



MAR. 1963

287 593

PATENTE DE INVENCION

Quempor veinte años para España y sus posesiones se solicita a favor de The NATIONAL Cans Register Company, de nacionalidad Norteamericana, domiciliada en Dayton OHIO EE. UU. por: "PROCEDIMIENTOS PARA PRODUCIR CAPSULAS MICROS COPICAS "

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento para producir no solamente cápsulas microscópicas en un líquido en formación, sino también de la formación del producto que constituye la cápsula, estando ésta constituida por un núcleo interior y una película protectora que la rodea por

55



completo. Con el nombre de "cápsulas microscópicas " queremos significar cápsulas cuyas dimensiones varían, desde unas pocas micras, a varias millares de micras.

En la patente francesa Specification nº 1283003 se describe un método de encapsular materiales sensibles al agua, con una película protectora de un polímero hidrofóbico. En este método, en un sistema no-ionizado y agitado, se establecen mutuamente tres fases incompatibles. La primera fase, comprende el líquido de formación, el cual constituye por sí mismo, la mayor parte en volumen del sistema, y contiene dispersos en su interior, las dos discontinuas fases integradas por los minúsculas materiales que constituirán el núcleo y la película, respectivamente. El material que constituye la película, un polímero hidrofóbico, inicialmente, es decir, antes de que las tres citadas fases se estabilicen, está disuelto en el líquido de formación (vehículo), y es separado del mismo para formar otra fases, adicionando al líquido de formación un segundo polímero soluble en él, pero incompatible con el material que forma la



película.

La soluciones de polímeros que reúnen la cualidad de incompatibilidad con el líquido de formación en un sistema neionizado, son conocidos por los trabajos de Dobry y Boyer-Kawenoki, publicados en "Journal Of Polimer Science" Volume 2, nº 1, pages 90 to 100 (1947) relativos a las incompatibilidades de diferentes polímeros, que disueltos en un disolvente común, se verifican precisamente la separación en dos fases, a no ser que sea impedida por una excesiva viscosidad del sistema. Cuando otro cualquier polímero se usa como separador produciendo un producto en un sistema en el cual el mismo líquido se utiliza como disolvente, para formar la película de polímero y que constituye el mayor líquido componente del sistema, este polímero puede ser alguno que presente una mayor afinidad para el material que constituye el núcleo, que la que presenta el polímero que sirve como material complementario. En razón de la viscosidad y del volumen de la fase formadora de la película, esta fase es capaz de depositarse alrededor, de las dispersas entidades de núcleos, y todavía es capaz,



después de depositarse, de resistir el desprendimiento posible, debido a la agitación del sistema. Varios tratamientos suplementarios para las cápsulas así formadas, pueden utilizarse para endurecer sus películas y de este modo conseguir más duración e impermeabilidad.

50

La presente invención concierne al descubrimiento de que un polímero hidrófobo, utilizado en un sistema para producir cápsulas y películas, puede ventajosamente depositar o envolver el agua, o materiales de núcleos semejantes al agua, y encapsularlos, si tienen grupos polares o de humectación soldados a la cadena del polímero, que le permitan humectar el núcleo acuoso sin disolución de éste. Se ha encontrado que polímero teniendo uno o más grupos naturales o producidos artificialmente, soldados a la cadena del polímero seleccionado procedente de hidrosililo, carbosililo, esterer, COOR (siendo R un radical alquílico o de más de cuatro átomos de carbón) cianuro, cloro y fluor, son capaces aún en disolución, de humectar agua y núcleos análogos al agua y depositarse alrededor de ellos para formar cápsulas.

65



70 Esta acción humectante de un polímero en solución con respecto a un determinado núcleo y que constituye la característica esencial de esta invención, puede medirse bien por el ángulo de contacto, bien por métodos de absorción o por otros semejantes y puede hacerse una cuidadosa selección entre todos ellos. El disolvente para el polímero, puede ser escogido en ciertas condiciones, seleccionando entre los que presenten una especial acción humectante, para una determinada solución de polímero con respecto a un determinado núcleo.

75

80 La naturaleza del núcleo es el primer punto que debe orientar para escoger el polímero que ha de formar la película y de su disolvente, Y esto es debido a que precisamente, la elección del proceso viene orientada con vista a encapsular un determinado núcleo. De aquí, que el polímero y su disolvente deban ser incompatibles con el núcleo, pero capaces de humectarlo y de recubrirlo con el material del polímero; y el polímero que forma la solución deben ser hidrófobo.

