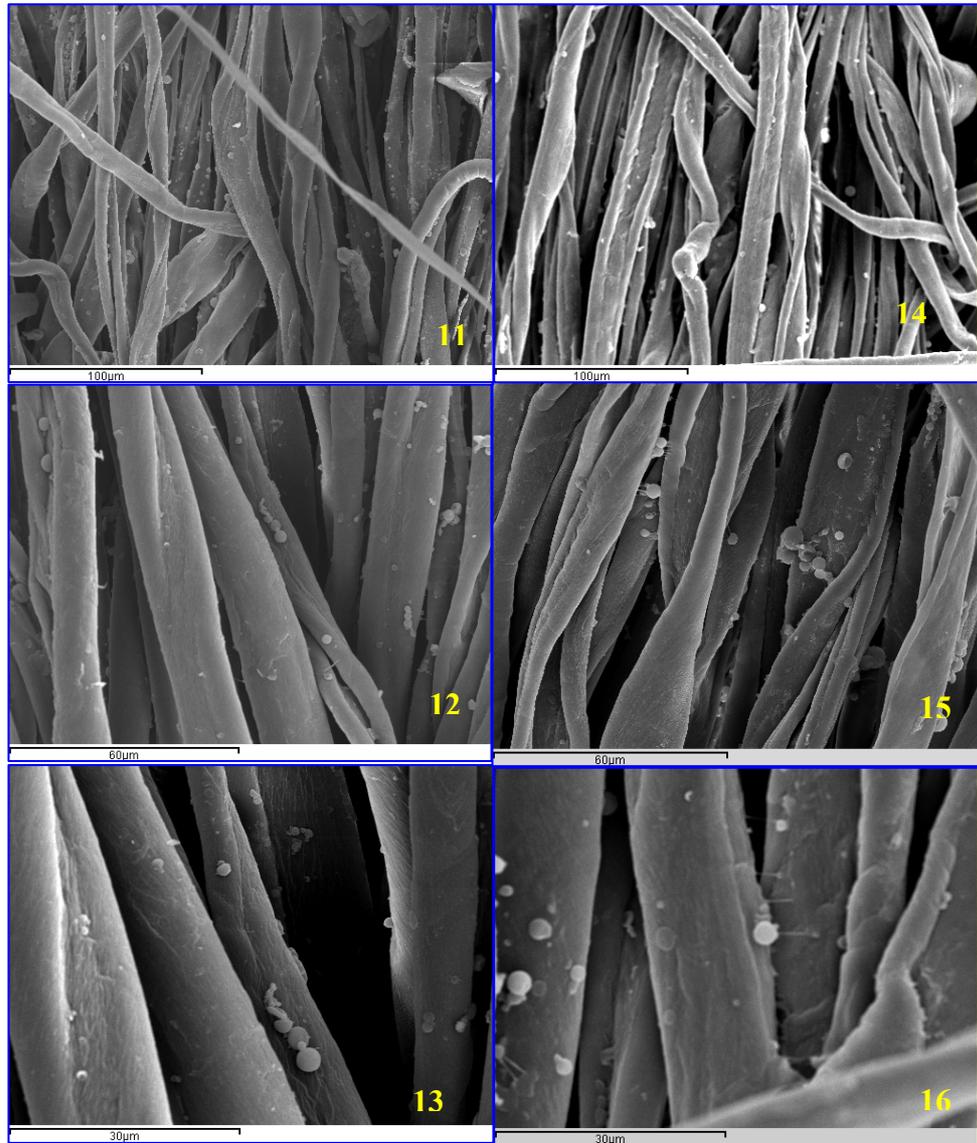


Figura nº 5.23. Micrografías 11,12 y 13 a diferentes aumentos, Tejido T03= 30g/L Menta2 sin resina. Las Micrografías 14,15 y 16, Tejido T04= 30g/L Menta 2 con 10 g/L resina acrílica.

La preparación de estos dos tejidos se hizo para compararlos con los obtenidos en la primera fase del trabajo, cuya concentración de microencapsulados es la misma que T01 (30 g/L), ya que no se disponía de ninguna referencia. Se necesita saber si los resultados obtenidos eran reproducibles.

En la tabla 4.1 aparecen como T03 y T04. Estos dos tejidos muestran en sus Micrografías una menor presencia de microcápsulas. Esto es una afirmación cualitativa, difícil de cuantificar.

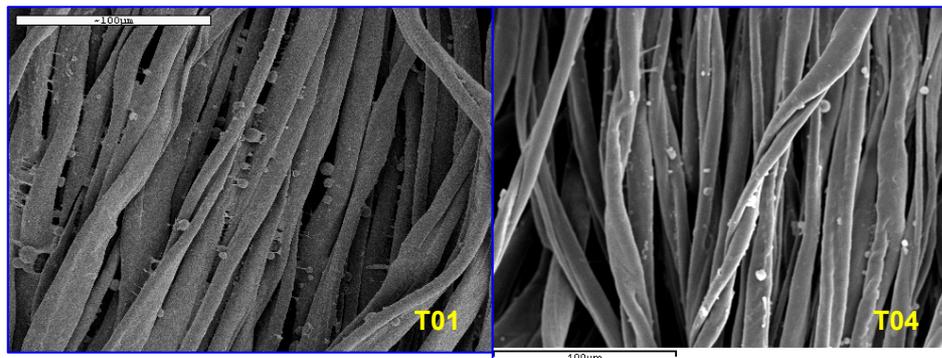


Figura nº 5.24 Comparación entre T01 (Menta 1) y T04 (Menta 2) ambos con 30 g/L de microcápsulas en el baño de fulardado.

De esta comparación se estableció como primera hipótesis de los resultados, que el producto microencapsulado podía ser diferente, y/o que la cantidad de resina acrílica empleada podía ser insuficiente. Teniendo en cuenta que la cantidad de resina debe ser una constante el proceso para no interferir.

Las microfotografías del tejido con mayor concentración en el baño de fulardado (55'8 g/L), en la tabla 4.1 referido como T05, confirmó el mal estado de parte de las microcápsulas. Debe tenerse en cuenta que las Micrografías pertenecen a una muestra de tejido de 4 x 4 mm. que es el máximo que se puede colocar en los portamaterias del microscopio y la información recogida corresponde a esta pequeña zona.

Tanto en las Micrografías correspondientes a T03 y T04 (en la figura nº 5.8) como las de T05, Figura 5.10 puede observarse la presencia de microcápsulas vacías, rotas y deshinchadas. Esto fue la confirmación definitiva ya que los tejidos estudiados no habían experimentado ningún proceso de degradación. Todos los ensayos de vida útil, lavado y frote se desecharon.

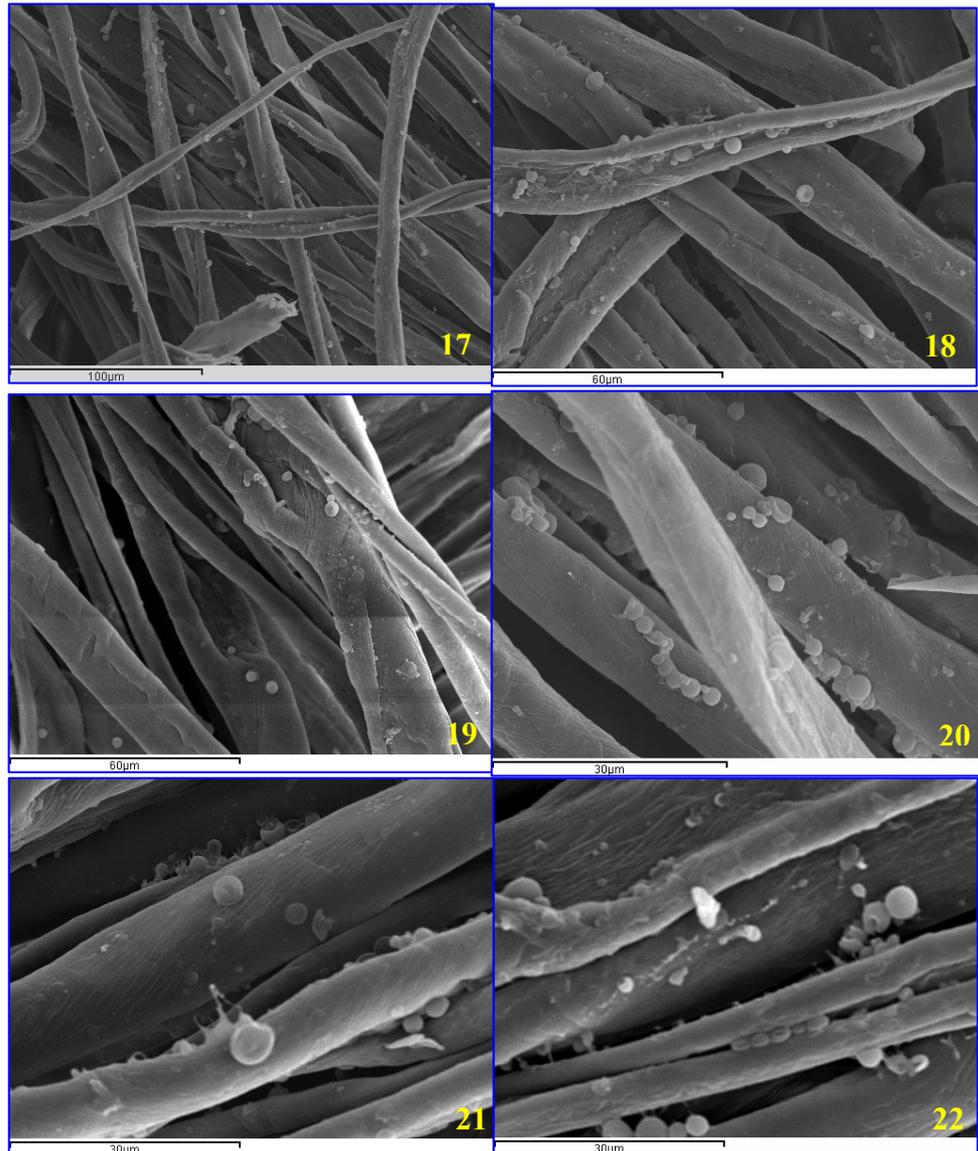


Figura nº 5.25.- Micrografías 17, 18, 19, 20, 21 y 22 Tejido T05

Estas Micrografías de la figura 5.25, se han seleccionado de entre unas 110, buscando la presencia de microcápsulas llenas, aunque también las haya vacías, y confirman la sospecha que se tenía sobre el producto microencapsulado cuya apariencia era diferente.

5.4.2.- Resina Acrílica. Microscopía electrónica.

Las Micrografías 5.26 y 5.27 de las aplicaciones de las dos resinas acrílicas utilizadas, como único producto del baño de fulardado, muestran que ambas recubren totalmente las fibras de algodón por lo que la concentración de 15 g/L es suficiente para fijar las cantidades de microcápsulas.

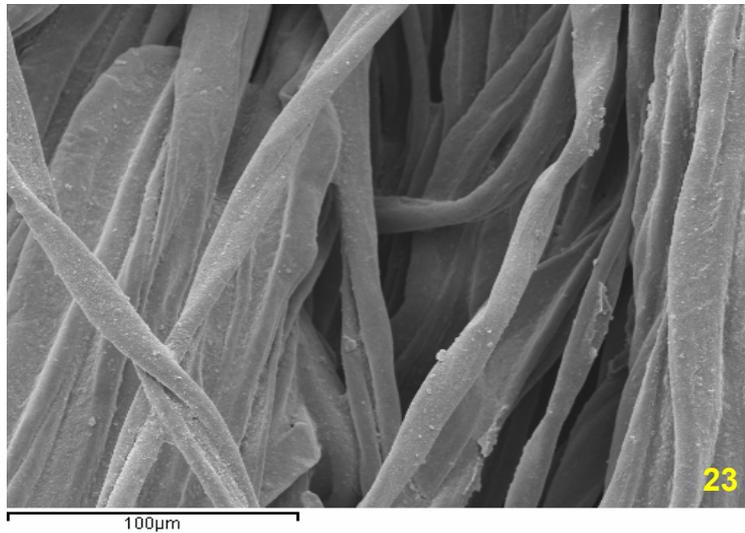


Figura nº 5.26. Aplicación por fulardado de Resina Center BC a 15 g/L

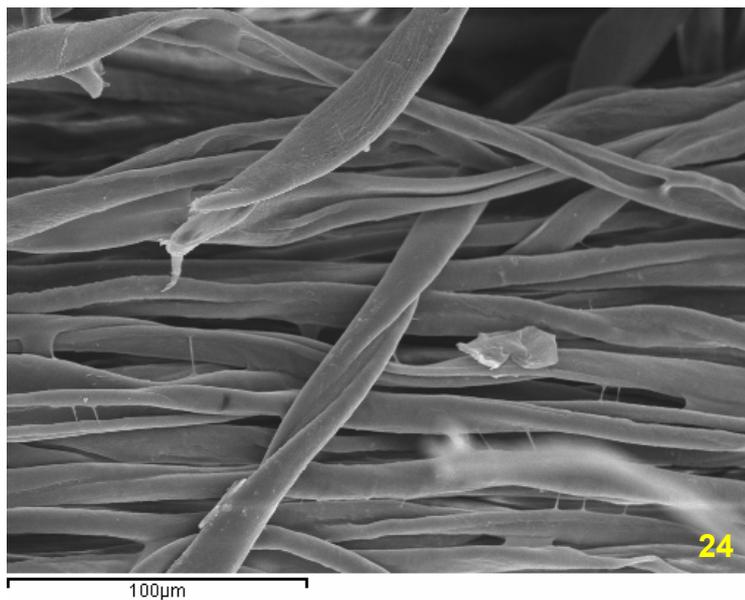


Figura nº 5.27. Aplicación por fulardado de Resina Resitex CPS a 15 g/L

5.4.3. Microcopia Electrónica. Tercera aplicación.

La tercera aplicación se realizó con productos microencapsulados proporcionados por la firma Francotex, tal y como esta indicado en el apartado 4 de Materiales. Y los tejidos obtenidos por fulardado con estas microcápsulas están referenciados como T07 y T08 en la tabla 4.1.

Este producto microencapsulado “Microtex Menta” tampoco resultó ser un producto en perfectas condiciones. Las Micrografías de estos dos tejidos presentadas en la figura nº 5.28 muestran, entre otras, unas microcápsulas de las que sólo quedan las membranas.

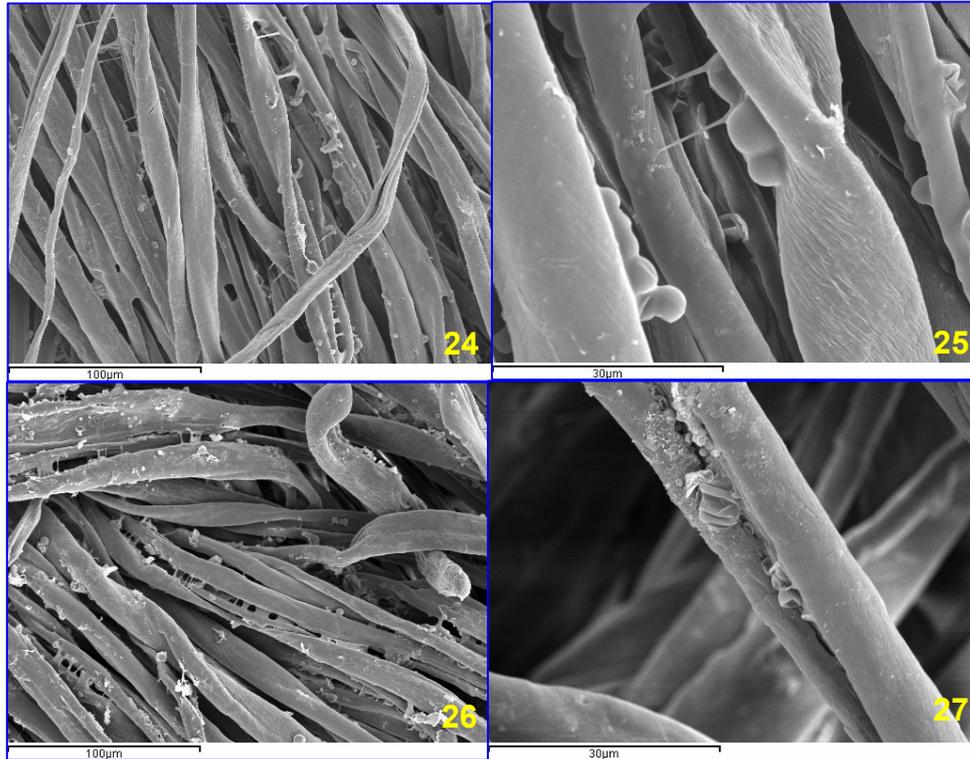


Figura 5.28. Micrografías 24 y 25 T08 = Microtex Menta 30 g/L y 30 g/L resina Resitex CPS
Micrografías 26 y 27 T07 = 60 g/L Microtex Menta y 15 g/L resina Resitex CPS

5.4.4. Microcopia Electrónica. Cuarta aplicación.

En la tercera muestra de producto microencapsulado, CENTER FINISH 164/02 Menta, se ha encontrado que contiene una mayor cantidad de agua (27% de materia seca). Y el tamaño de microcápsulas es inferior a las 3 µm. Estos valores frente a 43-47% de materia seca de las otras muestras y

tamaños medios de microcápsulas superiores a 4 μm , auguraban un nuevo fracaso como en las aplicaciones anteriores

Este producto se referenció como Menta3, y tal como está indicado en la tabla 4.1. Resumen de las aplicaciones, se obtuvieron cuatro tejidos a diferentes concentraciones de Microcápsulas por el procedimiento de fulardado. (10, 30, 40, 60 g/L) con 15 g/L resina.

Las microfotografías de la figura 5.29 que se presentan como Menta 3 son una selección para poder observar las diferencias entre los diferentes tejidos. Los cuatro tejidos obtenidos por fulardado a diferentes concentraciones se comparan a igualdad de aumentos.

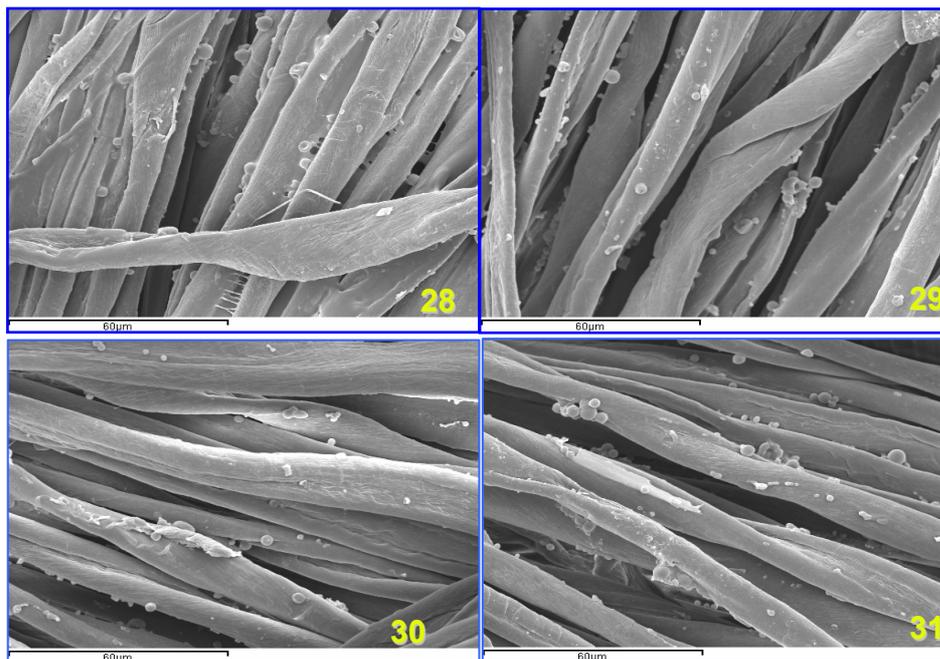


Figura nº 5.29 Las cuatro Micrografías se han obtenido a 1000 aumentos. Imagen 28 tejido C31 = 10 g/l Microcápsulas menta 3 (CETERFINISH 164/02) y 15 g/L de resina Center BC.
 Imagen 29 tejido C33 = 30 g/l Microcápsulas menta 3 (CETERFINISH 164/02) y 15 g/L de resina Center BC.
 Imagen 30 tejido C34 = 40 g/l Microcápsulas menta 3 (CETERFINISH 164/02) y 15 g/L de resina Center BC.
 Imagen 31 tejido C36 = 60 g/l Microcápsulas menta 3 (CETERFINISH 164/02) y 15 g/L de resina Center BC.

Con estos tejidos se ha estudiado la vida útil de la aplicación, desde la influencia de la temperatura en el termofijado, influencia de los lavados sucesivos, acción del frote, influencia del planchado y su temperatura, y las variaciones ópticas producidas por el paso del tiempo y amarilleamiento del los

tejidos. Estos resultados se presentan en el apartado 6 Análisis de tejidos Resultados.

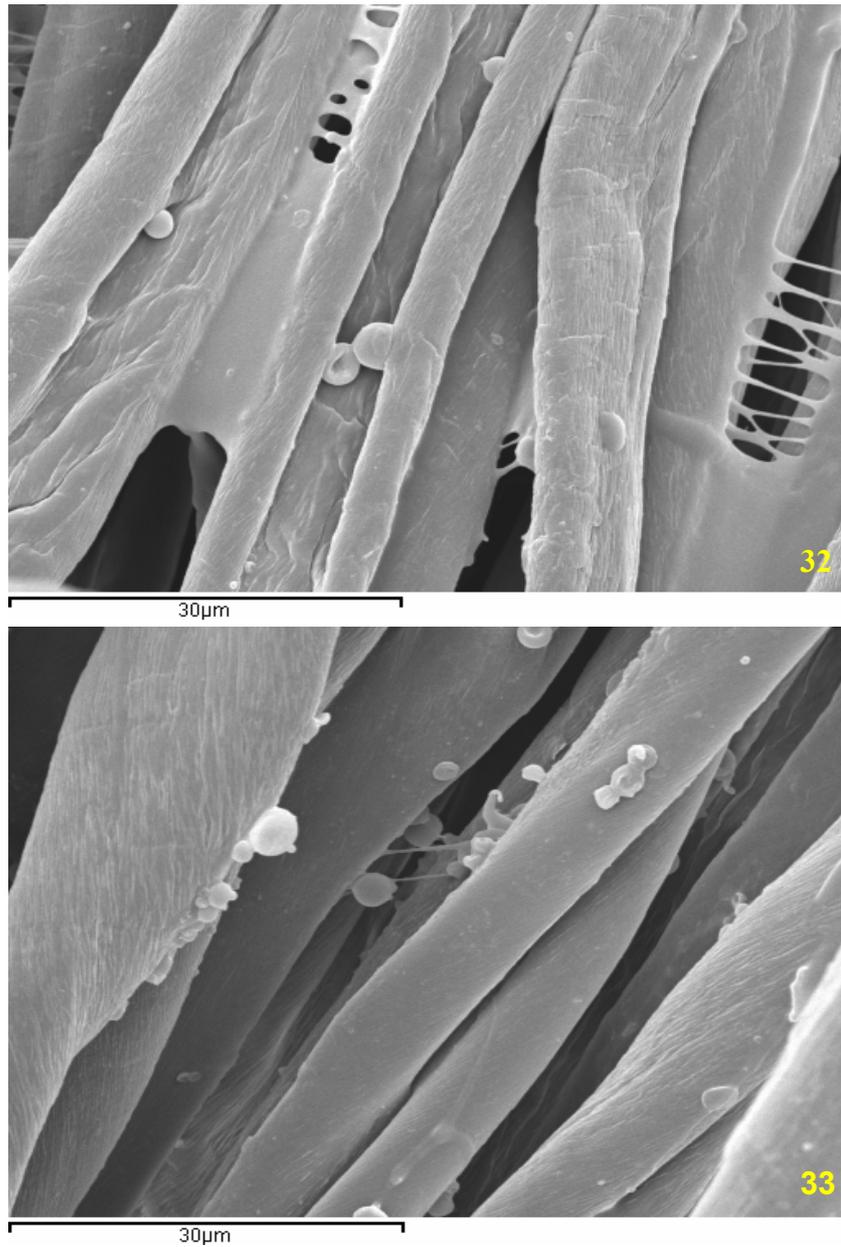


Figura 5.30. Imagen 32 tejido C31 = 10 g/l Microcápsulas menta 3 (CETERFINISH 164/02) y 15 g/L de resina Center BC. A 2000 aumentos
Imagen 33 tejido C33 = 30 g/l Microcápsulas menta 3 (CETERFINISH 164/02) y 15 g/L de resina Center BC. A 2000 aumentos

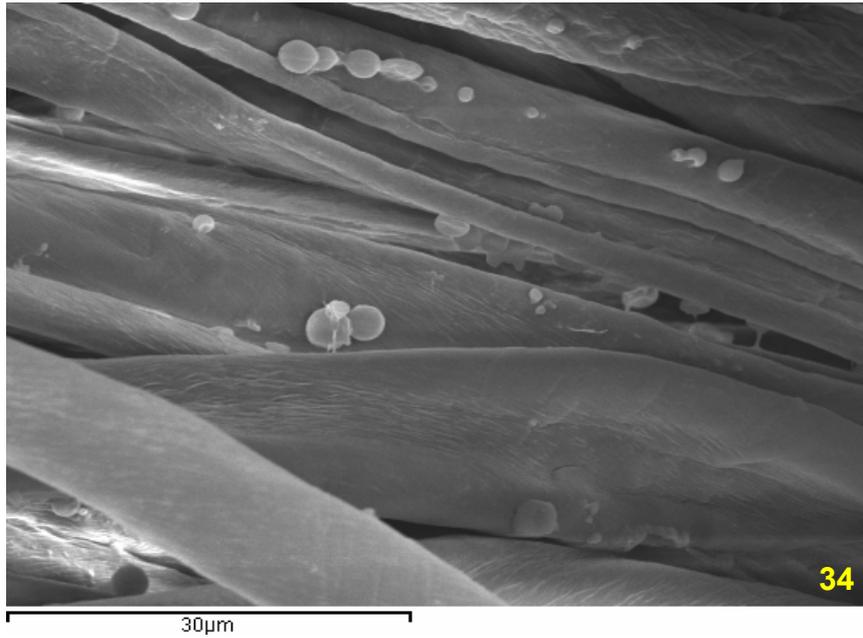


Figura 5.31. Imagen 5.34 tejido C34 = 40 g/l Microcápsulas menta 3 (CETERFINISH 164/02) y 15 g/L de resina Center BC. A 2000 aumentos

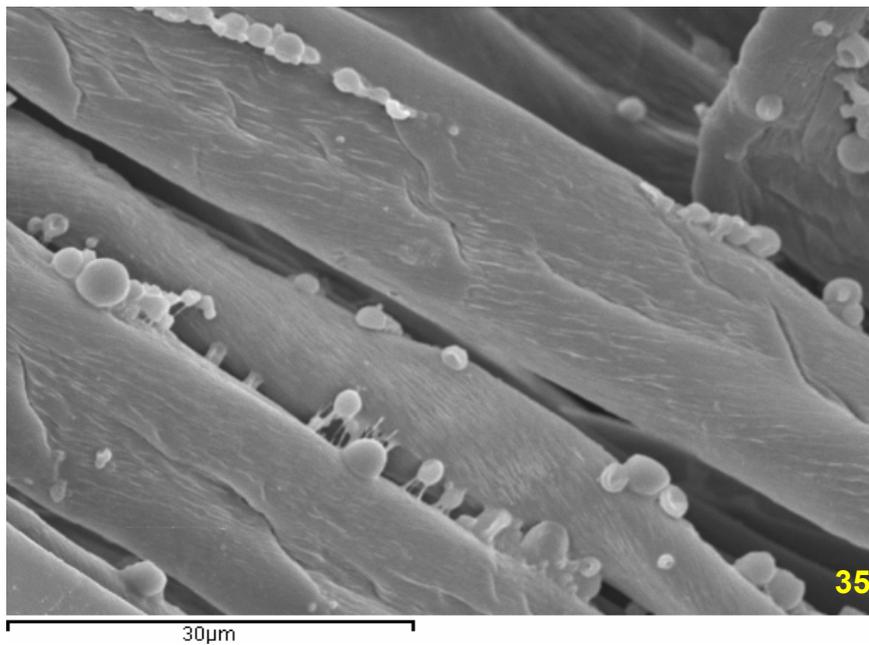


Figura 5.32.-Imagen 35 tejido C36 = 60 g/l Microcápsulas menta 3 (CETERFINISH 164/02) y 15 g/L de resina Center BC. A 2000 aumentos

El análisis de las Micrografías anteriores, figura 33-35 resulta totalmente subjetivo, y su visión puede producir al observador la sensación de muchas o pocas microcápsulas, pero debe tenerse en cuenta que son zonas seleccionadas de las preparaciones (4 x 4 mm. de tejido), por la propia presencia de las microcápsulas. Las zonas con pocas microcápsulas no se seleccionaban, puesto que el criterio era poder “ver “ las microcápsulas.

Esto no permite en todos los casos apreciar diferencias de concentración entre los tejidos.

5.4.5.-Reproducibilidad del proceso. Aplicaciones finales. Microscopía Electrónica

Los productos microencapsulados con aromas, CENTER FINISH 164/02 Manzana y Limón, se nos proporcionaron junto con el aroma menta 1 y menta 2 y se aplicaron con las mismas concentraciones que el producto menta 3. Las concentraciones de microcápsulas en los baños de fulardado están definidos en la tabla 4.1.

Los resultados logrados en la Microscopía Electrónica se muestran en las siguientes Micrografías que corresponden a los ocho tejidos con diferentes concentraciones de los dos productos microencapsulados. En el pie de cada microfotografía, se indican las condiciones de obtención.

