

410224



129

FR 18-9-75

BOIJ//G.03c

410224

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: XEROX CORPORATION

RESIDENCIA: Xerox Square, ROCHESTER, New York 14644

U.S.A.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA EL ENCAPSULAMIENTO
DE MATERIALES DE NUCLEO LIQUIDOS, SEMISO
LIDOS Y SOLIDOS.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 214.031 del 30.12.71

410224

- 2 -



1

Compendio de la descripción

5

Encapsulamiento de materiales de núcleo líquidos, semisólidos o sólidos en un material de envoltura mediante pulverización y secado de una solución monofásica de materiales de núcleo y envoltura.

Fundamentos de la invención

10

La presente invención se relaciona con un procedimiento para el encapsulamiento de materiales de núcleo líquidos semisólidos y sólidos, y mas particularmente con un procedimiento para encapsular materiales de núcleo en un material de envoltura mediante pulverización y secado de una solución monofásica de materiales de núcleo y envoltura.

15

Para fines ilustrativos, se describe la presente invención con referencia a la preparación de materiales reveladores electrostatográficos y en particular con respecto a materiales matizadores. La formación y revelación de imágenes sobre la superficie de materiales fotoconductivos mediante medios electrostáticos es ya conocida. Los procedimientos básicos de formación de imagen electrostatográfica, según fue descrito en la patente norteamericana número 2.297.691 de C.F. Carlson involucra el aplicar una carga electrostática uniforme sobre una capa aislante fotoconductiva exponer la capa a una imagen de luz y sombra de manera que disipe la carga en las áreas de la capa expuestas a la luz y revelar la imagen latente electrostática resultante de la deposición, sobre la imagen, de un material electrostático finamente dividido al cual se denomina "matizador" en esta técnica. Normalmente el matizador será atraído hacia las áreas de la capa que retienen una carga, formando así una imagen de matizador que corresponde a la imagen latente

20

25

30



410224

1 electrostática. Se puede transferir entonces esta imagen de
polvo hacia una superficie de soporte, por ejemplo papel.
Subsiguientemente se puede fijar permanentemente la imagen
así transferida, sobre la superficie de soporte, por ejem-
5 plo mediante calor. En vez de la formación de la imagen la-
tente por carga uniforme de la capa fotoconductiva y subsi-
guiente exposición de la capa a una imagen de luz y sombra,
es posible formar la imagen latente cargando directamente
la capa en configuración de imagen. Se puede fijar la ima-
10 gen de polvo sobre la capa fotoconductiva, si se desea la
eliminación de la etapa de transferencia de imagen de pol-
vo. En lugar de las precedentes etapas de fijación por ca-
lor se pueden utilizar también otros medios apropiados de
fijación, por ejemplo un tratamiento con disolvente o sobre
15 recubrimiento.

Se conocen diversos métodos para aplicar las partí-
culas electroscópicas a la imagen latente electrostática -
que se desea revelar. Uno de los métodos de revelación des-
crito en la patente norteamericana nº 2.618.552 de E.N. Wi-
20 se, se conoce como revelación "en cascada". En este método
un material revelador que comprende partículas portadoras
relativamente grandes que llevan aplicadas electrostática-
mente sobre las mismas como recubrimiento partículas de ma-
tizador fonamente dividido, es conducido hacia la superfi-
25 cie portadora de la imagen latente electrostática y se le
hace rodar o caer en cascada a través de dicha superficie.
Se elige de tal manera la composición de las partículas por-
tadoras que se cargan triboeléctricamente las partículas de
matizador con la polaridad deseada. A medida que la mezcla
30 cae en cascada o rueda a través de la superficie portadora

410224



1 de imagen, las partículas de matizador son electrostática-
mente depositadas sobre la porción cargada de la imagen la-
tente y quedan fijadas a la misma, mientras que no se depo-
sitan sobre las porciones no cargadas o de fondo de la ima-
5 gen. La mayoría de las partículas de matizador, accidental-
mente depositadas en las porciones de fondo, son eliminadas
por el portador rodante aparentemente debido a la mayor -
atracción electrostática entre elmatizador y el portador -
que entre el matizador y el fondo descargado. Se recicla -
10 entonces el portador y el matizador en exceso. Esta técnica
es extremadamente buena para la revelación de imágenes de
copia lineal.

