

Int. Cl.: B 01 J

401293

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____



PATENTE DE INVENCIÓN

Que por veinte años para España y su Provincia de Ultramar se solicita, a favor de THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY, de nacionalidad estadounidense, domiciliado en Dayton, Ohio (Estados Unidos) por: "PROCESO DE FABRICACION DE MICROCAPSULAS"

Memoria descriptiva

La invención se refiere particularmente a un proceso de fabricación de microcapsulas cada una de las cuales contiene una partícula de material sólido o líquido, encerrada por las paredes de la cápsula, que son de material polimérico, hidrofílico y según el cual se establece un sistema agitado de tres fases con una pri

401293



mera fase continúa de líquido hidrofóbico, una segunda fase
discontinua consistente en partículas dispersas de la sustancia
sólida o líquida a encapsular y una tercera fase discontinua con
sistente en gotitas dispersas de una solución del material poli-
10 mérico hidrofóbico, depositada la tercera fase sobre las partícu-
las dispersas de la segunda fase y alrededor de ellas para formar
cápsulas líquidas cuyas paredes se solidifican más tarde.

Los procesos conocidos de este tipo en los que se utiliza,
por ejemplo, celulosa etílica como material polimérico hidrofóbi-
15 co, presentan las desventajas de que puede ser difícil separar
del líquido de fabricación las cápsulas intactas y que, en el ca-
so de cápsulas llenas de líquido, que no retengan a los líquidos
de naturaleza polar durante periodos de duración comercialmente
conveniente.

20 El objeto de la presente invención es un proceso en el que
se salvan estas desventajas.

La invención prevé un proceso de la clase especificada más
arriba, en el que se ha seleccionado como sustancia polimérica
hidrofóbica un copolímero de acetato de vinilo y etileno en el
25 que del 38 al 55 por ciento de los grupos acetato se han hidrú*i*

401293



zados en grupos alcohol.

El proceso de formación de cápsulas más importante de la presente invención supone el establecimiento de un sistema de un sistema de encapsulación caracterizado por lo siguiente:

30

1.- No estar ionizado

2.- Encontrarse en estado agitado.

3.- Comprender las tres fases mencionadas anteriormente que se caracterizan, respectivamente, por ser:

35

a) un vehículo de fase líquida que constituye, por lo menos, el 75 por ciento aproximadamente en volumen de las tres fases en total.

b) una fase discontinua de entidades diminutas y móviles de la sustancia que se quiere utilizar como núcleo de las cápsulas dispersas en el vehículo y que constituyen menos del 25% en volumen de las tres fases en total

40

c) una fase discontinua de entidades diminutas y móviles de la sustancia que forma las paredes de las cápsulas dispersas en el vehículo y constituidas por una solución de acetato de poli(etileno-co-vinilo) parcialmente hidrolizado, que constituye el material polimérico hidrofóbico.

45

La presente invención se refiere, especialmente al descubrimiento de que, si la sustancia polimérica hidrofóbica que se usa en la práctica del presente sistema para producir las paredes

de las cápsulas presentan mejores características respecto a la permeabilidad y otras cualidades físicas.

El sistema de encapsulación no ionizado y agitado en el que se utiliza esta sustancia polimérica de acetato de poli(etileno-
50 co-vinilo) produce un depósito del material que forma las paredes alrededor de las entidades de la sustancia que se quiere emplear como núcleo de las cápsulas, que puede ser agua, soluciones acuosas o sustancias solubles en agua dispersas en él, Por razón de la viscosidad y de la relación en volumen de la fase dispersa de la
55 solución polimérica formadora de las paredes, esa fase es capaz de depositarse alrededor de las entidades dispersas de la sustancia que se quiere utilizar como núcleo y es capaz también, después de depositarse, de resistir como pared en embrión contra los esfuerzos producidos por la necesaria agitación del sistema que se
60 oponen a su formación. Los depósitos se acumulan rápidamente hasta un grosor máximo, que puede variar al variar la cantidad de material formador de paredes que se facilita y el grado y tipo de agitación utilizada. La cantidad de material de paredes necesaria o conveniente puede variar de acuerdo con la necesidad de protección de la
65 sustancia que constituye el núcleo de la cápsula y de las caracte

401293



rísticas protectoras del material que se ha elegido para formar las paredes.

70 Dependiendo de la naturaleza del material de los núcleos y del de las paredes, las cápsulas formadas inicialmente mediante este sistema en el vehículo líquido pueden tener más o menos duración. Pueden emplearse potestativamente varios tratamiento suple- mentarios de las cápsulas formadas como queda dicho para endure- cerlas y entre otras propiedades, hacerlas más duraderas y más impermeables con respecto a la sustancia del núcleo y al ambiente.

75 El presente proceso de fabricación de cápsulas, en masa, en un vehículo líquido, mediante el establecimiento de un sistema co- mo se ha definido más arriba, difiere de los procesos anteriormente utilizados en esta especialidad, en que el material polimérico es pecífico de las paredes de las cápsulas de la presente invención
80 es distinto de los materiales anteriormente utilizados, y difiere particularmente porque el material polimérico es hidrolizado hasta un grado específico y particular, lo que produce mejores cápsulas. Este proceso en el que se utilizan materiales especiales para las paredes es aplicable a la encapsulación de una amplia gama de sus-
85 tancias para núcleos, incluyendo muchas que no se pueden encapsular

401293



y conservar con éxito en los procesos ya conocidos en esta especialidad y el presente proceso es capaz, especialmente, de encapsular agua y sustancias líquidas similares al agua, así como soluciones acuosas de materiales sólidos.

90 Las siguientes son algunos de los criterios que definen las clases útiles de materiales para el vehículo y la solución formadora de paredes.

1) El material polimérico hidrófobo de la solución formadora de las paredes tiene que ser acetato de poli(etileno-co-vinilo hidrolizado hasta un grado particular y específico respecto a la
95 mitad de acetato de vinilo.

2) La solución de materiales poliméricos que forma la pared de la cápsula tiene que ser capaz de humedecer al material de núcleo para depositarse alrededor de las entidades que van a formar
100 los núcleos de las cápsulas, para lo cual el acetato de poli(etileno-co-vinilo) lleva los grupos hidroxil y acetato, cuyas propiedades humectantes pueden ser aumentadas en algunos casos por el solvente.

3) La solución en fase separada de acetato de poli(etileno-co-vinilo) debe tener preferentemente una viscosidad de 1.000 a
105

401293



4.000 centipoises, para que pueda depositarse y mantenerse depositada alrededor de las entidades que van a constituir el núcleo de las cápsulas a pesar de los esfuerzos en contra de la agitación necesaria para mantener la dispersión.

110

4) La solución en fase separada del material copolimérico debe constituir un porcentaje en volumen del sistema trifásico, total de, preferiblemente, menos del 5%, para que pueda existir como una fase dispersa de entidades móviles capaces de depositarse sobre las entidades que van a constituir los núcleos.

115

5) Debe entenderse que el material de los núcleos, la solución de copolímeros y el vehículo son mutuamente inmiscibles y químicamente inertes entre sí.

120

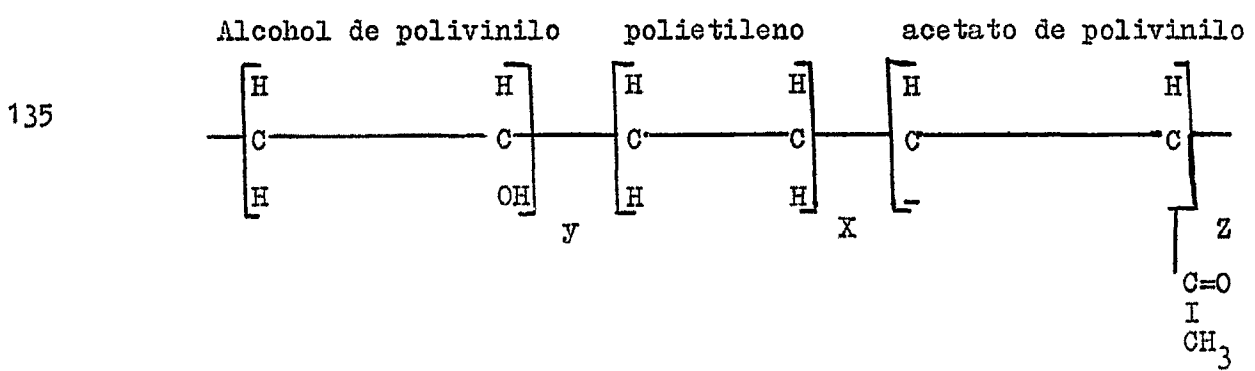
Como se ha dicho con anterioridad, el material de las paredes de las cápsulas que se va a utilizar en la presente invención es un derivado parcialmente hidrolizado de un copolímero de acetato de etileno y vinilo, es decir, acetato de poli(vinilo-co-etileno). Algunas de las mitades de acetato de vinilo de cada molécula se hidrolizan para dar moléculas poliméricas que poseen grupos etileno, grupos de acetato de vinilo, y grupos de alcohol vinílico.

125

Se ha descubierto que el acetato de poli(vinilo-co-etileno) es



especialmente eficaz como material de las paredes de las cápsulas en la presente invención cuando se ha hidrlizado parcialmente el contenido de acetato de vinilo hasta un contenido particular y pre determinado de contenido de alcohol venílico.No se conoce completa mente el motivo de esta eficacia pero, como se demostrará en los e- jemplos que se dan más adelante, la eficacia es verdaderamente ma- nifiesta.Una representación estructural del compuesto utilizado en la presente invención es la siguiente:



donde X,Y y Z representan fracciones molares de etileno, alcohol vi- nílico y acetato de vinilo, respectivamente.En el material polimérico sin hidrlizar se puede aplicar una fracción molar de acetato de vini lo y etileno y esta fracción se puede aplicar también al material parcialmente hidrolizado de las paredes de las cápsulas de esta in- vención.Sin embargo, en el caso de esta invención la fracción es la de los grupos etileno al total de los grupos de etileno, acetato de

401293



vinilo y alcohol vínlico, combinados, o el porcentaje molar de los grupos etileno presentes. La proporción de materiales utilizada en esta invención es, preferiblemente de 0,70 a 0,85, siendo la más preferente la de 0,80.

150 El acetato de poli(vinil-co-etileno) tiene que hidrolizarse hasta un punto determinado para utilizarse en la presente invención. Los grupos de acetato de vinilo se hidrlizan y convierten en grupos de alcohol vínlico y se ha descubierto que hay que hidrolizar del 38 al 55% de los grupos de acetato de vinilo para que
155 produzcan el material perfeccionado para las paredes de las cápsulas. En el caso más preferente (haciendo referencia a la representación estructural que antecede) X(etileno) es igual a 80 y (alcohol vínlico) es igual a 0,075-0,105 y Z(acetato de vinilo) es igual a 0,095-0,125. Por razones que no se comprenden totalmente, el acetato de poli(vinilo-co-etileno) no es utilizable en esta invención si
160 el acetato de vinilo se hidrliza en una proporción inferior al 38% o superior al 55%. Los límites preferibles de hidrlización del acetato de vinilo en alcohol vínlico es aproximadamente del 43 al 53%.

165 Lo que se cree que en esta invención es importante y patenta-



29

ble y que representa un avance en la especialidad es el descubri-
miento de que un polímero determinado en la fabricación de micro-
cápsulas produce mejores características de las cápsulas. Se ha
descubierto que el acetato de poli(vinilo-co-etileno) parcialmen-
te hidrolizado es un material especialmente eficaz para paredes
de cápsulas cuando aproximadamente un porcentaje molar del 38 al
55% del acetato de vinilo se ha hidrolizado en grupos de alcohol
vinílico. La sustancia polimérica parcialmente hidrolizada elegi-
ble para utilizarse con la presente invención tiene por lo gene-
ral un peso molecular de aproximadamente 50,000 más o menos. Este
peso molecular no tiene una importancia crítica excepto que, cuan-
do es muy grande, el polímero es relativamente insoluble en el
sistema y, si es demasiado pequeño, se encuentra alguna dificultad
con el carácter físico de la fase separada. Puede utilizarse ma-
terial de peso molecular variable dentro de amplios límites. El
criterio que anteriormente se ha expuesto de que el material de
los núcleos, la solución polimérica separada y el vehículo tienen
que ser inmiscibles entre sí, tiene el sentido ordinario de que su
existencia independiente en el sistema no se tiene que ver compro-
metida por ninguna reacción ni miscibilidad entre ellos.

401293



Los sistemas prefabricados para la realización del proceso de esta invención pueden establecerse y almacenarse para utilizarse en el futuro. Incluso operarios no especializados pueden preparar estos sistemas añadiendo el material que falta y calentando y agitando (si fuese necesario) junto con los agentes para endurecer las paredes de las cápsulas y fabricar las cápsulas en fecha posterior. El material que falta puede ser cualquiera de los tres necesarios para la formación del sistema de trabajo, y la falta de cualquier componente puede ser total o parcial.

En el sistema preferente, en el que se utilizan los materiales de acetato de poli(vinilo-co-etileno) especificados, el líquido utilizado como solvente para la sustancia que forma las paredes se emplea también como uno de los principales componentes del vehículo de fabricación y, por lo tanto, este vehículo tiene que llevar en solución otra sustancia complementaria a la de formación de las paredes en el sentido de hacer inmiscibles el vehículo y la solución del material polimérico de las paredes e inducir una separación de fases líquido-líquido. En otras palabras, completar un sistema líquido en el que puede existir la solución (de viscosidad apropiada) de la solución de acetato de poli(vinilo-co-eti-



leno) formadora de las paredes como fase independiente dispersa en el vehículo gracias a las fuerzas entre el material polimérico de la solución formadora de las paredes y la sustancia complementaria. Sin la sustancia complementaria, si el vehículo incluye se o consistiese en el mismo líquido que el que se usa como solvente del polímero formador de las paredes, el vehículo sería miscible con la solución de polímero y la diluiría y esta solución no existiría entonces como fase independiente de viscosidad conveniente. Así pues, la inmiscibilidad entre el vehículo y la solución de polímero exige la presencia de una sustancia complementaria como constituyente del vehículo cuando éste incluye un líquido miscible con el solvente utilizado en la solución formadora de paredes o idéntico a él.

Entre las sustancias complementarias que se pueden utilizar con la presente invención se incluyen polímero tan diversos como el polibutadieno (de peso molecular 8.000-10.000) el polibuteno (de peso molecular 330-780) el polidimetil-siloxano, el aceite de semilla de algodón, el aceite de linaza, el aceite de soja y otros aceites vegetales y minerales halogenados o no, y sus similares. El proceso general de separación de fases líquido-líquido es ya

401293



conocido en la especialidad, y las sustancias complementarias
que generalmente se utilizaban en dicho proceso son también útiles
en la presente invención. No se considera que la clase y el tipo de
la sustancia complementaria sean características esenciales en la
230 presente invención. La sustancia prolimérica complementaria que se
emplea en el presente sistema de encapsulación puede ser cualquier
polímero que tenga menos afinidad por el material de los núcleos
que el acetato de poli(etileno-co-vinilo) de las paredes para que
el material de las paredes de las cápsulas se deposite sobre las
235 entidades que constituirán los núcleos.

Los sistemas de encapsulación que utilizan el acetato de poli
(vinilo-co-etileno) son especialmente útiles en la encapsulación de
materiales seleccionados entre los de la clase que comprende el
agua, las soluciones acuosas, los compuestos que contienen grupos
240 hidróxilo y las soluciones y dispersiones de sólidos en ellos. Pue-
den encapsularse también sustancias sólidas como el azul de metile
no, los almidones, la celulosa metilica y la gelatina. Sustancias espe
cialmente adecuadas para encapsularse de acuerdo con la presente
invención son la formamida, la glicerina, los glicoles, las aminas co-
245 mo la tiietilenetetramina, la dietilenetriamina, la aminoetiletanola-

401293

29



mina, la dietileneamina y similares, y carbonatos como los carbonatos de etileno, de propileno y similares. Pueden emplearse mezclas de cualesquiera de las antedichas sustancias en las mismas entidades de núcleos o formando entidades separadas en el mismo sistema de tres fases. Los materiales que se utilicen especialmente para los núcleos de las cápsulas con la presente invención tienen que ser inmiscibles, por supuesto, con los otros componentes del sistema de encapsulación.

El tamaño de las cápsulas fabricadas con la presente invención varía entre un límite inferior de unas cuantas micras y un límite superior de varios millares de micras de diámetro medio. El tamaño corriente de las cápsulas fabricadas de acuerdo con el presente proceso es de una o dos micras hasta unas 15.000 micras de diámetro medio. Las cápsulas de las dimensiones que quedan apuntadas se consideran microcápsulas y son las preferentes. El tamaño más corriente de las cápsulas fabricadas de acuerdo con la presente invención varía entre 5 y 2.500 micras. Las cápsulas fabricadas de acuerdo con la presente invención, pueden contener una cantidad variable de sustancia de fase interna. Pueden contener las cápsulas desde 0 a más del 99% o en peso, de sustancia de fase interna. La

401293



29 MAR 1972

proporción más corriente y preferible de contenido de las cápsulas fabricadas según la presente invención es de aproximadamente del 50 al 97% en peso. Las cápsulas que se acaban de mencionar con un contenido cero se consideran que son diminutas esferas de material polimérico y se pueden fabricar con el proceso de la presente invención omitiendo la sustancia de la fase interna. Pueden fabricarse cápsulas huecas en las que se haya eliminado el contenido inicial.

Entre los solventes adecuados para la presente invención se incluyen los solventes orgánicos que puedan disolver el acetato de poli(vinilo-co-etileno) y al material complementario inductor de la separación de fase. Estos solventes son conocidos generalmente o pueden encontrarse fácilmente sin demasiada experimentación y entre ellos se incluyen: el ciclohexanol, la cetona metilisobutilica, el tricloroetileno, la tetracloretilina, el cloruro de metileno, el tetracloruro de carbono, el cloroformo, el tolueno, el xileno, el benceno, el clorobenceno, el éter de etileno-glicol-butilo, la 1-metil-2-pirridinona, la piridina, el butanol y similares.

A fin de explicar completamente la invención, a continuación se describe un procedimiento particular para establecer un sistema



adecuado de encapsulación. Este procedimiento particular supone la formación de un sistema de solución no ionizada que comprende dos sustancias poliméricas diferentes y un solvente común, siendo una de las sustancias poliméricas el acetato de poli(vinilo-co-etileno), para las paredes de las cápsulas, y siendo el otro material polimérico el complementario para inducir la separación de fases. La separación de este sistema en dos fases líquidas independientes, una de las cuales contiene una importante proporción de acetato de poli(vinilo-co-etileno) y la otra de la sustancia polimérica complementaria, se consigue gracias al fenómeno de separación de fases líquido-líquido conocido por el trabajo de Dobry y otros publicados en el Journal of Polymer Science, vol.2, nº1, pags.90-100(1947). Los dos materiales poliméricos y el solvente se pueden mezclar en cualquier proporción para conseguir la separación de fase, pero es preferible formar primero una solución diluida del acetato de poli(vinilo-co-etileno) que se va a usar para la fase formadora de las paredes de las cápsulas e inducir después la separación de fase líquido-líquido añadiendo el material polimérico complementario, cuyo único papel es inducir y mantener la separación de fases.

401293



El orden de la mezcla puede invertirse, o pueden mezclarse las dos sustancias poliméricas y el solvente al mismo tiempo, una vez que se han establecido las proporciones cuantitativas adecuadas para los materiales que se van a utilizar. El volumen y la viscosidad resultantes (que en su mayor parte están controlados por la concentración) de las dos fases separadas son independientes del orden de mezcla.

Se pueden añadir antes el material de los núcleos, que es siempre un componente menor del volumen total del sistema, o durante o después de formar la solución o su separación en dos fases. De la misma forma, la agitación del sistema se puede empezar, antes durante o después de cualquiera de estas operaciones. Es preferible sin embargo, agitar antes, durante y después de la separación de fases e introducir el material de los núcleos antes de que se haya producido la separación de fases.

La intensidad de la agitación debe ser tal que divida el material de los núcleos en las entidades del tamaño deseado, si esto es necesario, y que asegure en cualquier caso una completa dispersión de este material en el vehículo. El tamaño de los núcleos se preselecciona para que el tamaño de las cápsulas sea el que se

401293



quiere después de contar con el grosor de la encapsulación. Con materiales sólidos para los núcleos, se puede determinar y conseguir de antemano el tamaño de las entidades mediante trituración o molido adecuados.

330 Cuando se establece de esta forma el sistema trifásico de formación de cápsulas, la fase continúa, o vehículo, consiste en una solución más diluida y menos viscosa que contiene la mayor parte de la sustancia polimérica complementaria y esta sustancia polimérica es la que comunica la necesaria inmiscibilidad entre el

335 vehículo y la fase formada por la solución formadora de las paredes y le permite a esta última existir como fase dispersa independiente. Cualquier pequeña cantidad de sustancia polimérica complementaria que pueda introducirse en la fase separada de la solución formadora de las paredes por arrastre o de otro modo no es inconveniente.

340 Si fuese deseable o conveniente, se puede tratar el sistema de tres fases, una vez que contiene las cápsulas, con una pequeña cantidad de algún compuesto que reaccione con los grupos hidroxil del material de la pared de la cápsula para endurecerlo químicamente y degradarse con las paredes de las cápsulas. Los más importantes entre los materiales de endurecimiento o tratamiento son los

345

401293

29 MAR 1972



diisocianatos o los poliisocianatos, como el diisocianato de to-
lueno y los haluros diácidos como los malonil-cloruros, oxalil-
cloruros, sulfonil-cloruros, tionilcloruros y similares. Otros méto-
dos para tratar las paredes de las cápsulas es por reacción con
350 un alcóxido alcalino, no entendiéndose por completo el mecanismo
de esta reacción. Ejemplos de alcóxidos alcalinos son el metóxido
etóxido, propóxido y similares de sodio, potasio, litio y cesio.

El dibujo que se acompaña es una representación gráfica
subjetiva de la relación entre la calidad de la cápsula y el por-
355 centaje de hidrolización aplicada al acetato de poli(vinilo-co-
etileno)parcialmente hidrolizado, Por motivos que no se comprenden
del todo, el cambio de la calidad al cambiar el porcentaje de hidro-
lización es bien pronunciado y remarcable. Con una hidrlización de
menos del 38% la fase independiente, preparada de acuerdo con las
360 técnicas de separación de fases líquido-líquido, no es suficiente-
mente viscosa para formar paredes útiles y las paredes que se for-
man son pegajosas y generalmente no se prestan a los intentos de
separación de las cápsulas. Las cápsulas fabricadas utilizando ma-
teriales con menos del 38% de hidrolización tienen tendencia a aglo-
365 merarse durante el proceso de encapsulación y la falta de grupos de



alcohol vínfilico impide la degradación adecuada de los grupos hidroxil.

Con una hidrolización de más del 55% aproximadamente, la fase independiente se vuelve demasiado viscosa y existe como precipitado semisólido y filamentosos. El cambio de "bueno" a "malo" es abrupto y parece cumplirse entre unos límites de porcentajes muy estrechos.

Con una hidrolización de entre el 38 y 43% se pueden preparar cápsulas de calidad adecuada, mejorando la calidad al aproximarse al 43%.

Con una hidrlización de entre el 43 y 53%, la calidad de las cápsulas es máxima para este sistema y las cápsulas son especialmente adecuadas para contener líquidos polares durante largos periodos de tiempo.

Con una hidrlización del 53 al 54 ó 55%, la calidad de las cápsulas decae rápidamente y, con una hidrolización de un 56% ya no es posible fabricarlas con éxito.

En los siguientes ejemplos detallados se describen algunas de las realizaciones más importantes de la invención.

385

E J E M P L O 1

401293

29



En este ejemplo se fabrican microcápsulas que, como fase interna polar, van a contener glicerol. Si se deseara o si fuese necesario, se puede disolver o dispersar en el glicerol un pequeño porcentaje de algún colorante para fines demostrativos u otros.

390 La sustancia polimérica formadora de las paredes empleada en este ejemplo y en todos los que siguen es el acetato de poli(vinil-co-etileno)hidrolizado hasta un porcentaje determinado, como se ha descrito anteriormente. en cada ejemplo se especificará el grado de hidrolización del material particular de ese ejemplo. El acetato de poli(vinil-co-etileno)parcialmente hidrolizado se puede adquirir en la compañía E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc. de Wilmington, Delaware, EE.UU bajo la designación comercial de resina hidroxivinil "ELVON PB-7802.

400 En este ejemplo se utiliza un acetato de poli(vinil-co-etileno)hidrolizado del 50 al 53%, 3.12 gramos que se disuelven en 125 mililitros de tolueno para producir la solución del material que va a formar las paredes de las cápsulas. Esta solución se calienta hasta los 50-60 grados centígrados y se le añade los siguientes mientras se agita: 125 mililitros de polidimetil siloxano
405 al 50% en peso en tolueno para que sirva de material polimérico

401293 29



complementario inductor de la separación de fases y 30 mililitros
de glicerol con una pequeña cantidad de sal cristalizada color vio-
leta disuelta en él para que sirva de material de los núcleos de
las cápsulas o de fase interna. Ejemplo del polidimetil siloxano
410 usado aquí es el L-45 (nombre comercial) silicio fluido de una vis-
cosidad de unos 500 centistokes que vende la compañía Unión Carbi-
de Corporation, de Nueva York EE.UU. Después de haberse añadido los
ingredientes mencionados, existe un sistema de tres fases como se
ha descrito más arriba, que incluye: una fase continua de tolueno
415 con un importante porcentaje de siloxano y, disuelto en ella, algo
de la sustancia de las paredes de las cápsulas, una fase disconti-
nua de gotitas de glicerol de color azul como futuro material de
los núcleos de las cápsulas y una fase discontinua de gotitas lí-
quidas en fase independiente de solución concentrada del material
420 de las paredes de las cápsulas en tolueno, mojando y volviendo es-
tas gotitas de material de las paredes a las entidades que se van
a convertir en los núcleos para producir cápsulas embrionarias. Así
pues, el sistema ha producido en este punto cápsulas de paredes de
naturaleza líquida que contienen un líquido polar. La agitación se
425 continúa mientras se permite que el sistema se enfríe a las tempe-

401293



ratura ambiente.

Como prueba, se tratan 50 mililitros del sistema que contiene las cápsulas añadiéndole diisocianato en cantidades de 0,5 a 4 mililitros y agitando durante unas 16 horas. Se interrumpe la agitación, se decanta, y se lavan las cápsulas con hexano primero y después con agua y se secan. Las cápsulas resultantes no se aglomeran y dejan libres glicerol azul al romperse. Si se dejan las cápsulas en las condiciones ambientales, no parecen exudar el glicerol de la fase interna.

435

E J E M P L O 2

En este ejemplo se utiliza el mismo material para las paredes de las cápsulas que en el Ejemplo 1, que antecede. Se disuelven 5 gramos de la sustancia de las paredes de las cápsulas en 500 mililitros de tolueno a unos 60 centígrados o algo más.

440

La solución se coloca en el depósito de una mezcladora Waring (nombre comercial) precalentado con agitación lenta teniendo cuidado de evitar riegos de fuego y explosiones. Después se añaden 100 mililitros de solución 80/20 de glicerol/agua como fase interna de las cápsulas, se aumentala agitación hasta una velocidad

445



rápida y se continúa durante unos 5 minutos para obtener una
fina dispersión. Se añaden 25 mililitros de aceite de algodón
como inductor de separación de fases y se continúa la agitación
rápida durante 2 minutos más. Después se enfría el sistema has-
450 ta 25 grados centígrados y se añaden 200 mililitros de una so-
lución al 5% en peso de Mondur CB-75 (nombre comercial) en tolu-
eno para degradar y endurecer químicamente el material de las pa-
redes de las cápsulas. El Mondur CB-75 es un diisocianato de to-
lueno aducto de trimetanol propano y lo vende la empresa Mobay
455 Chemical Company, de Pittsburgh, Pensilvani, a EE.UU. Se agita len-
tamente el sistema durante algunas horas a temperatura ambiente
y después durante unas 10 horas a 45 grados centígrado. Las cáp-
sulas pueden emplearse como revestimiento de papel o aisladas
como polvo que contiene un líquido. El diámetro medio de las cáp-
460 sulas individuales de este ejemplo es aproximadamente de 5 a 20
micras.

E J E M P L O 3

Este ejemplo se pone en práctica exactamente igual que el
ejemplo 2, que antecede, con las siguientes excepciones: el tolu-
465 eno del Ejemplo 2, se sustituye, volumen a volumen, por tetraclo-

401293



roetileno y el material de las paredes de las cápsulas se endurecen por reacción con diisocianato de tolueno en vez de con diisocianato aducto, como en dicho ejemplo. El diámetro medio de las cápsulas individuales de este ejemplo es de 5 a 20 micras.

470

m EJEMPLO 4

Se repiten los Ejemplos 1 y 2, utilizando polibutadieno líquido como inductor complementario de separación de fases.

Se puede regular algo el tamaño de las cápsulas controlando el grado de agitación, la proporción de material de la pared de las cápsulas y del material de la fase interna, la temperatura del sistema y otras condiciones similares.

475

EJEMPLO 5

Se disuelven diez gramos de acetato de poli(vinilo-co-etileno), hidrolizado en un 43 al 53% en 500 mililitros de tricloroetileno y se enfrían hasta unos 10 a 15 grados centígrados. En esa solución se dispersan unos 100 mililitros de la sustancia del núcleo de las cápsulas (agua, glicerol, etc. ó 100 gramos de este material si fuese sólido) y se añaden unos 90 mililitros de aceite de algodón para que sirvan de material inductor de la

480

485



separación de fases. De este modo se forman las cápsulas embrio-
narias cuyas paredes se endurecen químicamente añadiendo 50
mililitros de solución al 20% en peso de solución de Mondur CB-
75(nombre comercial) entricloroetileno al sistema que contiene
490 las cápsulas y agitando toda una noche.Las cápsulas se separan
decantando el líquido en que se fabrican,lavándolas con tricloro-
roetileno y secándolas evaporando el tricloroetileno.Las cápsu-
las endurecidas y aisladas presentan una gran calidad y poca ten-
dencia a la exudación de su contenido.

495

E J E M P L O 6

Se disuelven,por vía de ensayo, 10 gramos de acetato de
poli(vinilo-co-etileno)hidrolizado al 38%, en 600 mililitros de
tolueno y en esa solución se dispersan 700 mililitros de solución
500 glicerol/agua al 80/20 para servir de material para los núcleos
de las cápsulas y 50 mililitros de aceite de algodón para servir
de material inductor de la separación de fases. La temperatura
durante esta agitación y dispersión varía aproximadamente entre
los 45 y los 25 grados centígrados.Al añadir el aceite de algodón
se produce la separación de la fase del material de las paredes
505 de las cápsulas y se forman las cápsulas embrionarias pero la fa-

401293



se separada no es suficientemente viscosa para una buena fabricación de las cápsulas y la fase separada no envuelve bien a las gotitas que van a constituir los núcleos. Sin embargo se añaden 5 mililitros del Mondur CB-75 (nombre comercial) mencionado más arriba y 5 mililitros de diisocianato de tolueno para endurecer las paredes de las cápsulas y, después de agitar el sistema durante 16 horas, se obtienen las cápsulas completas. Las cápsulas se aíslan por decantación del líquido de fabricación, se lavan con tolueno y se secan evaporando el tolueno. Las cápsulas obtenidas en este ejemplo no son de gran calidad pero pueden emplearse en algunos casos.

E J E M P L O 7

Este ejemplo se pone en práctica exactamente como el ejemplo 6, que antecede, a excepción de que el acetato de poli(vinilo-co-etileno) está hidrolizada al 43%. En este ejemplo la fase separada del material de las paredes de las cápsulas es de viscosidad adecuada y humedece y envuelve a las entidades de los núcleos muy bien, produciendo cápsulas embrionarias de gran calidad. Las cápsulas endurecidas y aisladas son de gran calidad con poca tendencia a exudar su contenido.

E J E M P L O 8

Para continuar los ensayos de los Ejemplos 6 y 7, se hace este ejemplo exactamente como ellos, pero utilizando un acetato de poli(vinilo-co-etileno) hidrolizado al 50-53%. Los cápsulas de este ejemplo son de gran calidad y muy parecidas a las del ejemplo 7, que antecede.

E J E M P L O 9

Continuando los ensayos, en este ejemplo se utiliza la misma técnica, que anteriormente pero empleando un acetato de poli(vinilo-co-etileno) hidrolizado al 54% aproximadamente. El material de las paredes de las cápsulas de la fase separada de este ejemplo es muy viscoso y presenta algunas dificultades para envolver los núcleos de las cápsulas. Sin embargo, las cápsulas que se aíslan son de calidad aceptable.

540

E J E M P L O 10

Como última parte del ensayo se hace un intento de encapsulación usando un acetato de poli(vinilo-co-etileno)hidrolizado al 56%. La fase separada es fibrosa y semisólida y no envuelve a los núcleos para formar las cápsulas.

545

Se repite el ejemplo con acetato de poli(vinilo-co-etile

401293



no) hidrlizado al 56% y también con material hidrlizado al 59%
En los dos casos la fase separada es prácticamente sólida y no
produce cápsulas.

Es importante observar que los pesos moleculares de to-
550 dos los materiales de acetato de poli(vinilo-co-etileno)son
prácticamente iguales, debiendose las diferencias en comporta-
miento de las varias fases líquidas separadas totalmente a las
diferencias en el grado de hidrlolización.

E J E M P L O 11

555 Este ejemplo se realiza eigual que los anteriores ejem-
plos que dieron cápsulas aceptables excepto en que la sustan-
cia para el endurecimiento de las cápsulas es metóxido sódico
que se suministra como 20 mililitros de solución 0.1 normal
de 1/10 metanol/benceno. Las cápsulas resultantes se pueden
560 aplicar sobre un substrato para que se saquem. o se pueden
aislar por decantación del líquido de fabricación y lavarlas
con eter de petróleo y secarlas.

E J E M P L O S 12-16

Se repiten los ensayos de los Ejemplos 6-10 que anteceden
565 empleando para núcleos de las cápsulas 60 mililitros de solución



glicerol(formamida a 70/30 en lugar de la solución de glicerol
agua. Los resultados de estas pruebas son prácticamente iguales
a los de los Ejemplos 6-10.

E J E M P L O 17

570 Se repite el anterior Ejemplo 8, utilizando como material
para los núcleos de las cápsulas 70 mililitros de solución acuosa
de acetamida al 50% en peso en vez de la solución de glicero-
l/agua. Se fabrican de este modo cápsulas de gran calidad.

E J E M P L O 18

575 Se repite el Ejemplo 8 pero usando 70 mililitros de solu-
ción de oxamida al 3% en peso en una solución acuosa de glicero-
l al 70% en peso. Se fabrican de este modo cápsulas de gran
calidad.

E J E M P L O 19

580 Se repite el Ejemplo 8, pero empleando 50 mililitros de
solución al 4% en peso de cloruro de malonil en tolueno como
sustancia endurecedora de las cápsulas en vez del Modur CB-75
y del diisocianato de tolueno. Utilizando este cloruro disuélvase
como agente endurecedor, solamente hay que agitar las cápsulas
585 durante unos 30 minutos antes de aislarlas. Se fabrican cápsulas

401293

de gran calidad.



N O T A

La patente Invención que por veinte años se solicita, deberá recaer sobre las siguientes:

590

REIVINDICACIONES

1ª.-"PROCESO PARA LA FABRICACION DE MICROCAPSULAS", carac-

terizado porque cada una de las cuales contiene una partícula de material sólido o líquido dentro de unas paredes de material polimérico hidrofóbico, en el que se establece un sistema agita-

595

do de tres fases, formado por una primera fase continua de líquido hidrofóbico, una segunda fase discontinua constituida por partículas dispersas de la sustancia sólida o líquida a encapsular, y una tercera fase discontinua consistente en gotitas dispersas de una solución del mencionado material polimérico hidro

600

fóbico, depositándose esta tercera fase sobre las partículas dispersas de la segunda fase y envolviéndolas para formar cápsulas de paredes líquidas, solidificándose posteriormente las paredes de las cápsulas, y en el que se ha elegido para material polimérico hidrofóbico un copolímero de acetato de vinilo y etileno

605

en el que se han hidrolizado del 38 al 55% de los grupos de ace



tato para formar grupos alcohol.

2^a.-"PROCESO PARA LA FABRICACION DE MICROCAPSULAS" acuerdo con la reivindicación 1, en el que el del 43 al 53 por ciento de los grupos acetato se hidrolizan en grupos alcohol.

610

3^a.-"PROCESO PARA LA FABRICACION DE MICROCAPSULAS" de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, en el que el porcentaje de moles de grupos etileno dentro del material polimérico hidrofóbico está comprendido entre los límites de 70 y 80.

615

4^a.-"PROCESO PARA LA FABRICACION DE MICROCAPSULAS" de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dentro del material polimérico hidrofóbico, el porcentaje de moles de los grupos etileno es, bastante aproximadamente, de 80, el porcentaje de moles de los grupos de alcohol vinílico es del orden del 7.5 al 10.5 y el de los grupos de acetato de vinilo del orden de 9.5 al 12.5

620

5^a.-"PROCESO PARA LA FABRICACION DE MICROCAPSULAS" de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, en el que las paredes que se depositan de las cápsulas se endurecen por reacción de copolímero con un diisocianato, poliisocianato, cloruro ácido, u óxido alcalino.

625

6^a.-"PROCESO PARA LA FABRICACION DE MICROCAPSULAS" de acuerdo

401293

20



con la reivindicación 1, y como queda explicado con referencia a los Ejemplos 1 a 9 y 11 a 19.

7º.-"PROCESO PARA LA FABRICACION DE MICROCAPSULAS"

630 Todo ello, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de 33 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, a la que se acompañan los dibujos que la ilustran.

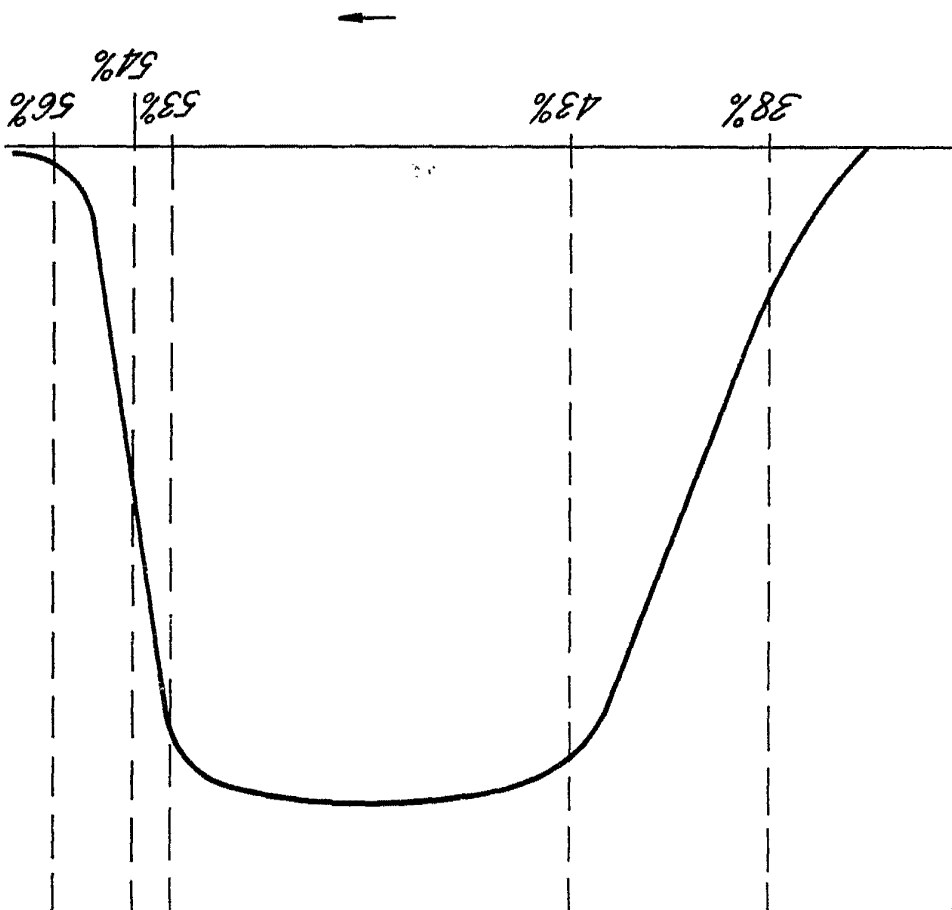
Madrid a, 29 MAR. 1972

635

Escala variable

Handwritten signature

Madrid



401293

THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY Hoja única