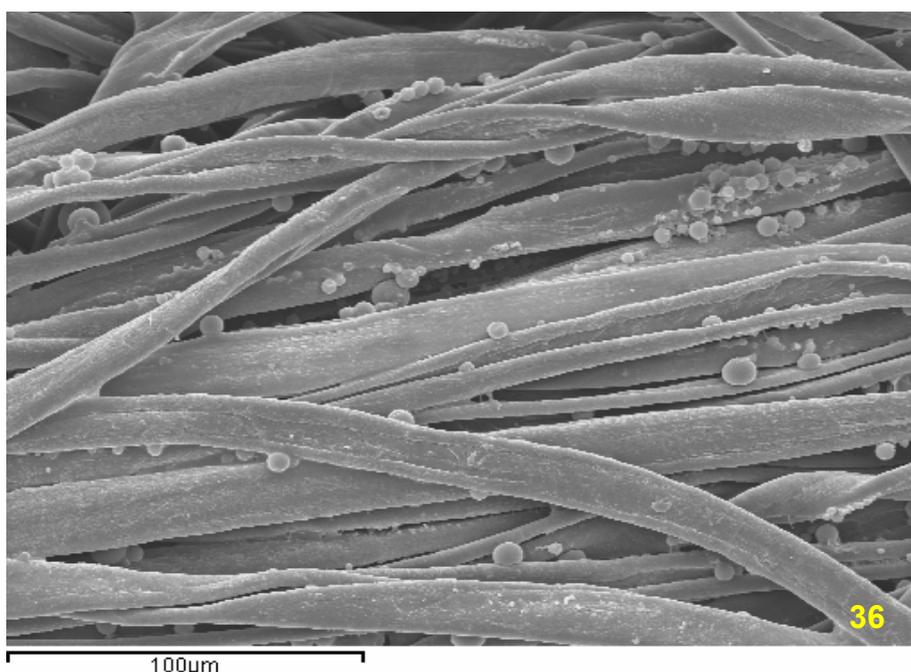


Figura N° 5.33 Imagen 36 Tejido Li60 = 60 g/l Microcápsulas Limón (CETERFINISH 164/02) y 15 g/L de resina Center BC. A 500 aumentos

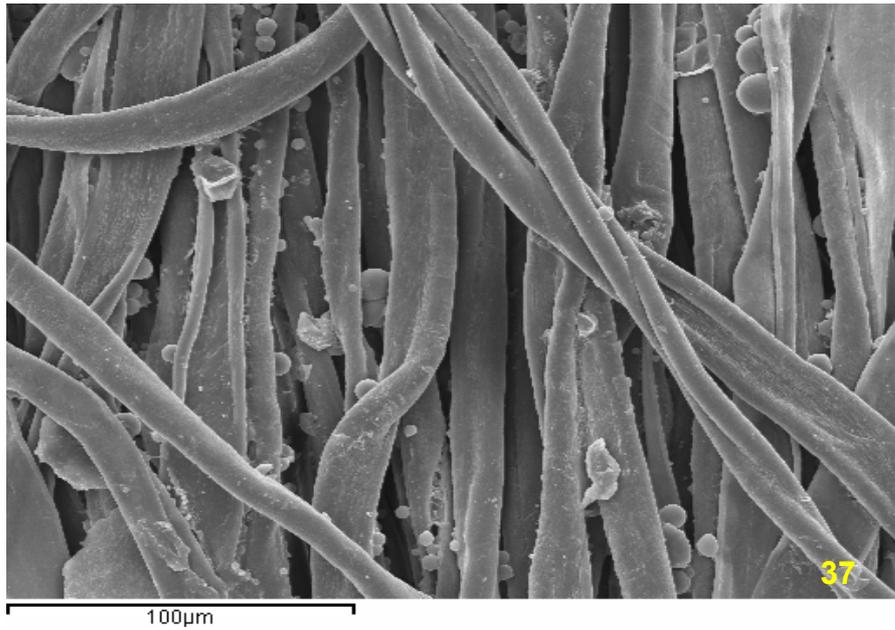


Figura N° 5.34.-Imagen37 Tejido Ma60 = 60 g/l Microcápsulas Manzana (CETERFINISH 164/02) y 15 g/L de resina Center BC. A 500 aumentos

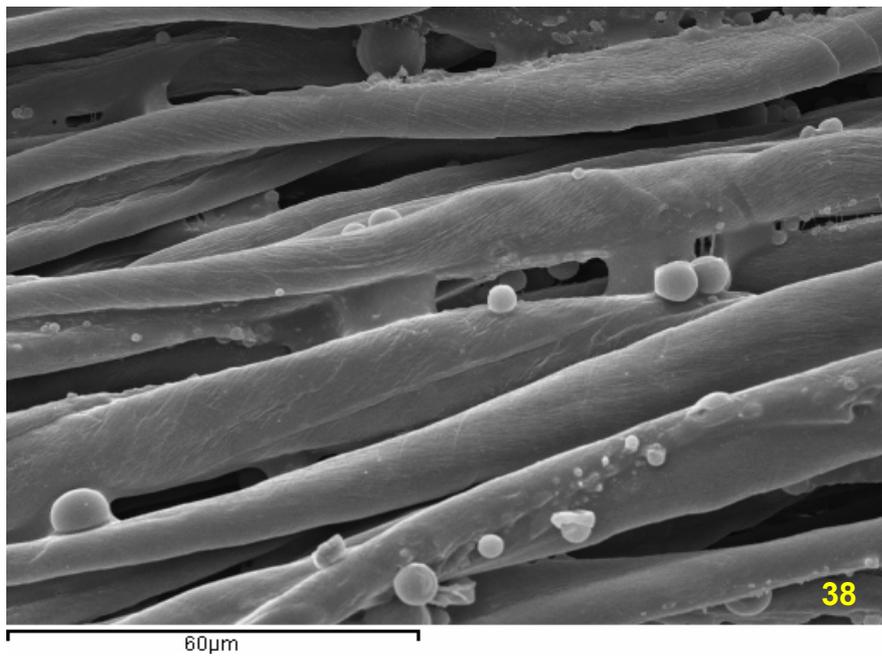


Figura N° 5.35.- Imagen38 Tejido Ma60 = 40 g/l Microcápsulas Manzana (CETERFINISH 164/02) y 15 g/L de resina Center BC. A 1000 aumentos

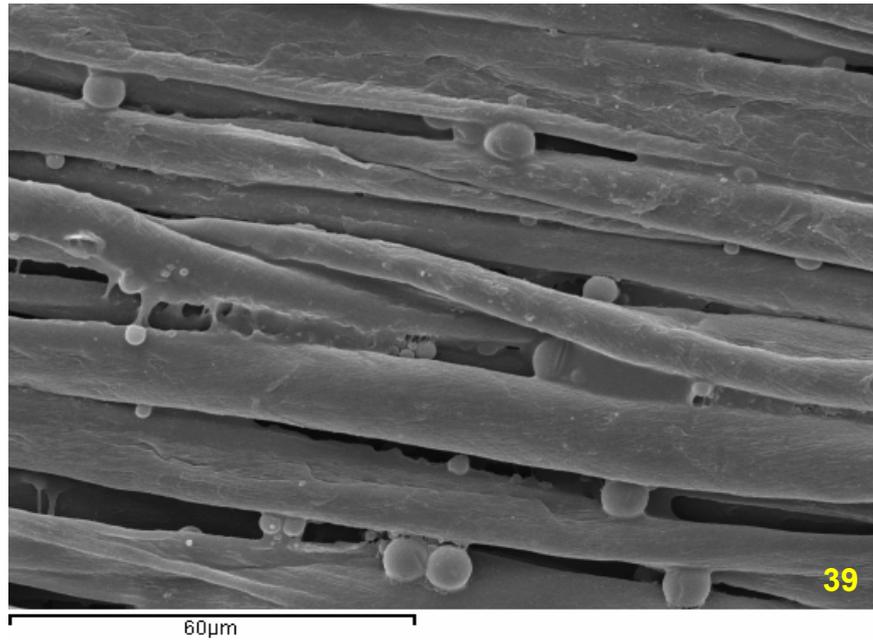


Figura N° 5.36 Imagen39 Tejido Li40 = 40 g/l Microcápsulas Limón (CETERFINISH 164/02) y 15 g/L de resina Center BC. A 1000 aumentos

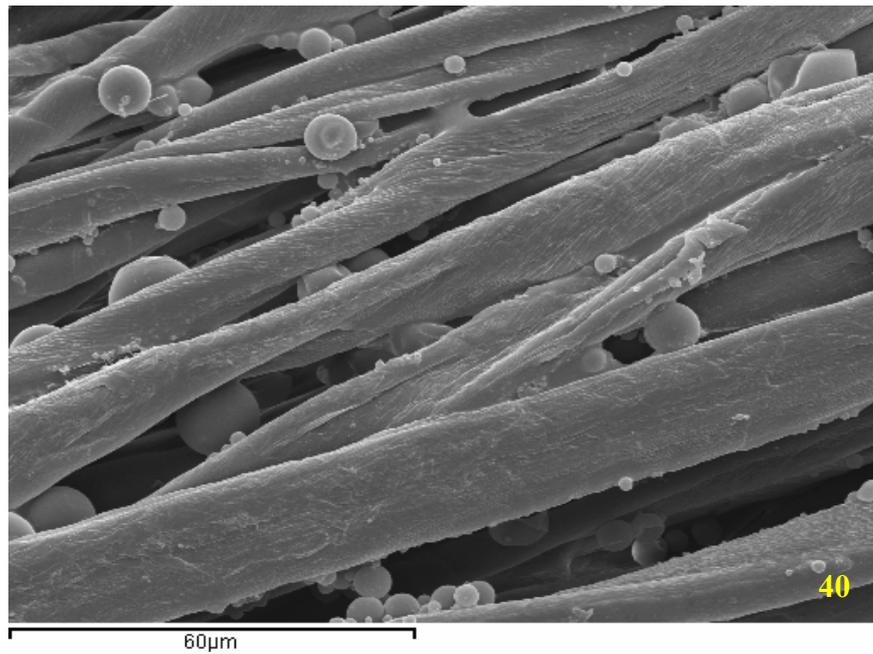


Figura N° 5.37 Imagen37 Tejido Li30 = 30 g/l Microcápsulas Limón (CETERFINISH 164/02) y 15 g/L de resina Center BC. A 1000 aumentos

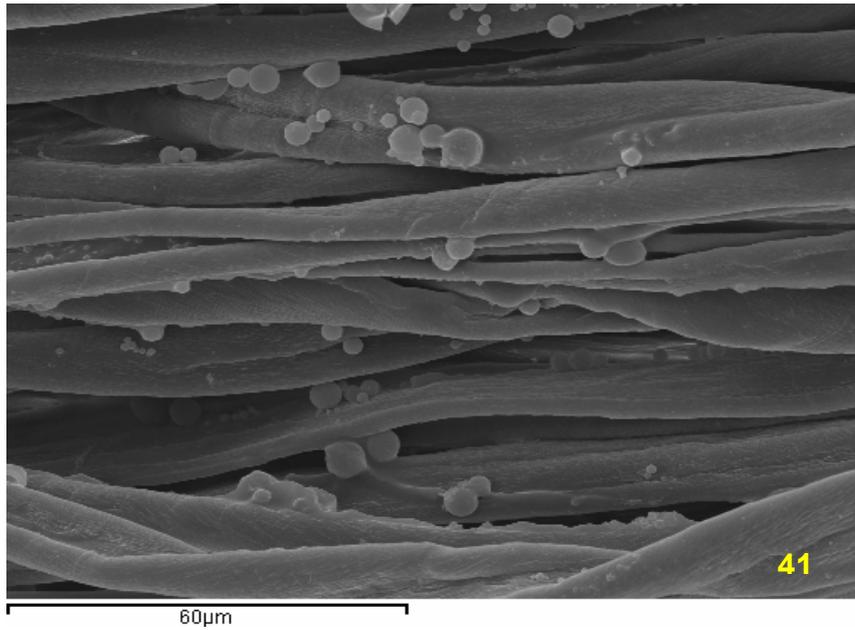


Figura N° 5.38 Imagen Tejido Ma30 = 30 g/l Microcápsulas Manzana (CETERFINISH 164/02) y 15 g/L de resina Center BC. A 1000 aumentos

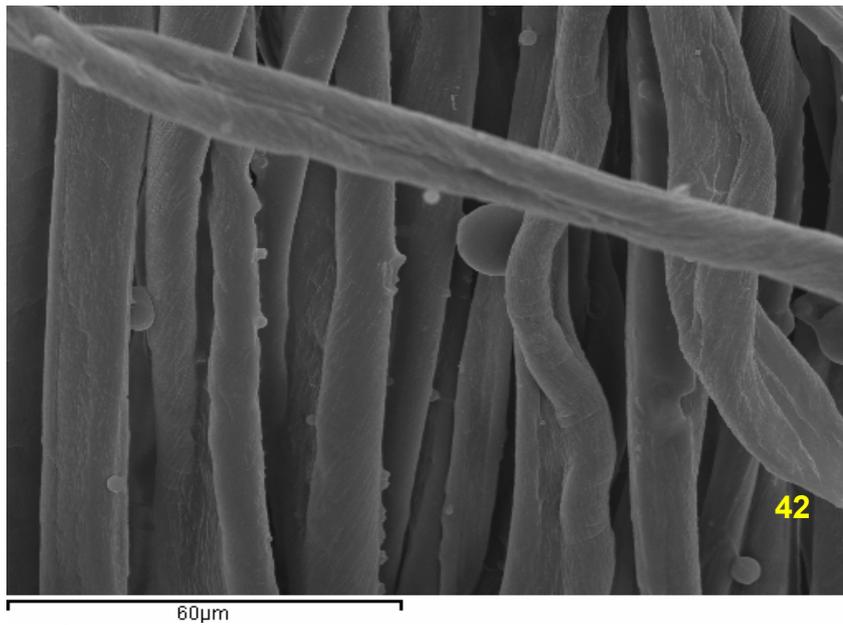


Figura N° 5.39 Imagen Tejido Ma10 = 10 g/l Microcápsulas Manzana (CETERFINISH 164/02) y 15 g/L de resina Center BC. A 1000 aumentos

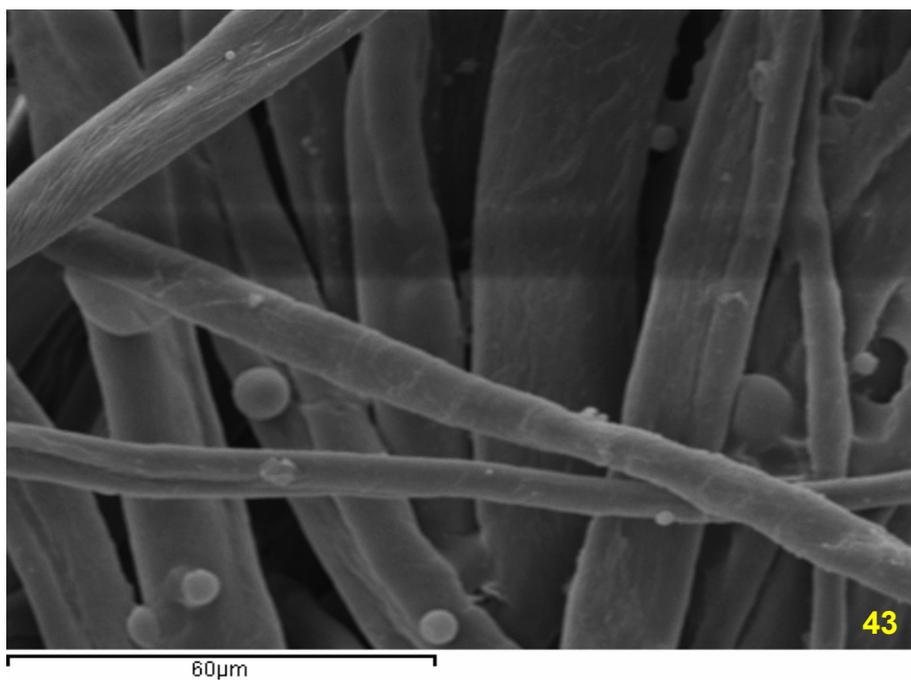


Figura N° 5.40 Imagen Tejido Li10 = 10 g/l Microcápsulas Limón (CETERFINISH 164/02) y 15 g/L de resina Center BC. A 1000 aumentos

5.5.- CONCLUSIONES

- Los valores medios de los tamaños de las microcápsulas dan para todas las muestras que se han ensayado un máximo de diámetros de las microcápsulas de 4 μm . Pero las curvas de tamaños resultan mucho más dispersas en los primeros productos que presentan tamaños más grandes, confirmado por microscopía.
- El estudio de las graficas proporcionadas en el DSC muestran claramente la pérdida de agua en todas las muestras de productos microencapsulados, esto confirma que se trata de un producto de emulsión. También muestra una pequeña disminución de peso hasta 150° C lo que se debe interpretar como pérdida del aroma. La destrucción del polímero exterior no se produce hasta que no se supera los 300° C, lo que es normal en materias poliméricas.

El estudio del comportamiento de la resina acrílica de ligado sólo muestra pérdida de agua a los 100° C y pérdida de masa por encima de los 300° C, por lo que la resina es estable al calor a las temperaturas de procesado textil.

- Los espectros de infrarrojos de la melamina formol obtenido de las librerías de espectros, comparado con los espectros obtenidos para las diferentes muestras de microcápsulas, muestran las mismas bandas características. Esto confirmaría la presencia de la melamina formol en las membranas de las cápsulas utilizadas.
- Los espectros infrarrojos de las muestras de los productos microencapsulados presentan importantes variaciones en las bandas correspondientes a tensión de OH situadas entre los 3000 y 3700 cm^{-1} . La evolución y modificación de estas bandas se utiliza para el análisis de los tejidos con microcápsulas del capítulo 6.
- Además los espectros de las microcápsulas, presentan en la zona 1440-1800 cm^{-1} una serie de bandas que serán utilizadas en análisis posteriores, como son las bandas alrededor de 1560 cm^{-1} que corresponde con la vibración de tensión C-N, además esta banda corresponde a los grupos amida como consecuencia de la vibración de flexión del NH_2 la banda centrada alrededor de 1650 cm^{-1} se relaciona con la vibración de tensión del CO de los grupos amida
- La microscopía se ha mostrado como una herramienta muy eficiente para conocer el estado de los tejidos. Los dos sistemas de aplicación para la obtención de tejidos Agotamiento e Impregnación, pueden ser válidos para la distribución de las microcápsulas, pero la microscopía electrónica muestra claramente las grandes cantidades depositadas por impregnación.

- La microscopía electrónica también muestra la preferencia de la microcápsulas, principalmente las de pequeño diámetro a situarse en los recovecos de las fibras de algodón, Las más grandes se sitúan en zonas más externas.
- La visión por microscopía electrónica, de los ensayos por impregnación a diferentes concentraciones muestra los mejores resultados para las concentraciones elevadas.(40-60 g/L) Por otra parte es evidente que la mayor presencia de microcápsulas en el baño de fulardado a igualdad de impregnación, debe dejar un mayor depósito sobre los tejidos.
- En este capítulo se ha mostrado microfotografías de aplicaciones con microcápsulas que no se ha utiliza para estudios posteriores en esta tesis, y han sido rechazadas por la presencia de numerosas microcápsulas rotas. En estos casos, no se hubiera podido decidir sobre la continuidad de los trabajos. En los ensayos de degradación no se hubiera decidido correctamente.

La microscopía electrónica ha permitido rechazar algunos ensayos que se realizaron con un gran número de microcápsulas ya vacías, que podían haber proporcionado resultados confusos respecto del propio estado de las microcápsulas al relacionarlo con un determinado ensayo.

6.- ANALISIS DE TEJIDOS. RESULTADOS.

6.- ANALISIS DE TEJIDOS. RESULTADOS.

Hasta el momento se ha obtenido innumerables aplicaciones de microcápsulas sobre artículos textiles, limitándose la detección de la presencia de las mismas sobre el textil a la observación subjetiva de los evaluadores, bien por observación mediante microscopía electrónica, o en muchos casos limitándose simplemente a la búsqueda de la presencia del principio activo, es decir si se trata de un aroma intentando detectarlo olfativamente.

Se pretende poner a punto una técnica de análisis lo suficientemente objetiva como para poder establecer comparaciones entre distintos analistas y entre productos diversos. Para ello se recurre a la metodología y las técnicas instrumentales descritas en capítulos previos, como es la Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier y en todo caso, apoyada en las imágenes de la Microscopia Electrónica.

Aunque la observación de los tejidos mediante la microscopia electrónica es un buen método de detección que permite observar el estado de la microcápsulas, es un método totalmente subjetivo y sólo aporta información cualitativa por ello se analizarán los espectros de infrarrojo y se procurará reforzar la idea con las imágenes de la microscopía electrónica.

6.1 ANÁLISIS DE LA PRESENCIA DE MICROCÁPSULAS SOBRE EL TEJIDO.

En el apartado 5.1 referido a las microcápsulas se han presentado los espectros infrarrojos de las microcápsulas menta y de manzana, junto al espectro de una resina de melamina-formol para la comparación de espectros y reconocimiento de bandas, cuyas características espectrales se han comentado.

La presencia de las mismas bandas en el algodón del tejido empleado, en las microcápsulas, y por supuesto en la mezcla del tejido mas microcápsulas serán motivo de estudio

El desarrollo del presente capítulo mostrará los resultados de esta tesis en el que se analiza la influencia que tienen distintas acciones sobre los textiles con microcápsulas. Estas acciones podrían haber sido muy diversas, así como agresivas, sin embargo se ha pretendido obtener resultados que intenten reproducir la vida útil y el envejecimiento de los tejidos con microcápsulas, Bajo esta premisa se han aplicado distintos ensayos que reproducen el mantenimiento de las prendas textiles, concretamente ensayos de lavado, de planchado, y de frote, en los que se ha aplicado la correspondiente norma internacional.

En la Figura nº 6.1 se ha representado en un mismo gráfico los tres espectros, el del algodón, el de las microcápsulas y el del tejido con las microcápsulas... En esta imagen (6.1.) se puede observar el cambio que se produce en el espectro algodón en la zona 3700-3000 cm^{-1} , como consecuencia de la adición de las microcápsulas y el espectro del producto microencapsulado.

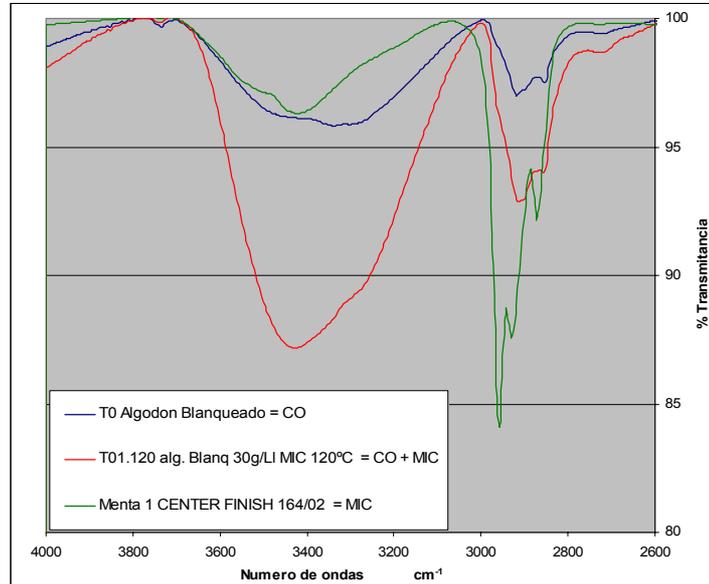


Figura 6.1.- Espectro de transmisión FTIR (en Absorbancia) del algodón sin tratar = CO. Espectros de transmisión del Algodón con microcápsulas CO + MIC y las microcápsulas de menta MIC. (CETERFINISH 164/02)

6.2.- INFLUENCIA DEL LAVADO. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Sobre muestras de un mismo tejido con microcápsulas, se ha aplicado ensayos de lavado normalizados, según la Norma UNE EN ISO 105 C01 y descritos en el apartado 4.2.4.1. Presumiblemente los tejidos resultantes contendrán un menor número de microcápsulas.

Para determinar la presencia de microcápsulas sobre la superficie del tejido se ha propuesto el sistema de análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR). Y analizar mediante los espectros, el efecto que el tratamiento de lavado produce en la degradación de los tejidos, que podrá confirmarse visualmente por microscopia electrónica.

La figura 6.2 muestra los espectros infrarrojos (FTIR) obtenidos por transmitancia mediante pastilla de KBr, de cada uno de los tejidos con microcápsulas sometido al lavado normalizado (1L, 5L, 10L) comparados entre sí, con el espectro del tejido sin lavar (Co + MIC) y con el espectro del tejido sin microcápsulas (Co)

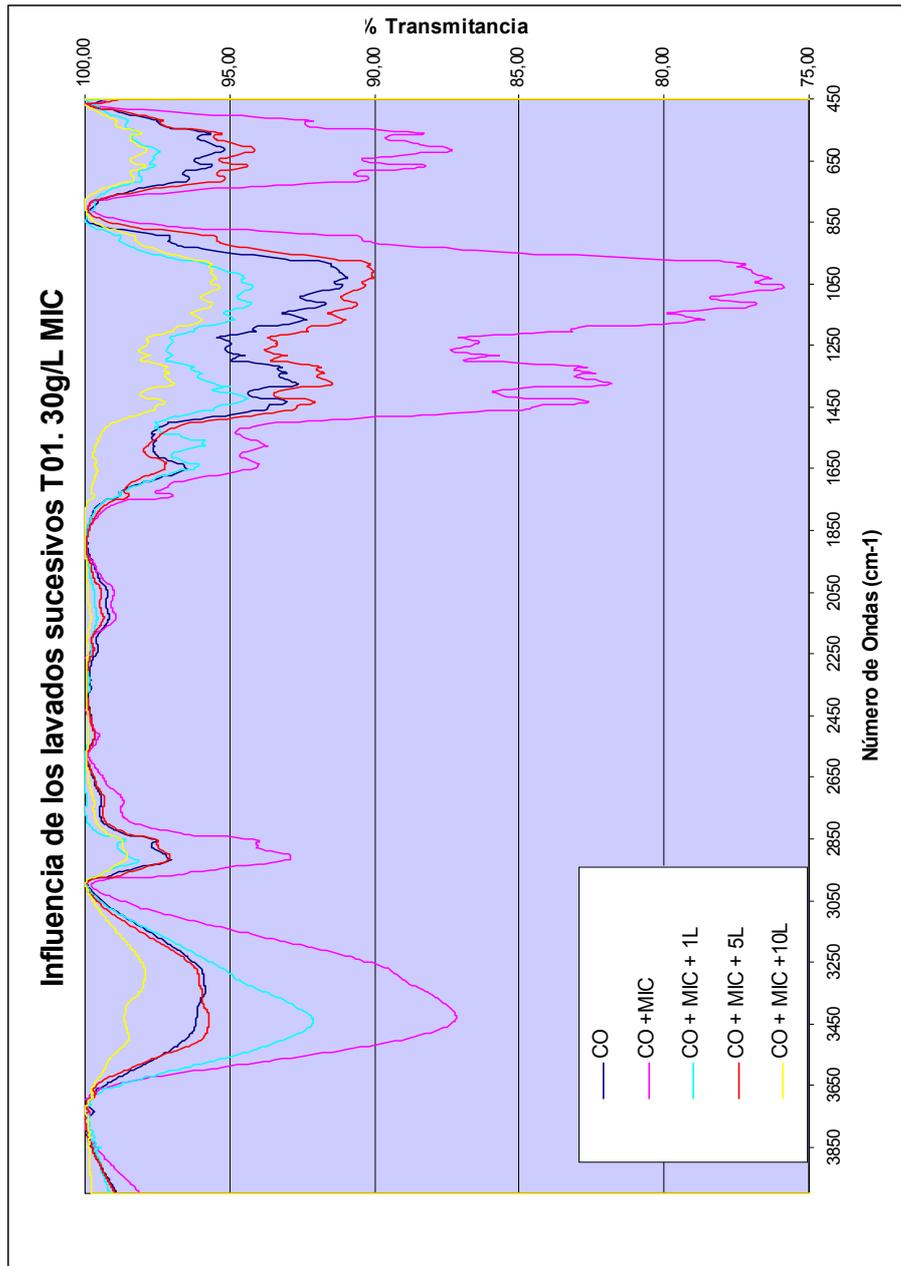


Figura nº 6.2.- Espectros agrupados de FTIR en absorbancia del tejido T01 (30 g/L).
 CO = Tejido de algodón sin microcápsulas, CO + MIC = T01 sin lavado. CO + MIC+1L = T01 con 1 Lavado ISO105 C01, CO + MIC+5L = T01 con 5 lavados ISO105 C01, CO + MIC+10L = T01 10 lavados sucesivos ISO105 C0.1.

La figura 6.2 muestra los mismos espectros de infrarrojo en la región comprendida entre 3750-3000 cm^{-1} . Los compuestos celulósicos presentan dos bandas anchas cuya intensidad depende de la posición de los grupos hidroxilos de la cadena, una centrada alrededor de 3485 cm^{-1} como consecuencia de la contribución de los grupos hidroxilo en posiciones terminales de la cadena de anhidroglucosa, y la otra centrada alrededor de 3300 cm^{-1} y que es asignada a los grupos hidroxilo presentes en el anillo de la cadena de anhidroglucosa [6.1, 6.2]

Los espectros de la microcápsulas presentados en el capítulo 5 muestran que los productos microencapsulados comerciales, para esta zona del espectro, tiene bandas, por lo que la adición de las microcápsulas a los tejidos de algodón también presentarán en sus espectros una contribución correspondiente a esta zona.

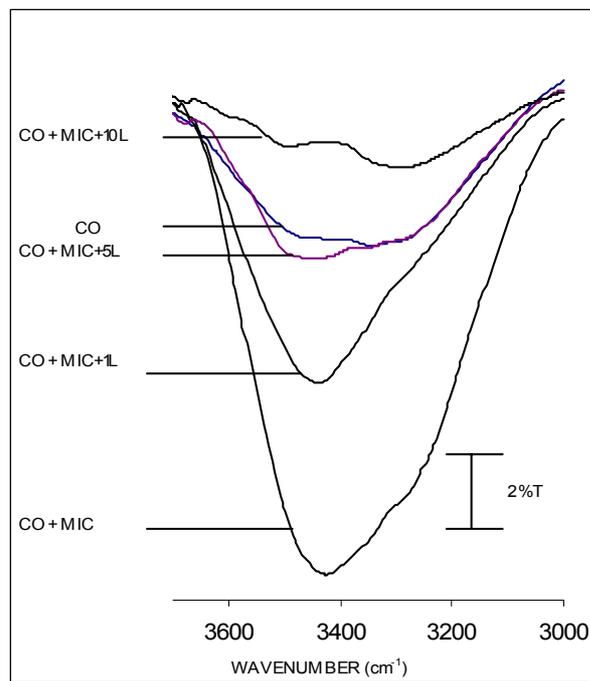


Figura n° 6.3.- Espectro en la región de OH stretching. "CO" = tejido de algodón sin tratamiento; "CO + MIC" = tejido de algodón cuando las microcápsulas se han aplicado y fijado, (CoMIC); "CO+MIC+1L" = CoMIC al aplicarle un ciclo de lavado; "CO+MIC+5L" = CoMIC al aplicarle 5 ciclos de lavado; "CO+MIC+10L" = CoMIC CoMIC al aplicarle 10 ciclos de lavado.