85 Entonces, según esta invención se dispone de un



procedimiento para disponer de cápsulas microscópicas, iniciándose el proceso para disponer de microscópicas cantidades de la sustancia que ha de formar los núcleos en una disolución que por lo menos contenga un polímero hidrófobo para la formación de la película, estimulando la fase de separación de dicho polímero agregando al sistema otro polímero incompatible, capaz de depositar alrededor de dicho núcleo su sustancia, y reforzando, si fuera preciso, la así formada película, agregando un agente de enlace transversal, siendo el núcleo agua o material análogo y conteniendo dicho polímero hidrófobo, suficientes grupos hemectantes soldados a su cadena, capaces de permitir la humectación aún estando en solución el núcleo.

Con objeto de comprender bien esta invención, vamos a describir un procedimiento para disponer de un sistema apto. Este procedimiento particular, supone la formación de una no-ionizada solución, constituida por dos polímeros, y un único disolvente, uno de los polímeros destinados a formar la película dotado de grupo o grupos de humectación, y luego, una separación de este sistema, en



dos soluciones o fases separadas, una que contiene principalmente dicho polímero, y la otra, por un fenómeno de separación de fases conocido por los trabajos de Dobry y Boyer-Kawenoki antes citados, Los dos polímeros y el  
110 disolvente, pueden ser mezclados para efectuar la fase de separación, pero es preferible formar primero una solución del polímero que ha de constituir la película y entonces realizar la fase de separación, agregando el segundo y complementario polímero, cuya única misión es establecer  
115 y mantener la fase de separación.

El segundo polímero, en este caso, o no tiene afinidad o la tiene reducidísima para el núcleo, de forma que la solución del polímero formador de la película será la que preferentemente humecta y se deposite alrededor del  
120 núcleo. Este segundo polímero, realmente constituye un polímero complementario.

La adición del polímero complementario a una solución inicial del polímero que ha de formar la película, permite un fácil control de la fase de separación, realizándose una solución de la viscosidad adecuada (1.000 a  
125



4.000 centipoises ) y un volúmen relativo del (15 al 20%)  
del total, especialmente como operación inicial antes de  
proceder a una preparación definitiva para un determinado  
polímero y un disolvente común. En esta operación inicial,  
130 el alcanzar la viscosidad deseada para la fase de forma-  
ción de la película, puede quedar asegurada por la obser-  
vación al microscopio de una muestra agitada del sistema  
que contenga material del núcleo, sirviendo como compro-  
bación el hecho de que al alcanzarse una solución per-  
135 fecta, puede observarse pequeños corpúsculos con su pe-  
lícula. Una confirmación y base para una seguridad cuan-  
titativa, se obtendría, sin más que permitir la estrati-  
ficación de las dos soluciones y entonces medir la visco-  
sidad y el volúmen relativo de la fase que lleva el polí-  
140 mero formador de la película, Si la viscosidad es baja,  
se agrega, más polímero formador de la película, Si la  
viscosidad es baja, se agrega, más polímero complementa-  
rio, lo que producirá una mayor concentración, con el  
consecuente aumento de la viscosidad; y así hasta que se  
145 alcance la viscosidad deseada.

287593



La adecuada relación del volúmen y de viscosidad, puede ser predeterminada con bastante aproximación, partiendo de datos previamente obtenidos, en que se conozca la relación entre la viscosidad y la concentración, para una solución de polímero determinada y un disolvente escogido.

El orden en la adicción del polímero complementario puede ser alterado, o bien, los dos polímeros y el disolvente puede ser mezclados al mismo tiempo, una vez que sus adecuadas relaciones cuantitativas hayan sido establecidas para los productos que se vayan a utilizar, puesto que el volúmen resultante y la viscosidad (concentración) de las dos fases por separado, son independientes de la forma en que se mezclen.

El material que constituye el núcleo, siempre el menor componente del volúmen total del sistema, puede ser agregado, antes, durante o después de la formación de la solución o de la separación de ésta en dos fases. Análogamente, la agitación del sistema puede empezar, antes, durante o después de estos períodos. Es preferibles, sin



embargo, agitar antes, durante y después de la separación de fases, e introducir el material del núcleo antes de que tenga lugar la fase de separación.

170 La intensidad de agitación deberá ser tal, que reduzca el material formador del núcleo a los reducidísimos tamaños deseados, si así se considera necesario, y en todo caso, asegurar su total dispersión en el líquido. Estos reducidísimos elementos del material del núcleo, se determinarán de acuerdo con el tamaño que se desee para la cápsula, teniendo en cuenta el grosor de la película que ha de envolverlos.