Otro método para revelar imágenes latentes elec-
tostáticas es el procedimiento con "cepillo magnético" que
15 se describe por ejemplo en la patente norteamericana número
2.874.063, En este método, un material revelador, que con-
tiene partículas de matizador y portadoras magnéticas, es
llevado por un imán. El campo magnético del imán causa la
alineación del portador magnético en una configuración simi-
20 lar a un cepillo. Se pone en contacto este "cepillo magnéti-
co" con la superficie portadora de imagen electrostática y
las partículas de matizador son atraídas desde el cepillo
hacia la imagen latente mediante atracción electrostática.

Otra técnica para revelar imágenes latentes elec-
tostáticas es el procedimiento con "nube de polvo" que se
25 describe por ejemplo en la patente norteamericana número -
2.271.776 de C.F. Carlson. En este método, se hace pasar un
material revelador que comprende partículas de matizador -
electricamente cargadas en un fluido gaseoso, adyacentemen-
30 te a la superficie portadora de la imagen latente electrostá



1 tica. Las partículas de matizador son atraídas por atrac-
ción electrostática desde el gas hacia la imagen latente.
Este procedimiento es particularmente útil en la revelación
de tono continuo. Cuando así sea conveniente, se pueden uti-
5 lizar otros métodos de revelación que se conocen como la -
revelación "por contacto mutuo" descrita en la patente nor-
teamericana nº 3.166.432 de R.W. Gundlach.

Comunmente, las partículas de matizador son resinas
termoplásticas que se eligen para tener puntos de fusión -
10 significativamente superiores a cualquier temperatura am-
biente que se pudiera encontrar durante la deposición elec-
trostática y se las fija sobre el substrato de imagen en la
mayoría de los casos mediante calor radiante. Además, de -
los materiales de polvo revelador o matizadores descritos
15 en la patente norteamericana nº 2.297.691, han sido desa-
rrollado una cantidad de otros materiales matizadores, es-
pecialmente para el uso en las técnicas más nuevas de reve-
lación que incluyen la técnica en cascada descrita más arri-
ba. En términos generales, estos nuevos materiales matiza-
20 dores han comprendido diversas resinas mejoradas, mezcladas
con diferentes pigmentos tales como negro de humo. Algunas
patentes que se refieren a este tema incluyen como ejemplo
la patente norteamericana nº 2.659.670 de Copley que descri-
be una resina de matizador de fenolformaldehido modificado
25 con odofonia, la patente norteamericana reconcedida número
25.136 de Carlson que describe un matizador electrostatogra-
fico que utiliza una resina de estireno polimerizado y la
patente norteamericana nº 3.079.342 de Insalaco que descri-
be una resina de copolímero plastificada en que los comonó-
30 meros son estireno y un metacrilato elegido del grupo que

410224

- 6 -

29



1 incluye, butilo, isobutilo, etilo, propilo, e isopropilo.

5 Con anterioridad, se han preparado en general estos matizadores mezclando intimamente una resina ablandada por calor y un colorante, de modo que se forme una dispersión uniforme, por ejemplo mezclando estos ingredientes en un molino para goma o similar, y pulverizando entonces este material despues de enfriamiento de manera que le de la forma de partículas pequeñas. Con mayor frecuencia, se ha llevado a cabo este desmenuzamiento de la resina coloreada mediante pulverización con chorro del material. Aunque esta técnica de fabricación del matizador ha producido algunos matizadores excelentes, tiende sin embargo a tener ciertas desventajas. Por ejemplo, produce en general una gama mas bien amplia de tamaños de partícula en las partículas de ma-
10 tizador. Aunque el tamaño por término medio de partícula del matizador producido de acuerdo con esta técnica está por lo general comprendido entre 5 y 10 micrones aproximadamente, no es infrecuente la producción de partículas individuales cuyo tamaño se extiende desde un tamaño submicrónico hasta más de 20 micrones. Además, debido a escisión
15 en los aglomerados de negro de humo, estos matizadores formados por chorro, contienen comunmente algunas partículas de negro de humo libre. Además, esta técnica de producción de matizador impone ciertas limitaciones al material elegido para el matizador, debido a que la resina coloreada debe ser suficientemente enfriable para que se la pueda pulverizar a un régimen de producción que resulte económicamente
20 factible. El problema que se plantea a causa de este requisito es que, cuando la resina coloreada es suficientemente enfriable para pulverizarla con facilidad a alta velocidad,
25
30