Para comprobar la pérdida de microcápsulas mediante espectroscopía infrarroja, se ha analizado la evolución de las bandas asignadas a la región de "Tensión de OH" sobre las siguientes probetas: Algodón sin microcápsulas (Co), algodón con microcápsulas termofijadas a 120° C (CoMIC), y CoMIC tras haberse lavado durante 1, 5 y 10 ciclos. La figura 6.3 muestra el comportamiento de los tejidos sometidos a estos tratamientos. La celulosa muestra las dos bandas citadas anteriormente, la correspondiente a 3300 cm⁻¹ y la de 3500 cm⁻¹.

Se puede apreciar que cuando el tejido contiene microcápsulas, la banda de OH stretching se encuentra centrada alrededor de 3450 cm⁻¹, el máximo de la intensidad se desplaza hacia posiciones centradas en la longitud de onda citada, lo que indica la presencia de una nueva banda asignada a la presencia de microcápsulas. Esta nueva banda, se superpone con la banda de grupos hidroxilos de la celulosa y varía la posición de la banda evolvente.

La modificación de las bandas con el tratamiento se ha cuantificado mediante la deconvolución de las bandas en la región del espectro citada. La curva evolvente se ha deconvolucionado según varios picos con distribución del tipo Gaussiana.

La mejor correspondencia con la evolvente se ha obtenido al deconvolucionar la curva en tres picos de curvas Gaussianas con los máximos centrados en las longitudes de onda de 3500 cm⁻¹, 3450 cm⁻¹ y 3300 cm⁻¹, a excepción de las muestras de algodón sin microcápsulas, en las que la banda centrada a 3450 cm⁻¹ no se aprecia, de modo que puede ser atribuida a la incorporación de las microcápsulas y ser el indicativo que revele la pérdida de éstas en los tratamientos. Esta banda se corresponde con los grupos amida, que no posee la celulosa [6.3-6.5]. Los resultados de la deconvolución se han representado en la figura 6.3.

Se puede observar una buena correspondencia entre la curva evolvente obtenida de modo experimental (negro) y la curva resultante (rojo) obtenida como la suma de las tres contribuciones individuales de las distintas bandas (verde).

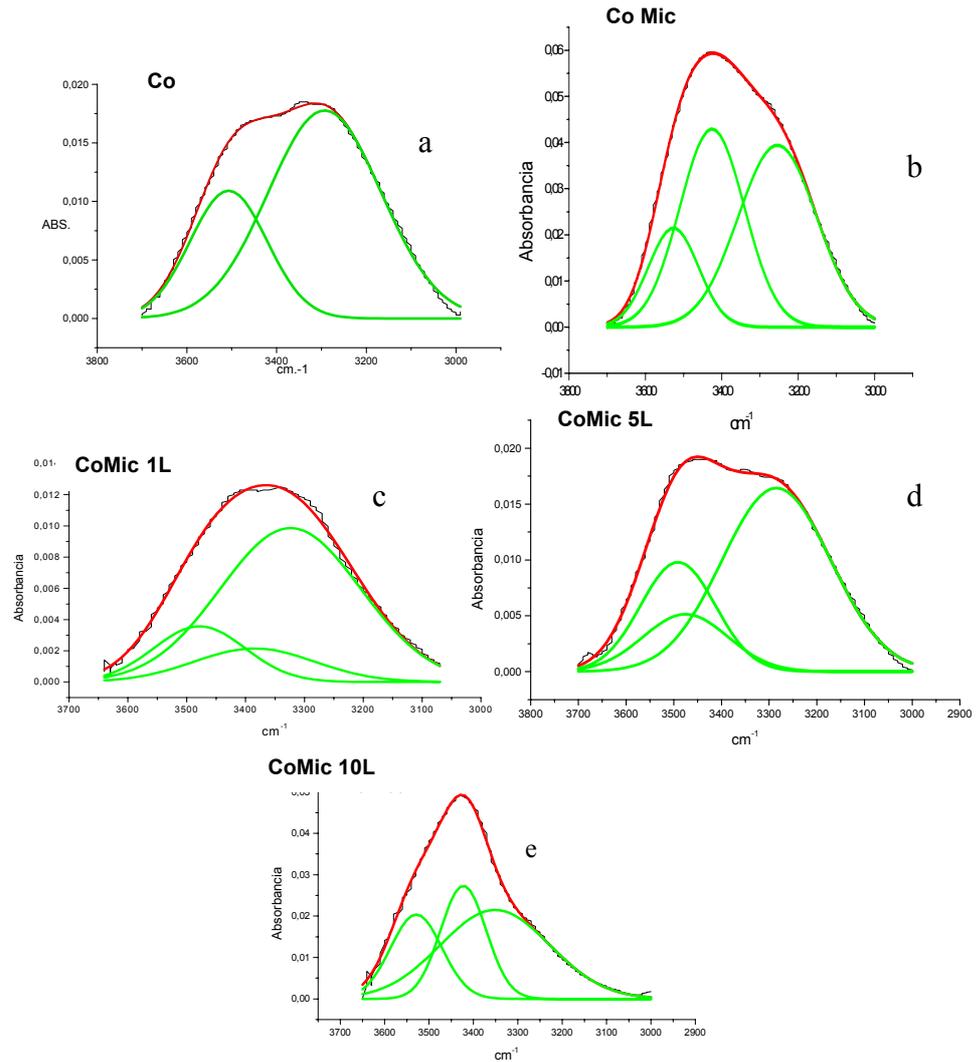


Figura 6.4.- Deconvolución de los espectros. "a" = Tejido de algodón sin tratamiento; "b" = Tejido de algodón con microcápsulas (CoMIC); "c" =CoMIC al aplicarle 1 ciclo de lavado; "d" =CoMIC al aplicarle 5 ciclos de lavado; "e" =CoMIC al aplicarle 10 ciclos de lavado.

El área de cada una de las bandas se muestra en la tabla 6.1, para las muestras evaluadas. Se puede apreciar que cuando el tejido de algodón no contiene microcápsulas, los valores de las áreas relativas son prácticamente cero. Cuando el tejido contiene microcápsulas, los valores relativos se ven incrementados, comparados con el tejido original. Cuando se aplican ciclos de lavado sobre el tejido, la relación de áreas tiende a disminuir hacia los valores que muestra el tejido sin microcápsulas.

Los valores que se han obtenido al calcular las áreas de cada una de las bandas deconvolucionadas se indican en la tabla 6.1, así como el cálculo relativo de la relación entre las áreas a 3300 y 3450 cm^{-1} , que se presenta en el gráfico 6.2.

MUESTRA	Banda I 3500 cm^{-1}	Banda II 3450 cm^{-1}	Banda III 3300 cm^{-1}	Área 3450 / Área 3300
	Unidades de Área	Unidades de Área	Unidades de Área	Area II / Area III
Co	1,98	0	5,63	0,00
CoMIC	3,54	9,11	10,15	0,90
CoMIC 1	2,95	3,53	6,62	0,53
CoMIC 5	1,92	1,15	4,7	0,24
CoMIC 10	0,55	0,69	2,95	0,23

La representación gráfica de los valores la relación de áreas frente al número de lavados, permite ajustar una curva exponencial lo que indicaría que la concentración de microcápsulas en el tejido respecto de la cantidad inicial, disminuye rápidamente en los primeros lavados, pero después del quinto lavado las disminuciones son más ralentizada.

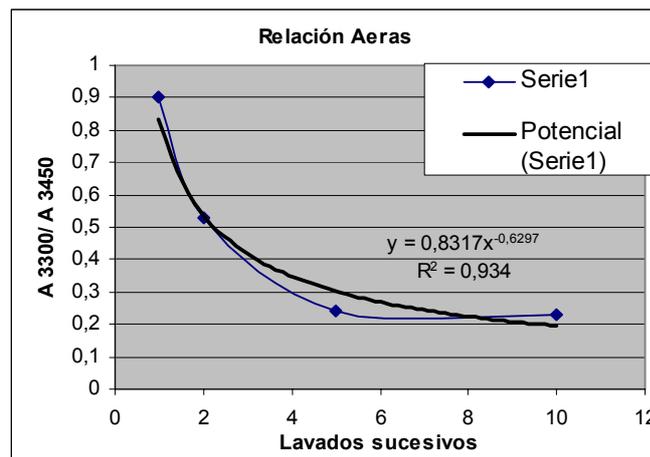


Figura 6.5.- Representación gráfica de la razón entre Áreas resultantes de la Deconvolución de los espectros, a 3300 / 3450 cm^{-1} .

1 Intensidades del espectro del tejido T02 (30g/L CENTER FINISH 164/02)

2 Intensidades del espectro del tejido T02 después de un lavado ISO 105 C01

5 Intensidades del espectro del tejido T02 después de cinco lavados ISO 105 C01

10. Intensidades del espectro del tejido T02 después de diez lavados ISO 105 C01

Si se establece una relación más sencilla entre ratio de áreas deconvolucionadas, incluyendo el tejido de algodón sin microcápsulas, junto al tejido con ellas, El primero representaría concentración 0 de microcápsulas, y el segundo equivaldría a la concentración máxima según el fulardado a la que podríamos asignar valor de la unidad.

Los lavados tendrían valores intermedios entre 0 [concentración de microcápsulas] y 1 [concentración máxima de microcápsulas dependiente del baño de fulardado]. Los valores de ratios de áreas de los lavados les corresponderían valores intermedios. Esto podría representar como en la figura 6.6. Al primer lavado le correspondería una concentración equivalente 47%, al tejido con cinco lavados 21% y a de diez lavados el 20%, respecto de la cantidad de microcápsulas depositadas por fulardado

Según esto, después de diez lavados todavía existen microcápsulas sobre los tejidos.

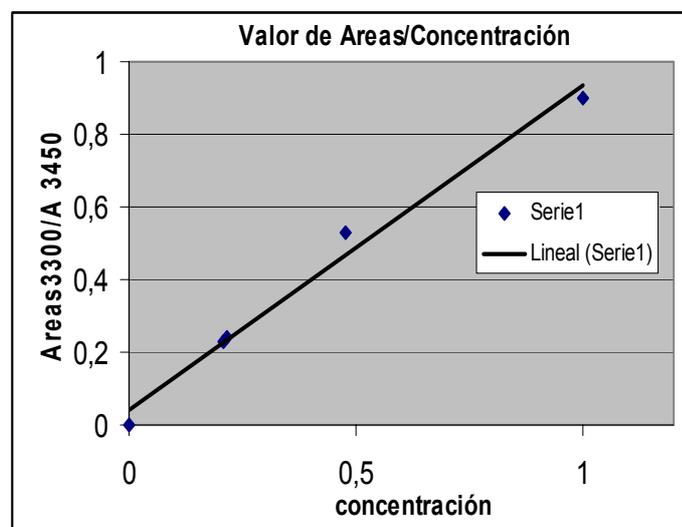


Figura nº 6.6. representación grafica de la relación de áreas con la concentración inicial de microcápsulas en el tejido

Con el objetivo de verificar estos resultados, se ha estudiado otra región del espectro infrarrojo en la que se aprecian variaciones. La figura 6.4., muestra el espectro de los mismos tejidos analizados anteriormente pero en la región comprendida entre 1800 y 1500 cm^{-1} . En esta región se encuentra la banda correspondiente al grupo carboxílico, comprendida entre 1740 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} , cuando los grupos carboxílicos libres varían a carboxilatos [6.6-6.9]. La banda alrededor de 1560 cm^{-1} corresponde con la vibración de tensión C-N [6.10, 6.11], además esta banda corresponde a los grupos amida como consecuencia de la vibración de flexión del NH_2 [6.10, 6.12, 6.13] y la banda centrada alrededor de 1650 cm^{-1} se relaciona con la vibración tensión del CO de los grupos amida [6.11].

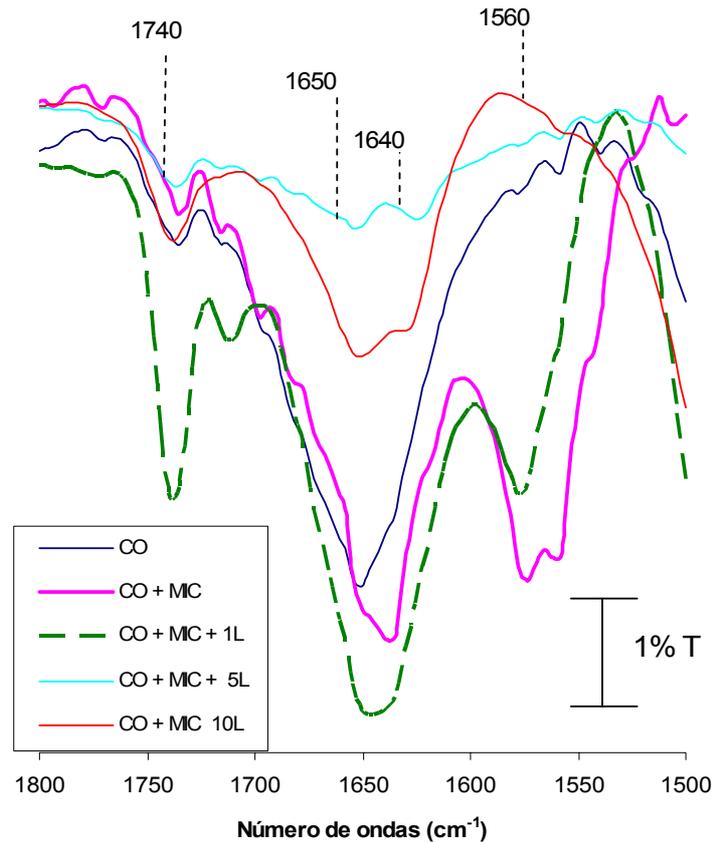


Figura 6.7.- Espectro en la región 1800 – 1500 cm^{-1} . CO = Muestra de algodón sin microcápsulas; CO+ MIC = Muestra de algodón con microcápsulas (T01). CO + MIC + 1L = (T01) al aplicarle un ciclo de lavado; CO + MIC + 5L = T01 al aplicarle 5 ciclos de lavado; CO + MIC + 10L = T1 al aplicarle 10 ciclos de lavado.

Cuando se analiza la figura 6.7, las bandas correspondientes a la vibración de los grupos amida alrededor de 1560 cm^{-1} se puede apreciar cuando el tejido contiene microcápsulas (CoMIC), y decrece cuando las muestras se someten a distintos ciclos de lavado. (CoMIC 1, CoMIC 5) hasta el punto que, esa banda no se aprecia cuando se estudia el espectro correspondiente a el tejido de algodón, o cuando el tejido con microcápsulas CoMIC se ha sometido a diez ciclos de lavado (CoMIC 10), tal y como se refleja en la tabla 6.2. Cada muestra se ha analizado calculando el valor de la transmitancia en el punto máximo, tomando como referencia la línea de base. El mismo sistema de análisis se ha aplicado cuando se han analizado las bandas a 1640 cm^{-1} y 1650 cm^{-1} . Se puede apreciar que el máximo de la banda a 1650 cm^{-1} se desplaza hacia 1640 cm^{-1} cuando las microcápsulas se encuentran sobre el tejido, de ese modo el ratio "I 1650 / I 1640" es mayor que uno cuando las muestras contienen microcápsulas, y decrece a medida que se

va incrementando el número de ciclos de lavado aplicados, tal y como se puede apreciar en la tabla 6.2.

Tabla 6.2.- Ratios de intensidad			Fracciones		
MUESTRA	I 1560 / I 1650	I 1640 / I 1650	MUESTRA LAVADOS	I 1560 / I 1650 CoMIC	I 1640 / I 1650 CoMIC
Co	0,14	0,68			
CoMIC	0,96	1,09	0	1,00	1,00
CoMIC 1	0,64	0,96	1	0,67	0,88
CoMIC 5	0,33	0,93	5	0,34	0,85
CoMIC 10	0,33	0,92	10	0,34	0,84

La representación gráfica de los valores de las intensidades de señal para las bandas indicadas en La tabla 6.2 muestra la misma tendencia que los valores de las áreas deconvolucionadas de la tabla 6.1. En la representación grafica se compara los valores del tejido con microcápsulas sin ningún lavado, y los correspondientes valores para el mismo tejido con 1, 5, y 10 lavados.

Expresado en fracciones se observa que la disminución de la relación de intensidad es mas proporcional a los valores anteriormente encontrados en las bandas 1560/1650 que en la relación entre las bandas 1640/1650

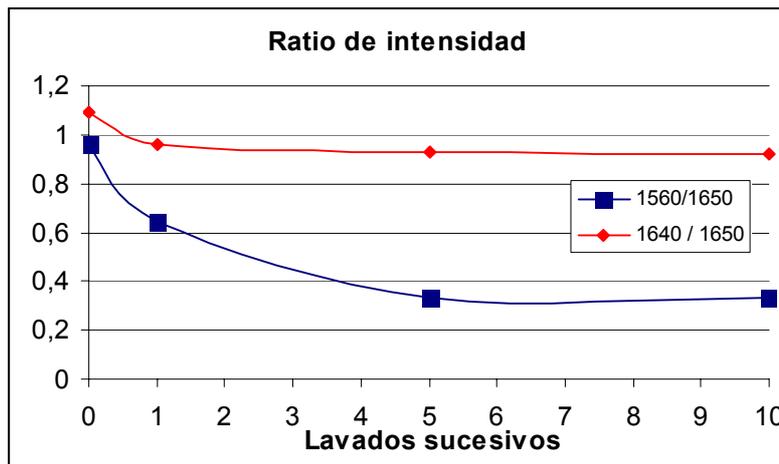


Figura 6.8.- Relación de intensidades de los espectros de los lavados sucesivos.
 1 Intensidades del espectro del tejido T01 (30g/L CENTER FINISH 164/02)
 2 Intensidades del espectro del tejido T01 después de un lavado ISO 105 C01
 3 Intensidades del espectro del tejido T01 después de cinco lavados ISO 105 C01
 4 Intensidades del espectro del tejido T01 después de diez lavados ISO 105 C01

6.3.- INFLUENCIA DEL LAVADO .MICROSOCOPIA ELECTRONICA.

La espectroscopía infrarroja del apartado anterior se muestra como una herramienta capaz de cuantificar la presencia de microcápsulas sobre el textil, por otra parte la microscopía electrónica permite confirmar mediante la visión de las superficies de los tejidos el estado de las microcápsulas así como su situación.

En este apartado del capítulo de resultados se mostraran las imágenes obtenidas de los tejidos sometidos a lavados sucesivos.

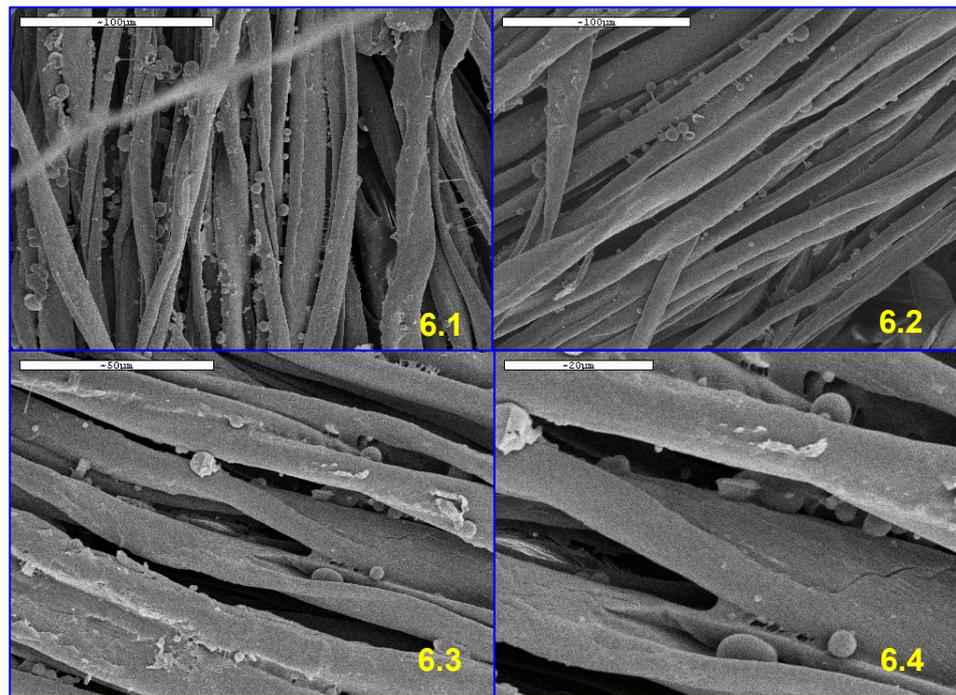


Figura 6.9.- Comparación entre el tejido sin lavar y después de 1 lavado.
Imagen 6.1= Tejido T01 (30 g/L de CENTER FINISH 164/02 Menta1) sin lavar a 500 aumentos.
Imagen 6.2 = Tejido T01 1 Lavado ISO 105 C01 a 500 aumentos.
Imagen 6.3 = Tejido T01 Lavado ISO 105 C01 a 1000 aumentos
Imagen 6.4 = Tejido T01 1 Lavado ISO 105 C01 a 2000 aumentos.

En la figura 6.9, las dos primeras imágenes, 6.1 y 6.2, realizadas a 500 aumentos, permiten observar y comparar las microcápsulas presentes en el tejido antes y después del primer ensayo lavado. Las imágenes 6.3 y 6.4 son detalles de zonas del tejido donde se observa una mayor degradación, al mismo tiempo se puede apreciar microcápsulas sin deterioro alguno.

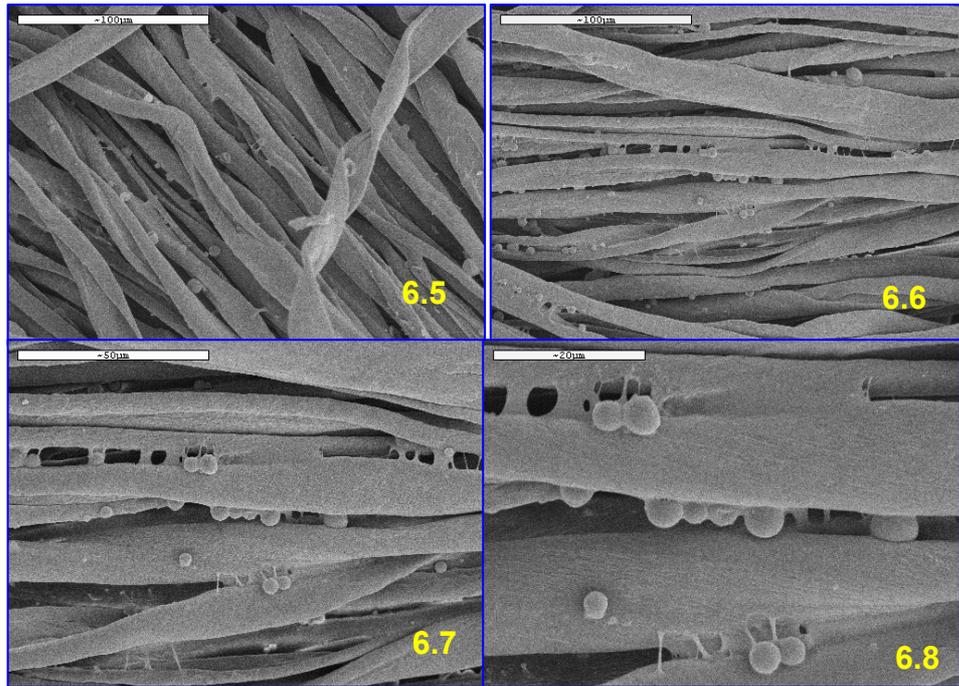


Figura 6.10.- Comparación entre el tejido sin lavar y después de 5 lavados.
Imagen 6.5 = Tejido T01 (30 g/L de CENTER FINISH 164/02 Menta1) sin lavar a 500 aumentos.
Imagen 6.6 = Tejido T01 5 Lavados ISO 105 C01 a 500 aumentos.
Imagen 6.7 = Tejido T01 5 Lavados ISO 105 C01 a 1000 aumentos
Imagen 6.8 = Tejido T01 5 Lavados ISO 105 C01 a 2000 aumentos.

En la figura 6.10, la imagen 6.5 aparentemente presenta menos microcápsulas que la nº 6.6 que ha experimentado 5 ensayos de lavados, pero se ha escogido ésta, que corresponde a otra zona del tejido por no repetir la 6.1 usada anteriormente. De esta forma se consigue una idea más general de la distribución de las microcápsulas

Junto con alguna microcápsulas degradadas, las imágenes seleccionadas 6.7 y 6.8 muestran que todavía permanecen ligadas a las fibras y con forma esférica, microcápsulas que interpretamos llenas, y que serían las responsables de la señal producida en los espectros infrarrojos.

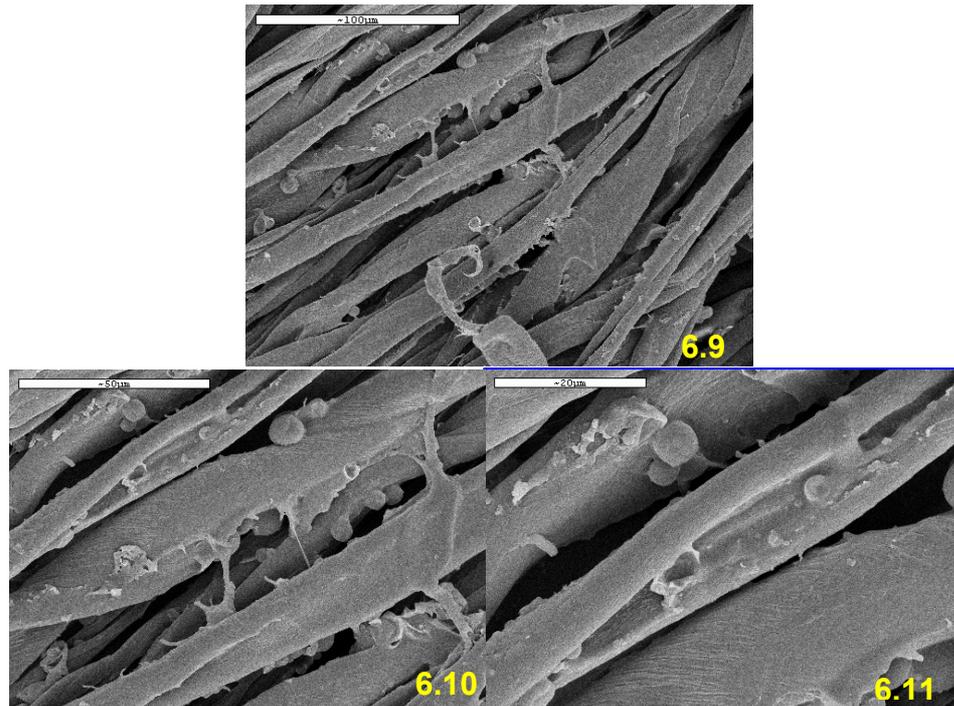


Figura 6.11.- Imágenes con 10 Lavados ISO 105 C01
 Imagen 6. 9 = Tejido T01 10 Lavados ISO 105 C01 a 500 aumentos.
 Imagen 6.10 = Tejido T01 10 Lavados ISO 105 C01 a 1000 aumentos
 Imagen 6.11 = Tejido T01 10 Lavados ISO 105 C01 a 2000 aumentos.

Las tres imágenes (6.9, 6.10 y 6.11) corresponden a muestras de tejido con microcápsulas que han experimentado 10 ensayos de lavado a diferentes ampliaciones. Las tres tienen cápsulas totalmente rotas y degradadas pero todavía es posible encontrar en zonas internas respecto del plano de la imagen con microcápsulas casi llenas. Esta pequeña cantidad de microcápsulas llenas sería la responsable de la señal detectada en el espectro infrarrojo.

6.4.- EFECTOS DE LOS ENSAYOS DE FROTE. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.

Sobre muestras del mismo tejido con microcápsulas (T01), que se ha estudiado el comportamiento frente a lavados sucesivos, se han aplicado ensayos normalizados de frote, según la Norma UNE EN ISO 105 X12 tanto frote seco como frote húmedo y se ha valorado exclusivamente mediante microscopía electrónica.

El efecto de la acción del vástago de frote del Crockmeter sobre las microcápsulas es intenso en la zona de contacto. Esta zona es donde las

cápsulas aparecen rotas y vacías. Las zonas sin contacto y ni frote permanecen intactas. Este efecto es visible en las micrografías 6.12 y 6.13.

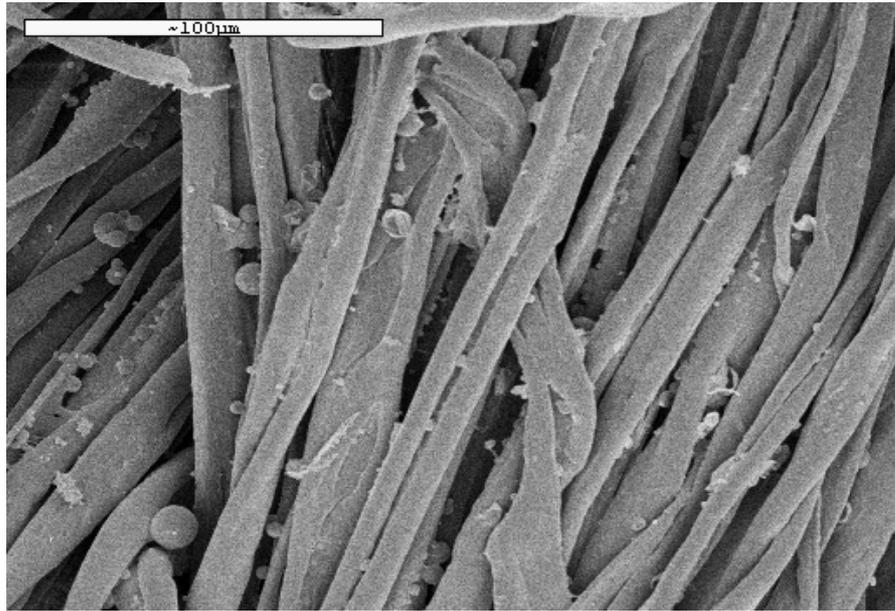


Figura 6.12.-. Tejido T01 Ensayo ISO 105 X12 a 500 aumentos. Frote seco

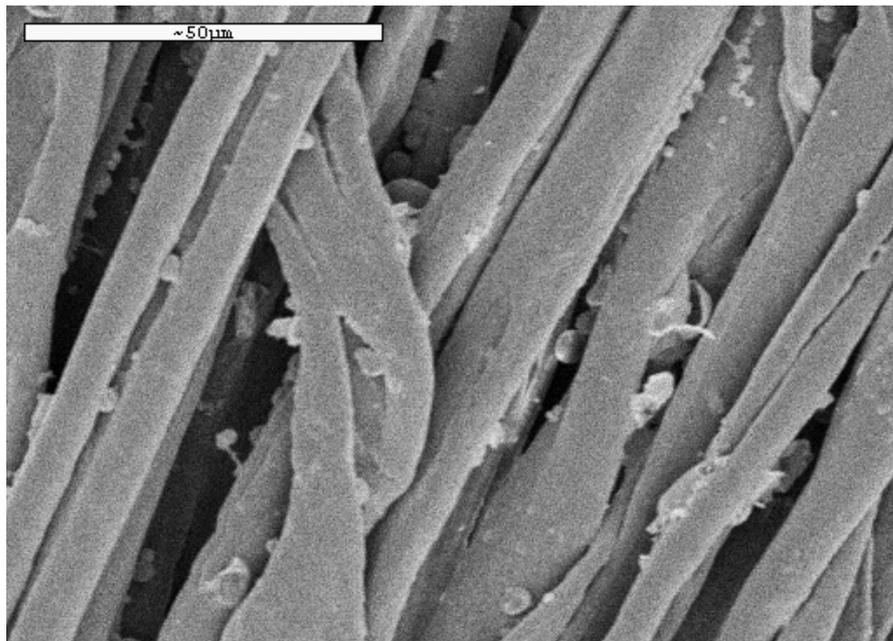


Figura 6.13.-. Tejido T01 Ensayo ISO 105 X12 a 1000 aumentos. Frote seco.

