

402800

2

PATENTE DE INVENCION

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

Int. Cl. B29D

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CUERPOS DE ESTRUCTURA
FILAMENTOSA Y DE PROPIEDADES MICROCAPSULARES"

Solicitantes: SNAM PROGETTI S.p.A.,
entidad italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16, y
PROTEZIONE RICERCA INDUSTRIALE S.A.,
entidad suiza, establecida en
LUGANO (Suiza), Via Pretorio, 7

Prioridad: Solicitud de Patente Nº 23494 A/71,
depositada en Italia en
22 de Abril de 1971.

402800



La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de cuerpos de estructura filamentosa y de propiedades microcapsulares.

En la técnica se conocen ya las denominadas

5 "microcápsulas" constituidas por esferas de generalmente 20 a 400 micras de diámetro, pero que incluso pueden ser más pequeñas, y que tienen una pared o cubierta esférica y un núcleo. La cubierta esférica tiene características de resistencia mecánica y está destinada a proteger el

10 núcleo, de modo que las microcápsulas pueden ser manejadas de forma conveniente, independientemente de las características del núcleo, y presenta también características químicas y físicas que permiten la rotura, disolución o

apertura de dicha cubierta esférica, en el momento oportuno,

15 para liberar el material contenido en el núcleo bajo condiciones predeterminadas tales como por ejemplo, una presión o temperatura determinadas, o en presencia de un determinado disolvente físico o químico.

El núcleo está constituido por una sustancia activa

20 susceptible de poseer las características más variadas y que puede ser sólida, líquida o incluso gaseosa. Las posibilidades de aplicación de estas microcápsulas son muy numerosas, pudiendo las mismas contener por ejemplo adhesivos que pueden manipularse como polvos, o bien reactivos que,

25 cuando se mezclan después de forma apropiada al abrirse las cápsulas, reaccionan entre sí para proporcionar cualquier tipo de reacción, por ejemplo una polimerización, e incluso

402800



pueden contener materiales biológicamente activos para finalidades farmacéuticas, etc.

Existe una copiosa literatura referente a estas aplicaciones que son bien conocidas en la técnica y que no
5 necesitan describirse en detalle.

El material de que está constituida la cubierta es frecuentemente polimérico, pero no tiene que ser necesariamente de este tipo, y puede formarse mediante una serie de procesos también conocidos y descritos en la literatura.

10 Aunque tales microcápsulas han tenido hasta ahora numerosas aplicaciones y han alcanzado un alto grado de eficacia, no están exentas de ciertas limitaciones y defectos, particularmente con respecto a la dificultad y al coste de su preparación, especialmente cuando se desea fabricar dichas
15 microcápsulas en tamaños más bien pequeños, así como en muchos casos a la dificultad de su manipulación.

Por consiguiente, la finalidad de la presente invención consiste en proporcionar cuerpos de estructura filamentosa, generalmente de longitud indefinida, provistos de una cubierta
20 protectora y de un núcleo activo, que tienen características similares, en ciertos aspectos, a las microcápsulas conocidas, y son apropiados para muchos usos comunes respecto a las mismas, pero que presentan ventajas sobre éstas desde el punto de vista del proceso de fabricación, del coste,
25 del porcentaje de material activo que puede estar contenido, de la manipulación, etc.

La cubierta de dichos cuerpos es tubular y está dotada

402800



de propiedades mecánicas adecuadas además de las necesarias características físicas y químicas, con respecto al núcleo, relativas a las necesidades de protección de dicho núcleo y de permitir su liberación en el momento deseado.

5 La función principal de dicha cubierta consiste en principio en la resistencia mecánica de todo el conjunto. El núcleo está constituido por, o contiene, una sustancia activa que rellena la cubierta tubular.

La disposición del núcleo dentro de la cubierta puede ser concéntrica o también excéntrica, o incluso más compleja pero presentando siempre las características y ventajas que se describen a continuación.

En general, para la constitución de dicha cubierta entran en consideración todos los materiales que suelen utilizarse para las cubiertas microcapsulares conocidas, destacando sin embargo, particularmente los polímeros lineales artificiales o sintéticos. El núcleo puede estar constituido completamente por una sustancia activa, o bien por una fase homogénea en la que la sustancia activa esté incluida ya sea en forma de solución o absorbida de otra manera, o bien puede estar dotado de una estructura compuesta que sea capaz de contribuir eventualmente de manera significativa a la resistencia mecánica del conjunto.

Por lo que se refiere a las sustancias activas, prácticamente todas las sustancias utilizadas para las microcápsulas convencionales entran en consideración, particularmente líquidos y, en ciertos casos, sólidos, aunque en este

402800



último caso no pueden constituir la totalidad del núcleo, a menos que no sean líquidos en las condiciones de preparación del cuerpo.

Los cuerpos de estructura filamentosa según la presente invención son por regla general de longitud indefinida y de sección más bien reducida, generalmente lineales y preferentemente entre 15 y 40 micras, aunque para ciertas aplicaciones pueden producirse en dimensiones mayores de por ejemplo 100 micras o incluso más.

Preferentemente, dichas estructuras son de sección circular y los tamaños están definidos por el diámetro, preferentemente contenido dentro de las medidas arriba citadas.