175

Cuando las tres fases del sistema se hayan establecidos en esta forma, la que servirá como vehículo, consistirá en una solución más diluida y menos viscosa que contendrá la mayor parte del polímero complementario y precisamente este polímero complementario ha de ser incompatible con el vehículo y la solución formadora de la película, y permite a este último existir como fase separada. Cualquier pequeña cantidad de polímero complementario que pudiera pasar a la fase formadora de película

180

185



la, por arrastramiento o por cualquier otra causa, no tendría importancia.

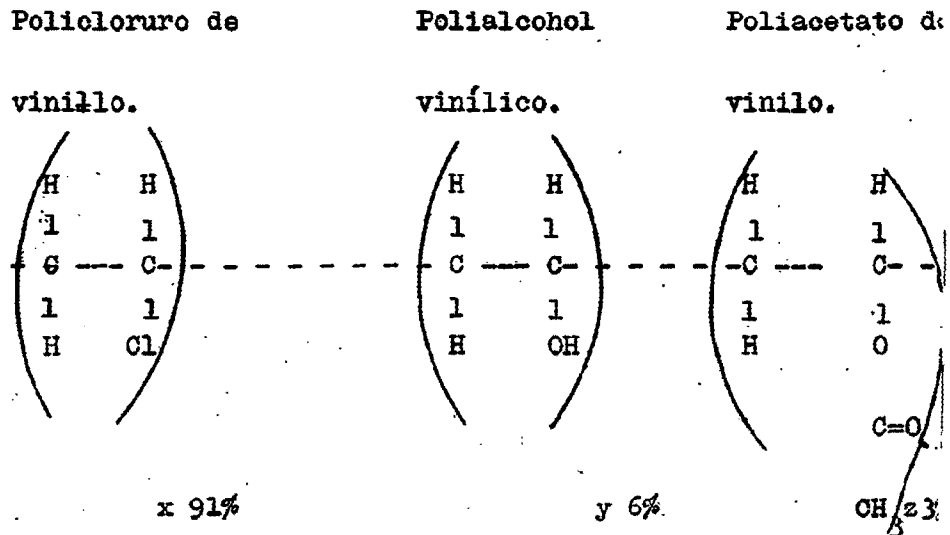
En los ejemplos siguientes, el proceso puede estudiarse en detalle y siempre aplicado al encapsulado de materiales análogos al agua.

190

EJEMPLO I.

Este procedimiento, especialmente apto para el encapsulado de líquidos acuosos o soluciones, comienza por la introducción en un matraz de 500 mm. de una solución de 100 gr. (al 5% en peso) y a la temperatura ambiente, de un copolímero, que presenta la siguiente estructura:

195



200

disuelto en bicloruro de etileno. A continuación, se agrega el material del núcleo. En este ejemplo, el material elegido para el núcleo, es una solución de ferrocianuro

205

20753



sódico en agua, que resulta una solución incolora. 10  
grs (al 10% en peso) de esta solución se vierte, agitan  
do hasta llegar a conseguir gotas o partículas del ta-  
maño deseado. A esta mezcla agitada, ( que podríamos  
210 llamar emulsión agua-aceite) se le vá añadiendo poco a  
poco, como polímero para provocar la separación de fase,  
15 grs. de polisiloxano de dimetilo de, por ejemplo 500  
centistokes de viscosidad, siendo preferible verterlo gota  
a gota, durante un tiempo de tres o cuatro minutos, para  
215 evitar la posible formación de grumos en la película de  
policloruro de vinilo, permitiendo en cambio, que se des  
componga en pequeños corpusculos, los cuales se depositan  
alrededor del núcleo formando como una película líquida.

Continuando la agitación, estas pequeñas cápsulas se  
220 tratan por un agente endurecedor, por ejemplo, 0,2 gr. de  
titanato de tetrabutilo, gota a gota, lo que contribuye a  
a formar en los enlaces transversales del polímero, una es  
pecie de ligazón y todo ésto en pocos minutos.