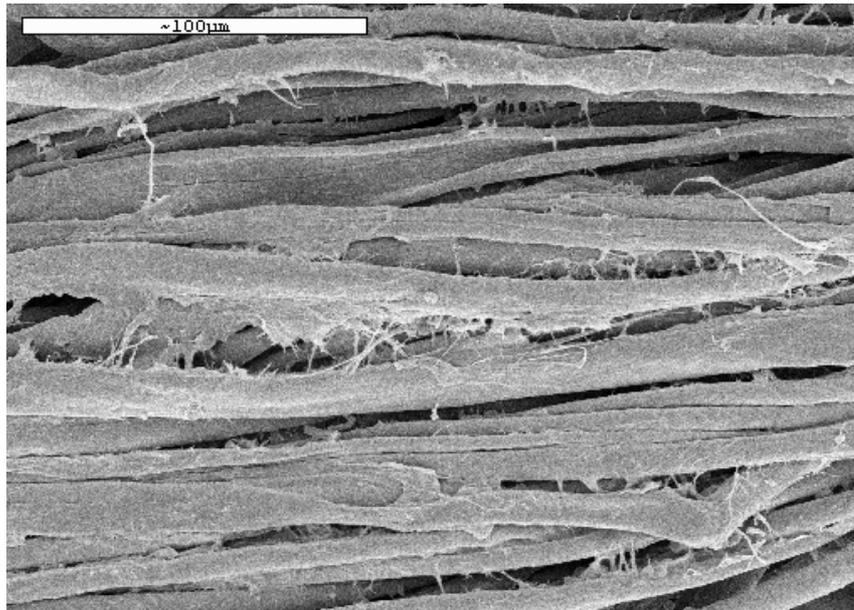


Figura 6.14.- Tejido T01 Ensayo ISO 105 X12 a 500 aumentos Frote húmedo.

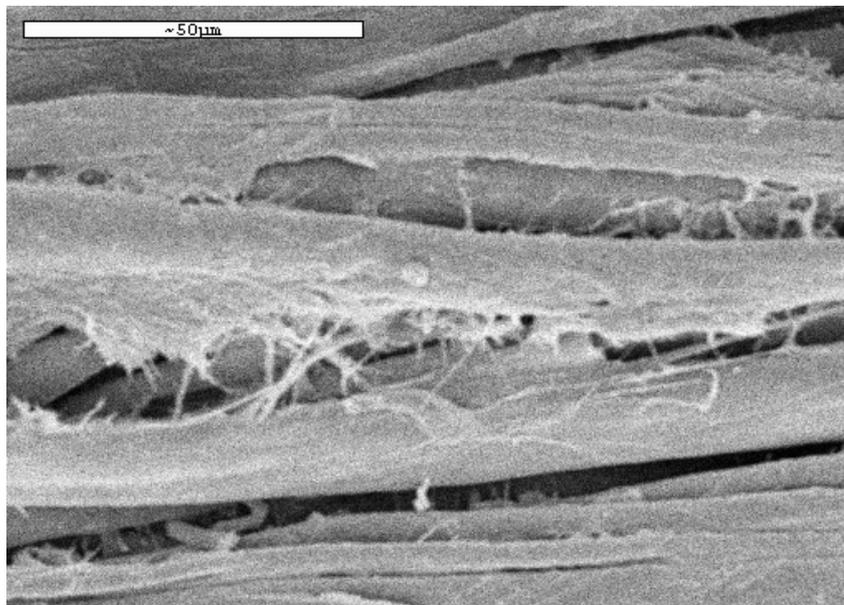


Figura 6.15.- Tejido T01 Ensayo ISO 105 X12 a 1000 aumentos Frote húmedo.

Las figuras 6.14 y 6.15 muestran la fuerte acción del ensayo de frote húmedo sobre los tejidos. Se aprecia más agresiva que en el frote seco, afectando en el primero incluso a la resina presente en el tejido.

Esta degradación por frote se estimó muy intensa y se procedió a obtener imágenes por SEM del tejido testigo de ambos ensayos para buscar transferencia de microcápsulas. Ver figuras 6.16 y 6.17.

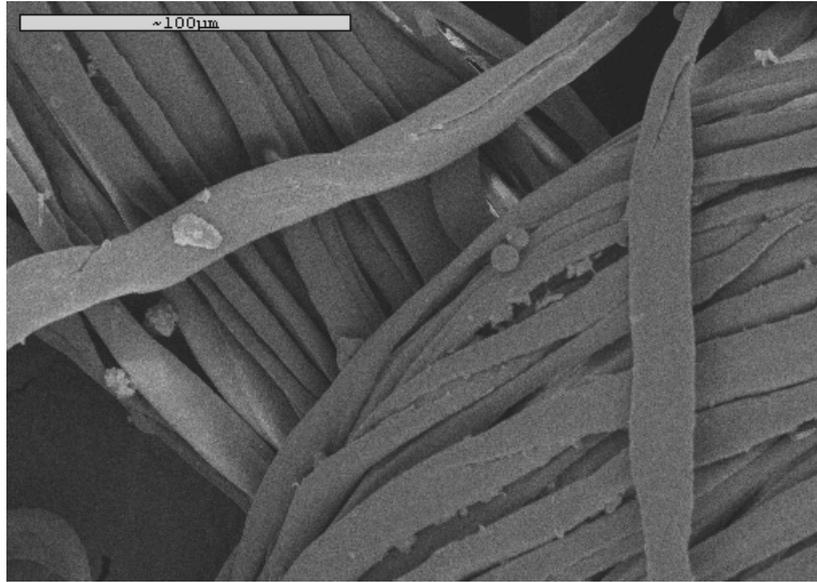


Figura 6.16.- Testigo del ensayo ISO 105 X12 frote seco 500 aumentos

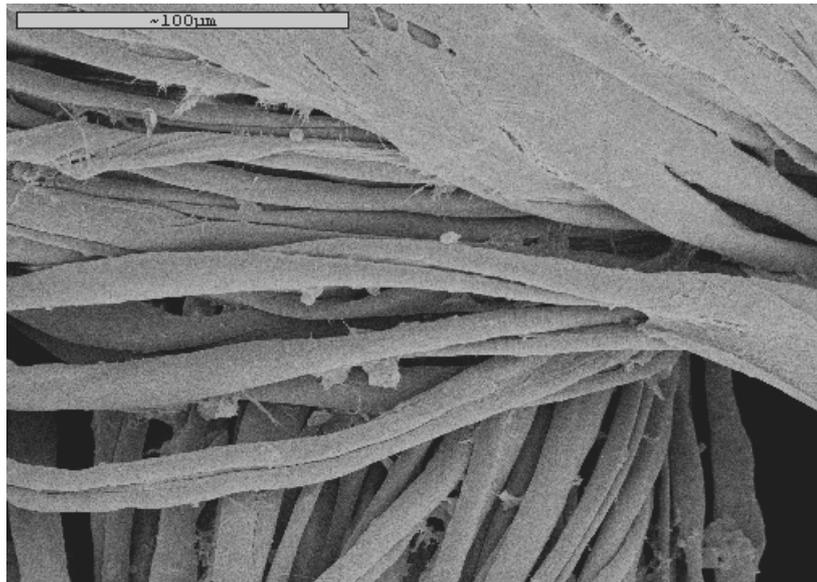


Figura 6.17.- Testigo del ensayo ISO 105 X12 frote húmedo 500 aumentos

En las dos figuras (6.16, 6.17) de los tejidos testigos se observa la presencia de microcápsulas, incluso esféricas, equivalente a llenas.

6.5.- CONCLUSIONES

Se presentan conclusiones referentes a los dos ensayos de degradación analizados hasta el momento, los lavados sucesivos y el frote, realizados ambos sobre el tejido referenciado T01 obtenido con 30 g/L de producto microencapsulado Center Finish 164/02, Menta1,

6.5.1. Ensayos de lavado

Los espectros infrarrojos de las muestras de tejido estudiadas presentan distintas propiedades en la región comprendida entre 3750 y 3000 cm^{-1} , se observa una banda ancha que corresponde a la tensión de OH.

Un estudio minucioso de la esta región sobre las fibras de algodón demuestra que se aprecia la contribución de dos bandas, una de ellas centrada sobre 3500 cm^{-1} (banda I) y la otra sobre 3300 cm^{-1} (banda III). Cuando se aplica el tratamiento que incorpora microcápsulas al tejido, se aprecia la aparición de una nueva banda, centrada alrededor de los 3450 cm^{-1} (banda II), esta banda, se asigna a los grupos amida que proceden de las microcápsulas y que se han incorporado al tejido.

El área de estas bandas es sensible al tratamiento aplicado, y decrece cuando las microcápsulas se eliminan de la superficie del tejido. Para comprobar este comportamiento, se han analizado otras bandas. La banda de 1560 cm^{-1} asignada a los grupos amida se modifica como consecuencia del tratamiento, de modo que la relación de intensidades I_{1560} / I_{1650} y la relación " I_{1640} / I_{1650} ", cuando se refiere a intensidades, o la relación A_{3300} / A_{3450} , cuando se estudian áreas deconvolucionadas, permite conocer la presencia del tratamiento o no sobre la superficie del tejido, tal y como se demuestra mediante el análisis de las imágenes obtenidas por SEM. Las proporciones entre las áreas de las bandas A_{3300} / A_{3450} , o si se trata de intensidades " I_{1560} / I_{1650} " y " I_{1640} / I_{1650} " se pueden considerar como parámetros válidos para detectar la presencia de microcápsulas sobre el tejido.

6.5.2. Ensayos de frote.

Los ensayos de frote y su posterior análisis por microscopía electrónica, ponen de manifiesto, tal y como era de esperar que el frote en húmedo es más agresivo que en seco, aunque se aprecian ciertas zonas del tejido en que las microcápsulas no están alteradas como consecuencia de haberse alojado en regiones protegidas y a las que el dispositivo de frote no ha conseguido acceder. Se ha demostrado que el tejido testigo con el que se han realizado los frotos, ha arrastrado algunas microcápsulas que no se han roto, lo cual, pese a la fuerte abrasión creada, muestra que la membrana de las microcápsulas es resistente.

6.6.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE MICROCÁPSULAS.

Para relacionar la concentración de microcápsulas en el baño de fulardado con la cantidad de microcápsulas existentes sobre el tejido, se han realizado fulardados con cuatro concentraciones de producto distintas, con el mismo producto y analizar la evolución del espectro respecto de la cantidad de microcápsulas.

El producto microencapsulado utilizado ha sido el CENTER FINISH 164/02 Menta, que aparece referenciado como Menta 3. Se trata de un producto nuevo cuya caracterización se ha incluido junto con los otros.

Las aplicaciones se han realizado sobre el mismo algodón que se disponía. Y los baños de fulardado contenían: las concentraciones empleadas son:

- 10 g/L
- 30 g/L
- 40 g/L
- 60 g/L

Y en todos los casos con la misma cantidad de resina (15 g/L), posteriormente realizando el termofijado a la temperatura de 120° C, de modo que la variable a estudiar en este caso ha sido la concentración de microcápsulas.

Dado que la influencia de la concentración implica mayor cantidad de microcápsulas en el baño, se estima que la cantidad de éstas sobre el tejido también debe verse aumentada, comportamiento que se puede verificar en el estudio por microscopía electrónica. Las imágenes seleccionadas están en el capítulo 5

Se ha seguido el procedimiento establecido en los apartados anteriores y que se aplicará también en estudios sucesivos. Se han representado los espectros obtenidos por Infrarrojos observando una variación en el espectro de la celulosa en la zona correspondiente a la banda de tensión de OH,

Cuando se representa el espectro de cada uno de los tejidos obtenidos con las distintas concentraciones de productos microencapsulados se obtiene la figura que se muestra a continuación:

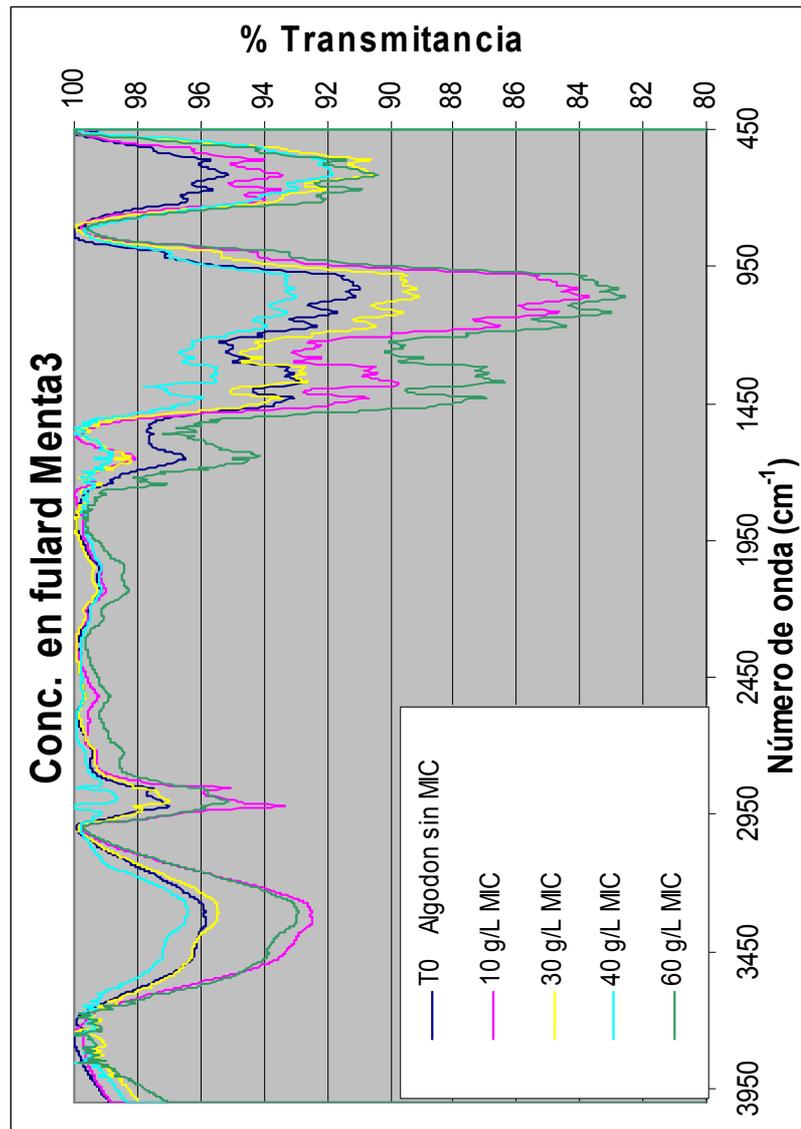


Fig. 6.18.- Espectroscopia infrarroja de los tejidos con microcápsulas, diferenciados por la concentración de microcápsulas aplicadas. T0 = Tejido sin microcápsulas; C31= Tejido Con microcápsulas cuyo baño contenía 10 g/L.; C33= Tejido Con microcápsulas cuyo baño contenía 30 g/L; C34= Tejido Con microcápsulas cuyo baño contenía 40 g/L; C36= Tejido Con microcápsulas cuyo baño contenía 60 g/L
En todos los tejidos el producto aplicado es CENTER FINISH 164/02 (Menta3)

Siguiendo el criterio establecido, se ha realizado la deconvolución de las bandas obtenidas de modo experimental en tres curvas que sumadas darán como evolvente una curva muy similar a la obtenida directamente mediante el FTIR en el proceso experimental.

Los valores de las áreas se representan en la tabla 6.3

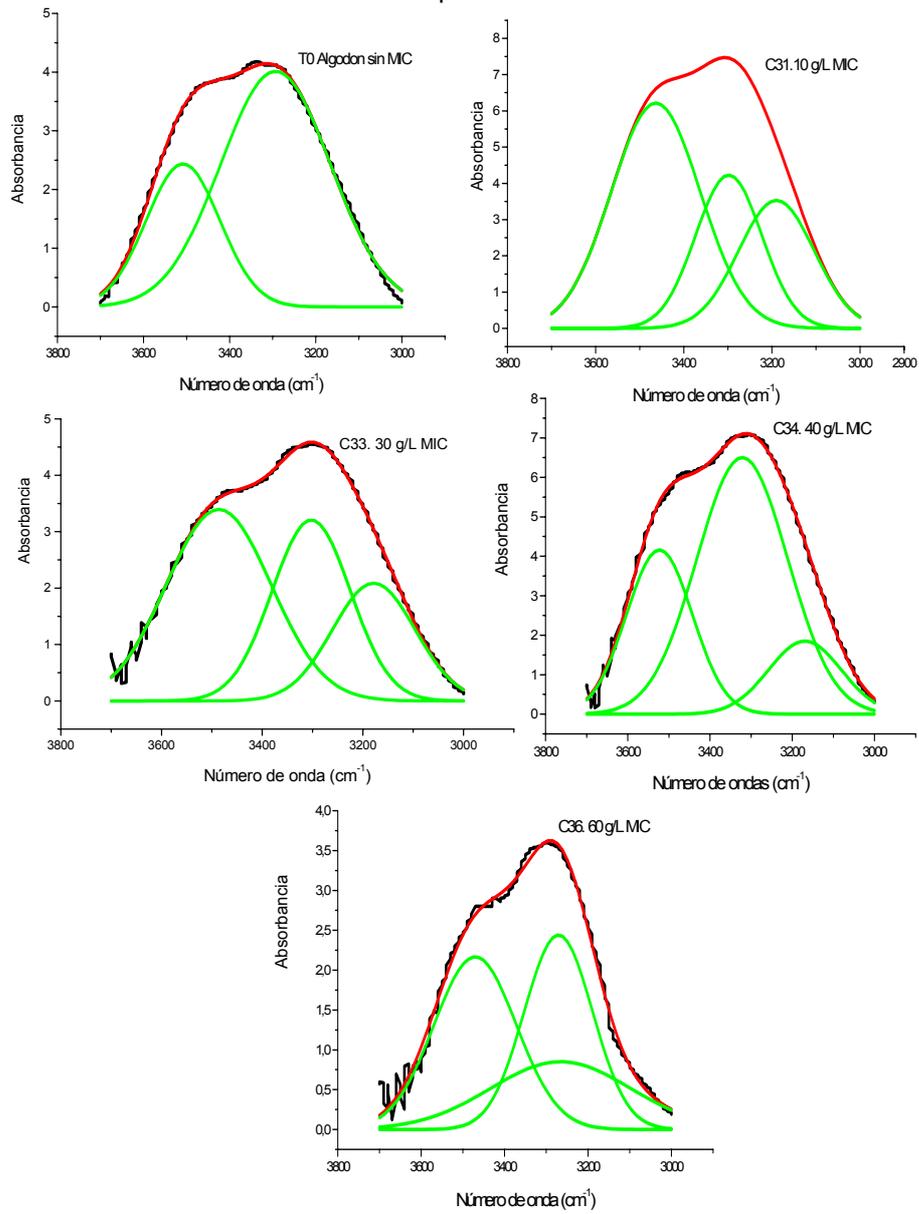


Figura 6.19.- Deconvolución de la región de tensión de OH de los espectros obtenidos de los tejidos con distintas concentraciones. a = Tejido sin microcápsulas; b = Tejido Con microcápsulas cuyo baño contenía 10 g/L.; c = Tejido Con microcápsulas cuyo baño contenía 30 g/L.; d = Tejido Con microcápsulas cuyo baño contenía 40 g/L.; e = Tejido Con microcápsulas cuyo baño contenía 60 g/L.;

Para cada una de las curvas se ha calculado el área que ésta encierra, mostrándose en la tabla que se observa a continuación y en la que se ha calculado el ratio entre áreas obtenido para cada caso.

Tabla 6.3	CONCENTRACIONES				
	BANDA I	BANDA II	BANDA III	Relación entre Áreas	
	3500 cm ⁻¹	3300 cm ⁻¹	3200 cm ⁻¹		
	Unidades de área			II / I	II / III
T0	2,27	0,00	5,57	0,00	0,00
C31120	3,30	3,47	6,85	1,05	0,51
C33120	1,87	2,72	3,86	1,46	0,71
C34120	1,56	2,35	2,18	1,51	1,08
C36120	3,63	7,82	1,78	2,15	4,39

Tabla 6.3.- Áreas de las bandas deconvolucionadas para cada uno de los espectros obtenidos de los tejidos con diversa concentración de microcápsulas en la región del espectro comprendida entre 3700 y 3000 cm⁻¹.

Si los ratios obtenidos se representan en función de la concentración de producto, se obtiene una figura que se puede observar en la fig. 6.20.

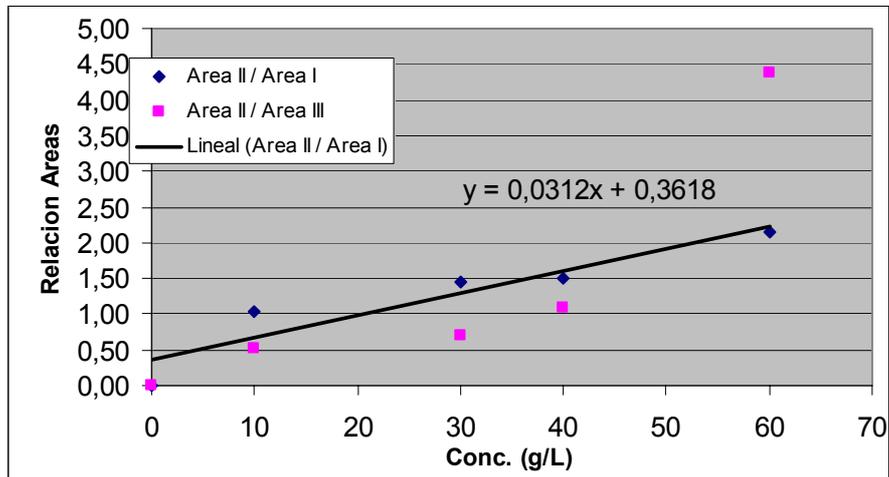


Figura 6.20.- Representación gráfica de los ratios de Áreas, respecto de la concentración. Solo se ha ajustado una recta para la relación Área II / Área I. Cada serie de datos en la tabla está representado con su color.

La relación Área II / Área I, guarda un mayor grado de proporcionalidad que la relación Área II / Área III, esta última presenta un incremento más ralentizado a pequeñas concentraciones y se incrementa de forma más acusada cuando la concentración de microcápsulas del baño aumenta. La relación Área II / Área III, presenta un comportamiento similar, con un punto de inflexión alrededor de los 40 g/L.

6.7.- EFECTO DE LAS VARIACIONES TÉRMICAS

En los artículos textiles es habitual que el tejido se someta a un tratamiento térmico, bien durante el procesado del mismo (procesos de tintura, secado, termofijado, etc.) como durante su conservación o uso (lavados y secados a temperatura, planchado, etc.).

El desarrollo de este apartado de la tesis pretende demostrar la influencia de los tratamientos térmicos no sobre las fibras de algodón en sí, ampliamente conocidos por los profesionales del sector, sino sobre los microencapsulados aplicados sobre tejidos de algodón. El estudio que se pretende abordar con objeto de evaluar la influencia de las variaciones térmicas sobre los microencapsulados, se dividirá en dos grandes bloques en función del tratamiento aplicado y que son:

- Termofijado
- Planchado.

6.8.- INFLUENCIA DEL TERMOFIJADO

Para el desarrollo de este apartado, se ha partido de tejido de algodón referenciado como C36 y preparado con microcápsulas de menta 3 (CENTER FINISH 164/02) mediante impregnación en fulard con un baño de 60 g/L y 15 g/L de Resina Centes BC. La impregnación ha alcanzado el valor del 90 % (pick up)

Una vez aplicado el producto sobre el tejido se ha procedido a realizar un proceso de termofijado con el objeto de polimerizar la resina y fijar la microcápsulas. Y dado que en este apartado de la tesis se ha planteado la posibilidad de obtener variaciones en cuanto al estado o comportamiento de las microcápsulas como consecuencia de la acción térmica se ha sometido el tejido a distintas temperaturas de termofijado (120° C, 140° C y 160° C), durante un tiempo de 10 minutos.

Una vez aplicados los distintos tratamientos térmicos, cada una de las muestras se ha analizado mediante distintas técnicas como son:

- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

6.8.1.- Influencia Del Termofijado. Espectroscopia Infrarroja Por Transformada De Fourier (FTIR).

Los espectros de los tejidos termofijados a las tres temperaturas indicadas, se presentan agrupados en la figura 6.21 junto con el del mismo tejido sin termofijar.

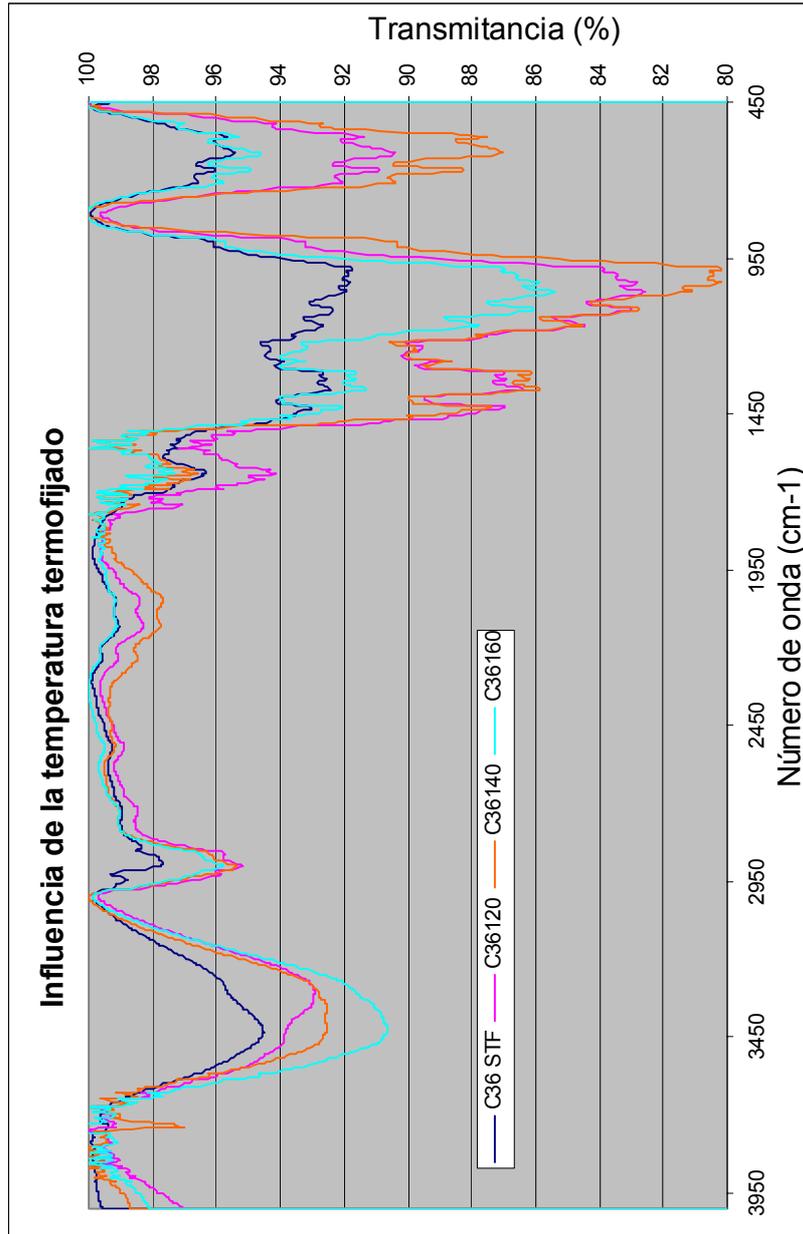


Fig. 6.21.- Espectroscopia infrarroja de los tejidos con microcápsulas, termofijados a distintas temperaturas. C36STF = Tejido con microcápsulas sin termofijar; C36120 = Tejido Con microcápsulas termofijado a 120° C; C36140 = Tejido Con microcápsulas termofijado a 140° C; C36160 = Tejido Con microcápsulas termofijado a 160° C.

En esta figura, 6.21 se puede observar que la zona correspondiente a la tensión de OH, comprendida entre 3700 y 3000 cm^{-1} , presenta ciertas diferencias respecto del algodón con microcápsulas sin termofijar.

Para el análisis de esta región, se ha procedido a realizar la deconvolución de las curvas en curvas de menor tamaño y suma da como resultado una envolvente que debe corresponder con el espectro obtenido de modo experimental. Este proceso se ha realizado de forma igual al descrito anteriormente en el apartado que aborda la influencia de los ciclos de lavado.

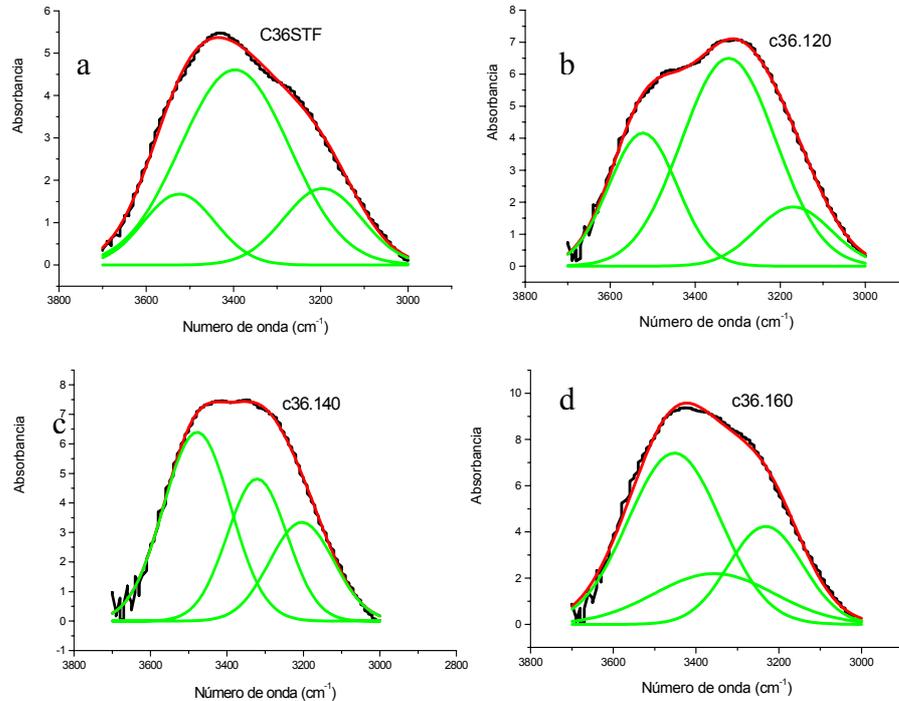


Figura 6.22...- Deconvolución de la región de tensión de OH de los espectros obtenidos de los tejidos termofijados a distintas temperaturas.

a = Espectro del tejido sin termofijar; b= espectro del tejido termofijado a 120°C ; c= espectro del tejido termofijado a 140°C ; d= espectro del tejido termofijado a 160°C .