410224

- 7 -



1 tiende a formar una gama aún más amplia de tamaños de par-
tícula durante la pulverización, que incluye porcentajes -
relativamente grandes de partículas muy finas y se ve a me-
nudo expuesta a pulverización o desmenuzamiento adicional
5 cuando se la utiliza para revelación en un aparato formador
de imagen electrostatográfica. Todos los demás requisitos de re-
veladores o matizadores electrostatográficos, incluyendo -
los requisitos de que sean estables durante el almacenamien-
to, que no se aglomeren, que tengan las propiedades tribo-
10 eléctricas apropiadas para la revelación y que tengan un -
bajo punto de fusión para la fusión por calor, solo se ven
complicados por los requisitos adicionales impuestos por -
este procedimiento de formación de matizador. Algunos mate-
riales reveladores, aunque poseen propiedades deseables tá-
15 les como características triboeléctricas apropiadas, resul-
tan inapropiados debido a que tienden a aglutinarse, formar
puente y aglomerarse durante la manipulación y almacenamien-
to. La tendencia de las partículas del matizador a adherir-
se a superficies formadoras de imagen, puede verse agrava-
20 da cuando las superficies del matizador son ásperas e irre-
gulares. Las características de fluidez de muchos matizado-
res deben ser afectadas cuando es alta la humedad relativa.
Las características triboeléctricas se ven adversamente -
afectadas cuando la humedad relativa es alta o baja. Por -
25 ejemplo, los valores triboeléctricos de algunas partículas
de matizador fluctúan de acuerdo con los cambios de humedad
relativa y no resultan deseables para su uso en sistemas -
formadores de imagen electrostatográfica, particularmente
en máquinas automáticas que requieren matizadores que po-
30 seen valores triboeléctricos estables y pronosticables. -



410224

1 Otro factor que afecta la estabilidad de las propiedades -
triboeléctricas es la suceptibilidad de las partículas de
matizador al "impacto del matizador". Cuando se utilizan
partículas de matizador en máquinas automáticas y se las
5 recicla a través de muchos ciclos, las numerosas colisiones
que se producen entre las partículas de matizador, partículas
portadoras y otras superficies en la máquina, hacen que las
partículas de matizador llevadas por la superficie de las
partículas portadoras, queden soldadas o forzadas de otra
10 manera en las partículas portadoras. La acumulación gradual
de material matizador permanentemente fijado sobre la
superficie, de las partículas portadoras, causa un cambio del
valor triboeléctrico de las partículas portadoras y contribuye
directamente a la degeneración de la calidad de las copias por
15 destrucción eventual de la capacidad portadora de matizador
del portador.

Se conocen otras técnicas de producción de matizadores,
incluyendo la de secar por pulverización un matizador a partir
de una solución de resina coloreada, según se describe en la
20 patente norteamericana nº 2.357.809 de Carlson. Aunque esta
técnica puede producir partículas pequeñas bien conformadas,
algunas partículas tienden a drenar al colorante y resultan
inestables bajo las influencias de la luz, calor y/o manipulación.
Puesto que los matizadores se ven sometidos a muchas de estas
25 influencias antes, durante o después de la formación de imagen,
no siempre resultan aceptables para todos los usos.

Además, en la patente norteamericana nº 3.338.991 de Insalaco,
se describe un método para la producción de matizador mediante
30 secado por pulverización de una resina

410224



1 de bajo punto de fusión disuelta en un disolvente, y secar
entonces por pulverización las partículas resultantes dis-
persadas en una solución de una segunda resina formadora -
de la envoltura disuelta en un disolvente que es no disol-
5 viente para la resina de bajo punto de fusión de modo que -
forma partículas de matizador encapsulado. Sin embargo, -
aunque esta técnica permite producir materiales matizado-
res encapsulados, es un procedimiento en etapas múltiples,
requiere tiempo, requiere varios procedimientos de manipu-
10 lación y diversos recipientes, y requiere el uso de dife-
rentes disolventes. Además, no se puede recoger un núcleo
pegajoso o un líquido, y el segundo disolvente no debe hin-
char al núcleo.