Si el tamaño de las partículas o gotas del núcleo,  
225 es de un diámetro de 100 micras de promedio, las cápsulas

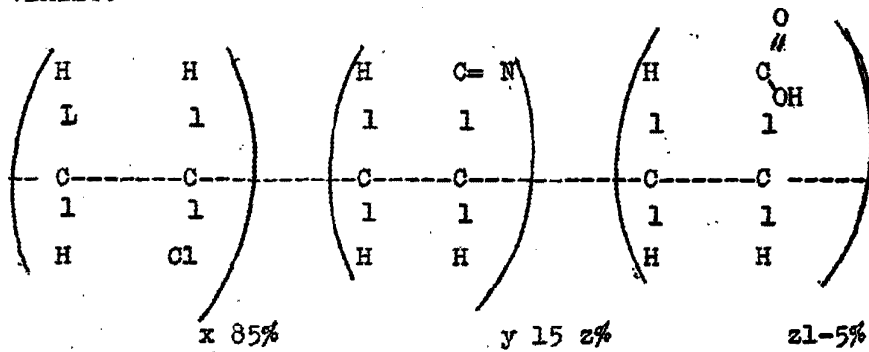


podrán tener películas de varios micrones de espesor, dependiendo dicho espesor muy directamente, de las características de los materiales que formarán la película y el núcleo.

EJEMPLO II

230 Lo mismo que el EJEMPLO I, excepto que el polímero escogido para la película, es de copolímero de clorovinilo y acrilonitrilo, con grupos ácidos acrílicos, que responden en general a la fórmula:

Policloruro de                      ácido nitrilo                      Acido Acrílico  
 235 vinilo.



240 Los disolventes más apropiados para ser utilizados en Este polímero, son la ciclohexanona y la metil-isobutilcetona, en la misma cantidad y en lugar del bicloruro de etileno.

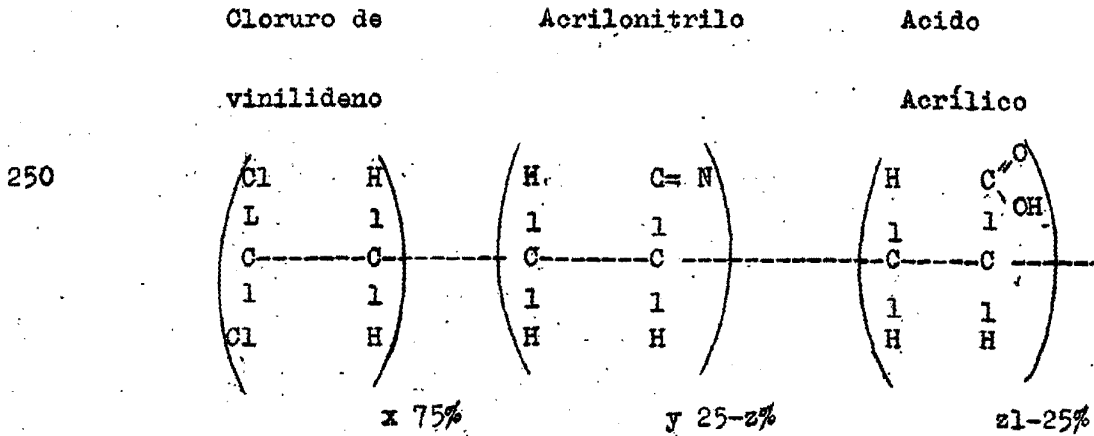
EJEMPLO III.