La representación de la figura 6.22, permite apreciar la existencia de tres bandas claramente diferenciadas y que tal y como se ha descrito anteriormente, la banda central es atribuible únicamente a la presencia del tratamiento de las microcápsulas por pertenecer a bandas amina, presentes en la microcápsula y no en la fibra de algodón. Un estudio en profundidad de cada una de las bandas permite observar una evolución en la banda central con la temperatura. Ésta, tiende a disminuir a medida que se aplican tratamientos térmicos más intensos, es decir, el área de la banda es inversamente proporcional al incremento de temperatura. Con objeto de verificar esta tendencia detectada, se ha procedido a realizar el cálculo de las áreas de cada

una de las bandas en que se ha dividido esta región del espectro, resultados que se muestran en la tabla 6.4:

Áreas de las bandas deconvolucionadas entre 3700 y 3000 cm^{-1} . Y relaciones entre ellas.

Tabla 6.4.- Ratios de Áreas				RATIO	
	BANDA I 3500	BANDA II 3300	BANDA III 3200	II / I	II / III
C36STF	1,76	6,28	1,50	3,57	4,20
C36120	3,63	7,82	1,78	2,15	4,39
C36140	6,11	4,09	3,06	0,67	1,34
C36160	9,07	3,46	4,15	0,38	0,83

Con el fin de evitar la influencia que pudiera producir la obtención de una mayor señal en un espectro que en otro, se ha procedido a establecer ratios que relacionan las áreas de cada una de las bandas. El análisis de estos ratios nos ofrece una visión clara de cuál es el comportamiento de las bandas. Se puede apreciar que prácticamente no existen diferencias entre el tejido sin termofijar y el tejido termofijado a 120° C.

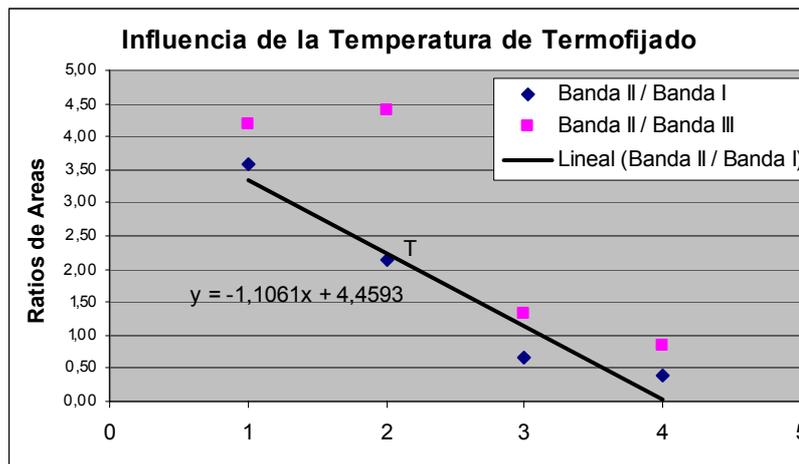


Figura nº 6.23. Representación gráfica de los ratios obtenidos por cociente entre las áreas deconvolucionadas Banda II/ Banda I y Banda II/Banda III. Cada serie de datos de la tabla 6.4 se representa en su color. 1 = C36 sin termofijar. 2 = C36 Termofijado a 120 °C. 3 = C36 Termofijado a 140 °C 4 = C36 Termofijado a 160 °C

Sin embargo, a medida que la temperatura va aumentando, se aprecia una disminución en el área de la banda central (atribuida a la presencia del tratamiento con microcápsulas) que se traduce en una disminución de los ratios como consecuencia de un incremento relativo a su vez del área de las otras dos bandas.

6.8.2.- Influencia Del Termofijado. Microscopía Electrónica De Barrido (SEM).

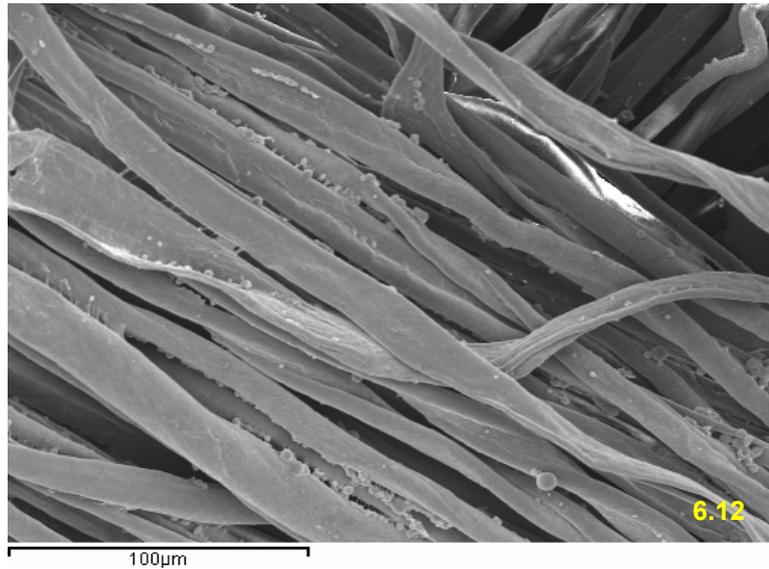


Figura nº 6.24.- Imagen 6.12 Tejido C36 a 500 aumentos (60g/L CENTER FINISH 164/02 Menta3) termofijado a 120°C

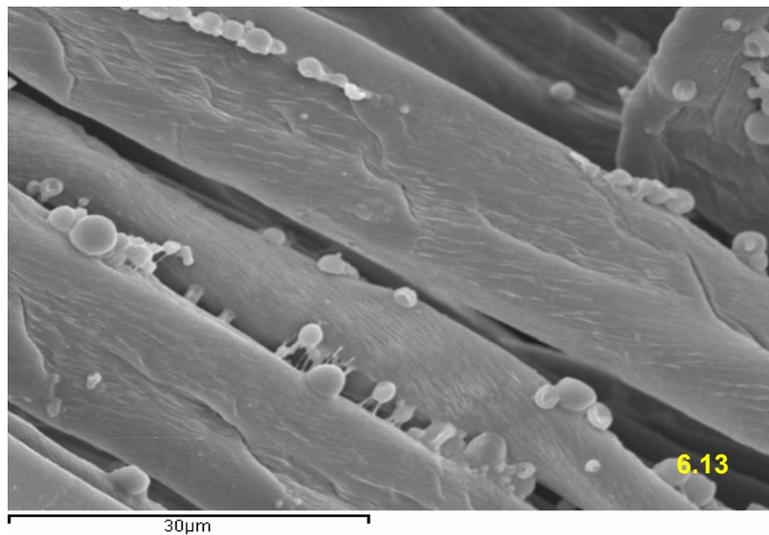


Figura nº 6.25 Imagen 6.13 Tejido C36 a 2000 aumentos (60g/L CENTER FINISH 164/02 Menta3) termofijado a 120°C

En el tejido termofijado a 120°C, la totalidad de las microcápsulas están enteras y solo alguna esporádica esta algo deshinchada tal y como muestran en las figuras 6.24 y 6.25.

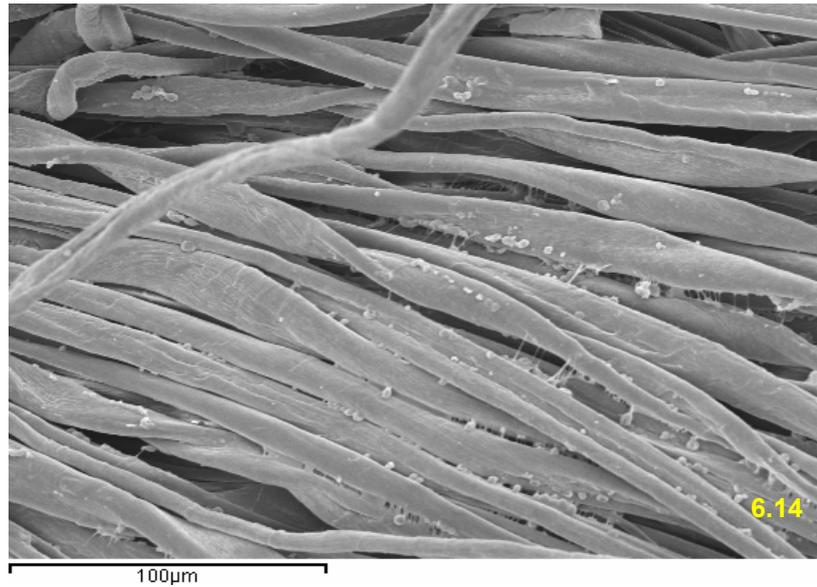


Figura N° 6.26. Imagen 6.14 Tejido C36 a 500 aumentos (60g/L CENTER FINISH 164/02 Menta3) termofijado a 140°C

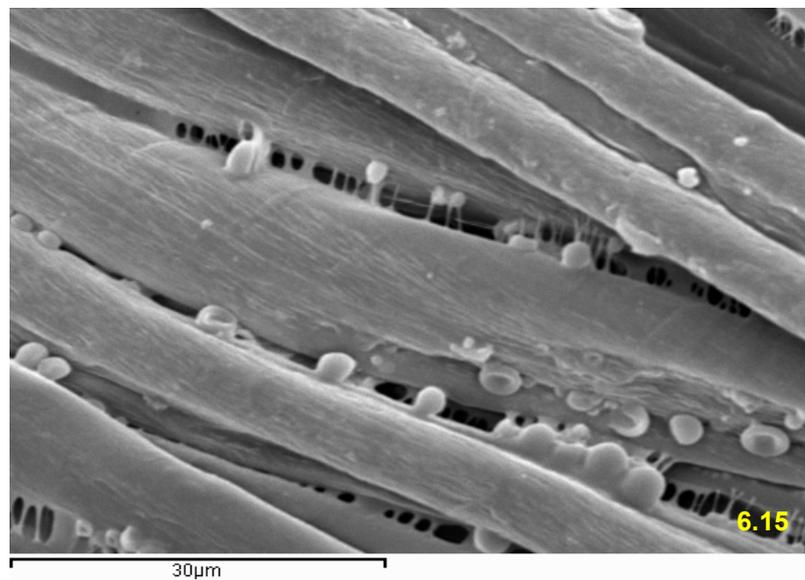


Figura n° 6.27 Imagen 6.15 Tejido C36 a 2000 aumentos (60g/L CENTER FINISH 164/02 Menta3) termofijado a 140°C

Las figuras 6.26 y 6.27 muestran dos micrografías del tejido termofijado a 140°C. Se puede ver un gran número de microcápsulas vacías. Se confirma los resultados de los espectros.

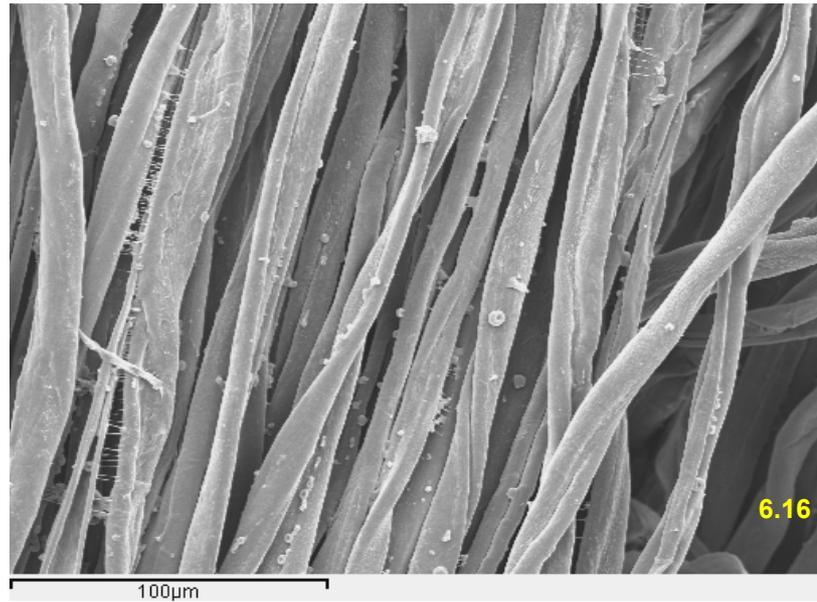


Figura n° 6.28. Imagen 6.16 Tejido C36 a 500 aumentos (60g/L CENTER FINISH 164/02 Menta3) termofijado a 160°C

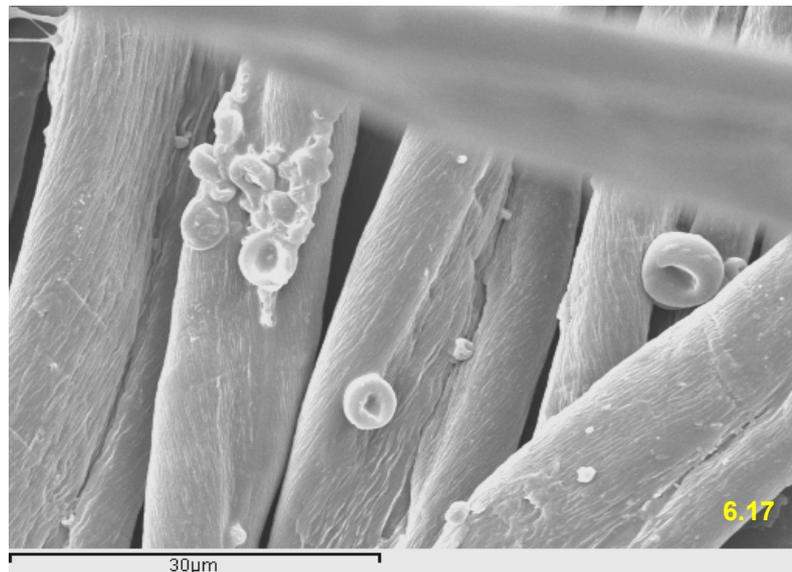


Figura n° 6.29. Imagen 6.17 Tejido C36 a 2000 aumentos (60g/L CENTER FINISH 164/02 Menta3) termofijado a 160°C

Las imágenes de las figuras 6.28 y 6.29 corresponden al tejido termofijado a 160 °C y muestra claramente la totalidad de microcápsulas vacías.

6.8.3.- Pérdida de la concentración por Termofijado.

Para cuantificar la cantidad residual de microcápsulas sobre los tejidos termofijados a 140 y 160 °C se propone la utilización de los valores de la grafica de la figura 6.20 y la tabla 6.3 Agrupados en una sola tabla

CONCENTRACIONES		TERMOFIJADOS	
RATIO Area II /Area I		RATIO Area II /Area I	
SIN MIC	0,00	C36STF	3,57
10 g/L	1,05	C36120	2,15
30 g/L	1,46	C36140	0,67
40 g/L	1,51	C36160	0,38
60 g/L	2,15		

La comparación de los valores de la tabla 6.4 referente a los ratios de las áreas deconvolucionadas para por los tejidos termofijados a diferentes temperaturas, y su representación en la gráfica de la figura 6.23, frente a la gráfica de la figura 6.3 referente a las concentraciones, permite establecer la concentración de microcápsulas existente sobre los tejidos después del termofijado a 140 y 160 ° C.

Según este criterio, puede observarse que los valores de los ratios correspondientes a los dos tejidos termofijados a 140 y 160° C son inferiores a las existentes en los tejidos obtenidos por fulardado con 10 g/L de producto microencapsulados. Su concentración sería inferior a 10g/L

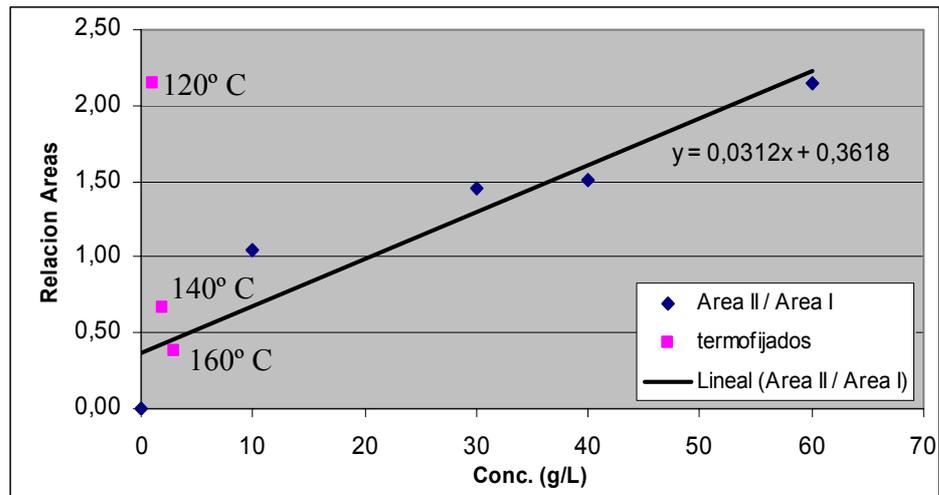


Figura nº 6.30.- Representación de ratios entre áreas de deconvolución para tejidos termofijados frente a la concentración de microcápsulas inicial.

6.8.4.- Conclusiones

La observación conjunta de los espectros y la microscopía obtenida para cada uno de los tejidos termofijados analizados en esta parte del estudio, nos permite extraer una serie de conclusiones importantes.

Podemos afirmar que el principio activo que contiene la microcápsula se evapora con la acción de tratamientos térmicos superiores a los 120° C, tal y como demuestra la presencia de microcápsulas deshinchadas en las imágenes obtenidas por microscopía electrónica. Este efecto era presumible a priori, al tratarse de un aroma como principio activo, compuestos que generalmente con independencia de la esencia en cuestión, son altamente volátiles. Esto ha sido confirmado por los análisis de DSC y TG.

La microscopía Electrónica SEM para las muestras termofijadas a 140°C y 160 °C presentan microcápsulas con alteraciones importantes aunque no totalmente vacías lo que corrobora el estudio espectroscópico puesto que las bandas estudiadas, nunca alcanzan los valores iniciales correspondientes al Algodón sin las microcápsulas.

Los espectros infrarrojos mostrados, han revelado la presencia de variaciones en el comportamiento de la banda correspondiente a la tensión de OH, comprendida entre los 3700 – 3000 cm^{-1} . Estas variaciones se pueden relacionar con la pérdida del principio activo de las microcápsulas y esta región del espectro es sensible detectando modificaciones en la contribución de las bandas.

De tal modo, la deconvolución de la banda obtenida en esta región del espectro citada, nos conduce a la obtención de tres bandas individuales, centradas alrededor de los 3200, 3300 y 3485 cm^{-1} , destacando que la evaporación del principio activo se ve reflejada principalmente por la banda central (3300 cm^{-1}). Estos resultados demuestran que los espectros no solo detectan la presencia de la microcápsulas por la respuesta de sus membranas, sino que y en contra de los que se esperaba muestran también la presencia de los aromas.

A partir de las micrografías obtenidas y de los resultados espectroscópicos, se puede considerar que la temperatura óptima de termofijado para estos productos, es 120° C, ya que a 140°C y a 160°C las microcápsulas quedan parcial o totalmente vacías.

La microscopía electrónica permite confirmar el comportamiento de los termofijados a 140 y 160 °C, en los que restan pocas microcápsulas enteras.

6.9.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE PLANCHADO

Al observar el efecto que produce el tratamiento térmico de termofijado sobre las microcápsulas, se ha visto que se obtiene una pérdida de principio activo por vaciado parcial o total, en función de la temperatura aplicada. Estas variaciones nos inducen a pensar que durante el mantenimiento de las prendas, éstas generalmente se someten a un proceso térmico que es el de planchado, por lo que se ha considerado interesante evaluar la influencia de este tipo de tratamiento.

El proceso de planchado de prendas a nivel doméstico, suele realizarse a tres temperaturas en función del tipo de tejido y tratamientos que posee la prenda. La mayoría de prendas incluyen en su etiquetado las recomendaciones de mantenimiento de la Norma de Etiquetado de Textiles, UNE EN ISO 3756 . De acuerdo con esto se realiza el estudio en base a las temperaturas máximas de planchado, 110° C, 150° C y 200° C.

Durante este proceso, se suele aplicar más de una pasada de la superficie metálica de la plancha sobre una misma zona de la prenda, por lo que se ha establecido como método de análisis evaluar la influencia de 1 solo pase de plancha, 5 y 10 pasadas por la misma zona.

Dadas estas variables, el estudio de planchado se puede dividir según la influencia de la temperatura, o según la influencia del número de pasadas, por lo que el estudio se realizará según estos criterios.

El estudio de los tejidos ensayados se ha realizado mediante microscopia electrónica y mediante espectroscopia Infrarroja.

6.9.1.-Temperatura de planchado 110° C. Espectroscopia infrarroja.

En la figura 6.30. se presentan los tres espectros del mismo tejido (Referencia C36, fulardado a 60g/L con CENTER FINISH 164/02 Menta3. Termofijado a 120 °C) planchado a 110°C a una, cinco y diez pasadas de plancha, junto con el espectro del mismo tejido sin planchar.

A simple vista, los espectros son muy similares, pero cabe recordar que la diferencia entre los tejidos, estimamos debe radicar en la distinta cantidad de microcápsulas o principio activo que reside sobre su superficie por efecto del planchado, por lo que el espectro también muestra la fibra de algodón que es mayoritaria en la muestra analizada y de ahí que las diferencias sean mínimas.

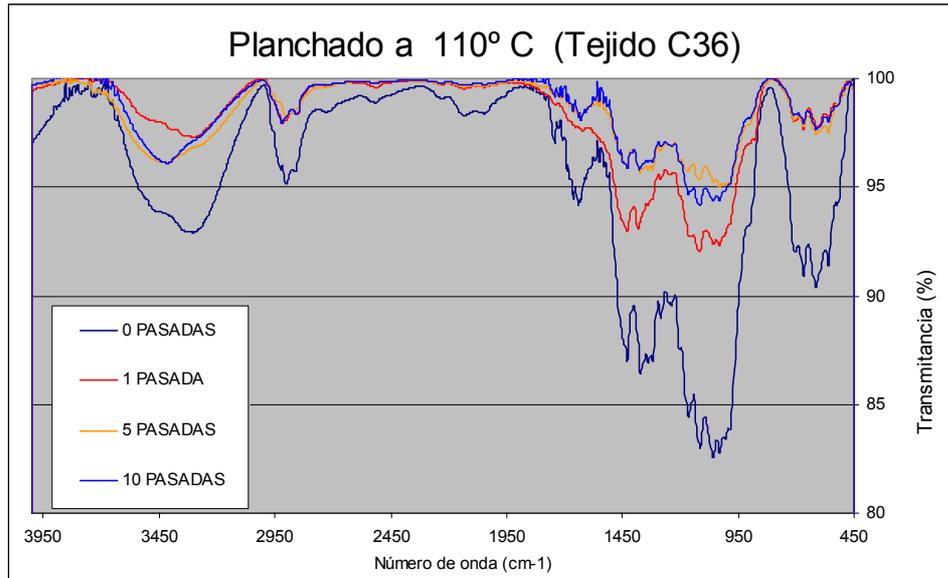


Fig. 6.30 Espectroscopia infrarroja de las tres muestras del tejido C36 con microcápsulas, planchadas a 110°C. Comparación entre 1, 5, y 10 pasadas, frente al tejido sin planchar.

Sin embargo, si se amplía la zona, correspondiente a las bandas de tensión de OH, comprendida entre los 3700 cm^{-1} y los 3000 cm^{-1} , en la que mayores diferencias se aprecian, se puede observar un desplazamiento del pico máximo de esa banda hacia longitudes de onda mayores a medida que se aplican un mayor número de pasadas.

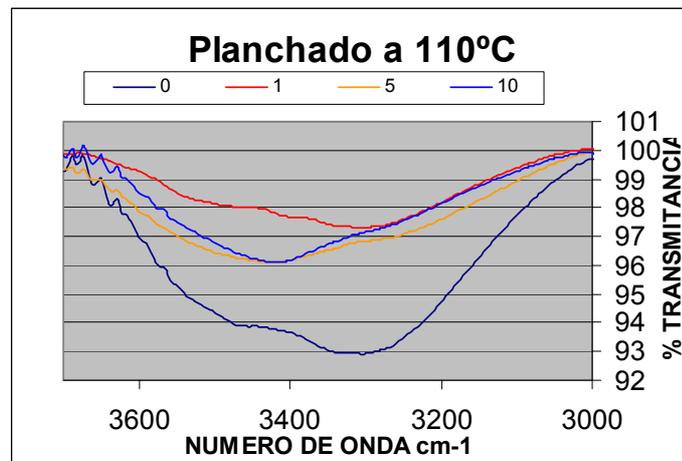


Fig. 6.31 Espectroscopia infrarroja de tres muestras del tejido C36 con microcápsulas, planchadas a 110°C. Comparación entre 1, 5, y 10 pasadas, frente al tejido sin planchar.

En la tabla siguiente (Tabla 6.5) se presentan el número de ondas que corresponde al máximo de su intensidad de banda:

TABLA 6.5	
MUESTRA	máximo
	cm ⁻¹
C36.120	3320
C36.120.110.1	3370
C36.120.110.5	3443
C36.120.110.10	3443

Esta tabla, confirma la observación que se había detectado en la ampliación de la zona correspondiente a la tensión de OH del espectro. Como en estudios anteriores se ha supuesto que este desplazamiento es debido a la presencia de microcápsulas. Se ha procedido a realizar la deconvolución de la curva obtenida en el espectro, en tres curvas que sumadas darán la curva obtenida de modo experimental tal y como se ha indicado en análisis anteriores.

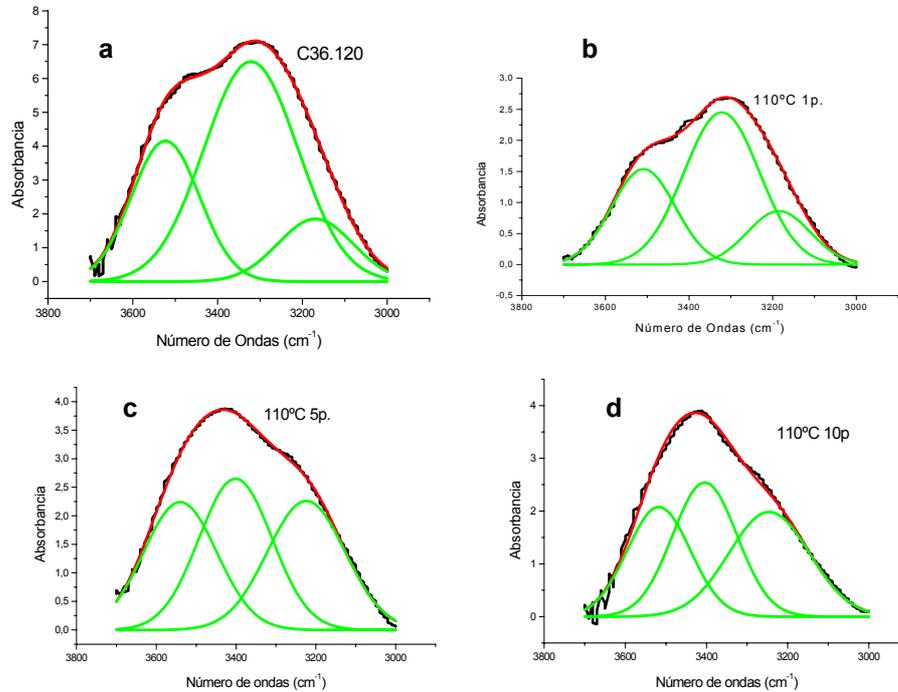


Figura 6.32.- Deconvolución de la región de tensión de OH de los espectros obtenidos de los tejidos termofijados a 120° C planchados a 110° C. a = Espectro del tejido sin planchar; b= espectro del tejido con una pasada de planchado; c= espectro del tejido con 5 pasadas de planchado; d= Espectro del tejido con 10 pasadas de planchado:

En la figura 6.32 se muestra cada una de las zonas de los espectros estudiados y las curvas resultantes de su deconvolución. Los valores de las áreas obtenidas en el proceso de análisis y deconvolución para cada muestra tratada, se han reflejado en la tabla 6.6.

TABLA 6.6.	Planchado a 110° C			Relación de Áreas	
	BANDA I 3500	BANDA II 3300	BANDA III 3200	II / I	II / III
C36.120	3,63	7,82	1,78	2,15	4,39
C36.120.110.1	1,27	2,41	0,70	1,90	3,43
C36.120.110.5	2,24	2,64	2,40	1,18	1,10
C36.120.110.10	3,84	1,23	1,06	0,32	1,16

Se puede observar que el ratio A_{II} / A_I , decrece a medida que se incrementa el número de pasadas aplicadas al tejido.

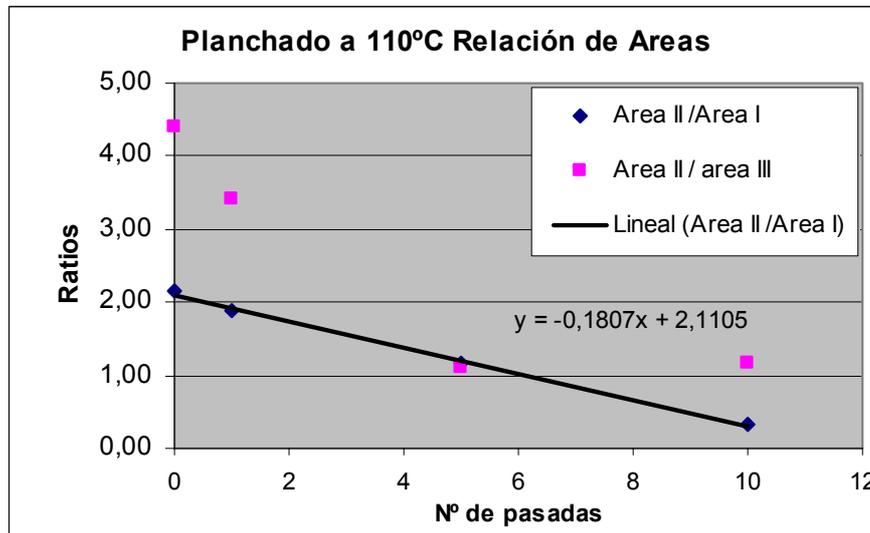


Figura 6.33.- Relación entre los valores de las áreas obtenidas por deconvolución de los espectros de los tejidos planchado a 110°C

Los valores correspondientes a las relaciones entre las áreas II / I presentan un comportamiento lineal que los valores de la relación Área II / Área III. Ambas relaciones disminuyen en sus valores absolutos.