Dichos cuerpos pueden cortarse como se desee, ya sea a grandes longitudes del orden de decenas o centenas de millares de veces la dimensión del diámetro, o incluso más, o en caso necesario pueden también cortarse a trozos relativamente cortos, que sin embargo serán siempre muy largos con respecto al diámetro, al menos centenares de veces el diámetro.

El procedimiento para la preparación de tales cuerpos de estructura filamentosa, según la presente invención, se caracteriza porque la cubierta y el núcleo se extruden simultáneamente, en posición excéntrica o concéntrica, utilizándose preferentemente sustancias de viscosidad similar en el estado fluido y bajo las condiciones de extrusión.

Cuando la viscosidad es considerablemente diferente, resulta necesario adoptar soluciones particulares que se

402800

2  72

describirán detalladamente a continuación, y la realización de una estructura en forma excéntrica será más difícil. Los materiales extrudidos quedan sometidos inmediatamente después de la extrusión y sobre la cubierta cilíndrica exterior, a un tratamiento destinado a solidificar al menos el material de la cubierta sin que se interrumpa la continuidad, de forma que el material del núcleo quede contenido y protegido dentro de la cubierta y se obtenga una estructura filamentosa de longitud indefinida.

10 Estos tratamientos corresponden a los ya conocidos en la técnica de la hilatura de filamentos artificiales y sintéticos y, por consiguiente, se menciona sólo brevemente a continuación. En el procedimiento de extrusión y de solidificación sucesiva, los filamentos de material extrudido pueden quedar sometidos a una fuerte reducción de sección que puede estar distribuida en varias etapas y estar por tanto localizada en diferentes puntos, efectuándose principalmente en el estado sólido tal como se explicará a continuación. La presencia de extremos abiertos en los cuerpos filamentosos cortados y terminados según la invención, no suele presentar inconveniente alguno, ya que el material que constituye el núcleo es lo suficientemente denso y los fenómenos de capilaridad lo mantienen dentro de la cubierta; sin embargo, en el caso de haber pérdidas éstas son generalmente despreciables.

25 Sin embargo, en ciertos casos en los que es necesario evitar completamente incluso pérdidas normalmente despre-

402800



ciables, los cuerpos filamentosos se dotan de una cubierta termoplástica y se cortan en caliente con objeto de cerrar los extremos, o bien se aplican otros procedimientos igualmente apropiados para cerrar los extremos.

5 Este sistema puede ser particularmente deseable cuando resulta necesario cortar los cuerpos filamentosos en trozos relativamente cortos. En ciertas aplicaciones, sin embargo, tal como se explicará más adelante, se pueden también obtener ventajas de extremos abiertos, y la existencia de los mismos
10 puede determinar las características de los cuerpos filamentosos.

Con el fin de obtener materiales de cubierta y núcleo de viscosidad suficientemente similar, pueden adoptarse diferentes soluciones de acuerdo con los casos particulares
15 que se describen a continuación.

Generalmente, el material de la cubierta se extrude en estado fundido o altamente viscoso dentro de un líquido orgánico o inorgánico. Evidentemente, en el primer caso el endurecimiento de la cubierta se efectúa simplemente por enfriamiento y en el segundo caso por eliminación del disolvente,
20 lo cual puede efectuarse por evaporación a una temperatura apropiada o por extracción en un baño de coagulación.

Las cubiertas más corrientes suelen tener una viscosidad, durante las condiciones de extrusión ya sea en estado
25 fundido o líquido, que varía generalmente entre 10.000 y 40.000 micropoises.

A viscosidad más alta, se obtienen más bien masas plas-

402800



tificadas que verdaderas soluciones de polímeros. Con el fin de obtener viscosidad similar para el material activo contenido en el núcleo, se pueden aplicar varias soluciones según la naturaleza del propio material.

5 En un primer caso, dicho material puede estar constituido por una solución acuosa de una sal o de otro agente químico soluble en agua.

En este caso la solución puede hacerse altamente viscosa mediante un agente espesador apropiado, por ejemplo alcohol
10 polivinílico, o cualquiera de los diferentes derivados de caucho o de celulosa bien conocidos.

Si se utiliza alcohol polivinílico, por ejemplo con un peso molecular apropiado, no es difícil obtener una viscosidad de 30.000 a 40.000 micropoises a temperatura de ambiente.

15 Arreglos similares pueden utilizarse incluso con disolventes orgánicos.

En un segundo caso, el adhesivo puede ser un material pegajoso o gomoso, o bien un material que no se haga fluido a temperatura de ambiente, y en este caso es posible que bajo
20 condiciones de extrusión en caliente, el material tenga ya la fluidez y viscosidad deseadas, o bien puede ser posible que para obtenerlas deba ser fundido o plastificado el material mediante un disolvente orgánico apropiado.

Cuando la fabricación de los cuerpos filamentosos se
25 efectúa a temperatura de ambiente o cerca de la misma, las propiedades reológicas que posee el núcleo en el momento de la extrusión suelen mantenerse generalmente en el cuerpo

402800



terminado; pero también es posible que varíen cuando el proceso que lleva al endurecimiento de la cubierta tiene efecto sobre el núcleo, tal como por ejemplo el endurecimiento por coagulación en un baño de coagulación que logre
5 extraer parte del disolvente del núcleo, o cuando dicho disolvente penetra en la cubierta para ser extraído eventualmente de la misma o evaporado, o bien permanecer encerrado en dicha cubierta.