287593

245 Seguimos como en el ejemplo II, salvo que el polímero para la película es un copolímero de cloruro de vi-

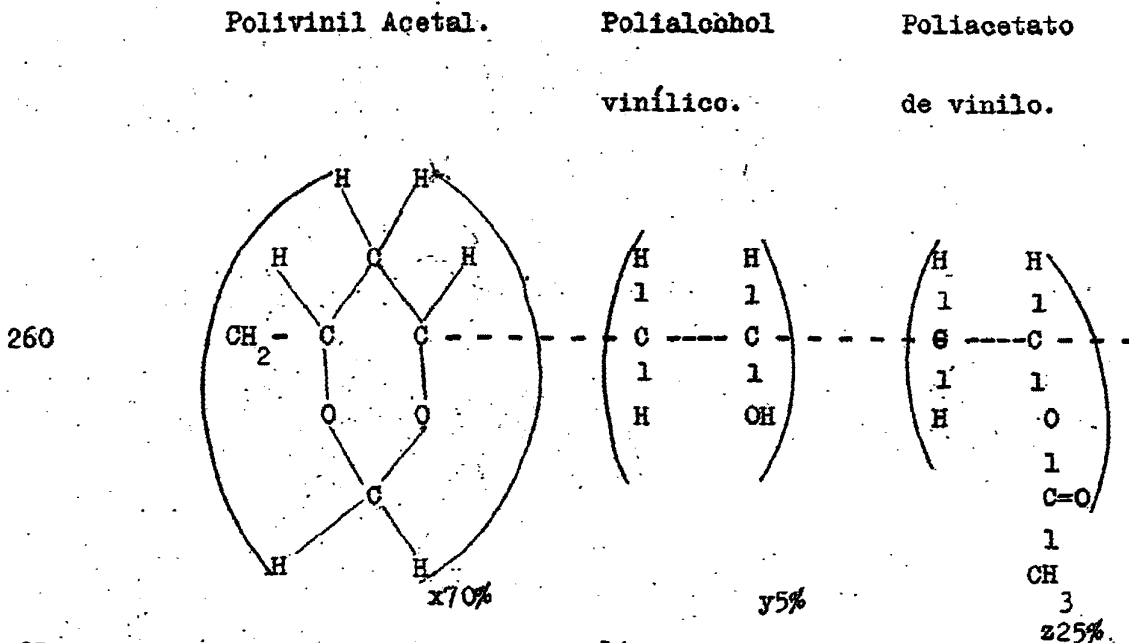


nilideno, y acrilonitrilo, con grupos ácidos acrílicos, que presentan la siguiente estructura:



EJEMPLO IV

Seguimos como en el EJEMPLO II, pero el polímero para la película, presenta esta estructura:



265 El titanato de tetrabutilo de los ejemplos mencio-



270 nados, puede ser reemplazados por otros agentes análogos de enlace transversal. Por ejemplo, tetraesteres o titanio, que producirán resultados equivalentes, ú otros materiales y sus compuestos, tales como disocianatos, isopropóxidos de aluminio, cloruros diácidos, diepóxidos, dicloro-dialkil-silanos y otros. Comprenderán, los que ya tengan práctica en estos trabajos, que cualquier compuesto que presente por lo menos dos grupos humectantes soldados, en el polímero formador de la película de esta invención, podrán ser utilizados como agentes de enlace transversal.

280 Otros materiales para constituir núcleos de naturaleza acuosa, pueden ser encapsulados en lugar de la solución acuosa de ferrocianuro sódico; el agua misma, hidróxidos y polihidróxidos compuestos o sus disoluciones en agua, ú otros cuerpos tales como sorbital, manitol, sucrosa, dextresa, glicol, glicerina y otros varios que sean insolubles é incompatibles con el sistema.

285 Otros ejemplos de polímero complementario son los polibutadienos, que presenten un peso molecular de 8.000.



a 10.000 determinado por métodos de presión osmótica; polibutenos de un peso molecular de 230 a 780; y poliestereno de peso molecular de 53.000 a 73.000 de promedio, determinado por el método de Standinger (soluciones diluidas).

#### REIVINDICACIONES

290

#### 1ª.- "PROCEDIMIENTOS PARA PRODUCIR CAPSULAS MICROS

COPICAS" esencialmente caracterizado por iniciarse el proceso disponiendo de microscópicas cantidades, de la sustancia que ha de formar los núcleos en una disolución que por lo menos contenga un polímero hidrófobo para la formación de la película, estimulando la fase de separación de dicho polímero agregando al sistema otro polímero incompatible, capaz de depositar alrededor de dicho núcleo su sustancia, y reforzando, si fuera preciso, la así formada película, agregando un agente de enlace transversal, siendo el núcleo agua o material análogo y conteniendo dicho polímero hidrofobo, suficientes grupos humectantes soldados a una cadena capaces de permitir la humectación, aún estando en solución al núcleo.

295

300

#### 2ª.- "PROCEDIMIENTOS PARA PRODUCIR CAPSULAS MICROS

305

COPICAS", de acuerdo con la Reivindicación 1ª, esencial

287593

30



mente caracterizado porque los grupos humectantes naturales o producidos artificialmente, son seleccionados y proceden de hidroxilos, carboxilos, esteres COOR siendo R un radical alquilico o de más de cuatro átomos de carbón cianuro cloro y fluor.

310

3ª.- "PROCEDIMIENTOS PARA PRODUCIR CAPSULAS

MICROSCOPICAS," esencialmente caracterizados porque contienen dentro de una película rígida formada por un material polímero hidrófobo, un núcleo de agua o material análogo al agua, producidas según el procedimiento que se reivindica en el nº 1 ó 2.

315

4ª.- "PROCEDIMIENTOS PARA PRODUCIR CAPSULAS

MICROSCOPICAS"

Según queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de diecisiete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara .

320

Madrid 30 ABR 1963

CARLOS BALLESTERO  
P.P.

-17-