Según el análisis de las muestras con microcápsulas y su variación con los procesos de lavado, se ha observado que una de las posibles bandas identificativas de la presencia del tratamiento correspondía a la banda centrada en 1560 cm^{-1} , la medición de la intensidad de la banda en esta zona una vez aplicados los planchados nos proporciona los valores que se observan en la tabla 6.7.

MUESTRA	Intensidad a 1560 cm^{-1}
C36.120.	3,1
C36.120.110.1	2,5
C36.120.110.5	0,9
C36.120.110.10	0,9

La observación de estos resultados presenta un comportamiento similar al observado con el análisis en la región de tensión OH, ya que se observa que la intensidad de esta banda decrece con el incremento del número de pasadas de la superficie de la plancha, ello indica que cuanto mayor número de veces se somete el tejido al planchado, se pierden microcápsulas, sin apreciar diferencias significativas entre el tejido sometido a 5 pasadas y el sometido a 10 pasadas.

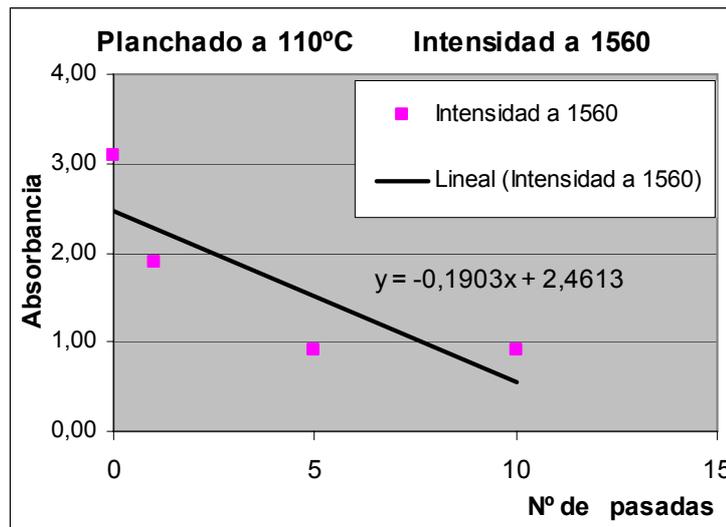


Figura 6.34.- Representación de la intensidad de banda a 1560 cm^{-1} para el planchado a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Comparación entre el valor del tejido original y el planchado a una, cinco y diez pasadas.

6.9.2.-Planchado a 110°C, Microscopía electrónica.(SEM)



Figura nº 6.35.- Planchado a 110°C 1 pasada 1000 aumentos

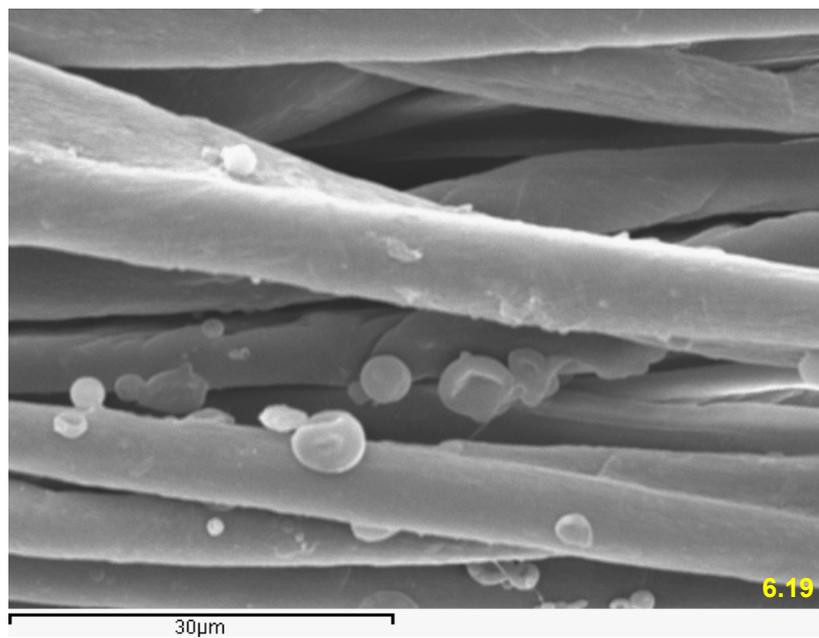


Figura nº 6.36.- Planchado a 110°C 1 pasada 2000 aumentos

A 110°C se producen roturas en las microcápsulas por frote

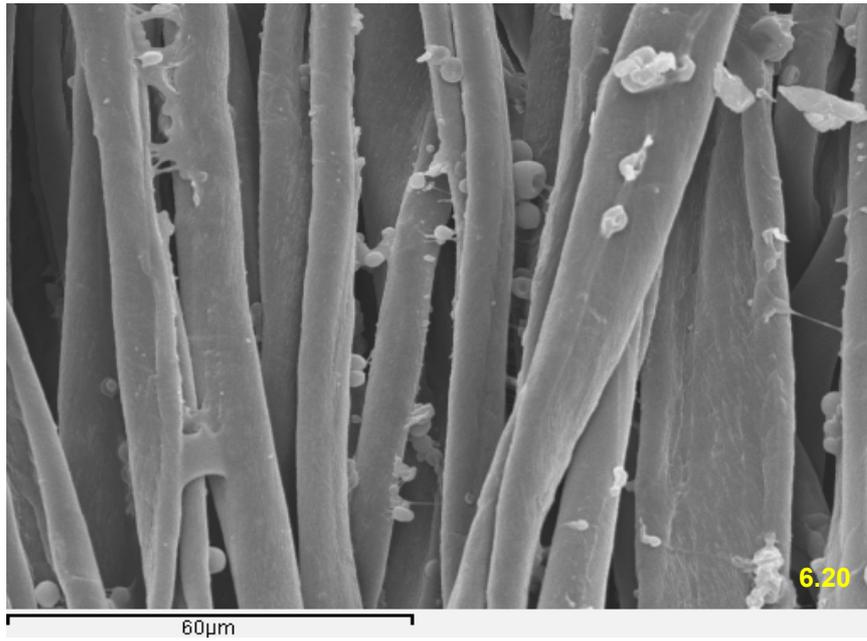


Figura nº 6.37.- Planchado a 110°C 5 pasadas 1000 aumentos

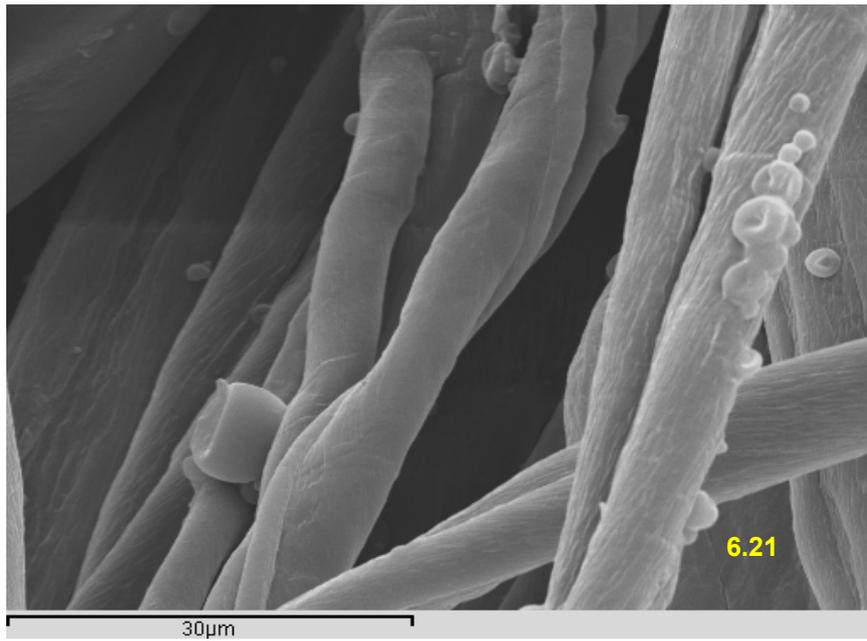


Figura nº 6.38.- Planchado a 110°C 5 pasadas 2000 aumentos

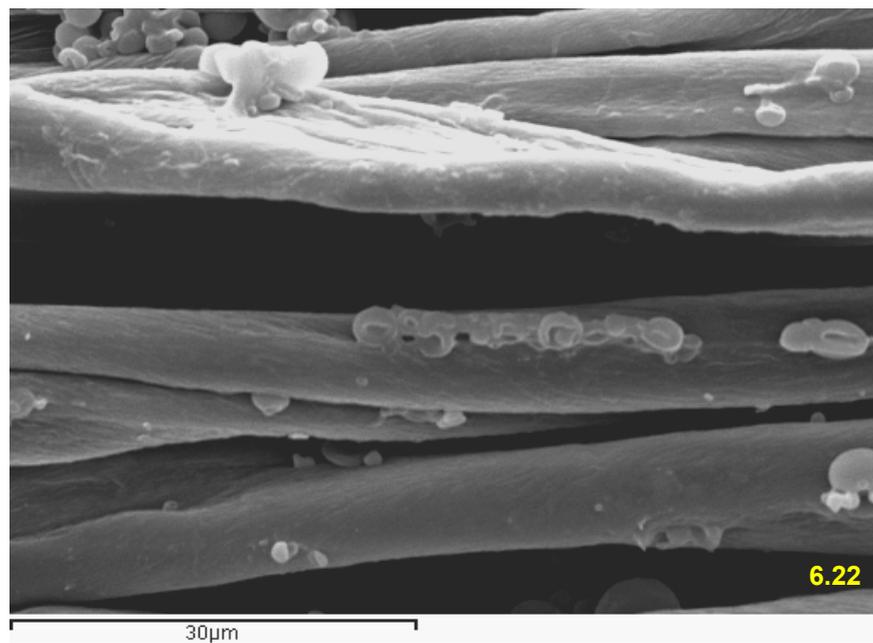


Figura n° 6.39.- Planchado a 110°C 10 pasadas 2000 aumentos

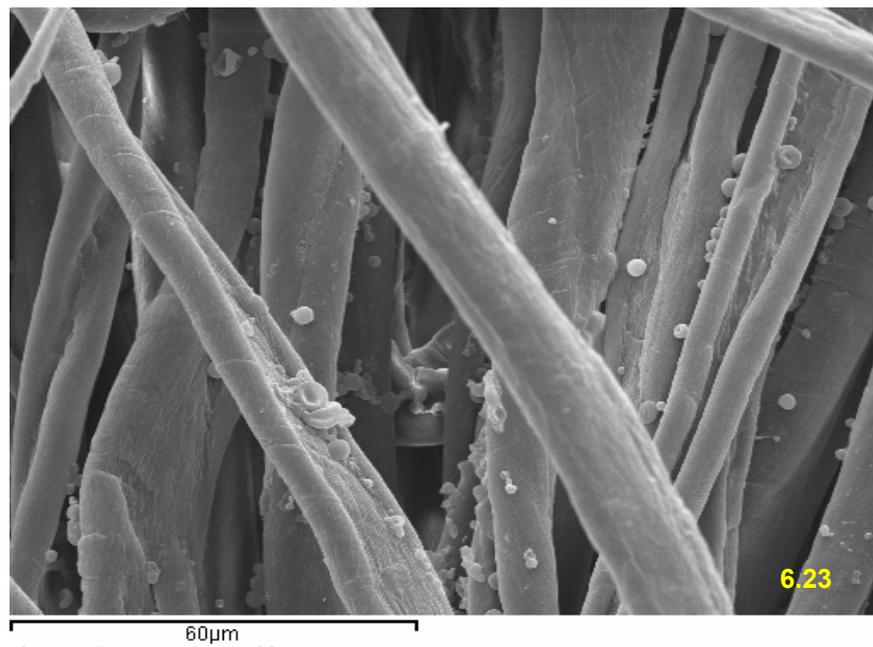


Figura n° 6.40.- Planchado a 110°C 10 pasadas 1000 aumentos

6.9.3.-Temperatura de planchado 150° C. Espectroscopia infrarroja.

El mismo tipo de estudio del planchado a 110° C se ha realizado con las muestras tratadas a 150° C, obteniendo unos espectros como los que se muestran en las figuras 6.41, y una zona de tensión OH como la de la Fig. 6.42.

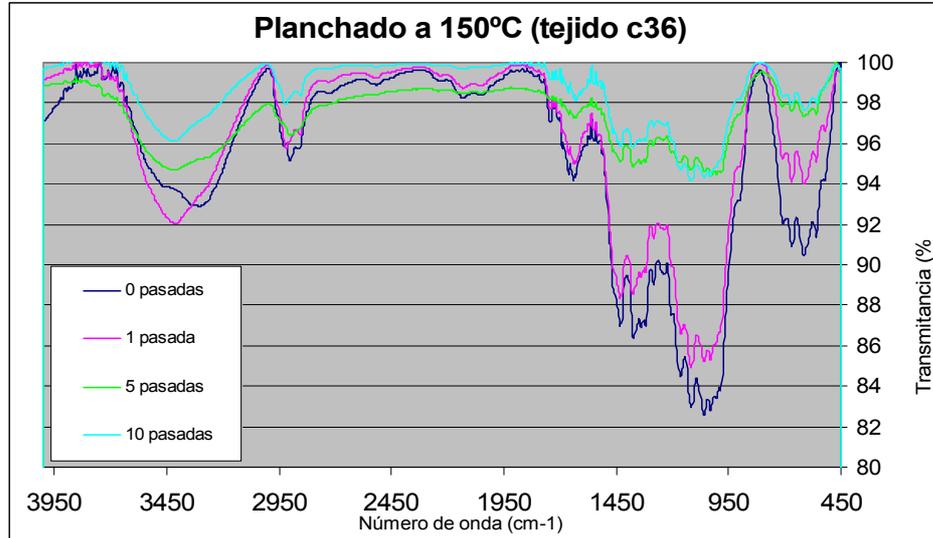


Figura N° . 6.41.- Espectroscopia infrarroja de las tres muestras del tejido C36 con microcápsulas, planchados a 150°C. Comparación entre 1, 5, y 10 pasadas, frente al tejido sin planchar.

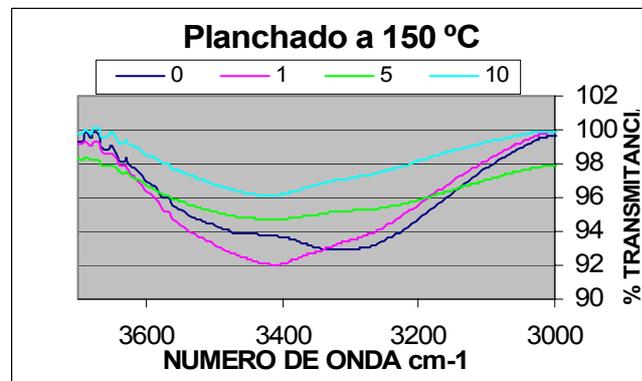


Figura 6.42.- Ampliación de la zona 3000-3700 cm^{-1} . Los máximos para las bandas de 1, 5 y 10 pasadas aparecen desplazados respecto del tejido original.

En la tabla 6.8 se expone los valores del número de ondas para los máximos del eje de abscisas en cada una de los espectros analizados.

MUESTRA	máximo
	cm ⁻¹
C36.120.	3325
C36.120.150.1	3430
C36.120.150.5	3410
C36.120.150.10	3450

La posición de los máximos en la zona de estudio para los espectros obtenidos de los tejidos planchados a 150°C produciéndose un desplazamiento respecto del tejido original, desde la primera pasada de plancha a 150°C

Se han analizado por el mismo procedimiento seguido en los espectros de los tejidos planchados a 110°C. La deconvolución de los espectros de la zona de estudio 3000-3700 cm⁻¹ proporciona las curvas mostradas en la figura 6.23 y los valores de las áreas mostrados en la tabla 6.9 para los tejidos planchados a 150°C.

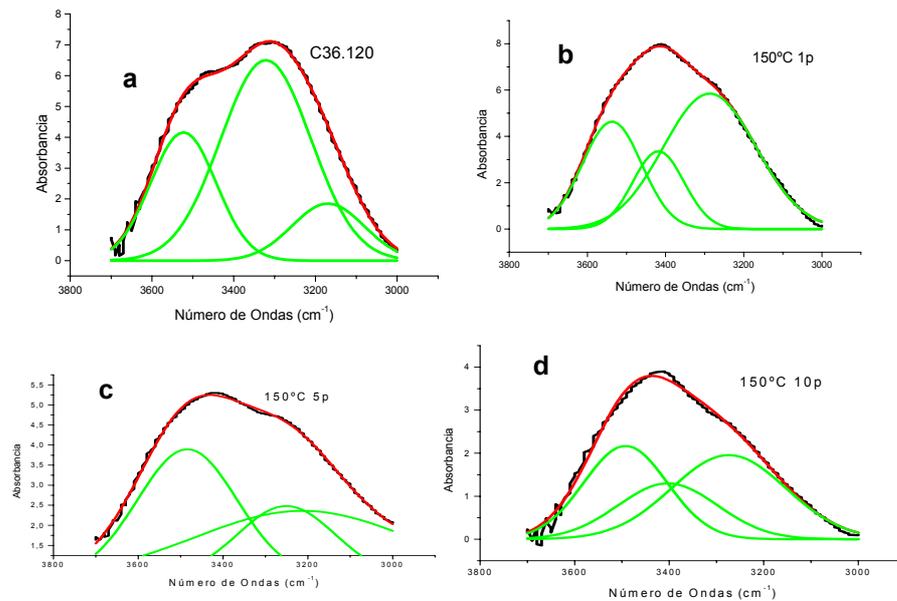


Figura 6.43.- Deconvolución de la región de tensión de OH de los espectros obtenidos de los tejidos termofijados a 120° C planchados a 150° C. a = Espectro del tejido sin planchar; b = espectro del tejido con una pasada de planchado; c = espectro del tejido con 5 pasadas de planchado; d = Espectro del tejido con 10 pasadas de planchado.

La relación entre los valores de las áreas obtenidas por deconvolución de los espectros proporciona unos resultados que decrecen muy rápidamente con independencia del número de pasadas. Este descenso se atribuye a la elevada temperatura de planchado.

TABLA 6.9.	Valores de las áreas deconvolucionadas			Relación entre áreas.	
	BANDA I 3500	BANDA II 3300	BANDA III 3200	II / I	II / III
C36.120.	3,63	7,82	1,78	2,15	4,39
C36.120.150.1	3,84	2,40	7,55	0,63	0,32
C36.120.150.5	4,09	2,23	4,57	0,55	0,49
C36.120.150.10	2,08	1,08	2,57	0,52	0,42

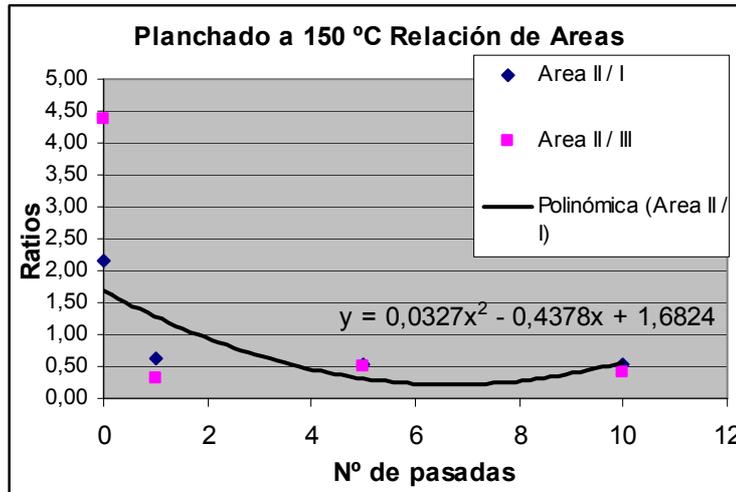


Figura 6.44.- Relación entre los valores de las áreas obtenidas por deconvolución de los espectros de los tejidos planchado a 150°C. Comparación entre uno, cinco y diez pasada de plancha.

El análisis de los espectros muestra para la banda de 1560 cm⁻¹, los resultados de la tabla 6.10.

Tabla 6.10	
MUESTRA	Intensidad 1560
C36.120.	3,1
C36.120.150.1	2,7
C36.120.150.5	0,8
C36.120.150.10	0,6

En los valores de esta tabla se observa un decrecimiento de la intensidad conforme aumenta el número de pasadas, existiendo un salto acusado cuando se pasa de 1 a los 5 ciclos de planchados, cuando se pasa de 5 a 10 ciclos, el salto no es tan acusado, lo que puede ser indicativo de que ya no quedan tantas microcápsulas por romper

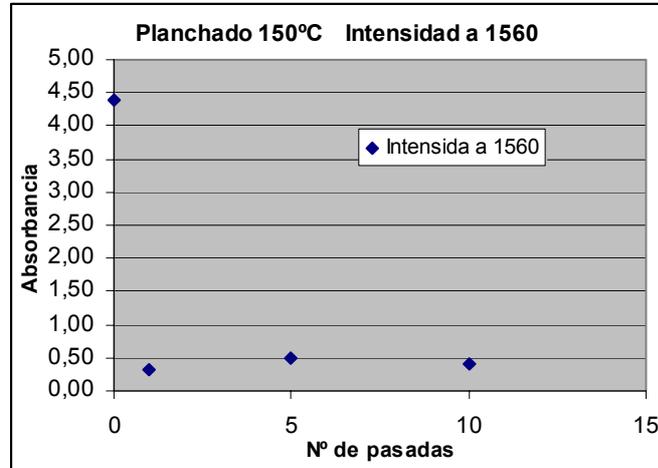


Figura 6.45.- Representación de la intensidad de banda a 1560 cm^{-1} para el planchado a 150 °C. Comparación entre el valor del tejido original y el planchado a una, cinco y diez pasadas.

6.9.4.-Planchado a 150°C, Microscopía electrónica.(SEM).

Las imágenes de los tejidos planchados a 150°C muestran microcápsulas llenas en los tres tratamientos (1,5, y 10 pasadas)

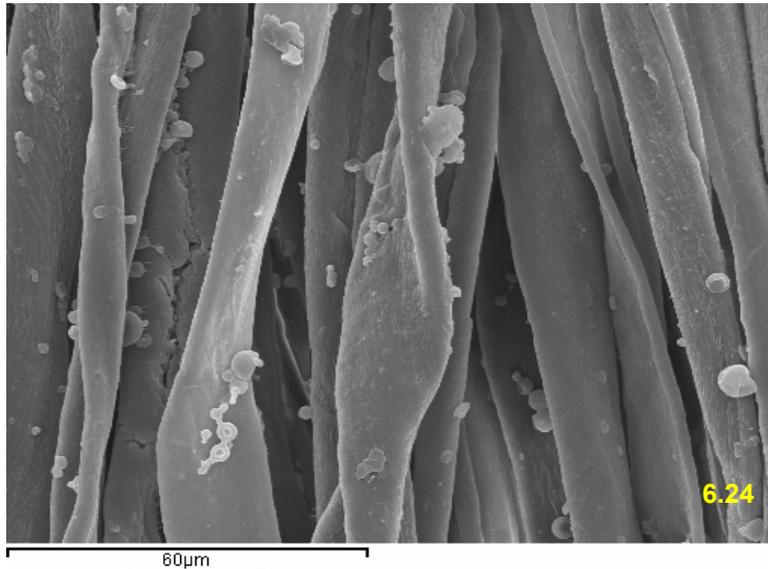


Figura 6.46.- Planchado a 150 °C 1 pasada a 1000 aumentos

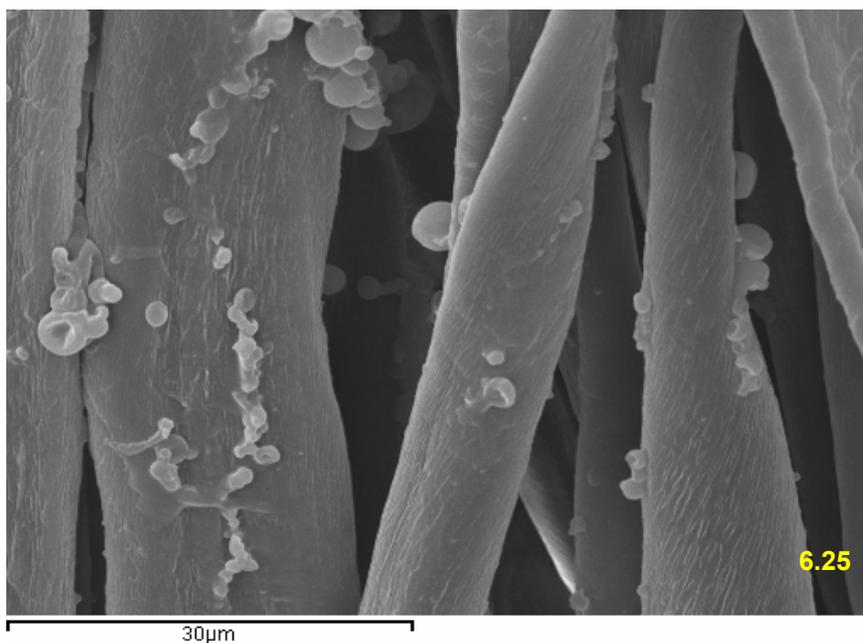


Figura 6.47.- Tejido planchado a 150°C 1 pasada. 2000 aumentos

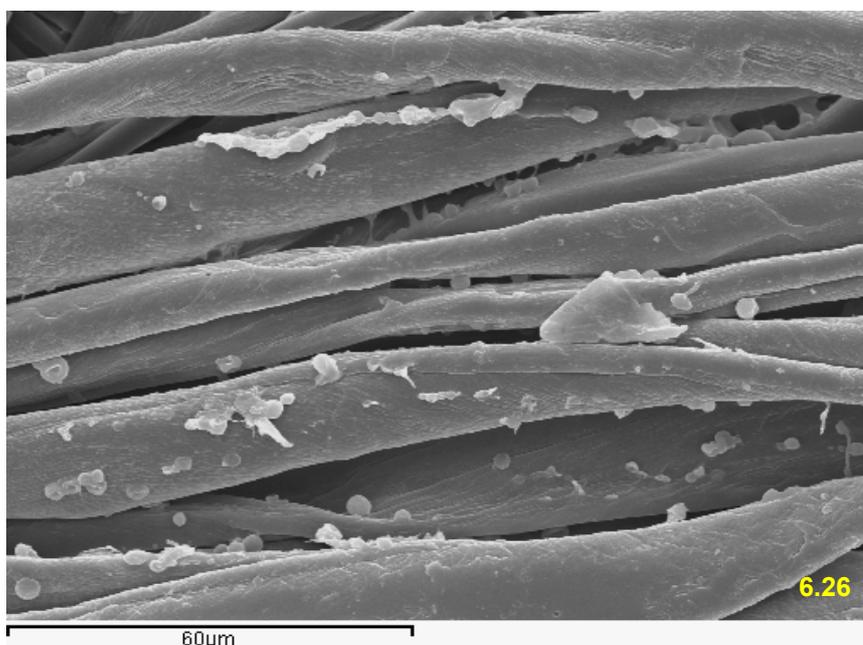


Figura 6.48.- Tejido planchado a 150 °C 5 pasadas 1000 aumentos

La micrografías de los tejidos con 5 pasadas de tratamiento muestran alguna microcápsula llena en posiciones muy resguardadas.

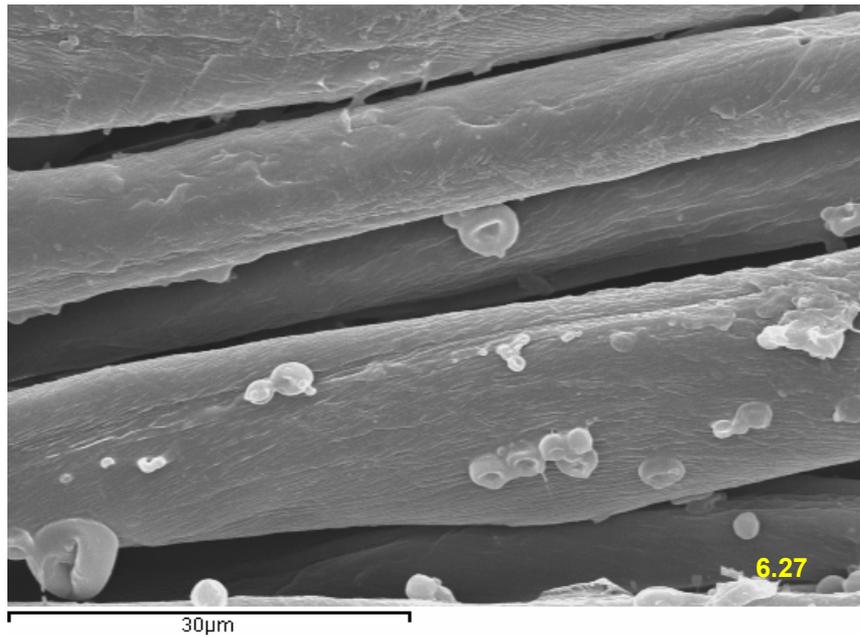


Figura 6.49.- Tejido planchado a 150 °C 5 pasadas 2000 aumentos

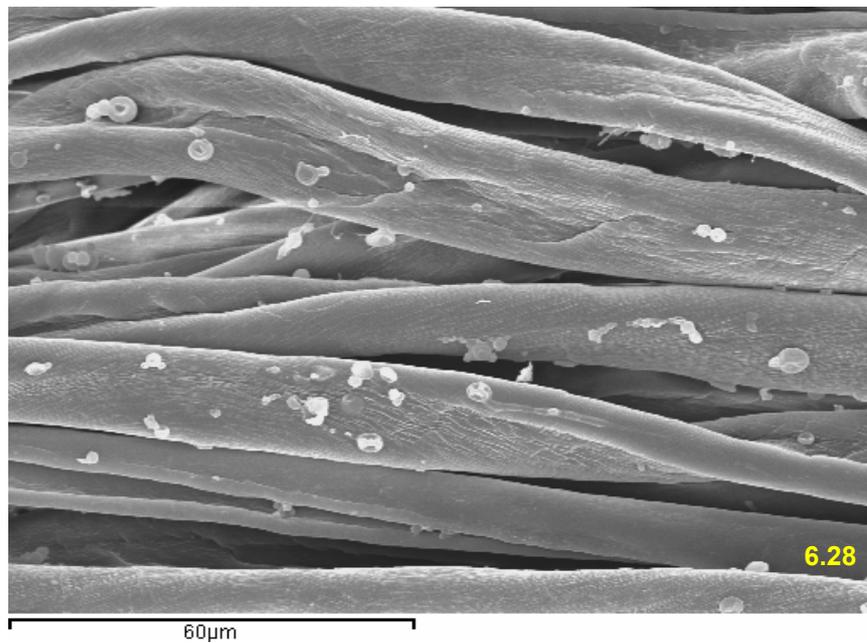


Figura 6.50 Tejido planchado a 150 , 10 pasadas a 1000 aumentos.