Si, por el contrario, la extrusión se efectúa a alta
10 temperatura, las propiedades reológicas del material que constituye el núcleo serán modificadas a temperatura de ambiente y este material se espesará generalmente hasta la pérdida de su fluidez, e incluso en ciertos casos quedará solidificado. En efecto, el núcleo puede estar constituido
15 por un material que posea una tal temperatura de fusión con respecto a la temperatura de extrusión que presente las propiedades reológicas deseadas en el momento de la extrusión y que luego sea sólido a temperatura ambiente. En cualquier caso, es necesario que el material del núcleo tenga propie-
20 dades reológicas que permitan una reducción de la sección del cuerpo filamentososo durante la fase de fabricación. Esta reducción de la sección tiene lugar inevitablemente después de la salida de los filamentos extrudidos por los orificios de la hilera a través de la cual se extrude el material de la cubier-
25 ta y del núcleo.

En general, los filamentos líquidos se hinchan a la salida de la hilera, pero después, por efecto de la tracción de los

402800



órganos mecánicos que estiran los cuerpos filamentosos, la sección queda reducida. Esta sección puede reducirse después más todavía por efecto de un estiramiento sucesivo en frío, ya sea en aire o en un disolvente o a una temperatura superior a la temperatura ambiente pero inferior a la temperatura de fusión.

Este estiramiento puede ser deseable para dotar al material de la cubierta de las propiedades mecánicas requeridas; particularmente, si se trata de un polímero lineal orientable, este estiramiento sirve para aumentar la tenacidad del cuerpo filamentosos en sentido longitudinal y, simultáneamente, puede contribuir a la reducción de la resistencia de la cubierta en sentido radial, lo que produce un efecto frecuentemente útil para permitir la salida del material del núcleo en el momento oportuno.

Siguiendo con el examen de las diferentes soluciones que pueden adoptarse para el material que constituye el núcleo, es posible que la sustancia activa sea también sólida, y en este caso puede estar englobada, para constituir el núcleo, en un soporte dotado de las mismas propiedades reológicas particulares, especialmente la viscosidad requerida bajo condiciones de extrusión, y el material de soporte puede ser agua o una solución acuosa convenientemente espesada con un agente espesador o también un polímero plastificado, o bien disuelto en un disolvente orgánico, o incluso una sustancia líquida dotada de la viscosidad apropiada bajo condiciones de extrusión y que sea, por el contrario, sólida a temperatura ambiente.

402800

2



1972

Otra posible solución, consiste en constituir el núcleo con dos sustancias diferentes, a saber, una capa exterior de una sustancia activa y una capa interior de soporte que puede tener cualquier propiedad química deseada, y que por ejemplo
5 en las fases de trabajo subsiguientes a la extrusión pueda alcanzar tenacidad u otras propiedades deseadas.

En este caso el cuerpo filamentososo está dotado de una estructura concéntrica doble, por así decirlo.

El material de la cubierta debe ser tal que permita
10 la salida del material del núcleo bajo las condiciones deseadas.

Ello puede efectuarse al final de la misma manera que viene efectuándose en las microcápsulas conocidas.

Dicha salida puede tener lugar por efecto de una presión
15 o de la fusión de la cubierta o a causa de la disolución de la misma en un disolvente físico o químico determinado, o por ataque químico.

En ciertos casos se puede realizar por abrasión o rotura de la extremidad del material filamentososo, lo que representa
20 un sistema apropiado para ciertas aplicaciones especiales.

El material de la cubierta puede quedar endurecido después de la extrusión por efecto de una reacción química mediante un agente exterior, y si la reacción es reversible, puede constituir un medio para liberar el núcleo.

25 Con el fin de permitir la liberación del material del núcleo por simple presión o abrasión, resulta conveniente en muchos casos adoptar una estructura excéntrica, es decir

402800

2



dotar a la cubierta de un grosor no uniforme mediante dispo-
sición excéntrica del núcleo, con objeto de obtener la sección
completa de esta cubierta necesaria para conferir las carac-
terísticas mecánicas deseadas al cuerpo filamentos, y de
5 crear simultáneamente una línea longitudinal de mayor debili-
dad, a lo largo de la cual puede efectuarse más fácilmente
la rotura de la cubierta por una acción mecánica, teniendo
en cuenta que en cuerpos filamentosos de pequeño diámetro,
tales como los aquí considerados, una rotura en frío no es
10 siempre fácil.

En un tal caso, la sección debe ser particularmente
exacta, ya que de lo contrario puede ocurrir que en algún
punto de la cubierta el espesor quede reducido a cero y el
cuerpo no corresponda por tanto a las exigencias requeridas.

15 Los medios para obtener secciones dotadas de la forma
geométrica deseada son ya conocidos en la técnica; no obstante,
a continuación se dará un breve resumen de los mismos, con
relación a los dibujos, en los cuales:

La Fig. 1 es una vista esquemática de una hilera para la
20 fabricación de cuerpos de estructura concéntrica;

la Fig. 2 es una ilustración esquemática similar a la de
la Fig. 1 pero para estructuras excéntricas;

la Fig. 3 es una vista esquemática de una hilera parti-
cularmente apropiada para materiales de viscosidades muy
25 diferentes entre sí y, en el caso ilustrado, para una estruc-
tura excéntrica;

la Fig. 4 es una vista esquemática de un aparato para el

402800



endurecimiento de la cubierta en un baño de coagulación; y

las Figs. 5 y 6 son dos vistas en sección de cuerpos filamentosos, de estructura concéntrica y excéntrica, respectivamente.

5 La obtención de cuerpos filamentosos de estructura concéntrica dotados de un núcleo 6 y de una cubierta 7, tal como se ilustra en la Fig. 5, con las características deseadas, se puede lograr utilizando una hilera de extrusión análoga a la ilustrada en la Fig. 1, en la que el material del núcleo
10 es alimentado en una cantidad determinada mediante una primera bomba volumétrica a través de un orificio 10 previsto en un cuerpo 11, mientras que el material de la cubierta es alimentado en una cantidad determinada mediante una segunda bomba volumétrica a través de un orificio 12 previsto en dicho
15 cuerpo 11, así como a través de un intersticio 13 entre dicho cuerpo 11 y otro cuerpo 14, y finalmente a través de un orificio 15.

Los orificios 10 y 15 terminan en sendas aberturas de hilar 16 y 17, respectivamente. El material procedente de la
20 abertura 16 determina un filamento líquido que penetra en el orificio 15 donde queda rodeado por el material de la cubierta, saliendo seguidamente la estructura compuesta por la abertura 17.

Es evidente que en el caso de extrusión por calor, las
25 propiedades reológicas de los materiales en cuestión estén en relación con la temperatura de extrusión. En este caso, la solidificación se obtiene mediante simple enfriamiento en la

402800

2



salida de la hilera descrita más arriba.

Si se endurece la cubierta por evaporación de un disolvente volátil, los filamentos extrudidos son recalentados, y en el caso de endurecimiento del disolvente por coagulación causada por extracción mediante un líquido, o por reacción química con un líquido, los filamentos son extrudidos dentro de un baño. No es necesario describir más detalladamente estos aparatos ya que son bien conocidos en la técnica.

Si se desean obtener secciones excéntricas dotadas de un núcleo 8 y de una cubierta 9, tal como se ilustra en la Fig. 6, deberá utilizarse un dispositivo análogo al ilustrado en la Fig. 2, en la que los diferentes elementos se designan con los mismos números de referencia que en la Fig. 1 pero dotados de primas, consistiendo la única diferencia de este aparato con respecto al ilustrado en la Fig. 1 en que el eje del orificio 10' y de la abertura 16' está desplazado con respecto al eje del orificio 15' y de la abertura 17'.

Sin embargo, si se desea lograr un mejor control de la sección, particularmente en el caso de un núcleo extremadamente fluido, es conveniente prolongar la abertura relativa en forma de un tubo estrecho 26 (Fig. 3), el cual puede llegar hasta el nivel de la abertura 27 de la cubierta o sobresalir de dicho nivel en el caso de un núcleo excéntrico, tal como se indica en la Fig. 3, llegando hasta el punto de formación de la capa de material líquido que constituye la cubierta, preferentemente hasta el punto de hinchamiento de dicho material.

Cuando se trabaja con una hilera de este tipo, la impor-



tancia de la relación de viscosidades de los materiales del núcleo y de la cubierta queda considerablemente disminuida y, en la práctica, se pueden obtener cuerpos filamentosos según la presente invención incluso con un núcleo muy fluido, particularmente si la estructura es concéntrica y, por consiguiente, el estrecho tubo 26 es coaxial con la abertura 27.

Esta disposición es particularmente fácil de obtener en cuerpos de un diámetro relativamente grande, el cual puede ser en el estado terminado de 100 micras o incluso más.

El diámetro de la abertura 17 (ó 17' ó 27') de la cubierta está en relación con el diámetro deseado del cuerpo filamentosos una vez terminado, pero en general, con diámetros de dicha abertura que varíen entre 60 y 350 micras, según el material, es posible obtener, mediante varias reducciones de sección, cuerpos filamentosos de diámetros finales muy diferentes, por ejemplo de 10 a 40 micras, mientras que para mayores diámetros es conveniente aumentar la dimensión de la abertura de la cubierta.

El diámetro de la abertura 16 del núcleo (ó 16' ó 26') suele ser generalmente, pero no necesariamente, ligeramente inferior.

Reducciones (o aumentos) de sección se obtienen actuando sobre las velocidades de extracción de los cuerpos filamentosos extrudidos, tal como se ilustra esquemáticamente en la Fig. 4, en relación con la hipótesis de endurecimiento de la cubierta por coagulación. Tal como puede apreciarse, en este caso, un grupo 30 de cuerpos filamentosos - suponiendo que en

402800



general y por motivos de productividad las hileras estén dota-
das de varios sistemas de orificios, similares a los ilustra-
dos en las Figs. 1 a 3, dispuestos en un mismo cuerpo - penetra
en un baño de coagulación 31 pasando alrededor de rodillos
5 de desviación 32 y 33, y es sometido a una reducción eventual
de sección en dicho baño, llegando seguidamente a un sistema
de rodillos oblicuos de reenvío 34 de donde pasan a otro
sistema de rodillos oblicuos de arrastre 35 que confieren a
los cuerpos filamentosos una velocidad múltiple de la que
10 tienen sobre los rodillos 34, efectuándose así una reducción
adicional de la sección por estiramiento que puede ser en frío
o en el aire tal como se ilustra en el dibujo, o bien en ca-
liente o en un líquido o vapor, siendo todas estas variaciones
sobradamente conocidas en la técnica y no requiriéndose por
15 ello una descripción más detallada. Desde los rodillos 35
los cuerpos filamentosos pasan a dispositivos colectores. Como
es evidente, durante la coagulación de las cubiertas por extrac-
ción del disolvente, el volumen de la cubierta disminuye con-
siderablemente, ya que por ejemplo si dicha cubierta está
20 constituida por una solución de polímero de un 20 % en peso,
el 80 % en peso de la solución viscosa extrudida es extraído
y permanece en el baño de coagulación.

Ello da lugar a una reducción del grosor de la cubierta,
reducción ésta que se produce simultáneamente con la disminu-
25 ción (o aumento) del grosor debida a la relación entre la
velocidad transmitida a los filamentos por el sistema de ro-
dillos 34 y la velocidad que tienen a la salida de la hilera

402800



por efecto de las bombas alimentadoras que empujan a la solución viscosa a través de la hilera propiamente dicha. Por consiguiente, la coagulación debe ser cuidadosamente controlada para evitar pequeñas grietas en la cubierta del núcleo, 5 el cual no debe quedar sometido en absoluto a la acción del baño coagulante, aunque, como ya se ha dicho, no quede excluido que ello pueda ocurrir en parte, ya sea directamente cuando contenga un líquido susceptible de ser extraído por el baño de coagulación, o bien indirectamente cuando se produzca una 10 emigración del núcleo hasta la cubierta de algún componente del propio núcleo.

En ciertos casos, esta contracción del material de la cubierta puede ser aprovechada para debilitar deliberadamente dicha cubierta y facilitar la rotura de la misma en condiciones 15 predeterminadas, con la consiguiente liberación del material del núcleo.

Es evidente, que la reducción de la sección de los cuerpos filamentosos se produce bajo los mismos criterios que cuando la cubierta se solidifica por evaporación por calor de un 20 disolvente contenido en la misma; sin embargo, cuando la cubierta se solidifica únicamente por efecto de enfriamiento, dicha reducción de sección se producirá únicamente por efecto de la relación entre las velocidades de extracción y de extrusión.

25 El material que constituye la cubierta mencionada suele ser generalmente un polímero lineal artificial o sintético tal como, por ejemplo, celulosa regenerada, un éster u otro

402800

2



derivado de celulosa, una poliamida, un poliéster, un polímero
acrílico, clorovinílico o acetovinílico, un alcohol poliviní-
lico o proteínas vegetales, una poliolefina, etc., eligiéndose
5 naturalmente el material más apropiado de acuerdo con su compa-
tibilidad con el núcleo, sus características reológicas, las
condiciones de extrusión, el punto de fusión y las caracterís-
ticas mecánicas, es decir en relación con las condiciones de
fabricación y preservación del material del núcleo.

Como se ha mencionado ya más arriba, como material para
10 el núcleo puede entrar en consideración prácticamente cualquier
sustancia activa o cualquier combinación de sustancias activas
y de soporte, particularmente aquéllas ya conocidas en la téc-
nica de las microcápsulas.

Por consiguiente, entran en consideración monómeros que
15 deben reaccionar para formar polímeros, o catalizadores rela-
tivos o acelerantes; compuestos que deban reaccionar para
formar colorantes; adhesivos o compuestos de adhesivos, sus-
tancias sólidas dotadas de funciones catalíticas u otras;
sustancias abrasivas; pigmentos; tintes; sustancias dotadas
20 de funciones biológicas y muchas otras que han entrado en
consideración hasta ahora en la técnica de las microcápsulas
o que podrían entrar en consideración en el futuro.

Los cuerpos filamentosos obtenidos pueden utilizarse como
tales, en longitudes prácticamente indefinidas, o bien pueden
25 ser utilizados en longitudes considerables de hasta, por
ejemplo, un metro o más, o en longitudes más cortas del orden
de centímetros o milímetros.



Debe hacerse constar que en la mayoría de los usos de las microcápsulas, éstas se aplican a cuerpos que tienen una sola dimensión muy pequeña pero generalmente al menos dos dimensiones grandes; por ejemplo láminas, placas, etc..

5 En estos casos es evidente, que el cuerpo filamentososo según la invención se comporta como un gran número de microcápsulas alineadas y unidas entre sí, teniendo un contenido de material activo mucho mayor, y que el cuerpo filamentososo puede ser dispuesto en forma bidimensional por cualquier
10 procedimiento deseado.

En particular, si dicho cuerpo filamentososo está rizado, como puede ocurrir especialmente si su estructura es excéntrica, ello no suele representar dificultad alguna. Los cuerpos filamentosos según la invención pueden ser unidos, mezclados,
15 tejidos, dispuestos y manipulados entre sí de cualquier forma deseada y, en general, constituyen masas y estructuras auto-soportantes; ello constituye una ventaja considerable con respecto a las conocidas microcápsulas.

Una aplicación típica de estos cuerpos consiste en la
20 técnica de los adhesivos, cuando la parte del núcleo está constituido por un material adhesivo.

En este caso, una capa más o menos delgada constituida por cuerpos filamentosos según la presente invención, entrelazados o no entrelazados entre sí, según las necesidades,
25 puede ser interpuesta entre dos cuerpos que se deseen unir entre sí por adhesión, y el conjunto puede ser sometido a presión o a la acción de calor; o preferiblemente a ambos,

402800



por ejemplo en una operación de calandrado, con lo que se logra la liberación del adhesivo.