15 La parte difícil de la mayoría de los procedimien-
tos de encapsulamiento es impedir la aglomeración en algún
punto del procedimiento. La aglomeración durante el almace-
namiento o pulverización de los materiales alimentados al
secador representa un problema importante en los métodos -
anteriormente conocidos para encapsulamiento mediante seca-
20 do por pulverización. La eliminación de estos problemas -
permite una gran amplitud en la elección de material-es,
disolventes, gama de temperatura, concentraciones de mate-
rial y permite la selección de condiciones para la mayoría
de las combinaciones de núcleo y pared. La dificultad o im-
25 posibilidad de producir microcápsulas muy pequeñas de un -
tamaño deseado y con una distribución de tamaños relativa-
mente estrecha, constituye también una limitación importante
de los métodos anteriormente conocidos para el encapsula-
miento. Además, la producción de un material matizador elec-
30 trostatográfico encapsulado, al cual se puede fijar median-

410224



1 te presión, resulta ventajosa debido a que los materiales
no encapsulados, que sufren fluidez en frío, tienden a for
mar imágenes pegajosas sobre la hoja de copia y a menudo
se transfieren hacia otras hojas adyacentes. Las partículas
5 de matizador que contienen materiales no encapsulados que
sufren fluidez en frío, tienden a formar puente, aglutinar
se y producir bloqueo durante la producción y en el reci-
piente de transporte, así como en la máquina formadora de
10 imagen electrostatográfica. Además, el material matizador
deberá ser capaz de aceptar una carga de la polaridad co-
rrecta, por ejemplo cuando se le pone en contacto por fro-
tamiento con la superficie de materiales portadores en sis-
temas de revelación en cascada, con cepillo magnético o por
15 contacto mutuo. Algunos materiales matizadores, que poseen
muchas propiedades que serían deseables en matizadores elec-
trostatográficos, presentan dificultades durante el suminis-
tro y no se los puede usar en máquinas copiadoras y duplica-
doras automáticas. Otros matizadores permiten un fácil sumi-
nistro, pero forman imágenes que se caracterizan por su ba-
20 ja densidad, pobre resolución o fondo pronunciado. Además,
algunos matizadores resultan inapropiados para procedimien-
tos en los cuales se utiliza transferencia electrostática.

En general, bajo la expresión "separación de fases"
25 debe entenderse aquí la separación de una fase líquida o de
una fase sólida con respecto a una fase líquida. Una forma
útil de separación de fase líquida con respecto a medios -
acuosos se conoce como coacervación y un ejemplo son las -
patentes norteamericanas nº 2.800.457 y 2.800.458 de Green.
30 En la patente norteamericana nº 2.800.458 el método para -
producir cápsulas involucra una cantidad demasiado grande

410224

- 11 -



1. de etapas de (1) preparar una emulsión con un material coloidal gelificable, (2) inducir coacervación por adición de una solución acuosa de sal a una temperatura superior al punto de fusión del sol coloidal (3), gelificar al coloide
5 vertiendo la mezcla coacervada en una solución fría de sal, (4) lavar con agua y filtrar de modo que se separe la sal, (5) endurecer la torta de filtro con una solución acuosa de formaldehído, (6) lavar con agua y filtrar para separar el formaldehído residual, y (7) ajustar la concentración de
10 agua o separar el fluido residual, si así fuera conveniente. Existe otra desventaja en el sentido de que resulta extremadamente difícil el control de la distribución de tamaños de las partículas, Además, muchos procedimientos de microencapsulamiento están limitados a la producción de un tamaño de
15 partícula de aproximadamente 40 micrones o más de diámetro término medio de la partícula. Los procedimientos anteriores de encapsulamiento con separación de fase en medios líquidos evitan este límite inferior, pero el control del tamaño de la partícula requiere el mismo equilibrio de condiciones y otras adicionales que para impedir la aglomeración.