El tratamiento a 10 pasadas de plancha resulta muy intenso y prácticamente no muestra cápsulas enteras En todo caso en situación muy resguardada.

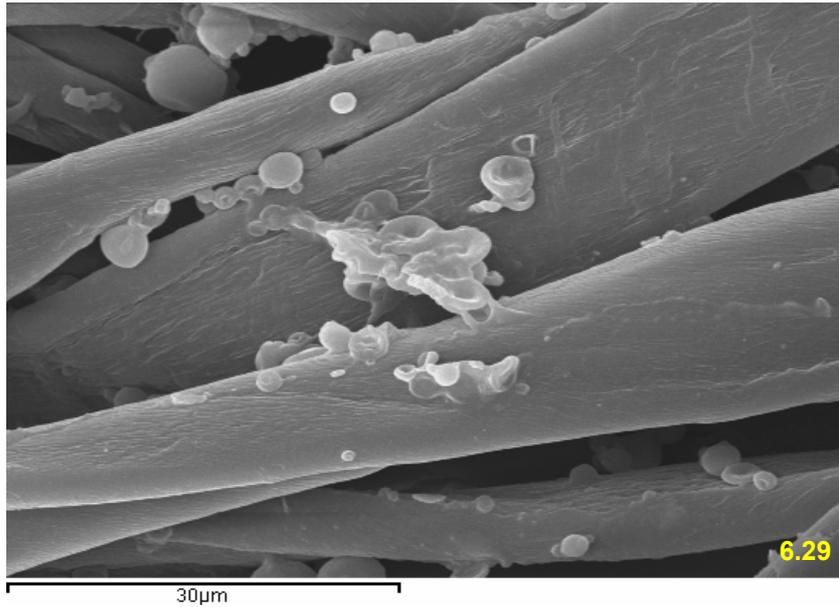


Figura 6.51 Planchado 150 °C 10 pasadas 2000 aumentos

6.9.5.- Temperatura de planchado 200° C. Espectroscopia infrarroja

De igual modo se ha procedido a realizar el estudio con los tejidos planchados a 200° C. Los espectros aparecen agrupados en la figura 6.52

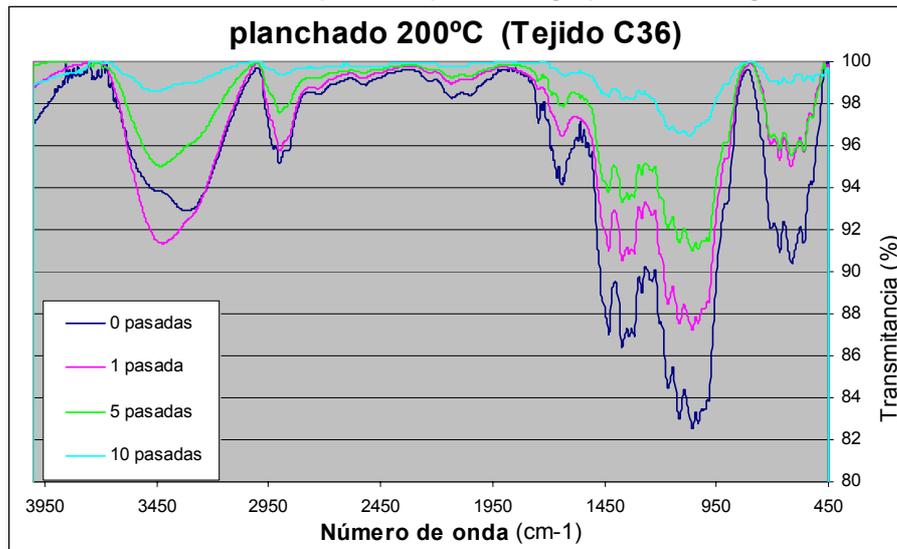


Figura .6.52.- Espectros infrarrojos en transmitancia del tejido C36 planchados a 200°C, a 1, 5 y 10 pasadas y el tejido sin planchar.

En la figura 6.53 se presenta con detalle la zona de tensión de OH para su estudio. El desplazamiento del máximo de banda se produce desde la primera aplicación

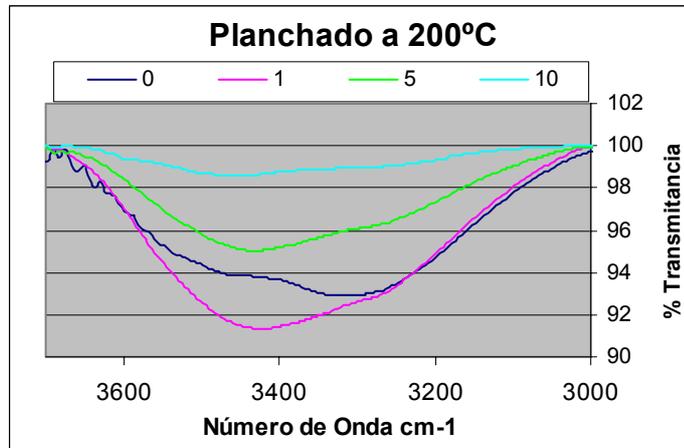


Figura 6.53.- Detalle de la zona 3000-3700cm⁻¹ de los espectros correspondientes a los tejidos planchados a 200°C

En la tabla siguiente (Tabla 6.11) se presentan el número de ondas que corresponde al máximo de su intensidad de banda

Tabla 6.11 planchado a 200°C número de ondas del máximo.	
MUESTRA	máximo
	cm-1
C36.120	3350
C36120.200.1	3430
C36.120.200.5	3450
C36.120.200.10	3520

El desplazamiento del máximo se produce desde la primera aplicación de plancha. Esta modificación de la banda puede atribuirse a la disminución de microcápsulas llenas en la zona de planchado.

La deconvolución de las bandas de la zona 3000-3700cm⁻¹ de los espectros se representa en la fig. 6.54 y los resultados de las áreas en la tabla 6.12

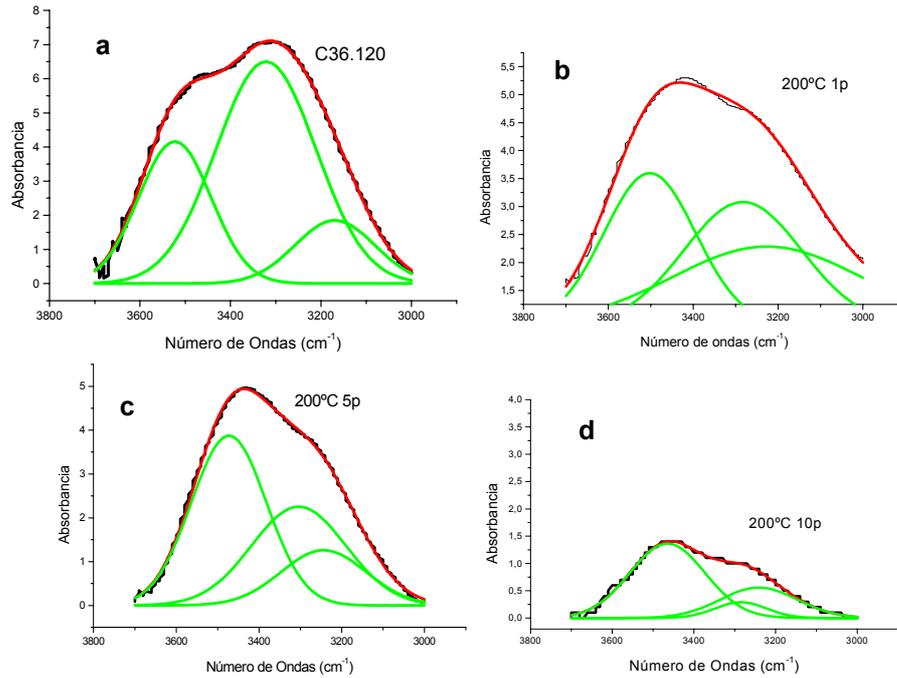


Figura 6.54.- Deconvolución de la región de tensión de OH de los espectros obtenidos de los tejidos termofijados a 120° C planchados a 200° C. a = Espectro del tejido sin planchar; b= espectro del tejido con una pasada de planchado; c= espectro del tejido con 5 pasadas de planchado; d= Espectro del tejido con 10 pasadas de planchado.

Tabla 6.12	PLANCHADOS A 200° C			Relación de Áreas	
	BANDA I	BANDA II	BANDA III	II / I	II / III
	3500	3300	3200		
C361202000	3,63	7,82	1,78	2,15	4,39
C361202001	3,18	3,30	3,38	1,04	0,98
C361202005	3,83	1,41	2,80	0,37	0,50
C361202010	1,37	0,20	0,57	0,14	0,34

La representación grafica de las relaciones entre las áreas obtenidas por la deconvolución de los espectros de los planchados 200°C

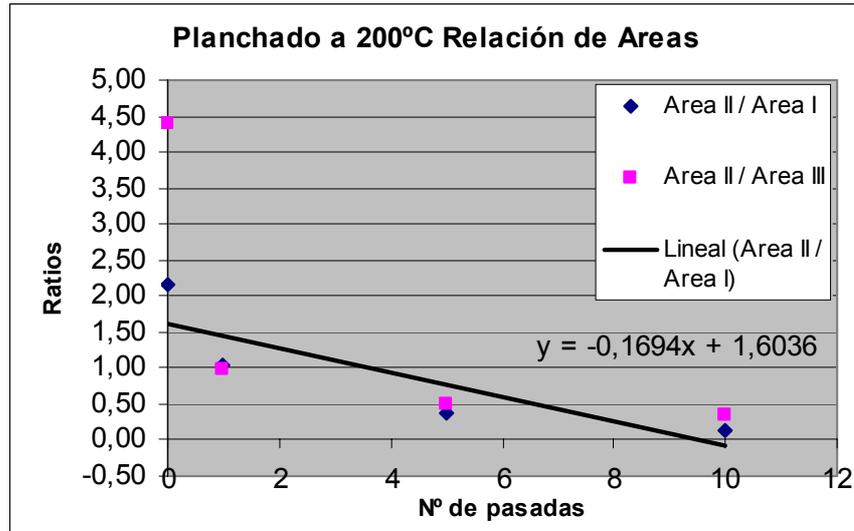


Figura 6.55.- Relación entre los valores de las áreas obtenidas por deconvolución de los espectros de los tejidos planchados a 200°C. Comparación entre uno, cinco y diez pasadas de plancha.

Si siguiendo con el mismo protocolo de análisis, estudiando otra zona de los espectros obtenidos después de los planchados, se presenta la variación de la intensidad de pico de la banda centrada 1560 cm^{-1} . Los valores de Absorbancia se muestran en la 6.13

Tabla 6.13	
MUESTRA	I 1560
C36.120	3,1
C36120.200.1	2,1
C36120.200.5	1,2
C36.120.200.10	0,4

La intensidad de la banda a 1560 cm^{-1} decrece con el incremento del número de pasadas de la superficie de la plancha, ello indica que cuanto mayor número de veces se somete el tejido al planchado, se pierden microcápsulas, siendo mucho más agresivo cuando se somete a 10 pases.

La representación gráfica de estos valores se muestra en la figura 6.56.

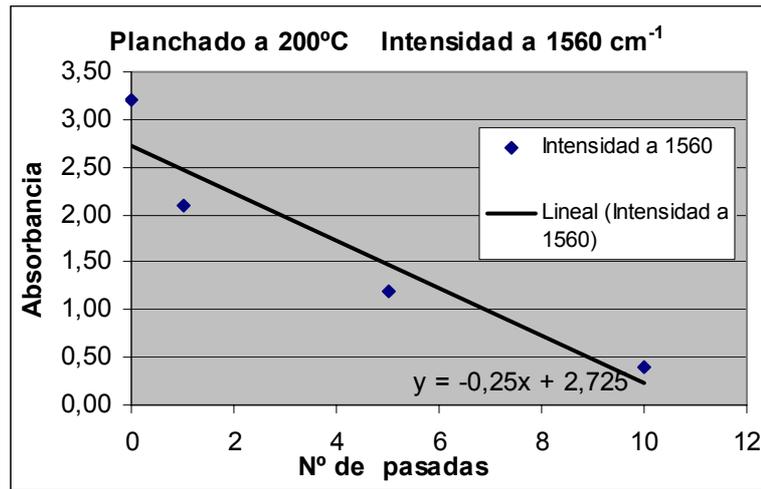


Figura 6.56.- Representación de la intensidad de banda a 1560 cm⁻¹ para el planchado a 200 °C. Comparación entre el valor del tejido original y el planchado a una, cinco y diez pasadas.

6.9.6.-Planchado a 200°C, Microscopía electrónica. (SEM).

La microscopía electrónica de barrido debe confirmar los resultados obtenidos para los tejidos planchados. En las imágenes a una sola pasada resulta difícil encontrar microcápsulas con forma esférica

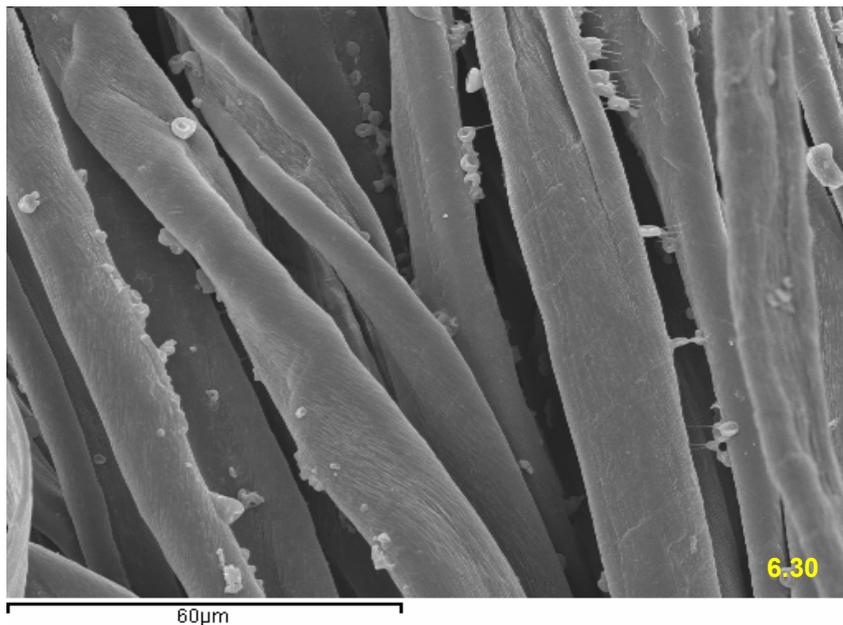


Figura 6.57.- Planchado a 200°C 1 pasada 1000 aumentos

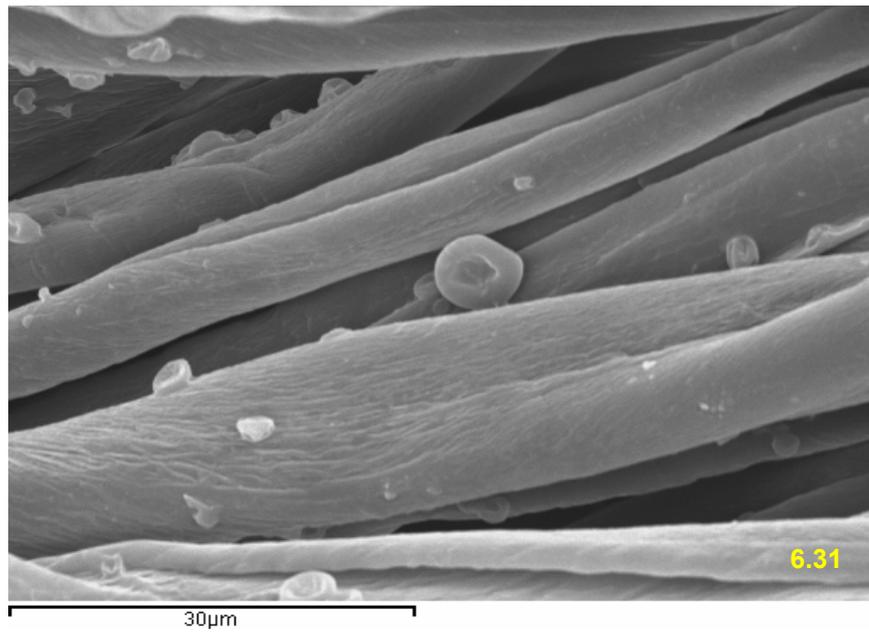


Figura 6.58.-Planchado a 200°C 1 pasada 2000 aumentos

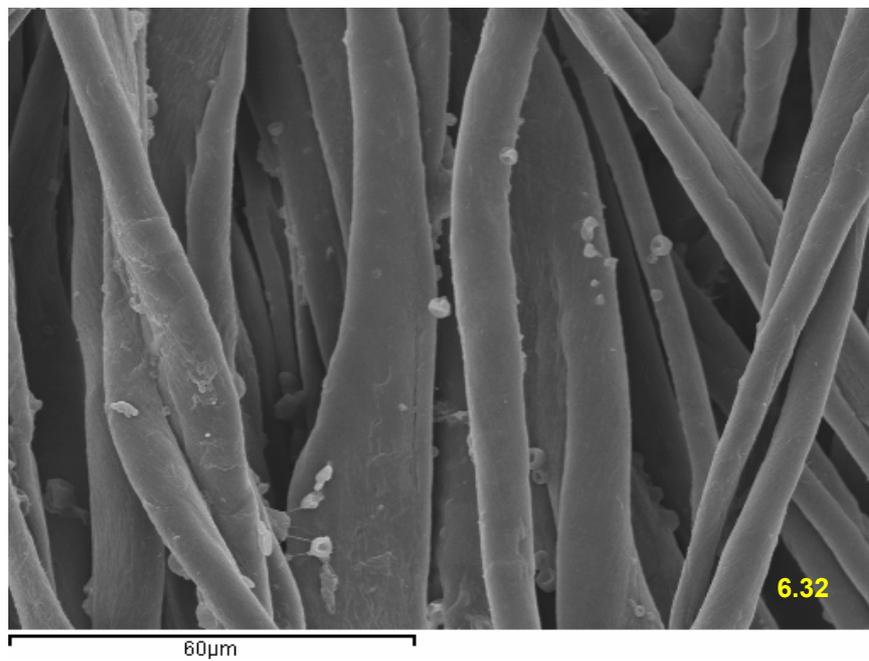


Figura 6.59.- Planchado a 200°C 5 pasadas 1000 aumentos

En las imágenes de los tejidos planchados a cinco y diez pasadas el efecto de la temperatura es notable. La totalidad de las microcápsulas que aparecen en la muestra están completamente vacías.

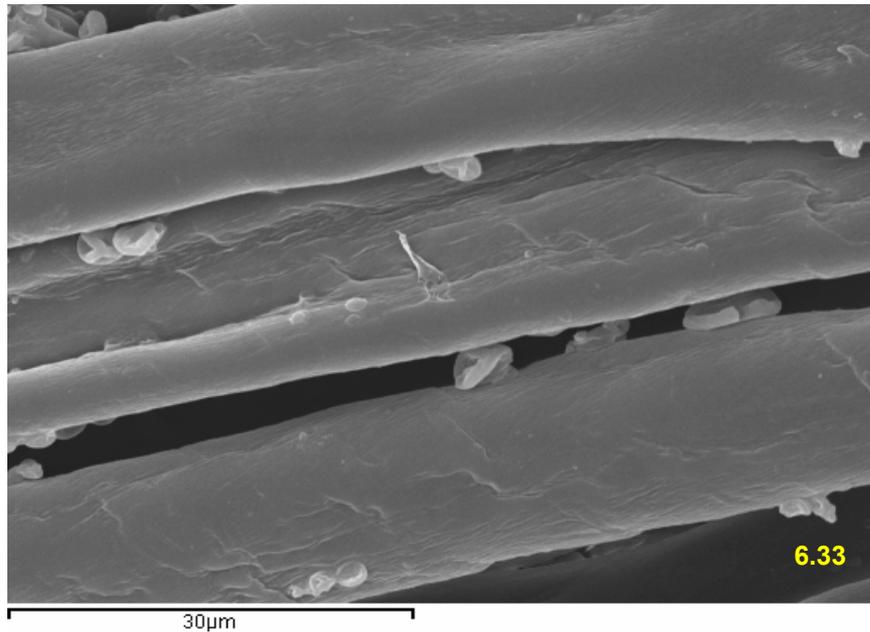


Figura 6.60.- Planchado a 200°C 5 pasadas 2000 aumentos

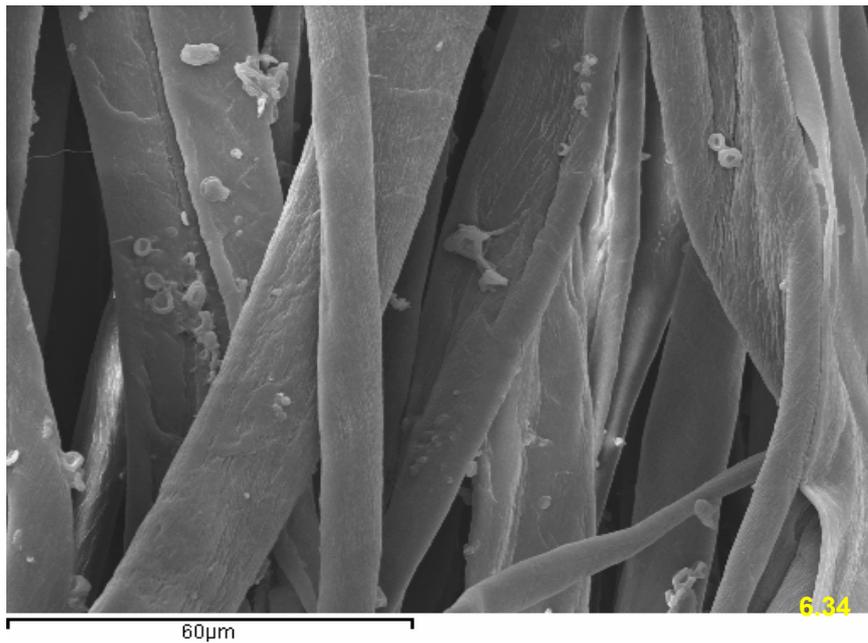


Figura 6.61.- Planchado a 200°C 10 pasadas 1000 aumentos

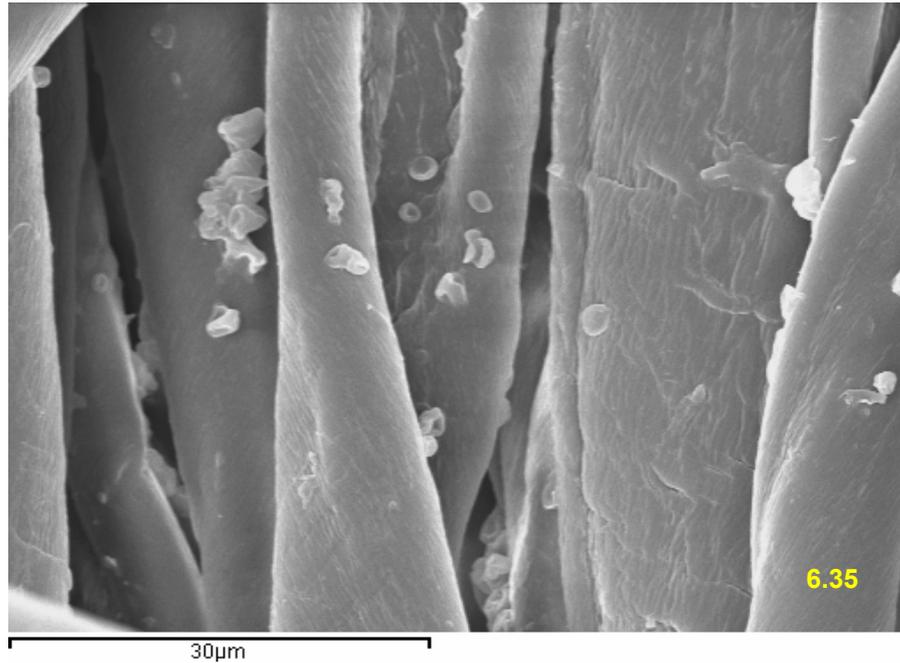


Figura 6.62.- Planchado a 200°C 10 pasadas 2000 aumentos

6.9.7.- Conclusiones. Efecto de la temperatura del planchado

En el análisis de los tejidos ensayados a diferentes temperatura y diferentes número de pasadas, se ha seguido el mismo procedimiento o protocolo que en los estudios y análisis previos. Los espectros se han comparado en este caso agrupados por temperatura de planchado y a diferentes número de pasadas de plancha, se han estudiado sus diferencias y alteraciones; se ha deconvolucionado la banda correspondiente a la vibración del OH. Esto ha proporcionado valores de las áreas de los picos deconvolucionados, cuyas proporciones relativas se han estudiado.

Se han acompañado los resultados con imágenes de la microscopía electrónica obtenidas por SEM. Estas imágenes muestran en algunos casos grandes alteraciones en las microcápsulas, de forma que sólo presentan restos de la membrana, que consideramos es debido a la conjunción de los efectos térmico y mecánico.

6.9.7.1. Planchado a 110°C.

Los valores de los ratios de las áreas de las bandas deconvolucionadas obtenidas de los espectros de los tejidos planchados a 110° C, muestra una disminución de estos valores con el incremento del número de pasadas de plancha.

La intensidad de las bandas analizadas decrece con el número de pasadas de plancha, lo cual es lógico sólo por el efecto de frote, sin apreciar diferencias significativas entre el tejido sometido a 5 pasadas y el sometido a 10 pasadas.

Las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico muestran zonas de alto frote incluso para una pasada de plancha a 110° C, al mismo tiempo se pueden observar otras zonas en las que la agresión térmica ha sido menor debido a la situación más protegida de las microcápsulas.

6.9.7.2.- Planchado a 150° C.

En el análisis de los espectros obtenidos de los tejidos planchado a 150 °C, y en la correspondiente deconvolución de la banda de tensión de OH se aprecian una gran disminución en las relaciones entre áreas que interpretamos como pérdida de microcápsulas por efecto del frote y del calor.

En los valores de la intensidad de la banda a 1560 cm⁻¹, se observa un decrecimiento conforme aumenta el número de pasadas, existiendo una disminución acusada cuando se pasa de 1 a los 5 ciclos de planchados, cuando se pasa de 5 a 10 ciclos, la variación no es tan acusada, lo que puede ser indicativo de que después de la 5 pasadas de plancha, ya no queden microcápsulas por romper.

La microscopia electrónica proporciona imágenes en las que las sólo después de una pasada de plancha quedan microcápsulas de forma esférica, mientras que las imágenes de cinco y diez pasadas adoptan forma toroide o plegada.

6.9.7.3.- Planchado a 200° C.

Los espectros agrupados correspondientes a los planchados a 200°C presentan disminuciones de los valores correspondientes a los cocientes entre las áreas obtenidas por deconvolución de la banda del espectro correspondiente a la tensión de OH.

La intensidad de la banda a 1560 cm⁻¹ decrece con el incremento del número de pasadas de la superficie de la plancha, ello indica que cuanto mayor número de veces se somete el tejido al planchado, se pierden microcápsulas, siendo mucho más agresivo cuando se somete a 10 pases.

Las imágenes del planchado a 150 y 200° C, muestran microcápsulas vacías y rotas, ya que se combina el efecto de la temperatura y del frote con la superficie de la plancha. Las microfotografías a una pasada muestran una mayor presencia de microcápsulas llenas, aunque en todas las temperaturas se pueden encontrar imágenes de microcápsulas vacías

6.10.- INFLUENCIA DEL NÚMERO DE PASADAS DE PLANCHA.

En este caso, los espectros se han comparado agrupados a un mismo número de pasadas de plancha y a diferentes temperaturas. Se ha observado y estudiado sus diferencias y alteraciones.

Se ha seguido el mismo protocolo que en los estudios térmicos anteriores. Estudiando para cada grupo la banda de tensión de OH entre 3000-3900 cm^{-1} .

6.10.1. Planchado a una pasada. Espectroscopia Infrarroja.

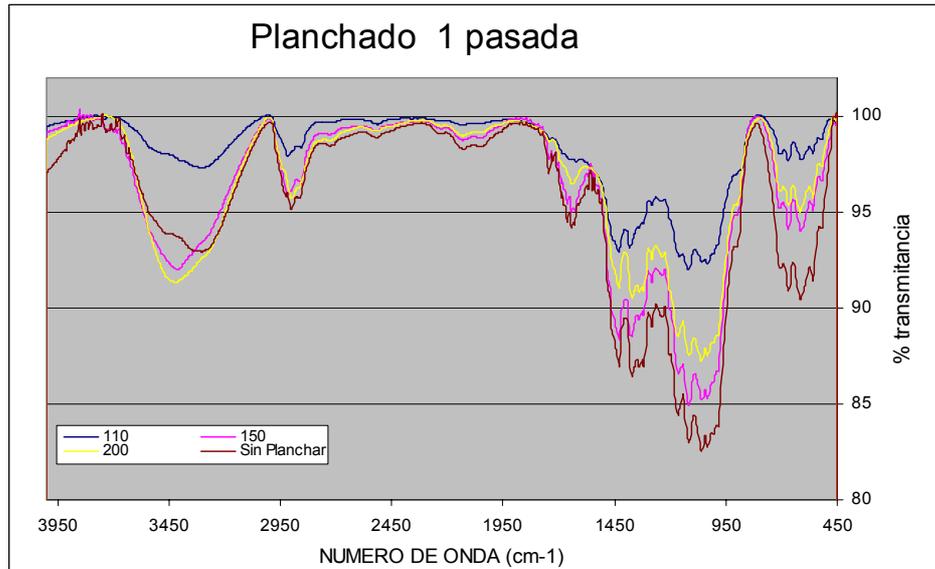


Figura 6.63.- Espectros de planchado Tejido C36.120. planchado con una sola pasada de plancha a 110, 150 y 200 °C.