No queda excluido que en este caso, así como en otros, el material de la cubierta y el del núcleo puedan ser inertes entre sí bajo las condiciones de fabricación del cuerpo y, por el contrario, reaccionen entre sí bajo las condiciones de utilización, es decir de liberación del núcleo, por ejemplo debido a que en estas últimas condiciones exista una temperatura más alta o esté presente un catalizador o un acelerante, etc. Otra aplicación típica consiste en la preparación de resinas derivadas de la reacción de los componentes monómeros en presencia de catalizadores y acelerantes. En este último caso, uno o varios de los componentes monómeros o el catalizador o el acelerante, o todas las sustancias, pueden ser preparadas, conservadas y mezcladas en forma de núcleos de los cuerpos filamentosos, de manera similar a lo que ya se viene haciendo con las conocidas microcápsulas.

No es necesario describir otras formas de utilización, ya que son evidentes de lo que se ha mencionado más arriba, particularmente teniendo en cuenta las aplicaciones típicas de las conocidas microcápsulas. De acuerdo con una forma de aplicación particular, dichos cuerpos filamentosos pueden ser utilizados para dispensar un material fluido, por ejemplo juntando un manojo de cuerpos filamentosos, uniéndolos entre sí mediante un adhesivo u otros medios similares, con el fin de obtener un delgado bastón lo suficientemente consistente, y frotando seguidamente la punta de dicho bastón sobre una super-

402800



ficie sólida.

De esta manera, el material líquido contenido en los cuerpos filamentosos puede ser absorbido por la superficie sólida si es lo suficientemente porosa; o bien si la cubierta
5 de los cuerpos filamentosos es lo suficientemente frágil, se consume gradualmente por fricción y libera al material del núcleo que contiene, incluso en el caso de que éste no sea particularmente fluido.

De esta manera se pueden obtener instrumentos de escribir,
10 o bien instrumentos que, proporcionando un reactivo apropiado, reaccionen con un material absorbido en una lámina de papel o de otro material tratado y dan lugar a la escritura por efecto de desarrollo de color en el mismo espesor del material de la lámina. De forma análoga se pueden preparar cuerpos
15 filamentosos dotados de un núcleo que contenga sustancias abrasivas, utilizándose entonces un conjunto de cuerpos filamentosos como cuerpo abrasivo.

En este caso, la cubierta puede estar constituida por un material lo suficientemente frágil pero no excesivamente
20 duro, y el material abrasivo utilizado puede ser de granulometría extremadamente fina, obteniéndose así efectos particulares de pulido.

Cuando los cuerpos filamentosos según la presente invención se cortan en longitudes cortas, se obtienen múltiples
25 aplicaciones en la técnica del papel, pudiéndose tratar dichos cuerpos filamentosos como fibras de celulosa y convertirlos en elementos constitutivos del papel, con lo que se

402800

2



logran los efectos más variados, por ejemplo, mediante aplicación de calor o en presencia de gases y líquidos capaces de atacar las cubiertas de los cuerpos propiamente dichas.

A continuación se indican algunos ejemplos de posibles formas de realización de la presente invención sin carácter limitativo alguno.

Ejemplo 1

De acuerdo con este ejemplo se preparan cuerpos en los que la sustancia activa está constituida por cualquier sal soluble en agua.

Se prepara una solución acuosa de sal con la concentración deseada. A esta solución se añade un 10 % de alcohol polivinílico, de forma que se obtenga una viscosidad de aproximadamente 30.000 micropoises. Separadamente se prepara una solución normal de xantogenato de celulosa, análoga a la utilizada en la preparación de rayón de viscosa.

Se utiliza una hilera dotada de 80 orificios, tal como se ilustra en la Fig. 1. Por el orificio 10 se hace pasar la solución acuosa espesa y a través del canal 12 se hace pasar la solución de viscosa, dotada también de una viscosidad de aproximadamente 30.000 micropoises. La capacidad de la bomba de alimentación es tal que produzca una proporción de 1 volumen de material de núcleo por 0,7 volúmenes de material de cubierta, calculándose este último en estado seco. La hilera utilizada está dotada de aberturas 17 de diámetro de 120 micras, mientras que el diámetro de las aberturas 16 es de 60 micras.

Los cuerpos filamentosos son extrudidos en un baño salino

402800

2



tal como se utiliza normalmente en la fabricación de rayón de viscosa y que no requiere una descripción más detallada ya que es bien conocido.

Los filamentos son recogidos sobre una bobina giratoria a una velocidad calculada con objeto de no producir reducción alguna de la sección.

Después se aplica el tratamiento subsiguiente corriente en la fabricación de rayón de viscosa, a excepción del blanqueo.

Se obtienen filamentos que, en estado seco, tienen un diámetro exterior de 25 micras.

Es evidente que el diámetro puede variar según se desee dentro de ciertos límites actuando sobre la velocidad del dispositivo colector del filamento y sobre la capacidad de las bombas de alimentación.

Ejemplo 2

Con el fin de obtener filamentos dotados de un núcleo de material adhesivo, se prepara una solución de poliisobutileno en disulfuro de carbono, con una viscosidad de 10.000 micropoises.

Separadamente se prepara una solución al 20 % de poliacrilonitrilo, o de un copolímero de acrilonitrilo, en dimetilformamida.

Las dos soluciones viscosas se extruden, la primera como núcleo, y la segunda como cubierta, a través de una hilera similar a la ilustrada en la Fig. 1, dotada de aberturas de un diámetro de 150 micras y de aberturas 16 de un diámetro

402800



de 80 micras, siendo la proporción en peso de ambas soluciones de 1 parte de la primera por 2,5 partes de la segunda solución en un baño coagulante acuoso, constituido por un 75 % de agua y el resto de dimetilformamida.

5 Después se someten los filamentos a los tratamientos corrientes para filamentos de poliacrilonitrilo, que no requieren descripción adicional, y particularmente a un estiramiento total de 1 : 5, a lavado y a secado.

Se obtienen filamentos de un diámetro exterior de 20 micras, 10 pudiéndose variar este diámetro también con actuación sobre las cargas de extrusión y sobre la velocidad de arrollamiento.

Ejemplo 3

Un ácido graso de más de cuatro átomos de carbono, por ejemplo ácido esteárico, es englobado en un filamento mediante 15 extrusión del mismo en estado fundido como núcleo mediante una hilera análoga a la ilustrada en la Fig. 3, a través de un tubo estrecho 26 de un diámetro interior de 100 micras.

El material de cubierta consiste en polietileno de baja presión.

20 El diámetro de la abertura 27 es de 500 micras y la temperatura de extrusión es de 130°C.

Las capacidades volumétricas están en proporción de 1 para el núcleo y 0,6 para la cubierta. La cubierta queda solidificada por enfriamiento a 80°, y los filamentos pueden 25 ser estirados seguidamente en frío; el enfriamiento a temperatura ambiente sirve también para solidificar el núcleo.

En este ejemplo es preferible preparar un cuerpo filamen-

402800



tosos de un diámetro relativamente grande, por ejemplo de 100 micras.

Ejemplo 4

Se opera como en el ejemplo 1, pero como núcleo se utiliza una suspensión de material sólido insoluble en agua de granulometría media de 2 micras y una dimensión máxima de 5 micras en una solución acuosa al 10 % de alcohol polivinílico o de otro agente espesador tal como por ejemplo un derivado de celulosa que presente una viscosidad similar.

La extrusión puede llevarse a cabo mediante una hilera concéntrica o excéntrica (Fig. 2).

Si la granulometría del material sólido en suspensión es considerablemente mayor que la mencionada, tanto el diámetro de los orificios de la hilera como el diámetro de los filamentos terminados pueden ser aumentados.

Mediante el material arriba descrito y especificado, los expertos en la materia podrán realizar la presente invención en muchas formas diferentes, de acuerdo con las aplicaciones particulares del producto final.

Ejemplo 5

En este ejemplo se preparan cuerpos filamentosos, la sustancia activa de los cuales consiste en una enzima "invertasa" capaz de catalizar la hidrólisis de sacarosa a glucosa y fructosa.

Se utilizó una solución de agua y glicerina de invertasa (invertasa BDH concentrada).

Se preparó una solución al 10 % de triacetato de celulosa

402800



en cloruro de metileno.

Las soluciones arriba mencionadas se extrudieron en un baño de coagulación de tolueno, la primera de ellas como núcleo y la segunda como cubierta, a través de una hilera
5 análoga a la ilustrada en la Fig. 1 y dotada de orificios 17 de 150 micras de diámetro y de aberturas 16 de 80 micras de diámetro, siendo la proporción en peso entre ambas soluciones de 1 a 5.

Los filamentos se sometieron a un muy pequeño estira-
10 miento y se mantuvieron bajo vacío durante el período de tiempo necesario para la extracción de tolueno y del cloruro de metileno. Una porción de dichos filamentos correspondiente a un gramo de material seco se introdujo en un recipiente que contenía una solución al 20 % de sacarosa en un amortiguador
15 de acetato con un valor pH de 4,5.

La mezcla fue agitada y regulada termostáticamente a una temperatura de 25°C y la conversión se midió mediante un polarímetro.

Se convirtieron 900 mg de sacarosa por minuto.

20

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio funda-
mental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También
25 se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la solicitud de Patente Nº 23494 A/71, depositada en Italia en 22 de Abril de 1971, cuya prioridad se reivindica de acuerdo



con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la preparación de cuerpos de
5 estructura filamentososa y de propiedades microcapsulares, caracterizado porque dichos cuerpos se constituyen por una cubierta tubular protectora y por un núcleo activo englobado en dicha cubierta, extrudiéndose simultáneamente, en estado
10 de dicho núcleo y solidificándose al menos dicho material de la cubierta sin que se interrumpa la continuidad.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho material de la cubierta se solidifica por enfriamiento o por evaporación del disolvente, o por
15 extracción del disolvente mediante un baño, o por reacción química mediante un medio fluido circundante.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª o la reivindicación 2ª, caracterizado porque el material de la cubierta y el material del núcleo se dotan de la misma vis-
20 cosidad durante la extrusión.

4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque los filamentos de material extrudido se someten, en una o varias etapas, a una considerable reducción de sección, ya sea en estado fluido
25 y/o en estado sólido.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque se aumenta la viscosidad del material del

402800

2



núcleo, y/o de la cubierta, mediante adición de un agente
espesador.

6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque dicha cubierta se
5 constituye de un material adaptado principalmente para proporcionar resistencia mecánica al conjunto de cubierta y núcleo.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho núcleo y dicha cubierta se disponen
10 concéntricamente.

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho núcleo y dicha cubierta se disponen excéntricamente.

9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha cubierta se
15 constituye por un polímero, particularmente por un polímero lineal artificial o sintético, orientado preferiblemente de acuerdo con el eje longitudinal del cuerpo filamentosos.

10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho núcleo se
20 constituye por una sustancia activa o por una fase homogénea que lleve englobada en la misma una sustancia activa.

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado porque la citada sustancia activa se constituye por
25 una enzima.

12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque dicho núcleo se dota

402800

2



de una estructura compuesta de modo que contribuya esencialmente a la resistencia mecánica del conjunto.

13^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dichos cuerpos se dotan de una longitud prácticamente indefinida, del orden de decenas de miles de veces el diámetro de los mismos, o más.

14^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 12^a, caracterizado porque dichos cuerpos se dotan de una longitud del orden de centímetros o milímetros, y porque dicha cubierta puede ser cerrada en sus extremos.

15 15^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CUERPOS DE ESTRUCTURA FILAMENTOSA Y DE PROPIEDADES MICROCAPSULARES, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de veintinueve hojas mecanografiadas por una sola cara y de una lámina de dibujos.

BARCELONA, 21 de Abril de 1972.

SNAM PROGETTI S.p.A. y
PROTEZIONE RICERCA INDUSTRIALE S.A.
P.P.

~~J. GOMEZ-ACEBO Y MODET~~
to. D. Firmada. W. Stéheil Stonar

ESCALA VARIABLE.

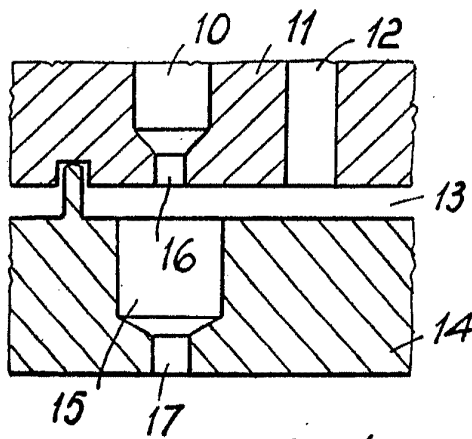


FIG. 1

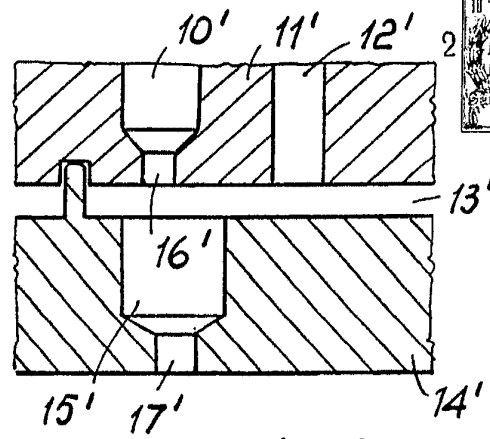


FIG. 2

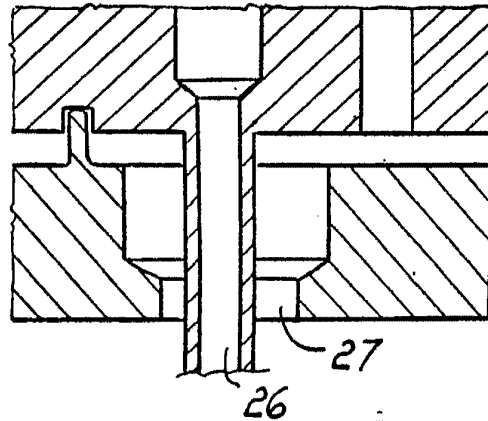


FIG. 3

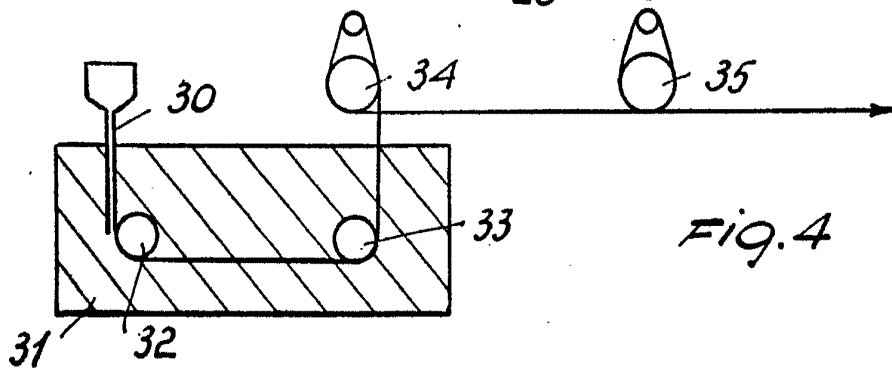


FIG. 4

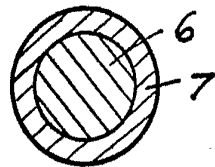


FIG. 5

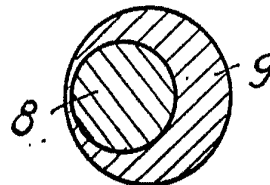


FIG. 6

BARCELONA, 21 de Abril de 1972
SNAM PROGETTI S.p.A. y
PROTEZIONE RICERCA INDUSTRIALE S.A.
P.P.

J. GOMILZ-AULELL Y MOLINS
Ingeniero W. Siskell Signer