20 Las partículas esféricas son útiles para muchas aplicaciones. El secado por pulverización, y algunos otros procedimientos de encapsulamiento, producen partículas esféricas. La mayoría de los otros procedimientos de producción de matizador dan por resultado partículas irregularmente conformadas, como por ejemplo en los procedimientos que requieren molido o pulverización de una masa aglomerada. --
25 Puesto que los procedimientos de encapsulamiento anteriormente conocidos son deficientes en uno o más aspectos, sigue existiendo la necesidad de un procedimiento de encapsula-
30

410224



1 miento mejorado.

Resumen de la invención

5 Por consiguiente, una de las finalidades de la presente invención es proveer un método para evitar las deficiencias indicadas más arriba. Otra finalidad de la presente invención es proveer un método para encapsulamiento que es continuo.

10 Otra finalidad de la presente invención es proveer un método para encapsulamiento que es simple, eficaz y en una sola etapa.

Otra finalidad de la presente invención es proveer un método para encapsulamiento que evita los problemas de aglomeración.

15 Otra finalidad de la presente invención es proveer un método para encapsulamiento de partículas que evita problemas de aglutinación, formación de puente y bloqueo.

Otra finalidad de la presente invención es proveer un método para encapsulamiento de un material de núcleo, líquido, semisólido o sólido.

20 Otra finalidad de la presente invención es proveer un método para encapsulamiento que es capaz de producir microcápsulas muy pequeñas de un tamaño deseado y de una distribución controlada de tamaños.

25 Otra finalidad de la presente invención es proveer un método para formación de partículas encapsuladas que son apropiadas para el uso como matizador electrostatográfico.

Otra finalidad de la presente invención es proveer un método para la producción de partículas encapsuladas que tienen propiedades electrostatográficas estables.

30 Otra finalidad de la presente invención es proveer



29

1 un método para encapsulamiento de partículas de matizador
que tienen bajo punto de fusión.

Otra finalidad de la presente invención es proveer
un método para encapsulamiento de partículas de matizador
5 que permite evitar problemas de suministro y de impacto en
sistemas formadores de imagen electrostatográfica.

Otra finalidad de la presente invención es proveer
un método de encapsulamiento para producir partículas de ma
tizador que son capaces de producir imágenes electrostato-
10 gráficas de alta densidad, excelente resolución y bajo fon-
do.

Otra finalidad de la presente invención es produ-
cir un método de encapsulamiento que es superior a los pro-
cedimientos conocidos de encapsulamiento.

15 Se logran estas y otras finalidades al proveer un
método para el encapsulamiento de materiales de núcleo lí-
quidos, semisólidos y sólidos en un material de cáscaras du-
rante un procedimiento de atomización y secado por pulveri-
zación en una sola etapa, de una solución monofásica de ma-
20 teriales de núcleo y de envoltura.

De acuerdo con la presente invención se provee un
procedimiento para encapsular la porción substancialmente
soluble de un material de núcleo en la porción substancial-
mente soluble de un material de envoltura que tiene diferen
25 te solubilidad que la del material de núcleo, que comprende
disolver el material de núcleo y el material de envoltura
en por lo menos un disolvente relativamente volátil de modo
que forme una solución, formar de una manera substancialmen
te simultánea pequeñas gotitas individuales de la solución,
30 separar por lo menos una porción del disolvente con respec-

410224

- 14 -



1 to a cada gotita individual por evaporación, aumentando así
la concentración del material de núcleo disuelto y del ma-
terial de envoltura de modo que substancialmente la totali-
dad del material de núcleo se separa preferentemente como
5 una fase bajo la forma de una fase pobre en disolvente, y
separar disolvente adicional con respecto a cada gotita de
modo que el material de envoltura se deposita alrededor del
material de núcleo de manera que forme pequeñas partículas
10 esféricas substancialmente secas, que comprenden el mate-
rial de núcleo encapsulado en el material de envoltura.

Básicamente, la técnica de la presente invención
comprende la selección de los ingredientes, incluyendo el
disolvente o mezcla de disolventes, de manera que el cambio
de concentración del disolvente o de los disolventes y de
15 los materiales disueltos durante el secado, y en algunos -
casos el cambio del pH o de la temperatura de la solución
atomizada, hará que el material de núcleo se separe como -
una fase, bajo la forma de una fase pobre en disolvente,
de alta tensión superficial, en una solución del material
20 de envoltura. La solución del material de envoltura rodea-
rá entonces y encapsulará la fase de núcleo y finalmente
formará una envoltura de cápsula sólida substancialmente
seca por evaporación del disolvente mientras las partícu-
las están suspendidas en aire. La fase de material de nú-
cleos separadas y la fase de material de envoltura separa-
25 da pueden ser fases pobres en disolvente y no fases libres
de disolventes. Se puede recoger el producto encapsulado,
así producido, en forma seca libremente fluida mediante -
cualquier medio convencional o apropiado.

30 Se pueden elegir primeramente los materiales de-

410224

- 15 -



1 seados de núcleo y de pared en base a las propiedades de-
seadas para la cápsula, Se puede elegir entonces el disol-
vente, o la mezcla de disolventes, para obtener el encapsu-
lamiento deseado. Se realiza esta selección en base a la so-
5 lubilidad de los materiales de núcleo y de pared y de la -
volatilidad del disolvente. Después de haberse elegido los
materiales deseados de núcleo y de pared, se lleva a cabo
experimentos iniciales para determinar las características
de solubilidad general de los materiales. Una vez que se -
10 han establecido estas características generales se eligen
combinaciones potenciales de disolventes y se investiga más
en detalle mediante la determinación de las relaciones en-
tre disolventes en el punto de nebulosidad. En los casos -
más simples, los experimentos preliminares son suficientes
15 para permitir la selección de un sistema apropiado de disol-
ventes. Sin embargo, el procedimiento utilizado para estos
casos simples, podrá comprender mejor si se le considera -
como una versión simplificada del procedimiento utilizado
para casos más complejos en que ya sea la solubilidad mutua
20 de los materiales de núcleo y de pared es limitada, o se
encuentra dificultad para encontrar condiciones para la se-
paración de fase del núcleo sin precipitar también el mate-
rial de pared. Para casos más complejos, se hace uso de un
trazado de área de solubilidad. En un trazado con las coor-
25 denadas del parámetro de solubilidad y del parámetro de fi-
jación de hidrógeno, se delinea un área que incluye disol-
ventes en los cuales son solubles los materiales de núcleo
y de pared. Se pueden emplear dos trazados bidimensionales
por razones de simplicidad, pero se deberán tener presente
30 posibles efectos de polaridad. Se determina el área de so-

410224

29



1. libilidad, titulando una solución de los materiales de nú-
 cleo y de pared con un no disolvente y tomando el punto de
 nebulosidad como límite del área de solubilidad. Se hace -
 uso del hecho de que es posible calcular ambos parámetros
 5 para la mezcla mediante la ecuación que se indica para el -
 parámetro de solubilidad solamente:

$$\sigma_m = X_1 \sigma_1 + X_2 \sigma_2$$

donde X_1 , σ_1 son la fracción en volumen y el parámetro de
 solubilidad del disolvente 1, y σ_m es el parámetro de solu-
 10 bilidad de la mezcla.

Trazando las áreas de solubilidad de los materia-
 les tanto de pared como de núcleo en el mismo trazado, y su-
 poniendo que no haya interacción, la solución inicial debe-
 rá quedar comprendida dentro de la región traslapada de am-
 15 bas áreas. Además, la composición del disolvente deberá ser
 tal que, al evaporarse la mezcla de disolventes, ambos pará-
 metros se moverán en un sentido que conducirá hacia un pun-
 to situado dentro del área de solubilidad del material de
 pared pero fuera del área del material de núcleo. Se deberá
 20 alcanzar este punto mientras la solución del material de pa-
 red es todavía suficientemente fluida para permitir la for-
 mación de una fase de núcleo unificada, si esto fuera conve-
 niente. En la práctica, se deberá verificar la suposición
 de que no hay interacción significativa entre los materia-
 25 les de núcleo y pared, realizando determinaciones del pun-
 to de nebulosidad con soluciones mixtas. El punto de nebu-
 losidad cambiará también en cierta medida de acuerdo con la
 concentración de los materiales de núcleo y de pared y por
 lo tanto se deberán usar límites de concentración.

30 En la figura 1, se muestra un ejemplo de un traza-

410224



1 do de área de solubilidad, que tiene insertados puntos pa-
ra algunos disolventes. En la figura 1, el disolvente ele-
gido corresponderá aproximadamente al punto A y puede ser u
una mezcla 1/1 en volumen de metil etil cetona y hexano. Se
5 deberá realizar experimentos adicionales para determinar si
la interacción entre los materiales de núcleo y pared cause
cualquier cambio importante en las solubilidades y para de-
terminar las propiedades y la composición de las fases for-
madas por evaporación del disolvente. Con el sistema de di-
10 solventes sugerido, y suponiendo que no hay efectos de in-
teracción, la evaporación del disolvente deberá causar el
desplazamiento de los parámetros con respecto al punto A a
lo largo de la línea de puntos en dirección hacia el punto
D (heptano puro). En el punto B, comenzará la separación -
15 de fase del material de núcleo y, continuando la evapora-
ción, el material de pared en el punto C comenzará a sepa-
rarse en una fase y se formarán tres fases (excluyendo cual-
quier pigmento sólido, etc.) según se puede ver en la figu-
ra 2. Una separación adicional de disolvente causará una se-
20 paración completa de fase del material de pared, luego se-
paración de la fase de disolvente por evaporación y final-
mente un secado y endurecimiento completo de las cápsulas.

Aunque en el ejemplo están presentes solamente dos
materiales, se puede emplear este procedimiento para combi-
25 naciones de varios materiales. Con más de un material de -
núcleo y de pared soluble, los parámetros para el disolven-
te utilizados deberán quedar situados en una región en la
cual se traslapan todos los materiales, y la totalidad de
los materiales de núcleo comenzarán a separarse en una fa-
30 se antes que cualquiera de los materiales de pared. Por con

410224



1 siguiente, en el ejemplo ilustrado, se podrán tener materia
les de núcleo adicionales con puntos de nebulosidad situa-
dos entre los puntos A y B y materiales de pared adiciona-
les con puntos de nebulosidad situados entre C y D. Todos
5 los materiales para una determinada fase, por ejemplo todos
los materiales de núcleo, deberán ser compatibles entre sí
o de lo contrario se podría formar un núcleo o pared segre-
gados.

10 En una de las formas de poner en práctica la pre-
sente invención, se forman partículas encápsula por selec-
ción de componentes en una solución monofásica en la cual
la totalidad de las porciones substancialmente solubles de
materiales de núcleo y envoltura están disueltos en un sis-
15 tema de un solo disolvente de modo que permita la separa-
ción sucesivas de fases de los materiales de núcleo y de -
envoltura durante un procedimiento de secado. Para el sis-
tema de un solo disolvente, se aprovecha las diferencias de
solubilidad y la incompatibilidad del polímero de diferen-
tes materiales de núcleo y de cáscara de manera que la fase
20 de material de núcleo se separa a una concentración más al-
ta de disolvente que lo que se requiere para separar en una
fase el material de pared cuando se elimina el disolvente.
En esta forma de poner en práctica la presente invención,
el sistema disolvente permanece como un disolvente mutuo pa-
25 ra el material de núcleo y de pared durante todo el secado
y se produce la separación de fases por incompatibilidad -
del polímero. Se debe considerar aquí que los polímeros son
incompatibles cuando no son miscibles uno con el otro en
un sistema de disolvente mutuo. Es decir, mediante la dismi-
30 nución de la concentración del sistema disolvente, uno de -

410224



1 los materiales polímeros se separa en una fase antes que -
el otro material polímero, En esta forma de poner en prác-
tica la presente invención, se puede emplear también sepa-
5 ración de fases por incompatibilidad del polímero combina-
da con menor solubilidad. Además, no es necesario que los
materiales sean polímeros, pudiéndose emplear otros mate-
riales de núcleo y materiales de cáscara filmógenos. Ade-
más, en esta forma de poner en práctica la presente inven-
ción, se puede emplear un solo disolvente pero se incluyen
10 también mezclas de disolventes que se pueden utilizar con
ventaja en el caso de materiales particulares de núcleo y
de pared. Cuando se utiliza un solo disolvente, el sistema
deberá ser tal que la separación parcial del disolvente ha-
ga que el material de núcleo se separe preferentemente en
15 una fase y que la separación adicional del disolvente haga
que el material de cáscara se deposite alrededor del mate-
rial de núcleo de modo que forme la pared. Cuando se utili-
zan multidisolventes miscibles en un sistema, el sistema -
deberá ser de tal naturaleza que la eliminación parcial por
20 evaporación de cada disolvente, en la relación en que los
separan, haga que la separación de fase del material de nú-
cleo menos soluble y la separación adicional de disolvente
cause la formación del material de cáscara más soluble al-
rededor del material de núcleo, formando así la pared.