En este gráfico se aprecia una gran similitud entre el espectro obtenido tras planchar a 150° C y el obtenido a 200° C, detectando diferencias respecto del espectro obtenido tras el planchado a 110° C, esto indica que a 110° C, quedan microcápsulas que se destruyen en los planchados a temperaturas superiores.

El máximo de la zona entre 3000-3700 es el mismo para los planchados a 150°C y 200°C mientras que el espectro del planchado a 110°C mantiene el perfil que manifiesta la presencia de microcápsulas.

6.10.2.- Planchados 5 pasadas. Espectroscopia Infrarroja.

Los espectros comparados de los tejidos planchados a cinco pasadas y a diferentes temperaturas, presentan mayor similitud entre si. Los dos primeros correspondientes a las temperaturas de 110° C y 150° C, tienen el mismo máximo de banda. Y semejante al que se obtienen para el tejido planchado a 200° C se destruyen microcápsulas que aún quedan en los planchados a temperaturas inferiores.

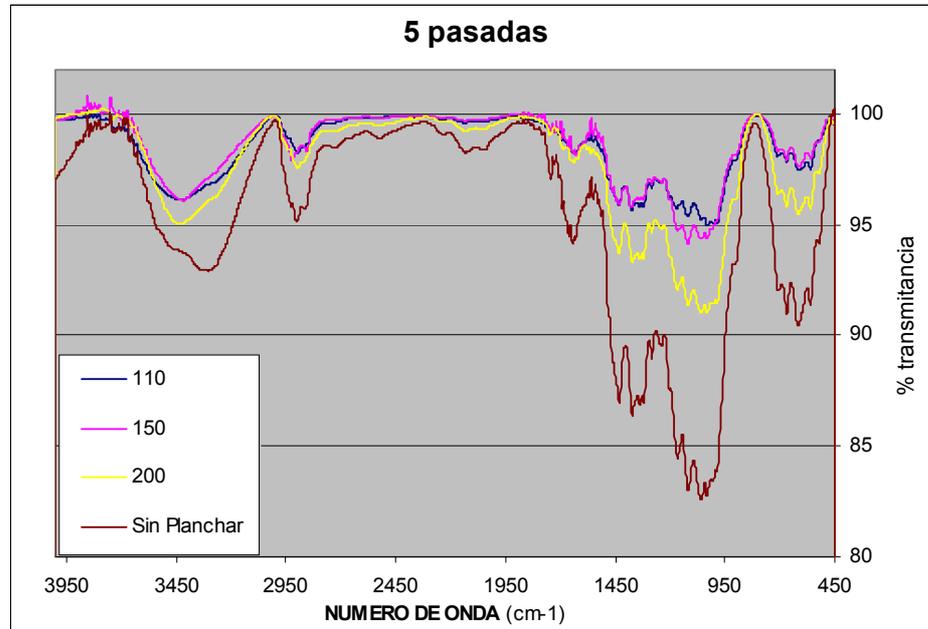


Figura 6.64.- Espectros del planchado Tejido C36.120. Planchado con cinco pasadas de plancha a 110, 150 y 200 °C.

Los tres espectros a 110°C, 150 °C y 200°C presentan máximos de señal en la zona 3000-3700 cm⁻¹ idénticos, con máximos desviados respecto del máximo del espectro del tejido sin planchar. Esto debe interpretarse como ausencia o disminución de microcápsulas

6.10.3.- Diez pasadas. Espectroscopía Infrarroja

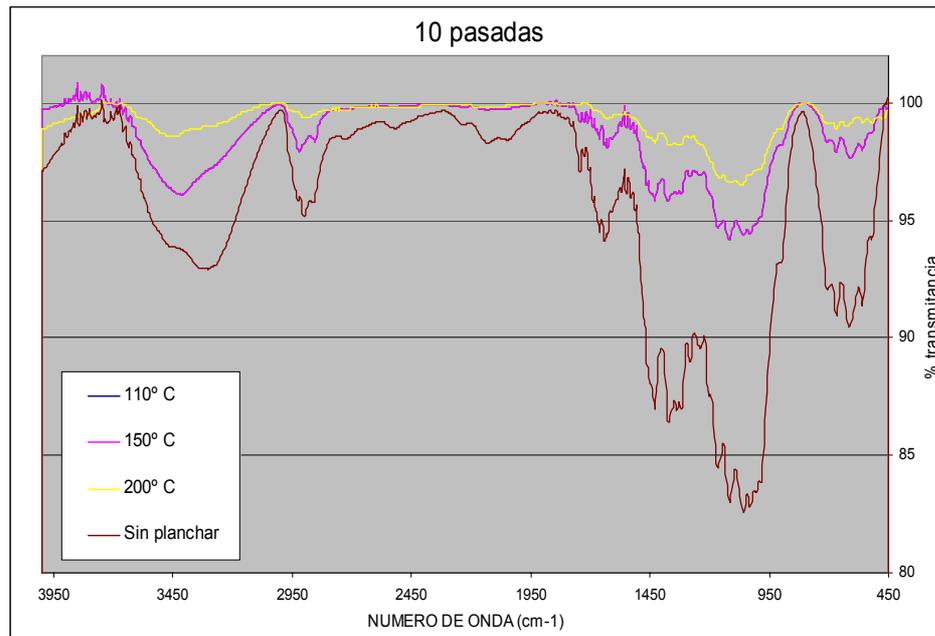


Figura 6.65.- Espectros del planchado Tejido C36.120. Planchado con diez pasadas de plancha a 110, 150 y 200 °C

Los espectros de los tejidos planchados a diez pasadas, tienen los tres desviado el máximo de la banda correspondiente a la zona de tensión de OH. En este caso son coincidentes los espectros obtenidos a la temperatura de 110° C y el de 150° C. y el espectro del tejido planchado a 200° C todavía presenta una desviación mayor. Por los estudios anteriores, Espectroscopía y Microscopia, sabemos que esto indica que no quedan microcápsulas enteras

El tratamiento de planchado a diez pasadas resulta excesivo para la resistencia de las membranas de las microcápsulas, con independencia de la temperatura de tratamiento, aunque la disminución mayor se produce a 200°C

6.10.4.- Conclusiones de la influencia del número de pasadas planchado sobre las microcápsulas

Es más importante y agresivo el efecto del frote que el de la temperatura. De los nueve espectros de tratamiento de planchado solamente el planchado a una pasada a 110 °C

Los planchados a temperaturas elevadas, 150 y 200 °C son agresivos y tanto una, cinco como diez pasadas de planchas modifican las microcápsulas. Sería recomendable el planchado a temperaturas inferiores a estas.

Al igual que en las temperatura de termofijado y en el análisis térmico (DSC) realizado indica que a 150 ° C no deben quedan microcápsulas enteras, en el planchado ocurre otro tanto,

6.11. - BIBLIOGRAFÍA.

- [6.1] M. Bonet, et al, The Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy. Vol 49, No. 4. 2004
- [6.2] Kondo, T.et al. Macromolecules 1994, 27(1), 210-215.
- [6.3] Sócrates, G. in Infrared Characteristic group frequencies. Tables and charts. Second edition, 1997.
- [6.4] Richard C. Wilson, William F. Pfohl Solutia, Vibrational Spectroscopy 23 (2000) 13–22
- [6.5]. Corrado Muzzarelli, Vesn Stanic, Luigi Gobbi, Giorgio Tosi, Riccardo A.A. Muzzarelli, Spray-drying of solutions containing chitosan together with polyuronans and characterisation of the microspheres. Carbohydrate Polymers 57 (2004) 73–82
- [6.6] C. Muzzarelli et al. Carbohidrate polymers 335. 2003. pp 1773-1789.
- [6.7] H. Liang, Anila Asif, Wenfang Shi. Thermal degradation and flame retardancy of a novel methacrylated phenolic melamine used for UV curable flame retardant coatings. Polymer Degradation and Stability 87 (2005) 495-501
- [6.8] Corrado Muzzarelli, Giorgio Tosi, Oriano Francescangeli, Riccardo A.A. Muzzarelli, Alkaline chitosan solutions. Carbohydrate Research 338 (2003) 2247-2255.
- [6.9] Yongmei Xu, Yumin Du. Effect of molecular structure of chitosan on protein delivery properties of chitosan nanoparticles. International Journal of Pharmaceutics 250 (2003), 215-226.
- [6.10] Cho JS, Kwon A. Cho CG. Microencapsulation of octadecane as a phase-change material by interfacial polymerization in an emulsion system. Colloid Polym Sci. 280: 260-266 (2002)
- [6.11] H. Bodugo, N. Pekel, Olgun Güven. Preparation of poly(vinyl alcohol) hydrogels with radiation grafted citric and succinic acid groups. Radiation Physics and Chemistry 55, (1999) 667-671.

6.10.- INFLUENCIA DEL NÚMERO DE PASADAS DE PLANCHA.

En este caso, los espectros se han comparado agrupados a un mismo número de pasadas de plancha y a diferentes temperaturas. Se ha observado y estudiado sus diferencias y alteraciones.

Se ha seguido el mismo protocolo que en los estudios térmicos anteriores. Estudiando para cada grupo la banda de tensión de OH entre 3000-3900 cm^{-1} .

6.10.1. Planchado a una pasada. Espectroscopia Infrarroja.

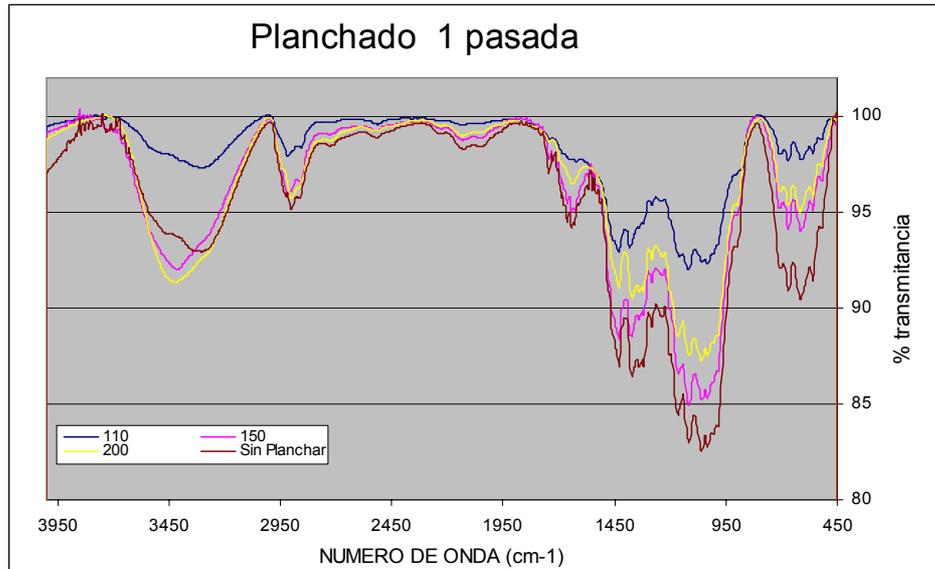


Figura 6.63.- Espectros de planchado Tejido C36.120. planchado con una sola pasada de plancha a 110, 150 y 200 °C.

En este gráfico se aprecia una gran similitud entre el espectro obtenido tras planchar a 150° C y el obtenido a 200° C, detectando diferencias respecto del espectro obtenido tras el planchado a 110° C, esto indica que a 110° C, quedan microcápsulas que se destruyen en los planchados a temperaturas superiores.

El máximo de la zona entre 3000-3700 es el mismo para los planchados a 150°C y 200°C mientras que el espectro del planchado a 110°C mantiene el perfil que manifiesta la presencia de microcápsulas.

6.10.2.- Planchados 5 pasadas. Espectroscopia Infrarroja.

Los espectros comparados de los tejidos planchados a cinco pasadas y a diferentes temperaturas, presentan mayor similitud entre si. Los dos primeros correspondientes a las temperaturas de 110° C y 150° C, tienen el mismo máximo de banda. Y semejante al que se obtienen para el tejido planchado a 200° C se destruyen microcápsulas que aún quedan en los planchados a temperaturas inferiores.

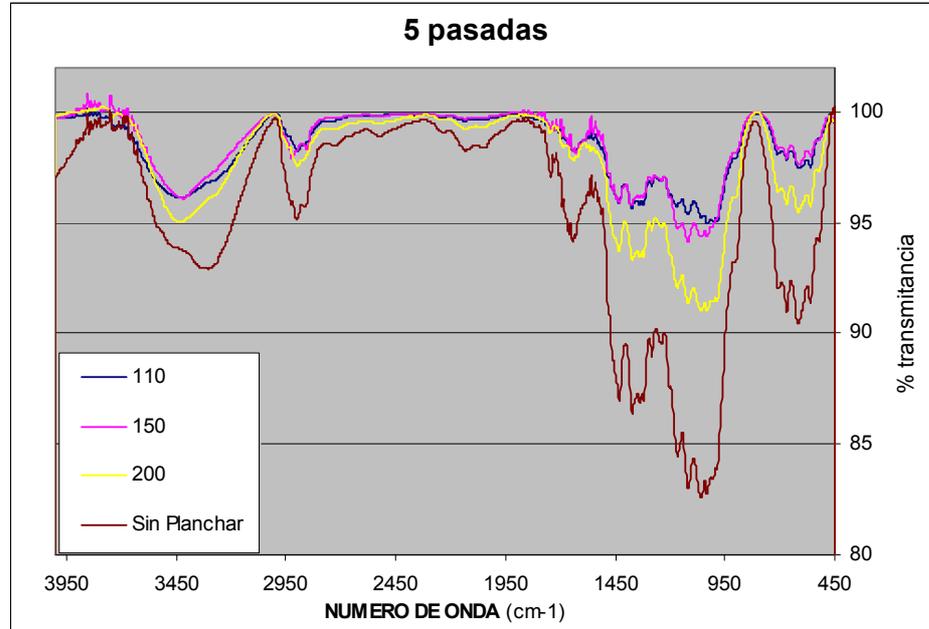


Figura 6.64.- Espectros del planchado Tejido C36.120. Planchado con cinco pasadas de plancha a 110, 150 y 200 °C.

Los tres espectros a 110°C, 150 °C y 200°C presentan máximos de señal en la zona 3000-3700 cm⁻¹ idénticos, con máximos desviados respecto del máximo del espectro del tejido sin planchar. Esto debe interpretarse como ausencia o disminución de microcápsulas

6.10.3.- Diez pasadas. Espectroscopía Infrarroja

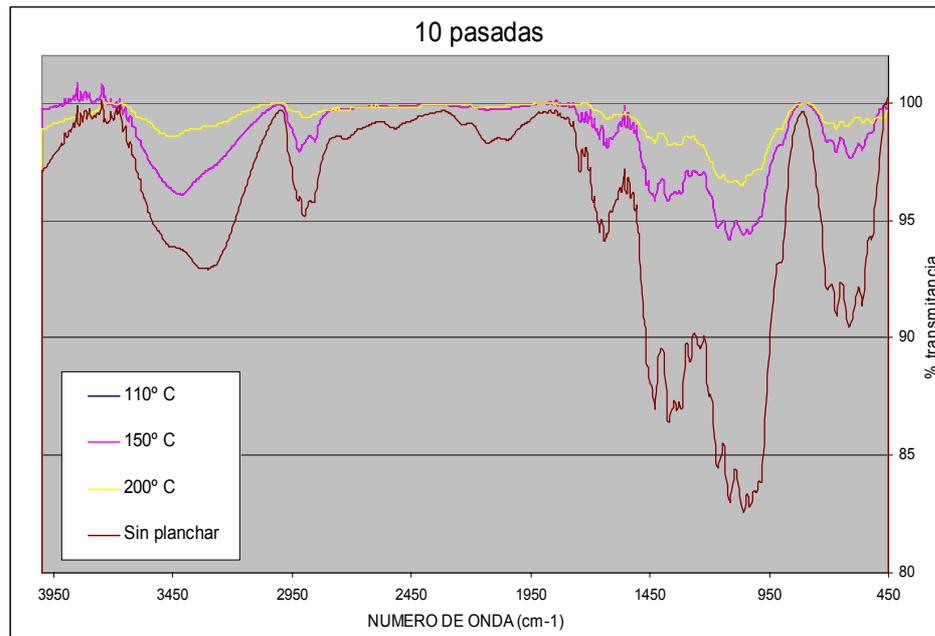


Figura 6.65.- Espectros del planchado Tejido C36.120. Planchado con diez pasadas de plancha a 110, 150 y 200 °C

Los espectros de los tejidos planchados a diez pasadas, tienen los tres desviado el máximo de la banda correspondiente a la zona de tensión de OH. En este caso son coincidentes los espectros obtenidos a la temperatura de 110° C y el de 150° C. y el espectro del tejido planchado a 200° C todavía presenta una desviación mayor. Por los estudios anteriores, Espectroscopía y Microscopia, sabemos que esto indica que no quedan microcápsulas enteras

El tratamiento de planchado a diez pasadas resulta excesivo para la resistencia de las membranas de las microcápsulas, con independencia de la temperatura de tratamiento, aunque la disminución mayor se produce a 200°C

6.10.4.- Conclusiones de la influencia del número de pasadas planchado sobre las microcápsulas

Es más importante y agresivo el efecto del frote que el de la temperatura. De los nueve espectros de tratamiento de planchado solamente el planchado a una pasada a 110 °C

Los planchados a temperaturas elevadas, 150 y 200 °C son agresivos y tanto una, cinco como diez pasadas de planchas modifican las microcápsulas. Sería recomendable el planchado a temperaturas inferiores a estas.

Al igual que en las temperatura de termofijado y en el análisis térmico (DSC) realizado indica que a 150 ° C no deben quedan microcápsulas enteras, en el planchado ocurre otro tanto,

6.11. - BIBLIOGRAFÍA.

- [6.1] M. Bonet, et al, The Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy. Vol 49, No. 4. 2004
- [6.2] Kondo, T.et al. Macromolecules 1994, 27(1), 210-215.
- [6.3] Sócrates, G. in Infrared Characteristic group frequencies. Tables and charts. Second edition, 1997.
- [6.4] Richard C. Wilson, William F. Pfohl Solutia, Vibrational Spectroscopy 23 (2000) 13–22
- [6.5]. Corrado Muzzarelli, Vesn Stanic, Luigi Gobbi, Giorgio Tosi, Riccardo A.A. Muzzarelli, Spray-drying of solutions containing chitosan together with polyuronans and characterisation of the microspheres. Carbohydrate Polymers 57 (2004) 73–82
- [6.6] C. Muzzarelli et al. Carbohidrate polymers 335. 2003. pp 1773-1789.
- [6.7] H. Liang, Anila Asif, Wenfang Shi. Thermal degradation and flame retardancy of a novel methacrylated phenolic melamine used for UV curable flame retardant coatings. Polymer Degradation and Stability 87 (2005) 495-501
- [6.8] Corrado Muzzarelli, Giorgio Tosi, Oriano Francescangeli, Riccardo A.A. Muzzarelli, Alkaline chitosan solutions. Carbohydrate Research 338 (2003) 2247-2255.
- [6.9] Yongmei Xu, Yumin Du. Effect of molecular structure of chitosan on protein delivery properties of chitosan nanoparticles. International Journal of Pharmaceutics 250 (2003), 215-226.
- [6.10] Cho JS, Kwon A. Cho CG. Microencapsulation of octadecane as a phase-change material by interfacial polymerization in an emulsion system. Colloid Polym Sci. 280: 260-266 (2002)
- [6.11] H. Bodugo, N. Pekel, Olgun Güven. Preparation of poly(vinyl alcohol) hydrogels with radiation grafted citric and succinic acid groups. Radiation Physics and Chemistry 55, (1999) 667-671.

7.- CONCLUSIONES

7. CONCLUSIONES.

El apartado dedicado a las conclusiones se presenta dividido en dos grandes bloques tal y como se han presentado los resultados. La primera parte se dedica a la caracterización de materiales, del apartado 5. La segunda parte se dedica a los resultados derivados de los análisis de tejidos y ensayos normalizados aplicados para su degradación, incluidos en el apartado 6.

7.1. Caracterización de materiales.

- Tanto la Microscopía Electrónica de Barrido como el contador de partículas demuestran una gran dispersión en los valores medios de los tamaños de las microcápsulas, sobre todo en los primeros productos ensayados que presentan tamaños más grandes. El diámetro mínimo de las microcápsulas ensayadas es de 4 μm .
- Los estudios realizados con métodos térmicos de análisis (DSC y TG) muestran:

En las microcápsulas:

- Una clara pérdida de agua en todas las muestras de productos microencapsulados, esto confirma que se trata de un producto de emulsión.
- Una pequeña disminución de peso hasta 150° C lo que se debe interpretar como pérdida del aroma.
- La destrucción del polímero exterior no se produce hasta que no se supera los 300° C, lo que es normal en materias poliméricas.

En la resina acrílica:

- Sólo muestra pérdida de agua al alcanzar los 100° C y pérdida de masa por encima de los 300° C, por lo que la resina es estable al calor a las temperaturas de procesado textil.
- Los espectros de infrarrojos confirman la presencia de la melamina formol en las membranas de las cápsulas utilizadas.
- Los espectros infrarrojos de las muestras de los productos microencapsulados presentan importantes variaciones en las bandas correspondientes a tensión de OH situadas entre los 3000 y 3700 cm^{-1} , en función de la naturaleza de las mismas.
- Los espectros infrarrojos de las microcápsulas, presentan en la zona 1440-1800 cm^{-1} una serie de bandas significativas:

-
- Las bandas sobre 1560 cm^{-1} que corresponde con la vibración C-N "stretching", además esta banda corresponde a los grupos amida como consecuencia de la vibración de flexión del NH_2 .
 - La banda centrada alrededor de 1650 cm^{-1} se relaciona con la vibración de tensión del grupo CO de los grupos amida
- La Microscopia Electrónica de Barrido se ha mostrado como una herramienta muy eficiente para conocer el estado de los tejidos. Los dos sistemas de aplicación para la obtención de tejidos "Agotamiento e Impregnación", pueden ser válidos para la distribución de las microcápsulas, pero en las imágenes se muestra claramente que el mayor rendimiento es el proceso por impregnación. Por ello se recomienda la impregnación como sistema más favorable.
 - La Microscopia Electrónica de Barrido también muestra la preferencia de la microcápsulas, principalmente las de pequeño diámetro, a situarse en los recovecos de las fibras de algodón. Las más grandes se sitúan en zonas más externas.
 - La Microscopia Electrónica de Barrido realizada sobre muestras ensayadas por impregnación a diferentes concentraciones presenta los mejores resultados para concentraciones elevadas (40-60 g/L). Por otra parte es evidente que la mayor presencia de microcápsulas en el baño de fulardado debe dejar un mayor depósito sobre los tejidos.
 - La Microscopia Electrónica de Barrido ha permitido rechazar algunos ensayos que se realizaron con un gran número de microcápsulas ya vacías

7.2.- Degradación por lavado

- El análisis por deconvolución de bandas de los espectros infrarrojos de las muestras de tejido lavado permitió observar la variación en los espectros de la celulosa como consecuencia de la adición de las microcápsulas. Se ha estudiado minuciosamente la región del espectro en la que las fibras de algodón muestran la contribución de dos bandas, una de ellas centrada sobre 3500 cm^{-1} (banda I) y la otra sobre 3300 cm^{-1} (banda III). Cuando se aplica el tratamiento que incorpora microcápsulas al tejido, se aprecia la aparición de una nueva banda, centrada alrededor de los 3450 cm^{-1} (banda II), esta banda, se asigna a los grupos amida que proceden de las microcápsulas y que se han incorporado al tejido.
- El área de estas bandas es sensible al tratamiento aplicado, y decrece cuando las microcápsulas se eliminan de la superficie del tejido.

- La banda de 1560 cm^{-1} , asignada a los grupos amida, se modifica, también, como consecuencia del tratamiento, de modo que la relación de intensidades I_{1560} / I_{1650} y la relación " I_{1640} / I_{1650} ", cuando se refiere a intensidades, o la relación A_{3300} / A_{3450} , cuando se estudian áreas deconvolucionadas, permite conocer la presencia del tratamiento o no sobre la superficie del tejido, tal y como se demuestra mediante el análisis de las imágenes obtenidas por SEM. Las proporciones entre las áreas de las bandas A_{3300} / A_{3450} , o si se trata de intensidades " I_{1560} / I_{1650} " y " I_{1640} / I_{1650} ", se pueden considerar como parámetros válidos para detectar la presencia de microcápsulas sobre el tejido.

7.3.- Degradación por frote.

Los ensayos de frote y su posterior análisis por microscopía electrónica, ponen de manifiesto, tal y como era de esperar, que el frote en húmedo es más agresivo que en seco, aunque se aprecian ciertas zonas del tejido en que las microcápsulas no están alteradas como consecuencia de haberse alojado en regiones protegidas y a las que el dispositivo de frote no ha conseguido acceder. Se ha demostrado que el tejido testigo con el que se han realizado los frotos, ha arrastrado algunas microcápsulas que no se han roto.

7.4.- Concentración

El análisis de los espectros siguiendo el protocolo establecido en el primer estudio, proporciona valores lineales cuando se relaciona las modificaciones del espectro de la celulosa frente a las concentraciones.

Se ha establecido una relación entre los valores de ratios de las áreas de bandas deconvolucionadas para una escala de concentraciones y relacionarlos con la concentración de los baños de

7.5.-Termofijado

- La observación conjunta de los espectros infrarrojos y la Microscopía Electrónica de Barrido obtenida para cada uno de los tejidos termofijados analizados en esta parte del estudio, nos permite extraer una serie de conclusiones importantes:
 - Podemos afirmar que el principio activo que contiene la microcápsula se evapora con la acción de tratamientos térmicos superiores a los 120°C , tal y como demuestra la presencia de microcápsulas deshinchadas en las imágenes obtenidas por SEM. Este efecto era presumible a priori, al tratarse de un aroma como principio activo, compuestos que generalmente con independencia de la esencia en cuestión, son altamente volátiles con incrementos de temperatura.

- Los espectros infrarrojos han revelado variaciones en las contribuciones que dan lugar a la banda correspondiente a la tensión de OH, comprendida entre los 3700 – 3000 cm^{-1} . Estas variaciones se pueden relacionar con la pérdida del principio activo de las microcápsulas, que se ve reflejada principalmente en la desaparición de la banda deconvolucionada a 3300 cm^{-1} .

7.6.- Planchado

En el análisis de los tejidos ensayados a diferentes temperatura y diferentes número de pasadas, se ha seguido el mismo procedimiento o protocolo que en los estudios y análisis previos. Los espectros se han comparado en este caso agrupados por temperatura de planchado y a diferentes número de pasadas de plancha, se han estudiado sus diferencias y alteraciones; se ha deconvolucionado la banda correspondiente a la vibración del OH. Esto ha proporcionado valores de áreas complementarias cuyas proporciones relativas se han estudiado.

Se han acompañado los resultados con imágenes de la microscopía electrónica obtenidas por SEM. Estas imágenes muestran en algunos casos grandes alteraciones en las microcápsulas de forma que sólo presentan restos de la membrana, que consideramos es debido a la conjunción de los efectos de térmico y mecánico.

7.6.1.- Planchado a 110°C.

La intensidad de las bandas de los espectros infrarrojos analizadas, decrece con el número de pasadas de plancha, lo cual es lógico sólo por el efecto de frote, sin apreciar diferencias significativas entre el tejido sometido a 5 pasadas y el sometido a 10 pasadas.

Las imágenes obtenidas mediante SEM muestran zonas de alto frote incluso para una pasada de plancha a 110° C, al mismo tiempo se pueden observar otras zonas en las que la agresión térmica ha sido menor debido a la situación más protegida de las microcápsulas.

7.6.2.- Planchado a 150° C.

En el análisis de los espectros obtenidos de los tejidos planchado a 150 °C, y en la correspondiente deconvolución de la banda de tensión de OH de los espectros infrarrojos, se aprecian una gran disminución en las relaciones entre áreas que interpretamos como pérdida de microcápsulas por efecto del frote y del calor.

En los valores de la intensidad de la banda a 1560 cm^{-1} , se observa un decrecimiento conforme aumenta el número de pasadas, existiendo un salto

acusado cuando se pasa de 1 a los 5 ciclos de planchados, cuando se pasa de 5 a 10 ciclos, el salto no es tan acusado, lo que puede ser indicativo de que después de la 5 pasadas de plancha, ya no quedan tantas microcápsulas por romper.

La Microscopia Electrónica de Barrido proporciona imágenes en las que después de una pasada de plancha quedan microcápsulas sin deshinchar, presentando forma esférica, mientras que las imágenes de cinco y diez pasadas las microcápsulas adoptan forma toroide.

7.6.3.- Planchado a 200° C.

Los espectros agrupados correspondientes a los planchados a 200°C presentan disminuciones de los valores correspondientes a los cocientes entre las áreas obtenidas por deconvolución de la banda del espectro correspondiente a la tensión de OH. Estos valores son menores que los de 150° C.

La intensidad de la banda a 1560 cm^{-1} decrece con el incremento del número de pasadas de la superficie de la plancha, ello indica que cuanto mayor número de veces se somete el tejido al planchado, se pierden microcápsulas, siendo mucho más agresivo cuando se somete a 10 pases.

Las micrografías de tejidos después del planchado a 150 y 200° C, muestran microcápsulas vacías y rotas, ya que se combina el efecto de la temperatura y del frote con la superficie de la plancha. Las microfotografías a una pasada muestran una mayor presencia de microcápsulas llenas, aunque en todas las temperaturas se pueden encontrar imágenes de microcápsulas vacías. El comportamiento tanto a 150 como a 200° C es prácticamente similar.

8.- FUTURAS INVESTIGACIONES

8. INVESTIGACIONES FUTURAS.

En este trabajo se ha puesto a punto un conjunto de ensayos para evaluar el comportamiento de las microcápsulas sobre los tejidos. Se han utilizado productos microencapsulados muy semejantes y los resultados han sido coherentes entre si. Esta semejanza entre los productos elimina variables que deberán investigarse:

- Como primera labor pendiente será la de experimentar con más productos microencapsulados con membranas de diferentes polímeros a los usados, materias activas como por ejemplo los cosméticos.
- Se deberá ensayar alternativas a la fijación mediante una resina, o mediante otros tipos de resina, y concentraciones más elevadas, con la finalidad de aumentar la permanencia de las microcápsulas sobre los textiles.
- Las microcápsulas se han situado en posiciones reservadas en las fibras del algodón, debe estudiarse el comportamiento con otras fibras como las sintéticas de sección circular.

Como alternativa a los sistemas de caracterización de los tamaños de las microcápsulas como el contador de partículas, se propone como complemento la "utilización de la visión por computador para el reconocimiento y caracterización de la morfología de las microcápsulas en las micrografías del SEM". Se necesitaría un programa informático de reconocimiento de las formas esféricas y la estimación de los diámetros en las imágenes obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido.