

345751



345751

PATENTE DE INVENCIÓN

que por veinte años, para España y sus Provincias de Ultramar, se solicita a favor de: "THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY", de nacionalidad estadounidense, domiciliada en Dayton, Ohio (Estados Unidos), por: "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR EN MASA DIMINUTAS CAPSULAS CON PARED POLIMERICA HIDROGENADA".

Memoria Descriptiva

La presente invención se refiere a la encapsulación en masa de diminutas partículas de núcleo sólido o líquido en un material polimérico formador de capas, induciendo la separación de fases en una solución de materiales poliméricos donde están dispersas las partículas



del núcleo.

En la técnica anterior de encapsulación mediante elaboración acuosa, era conocido el utilizar dos o más materiales poliméricos, hidrofílicos, cada una de cuyas especies está eléctricamente cargada, opuestamente y la formación de un material de paredes de cápsula conglomerado; técnica que ha sido descrita completamente en la Memoria descriptiva de la patente del Reino Unido nº 751.600. En esta patente, la formación del conglomerado de material polimérico complejo líquido depende de las cargas eléctricas opuestas que eran inherentes en la estructura molecular de los materiales poliméricos en dos especies diferentes. Dicho de otra forma, el proceso de encapsulación así patentado requiere la combinación de un material polimérico con una carga neta positiva y de un material polimérico con una carga neta negativa en un medio acuoso, con el fin de que se establezca la conglomeración.

En otros procedimientos conocidos, la separación de fase líquida se realiza debido a la mutua inmis-



cibilidad de las moléculas de dos especies diferentes
de material polimérico en solución en un mismo solvente.
Este fenómeno de separación de la fase líquida, en que
un material polimérico busca una fase y el otro de los
30 dos materiales poliméricos busca la otra fase, ocurre
usualmente en grupos de materiales que tienen un solven-
te orgánico, y está caracterizado por una división de los
materiales poliméricos entre dos fases; una rica en uno
de los materiales poliméricos, y la otra fase rica en el
35 otro material polimérico. El citado caso de separación
de fase en dos soluciones poliméricas es distintivo y
diferente de la conglomeración compleja cuyo sentido es
la repulsión o incompatibilidad de los dos materiales
poliméricos que controla el fenómeno, y no su atracción.
40 En la complejidad de los materiales poliméricos en solu-
ción, hay una atracción, y el complejo busca una de las
dos fases formadas por él, predominantemente. En "The
Journal of Polymeric Science" (Revista de la Ciencia
Polimérica), volumen 2, número 1, páginas 90 a 100
45 (1947), de Dobry y Boyer-Kawencki, puede hallarse una



descripción de éste método de separación de fases debido a inmiscibilidad mutua, que se ha aplicado posteriormente a la encapsulación en masa de diminutas partículas.

Se ha comprobado que las soluciones líquidas de dos o más especies de materiales poliméricos, cuyas especies de material polimérico tienen, en su estructura, grupos químicos que son capaces de formar enlaces de hidrógeno entre las diferentes moléculas poliméricas, pueden realizarse para formar una fase líquida por separado; esto es, un conglomerado. En esta forma diferente de líquido-emergente, los diversos materiales poliméricos están ligados entre sí y están presentes en mayor cantidad en la fase líquida emergente. Las diferentes especies de materiales poliméricos se atraen entre sí no por cargas eléctricas de plena fuerza, como en la conglomeración compleja descrita en la mencionada Memoria descriptiva de patente, sino por fuerzas del tipo de enlace de hidrógeno encontrado entre moléculas diferentes. Este fenómeno difiere de la conglomeración compleja, pero está relacionado con ella, y la separación de fase causada por



la inmiscibilidad antes mencionada, y se denominará en la Memoria y reivindicaciones anexas "asociación molecular", bien entendido que esta asociación molecular se referirá a partir de aquí a la combinación de dos o más especies de moléculas poliméricas diferentes por fuerzas del enlace de hidrógeno entre grupos químicos apropiados, contenidos en dichas especies de moléculas.

Aunque el fenómeno del enlace de hidrógeno no se comprenda del todo y no se trate con detalle, ha sido resumido que los enlaces de hidrógeno implican dos grupos químicos: uno, denominado ácido de enlace de hidrógeno, que es capaz de aceptar y compartir electrones; y el segundo, denominado base de enlace de hidrógeno, que tiene electrones no compartidos alrededor de su núcleo, disponibles para su donación. Los ácidos de enlace de hidrógeno se describen generalmente como materiales que conteniendo hidrógeno tienen grupos químicos que atraen más a los electrones que el hidrógeno y producen así una asimetría eléctrica. Esta desviación en la densidad electrónica hacia el núcleo de atracción de electrones produ



ce un átomo de hidrógeno que es relativamente bajo en cuanto
to a densidad y capaz de participar en cierto modo en las
actividades de participación de los electrones hipotéti-
ca del enlace de hidrógeno. El antes mencionado despla-
zamiento de densidad de carga de electrones existe en to
90 dos los enlaces químicos que implican dos átomos diferen-
tes; pero, a los fines de la presente invención, sola-
mente se considerarán como ácidos de enlace de hidrógeno
los casos en que el hidrógeno esté así ligado al oxígeno
95 o el nitrógeno. Los ejemplos de los grupos de ácidos
de enlace de hidrógeno comprenden el carboxilo, hidroxilo,
oxima, amida y amina. Por otra parte, las bases de enla-
ce de hidrógeno se consideran generalmente como materia-
les que contienen grupos químicos que tienen electrones
100 sin compartir y, por lo tanto, pueden estar influidos
por fuerzas de atracción de los ácidos de enlace de hi-
drógeno deficientes en electrones. Como con los ácidos
de enlace de hidrógeno, las bases de enlace de hidrógeno
son generalmente activas debido a un desplazamiento de
105 estructura de densidad de carga de electrones estableci-



do en la creación de ella por un enlace químico entre dos átomos diferentes. En muchos casos, pueden servir, lado a lado, dos átomos diferentes en un grupo químico, como ácido de enlace de hidrógeno y en una base de enlace de hidrógeno. Por ejemplo, en el grupo hidroxílico, la parte de átomo de hidrógeno del grupo puede servir como ácido de enlace de hidrógeno debido a la deficiencia de electrones efectuada por el átomo de oxígeno y el átomo de oxígeno puede servir de fuente de suministro de los electrones y, con ello, tomar parte en el enlace de hidrógeno como base de enlace de hidrógeno, y esta propiedad explica su presencia en un grupo u otro. De nuevo, a los fines de la presente invención, solamente se considerarán en el grupo de bases de enlace de hidrógeno los grupos químicos que implican los átomos de oxígeno o de nitrógeno. Los ejemplos de estos grupos químicos comprenden grupos carbonílicos, como el carboxilo, amidas, cetonas, aldehidos y ésteres; grupos hidroxílicos, como en el agua, alcoholes y fenoles; éteres, aminas y piridinas.



El vehículo portador y su condición puede ajustarse para llevar a cabo la necesaria insolubilidad de los complejos de enlace de hidrógeno.

De este modo, de acuerdo con la invención, se presenta un procedimiento para producir en masa diminutas cápsulas con pared polimérica hidrogenada en una partícula de núcleo sólido o líquido, que implica la separación en un complejo polimérico de una solución, de pluralidad de materiales poliméricos de dos clases capaces de formar un complejo entre sí en virtud de la asociación molecular (según se define aquí) y la deposición de dicho complejo sobre las partículas del material de núcleo y alrededor de ellas dispersas en dicha solución, para formar capsulas.

Para medios acuosos o no acuosos, el criterio para la selección de materiales utilizados en la realización de la presente invención, es que las especies de moléculas poliméricas seleccionadas rindan un complejo de asociación molecular que forme una fase emergente lo suficientemente fluída para envolver o encapsular los



entes de núcleo de cápsula que se han de dispersar en la fabricación del vehículo que contenga un complejo de asociación molecular, La asociación o enlace de hidrógeno entre especies de moléculas poliméricas destinadas a ser utilizadas en un vehículo de fabricación acuosa tiene que ser de una naturaleza más fuerte que la atracción del enlace de hidrógeno entre cualquiera de las moléculas de polímeros solas, y el agua se utiliza como disolventé.

El procedimiento general para realizar esta invención comprende la provisión de una fase líquida separada de un vehículo elaborador de líquido agitado, dicha fase líquida separada incluye el producto del complejo molecularmente asociado de dos a más materiales poliméricos, sin embargo realizado. Esta fase separada se efectúa después, mediante agitación del conjunto, que en capsule ántes de núcleo destinados a ello, ya sean sólidos, líquidos o gaseosos y , si así se desea, los entes de núcleo así encapsulados se aislan después del vehículo de elaboración de los materiales poliméricos comple-



jos, pues las cápsulas tienen paredes secas y rígidas.

Los materiales de núcleos para cápsulas apropiados son aquellos que no resultan afectados por las propiedades químicas y físicas del procedimiento de encapsulación. Los ejemplos de posibles materiales de núcleo para cápsulas son tan numerosos que una lista de los mismos se consideraría incompleta y serviría tan sólo para limitar el amplio alcance de los materiales elegibles. Sin carácter limitativo, esta lista podría comprender disolventes orgánicos volátiles como el tolueno, el xileno y el hexano; líquidos relativamente no volátiles, como los flúidos de silicio, el agua, los compuestos fenílicos halogenados, los glicoles de polietileno y el aceite mineral; materiales orgánicos sólidos, como los tintes, ácidos carboxílicos, materiales poliméricos de alto peso molecular, como las proteínas, la celulosa, las resinas y las ceras; e incontables clases y tipos de materiales inorgánicos sólidos y materias elementales.

A la luz de cuanto antecede, con relación a los materiales poliméricos que tienen una utilización poten



cial para la práctica de la presente ingención se dividirán de la siguiente manera:

Acidos de enlace de hidrógeno

- 190 Acido (poli) acrílico
- Acido (poli) metacrílico
- Acido (poli) vinílico
- Pirrolidona (poli) vinílica
- Celulosa metílica
- Celulosa de metilo carboxílico
- 195 Anhídrido (poli) estireno-co-maléico
- Anhídrido (poli) vinilmetileter-co-maléico
- Anhídrido (poli) etileno oxido-co-maléico

Bases de enlace de hidrógeno

- Oxido (poli) etilénico
- 200 Oxido (poli) etileno oxido-co-propilénico
- Oxido (poli) propilénico
- Pirrolidona (poli) vinílica
- Alcohol (poli) vinílico
- Glicol (poli) etilénico
- 205 Acido (poli) metacrílico



Acido (poli) acrílico

Se observará que unos cuantos de los citados materiales aparecen en ambas listas como ácidos y como bases. Las designaciones "ácido" ó "básico", son términos utilizados en relación entre sí, y en la formación de un complejo de asociación molecular un material polimérico puede ser ácido con respecto a su correactivo, mientras que, en la formación de un segundo complejo con un diferente correactivo, dicho material polimérico puede desempeñar el papel de la base.

Con el fin de que se elijan parejas apropiadas de materiales potencialmente utilizables con un vehículo particular como solvente, iguales pesos de las dos disoluciones poliméricas seleccionadas pueden agitarse con el solvente en un tubo de ensayo. Una turbiedad evidenciará la formación de las dos fases necesarias para producir la encapsulación. Para probar más el tipo de separación de fase, se produce una separación por capas por gravedad o centrifugación y se determina el contenido de polímero del residuo desecado de las fases. La



fase rica debe contener la mayor parte de cada material polimérico utilizado.

Una vez descrito, de manera general, el procedimiento de acuerdo con la invención y citados unos
230 cuantos materiales apropiados para se utilizados en él, se dan a continuación unos ejemplos del mismo y una relación preferida. Sin embargo, deberá entenderse que el uso de los materiales especificados en los siguientes ejemplos no debe interpretarse como limitativo.

235 EJEMPLO I (Preferido)

En un recipiente provisto de medios de agitación, se depositaron 50 mililitros de una solución acuosa al 2 por ciento en peso, de óxido (poli)etilénico, con peso medio molecular de aproximadamente 200.000 y 50
240 mililitros de una solución acuosa al 2 por ciento en peso de ácido (poli)acrílico, con peso medio molecular de menos de 150.000 y viscosidad del 25 por ciento en peso, de una solución acuosa de 25 grados centígrados de 3.000 centipoises. El pH de esta solución agitada se ajustó
245 a 4,0 y 6 gramos de escamas de acero inoxidable de di-



mención media mayor de 20 micrones se añadieron como
propuestos antes de núcleo de cápsula o fase interior.
La separación de fases mediante asociación molecular
por la adición de una solución acuosa de ácido acético,
250 como en el ejemplo de las parejas de elementos elegibles,
en que la insolubilidad del complejo requiere un bajo
pH. Con un pH de 3,8, la fase líquida emergente podría
verse, mediante el uso de un microscopio, como las es-
camas metálicas se revisten en unos pocos minutos, La
255 fase emergente se revistió con espesor máximo en las
partículas metálicas a un pH de 3,5 y, en este punto, se
detuvo la adición de ácido acético. La adición total de
un 10 por ciento en peso, de solución de ácido acético
acuosa fué de unos 18 mililitros. El complejo de aso-
260 ciación molecular se cree existe en toda una amplia gama
de pH 0 alrededor de un pH de 10 o más alto, pero el
complejo es insoluble en el agua solamente a un pH por
bajo de 4 y existe como fase líquida por bajo de ese pH.

En la formación de cápsulas de acuerdo con el
265 ejemplo I, se utilizaron soluciones al 2 por ciento de



materiales poliméricos.

Es evidente, que puede utilizarse una amplia gama de concentrados de soluciones con éxito. La concentración de material polimérico puede oscilar de menos de un 1 por ciento hasta aproximadamente un 10 por ciento, en peso, o quizá algo más alto, oscilando la concentración preferida entre un 1½ por ciento y un 5 por ciento.

EJEMPLO II

En un recipiente provisto de medios de agitación se introdujeron 10 gramos de una solución de cloruro de metileno de pirrolidona de (poli)vinilo al 5 por ciento en peso, con peso molecular medio de unos 360.000 y 100 gramos de cristales de dicromato amónico, que iban a servir de partículas de núcleo (la fase interna) para este ejemplo. Como segundo elemento constituyente, se añadieron 100 gramos de una solución de cloruro de metileno de anhídrico (poli)estireno-co-maléico, al 5 por ciento en peso, con peso molecular de 2.300 y un número ácido de 245 (determinado con los miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar un gramos del



material), con 100 gramos de cetona de metilo etílico, al dispositivo de agitación, crecientemente, durante un rato de unos quince minutos, con el fin de producir la asociación molecular y, en consecuencia, la separación de la fase líquida. La cetona de metilo etílico sirvió para inducir la insolubilización del complejo.

Después de que se añadió toda la solución dotada de polímeros y se depositaron las paredes de las cápsulas sobre los cristales de dicromato de amonio, se separaron por decantación las cápsulas del solvente sobrenadando y se lavaron en ciclohexano antes de ser extendidas y secadas sobre una superficie plana. Las cápsulas eran cristales individuales de bicromato amónico, encerrada cada una en una película del material polimérico del complejo.

EJEMPLO III

Se dispersaron 50 gramos de bicromato amónico, cuyo fin era servir de partículas de núcleo de las cápsulas, mediante agitación, en 100 gramos de una solución de acetona al 10 por ciento, en peso, de una pirrolido-



na de (poli)vinilo, modificada por la adición de grupos
alkílicos a la cadena de polímeros y con un peso medio
molecular de aproximadamente 16.000 y una viscosidad re-
lativa de 1.009 determinada a 25 grados centígrados en
310 una concentración de 0,1 gramos de material polimérico
en 100 mililitros de etanol.

En el medio agitador indicado, se añadieron 45
gramos de una solución de acetona de anhídrido (poli) vinil
metileter-co-maléico, al 10 por ciento en peso, con una
315 viscosidad específica de 1,0 a 1,4 en 1 por ciento en pe-
so, de acetona de metilo etílico a 25 grados centígra-
dos, con temperatura de punto de reblandecimiento de 200
a 225 grados centígrados y una gravedad específica de 1,37.
La adición se efectuó durante unos cinco a diez minutos ,
320 y el elemento pasó a un estado de viscosidad máxima tan
sólo después de que se añadieron 20 gramos de la solución
poli (vinimetileter-co-maléica) de anhídrido, y se re-
dujo la viscosidad al nivel deseado para la encapsulación
durante la adición de los 25 gramos finales de la solu-
325 ción. En este punto, los cristales de bicromato amónico,



revestidos del material polimérico de asociación lí-
quida-molecular y que constituían cápsulas en embrión,
se vertieron en 400 gramos de ciclohexano para aislar
las cápsulas y endurecer sus paredes. Al cabo de unos
330 minutos de agitación, las cápsulas fueron separadas del
líquido sobrenadante y se extendieron sobre la masa del
laboratorio para secarlas. El producto eran cápsulas in-
dividuales que, en masa, se presentaban secas, sin derra-
me libre.

335 EJEMPLO IV

En un recipiente equipado para agitación, se
colocaron 50 gramos de una solución acuosa al 2,5 por
ciento, en peso, de anhídrido (poli)vinilmetiléter-ce-
maléico, según se ha descrito en el Ejemplo III, 100
340 gramos de una solución acuosa al 5 por ciento en peso
molecular de alrededor 10.000, y 12,5 gramos de aceite
de limón, para formar una agrupación. Se dió comienzo
a la agitación y el aceite de limón se dispersó por to-
do el conjunto en forma de gotitas de diámetro medio de
345 200 a 800 micrones, Con el fin de producir la separación



Al_2O_3 , que formaban cápsulas individuales .

N O T A

En resumen, la Patente de Invención, que por veinte años se solicita registrar para España y sus Provincias de Ultramar, deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

370

1ª.- "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR EN MASA

DIMINUTAS CAPSULAS CON PARED POLIMERICA HIDROGENADA" ,

caracterizada por contener cada cápsula una partícula de núcleo sólida ó líquida, que implica la separación en un complejo polimérico de una solución de pluralidad

375

de materiales poliméricos de dos clases, capaces de formar un complejo entre sí en virtud de la asociación

molecular (como se ha definido) y la deposición de dicho complejo sobre las partículas del material de núcleo

380

y alrededor de ellas dispersas en dicha solución, para formar cápsulas.



2ª.- "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR EN MASA

DIMINUTAS CAPSULAS CON PARED POLIMERICA HIDROGENADA", de

385 acuerdo con la reivindicación 1ª caracterizado en que
la separación de dicho complejo se efectúan mediante
el ajuste del pH o de la temperatura del grupo, o ambos
hechos a la vez.

3ª.- "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR EN MASA

DIMINUTAS CAPSULAS CON PARED POLIMERICA HIDROGENADA",

390 de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado en
que la separación de dicho complejo se efectúa mediante
la adición a una solución de una clase de material poli-
mérico, de una solución de otra clase de material poli-
mérico.

4ª.- "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR EN MASA

395 DIMINUTAS CAPSULAS CON PARED POLIMERICA HIDROGENADA",

de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a
3ª, caracterizado en que una clase de material poliméri-
co es, por lo menos, un ácido de enlace de hidrógeno, y
la otra clase de material polimérico es, por lo menos,
400 una base de enlace de hidrógeno.



5ª.- "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR EN MASA

DIMINUTAS CAPSULAS CON PARED POLIMERICA HIDROGENADA," de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada en que dichos materiales poliméricos se disuelven en un solvente acuoso.

405

6ª.- "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR EN MASA

DIMINUTAS CAPSULAS CON PARED POLIMERICA HIDROGENADA," de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª caracterizado en que los materiales poliméricos se disuelven en un solvente orgánico.

410

7ª.- "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR EN MASA

DIMINUTAS CAPSULAS CON PARED POLIMERICA HIDROGENADA," según se ha descrito con referencia a los ejemplos I a III, de esta Memoria .

8ª.- "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR EN MASA

DIMINUTAS CAPSULAS CON PARED POLIMERICA HIDROGENADA,"

Todo ello, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente Memoria Descriptiva, que consta de veinte y dos hojas foliadas y mecanografiados por una sola cara.

Madrid, 4 OCT. 1967