25 En otra forma de poner en práctica la presente in-
vención, se forman las partículas encapsuladas por selec-
ción de componentes en una solución monofásica en la cual
está disuelta la totalidad de las porciones substancialmen-
te solubles de los materiales de núcleo y de envoltura en
30 una mezcla de dos disolventes, y en que uno de los disol-



410224

1 . ventes es un no disolvente para el material de núcleo y ca
paz de ser concentrado suficientemente por evaporación du-
rante un procedimiento de secado a fin de provocar la sepa-
ración de fase del material de núcleo antes de la deposi-
5 ción del material de envoltura. En esta forma de poner en
práctica la presente invención, el sistema disolvente se ha
ce un no disolvente para el material de núcleo pero sigue
siendo disolvente para el material de pared durante un pro-
cedimiento de secado. Se puede considerar también esta for-
10 ma de poner en práctica la presente invención como un siste-
ma de disolvente mutuo disolvente preferencial e incluye
cualquier sistema de esta clase en que el material de pared
permanezca en solución. Un ejemplo de esta forma de poner
en práctica la presente invención es un sistema disolvente
15 que comprende cloroformo e isopropanol, en que están disuel-
tos el producto de reacción polímero de isopropilidendife-
noxipropanol y ácido adípico que es el material de núcleo
y el producto de reacción de un ácido de dímero con una dia-
mina lineal (por ejemplo Emery Industries, Incorporated),
20 obtenible de Emerez 1540, que es el material de pared.

En otra forma de poner en práctica la presente in-
vención, se forman partículas encapsuladas por selección -
de componentes en una solución monofásica en que la totali-
dad de las porciones substancialmente solubles de materia-
25 les de núcleo y de pared están disueltas en una mezcla de
disolventes mutuos y en que la mezcla de disolventes se ha-
ce un no disolvente primeramente para el material de núcleo
y luego un no disolvente para el material de pared durante
un procedimiento de secado. Se puede considerar esta forma
30 de poner en práctica la presente invención como un sistema

410224

29



1 de disolvente mutuo/no disolvente mutuo e incluye cualquier
sistema de esta clase en que coexisten tres fases durante
las etapas finales de secado: fase formadora de núcleo, fa-
se formadora de pared y fase disolvente. Un ejemplo de es-
5 ta forma de poner en práctica la presente invención es un
sistema disolvente que comprende cloroformo y heptano en -
el cual el producto de reacción polímero de isopropiliden-
difenoxipropanol y ácido adípico es el material de núcleo .
potencial, y poliestireno es el material de envoltura po-
10 tencial. En las tres formas precedentes de poner en prácti-
ca la presente invención, el sistema disolvente en la solu-
ción de alimentación es inicialmente un disolvente mutuo -
para los materiales de núcleo y de pared. Cuando se utiliza
una mezcla de disolventes, el cambio de concentración del
15 disolvente más volátil hace que la separación de fase del
material de núcleo preceda la deposición del material de pa-
red.

En otra forma de poner en práctica la presente in-
vención, se forman partículas encapsuladas mediante la se-
20 lección de componentes en una solución monofásica en que la
totalidad de las porciones substancialmente solubles de ma-
teriales de núcleo y de cáscara están disueltas en un siste-
ma disolvente para permitir la separación de fases en suce-
sión de los materiales de núcleo y de envoltura durante un
25 procedimiento de secado, mediante un cambio del pH de la so-
lución. A título ilustrativo, se prepara una solución mono-
fásica de los materiales de núcleo y envoltura y se seca en
tonces por pulverización de manera que el sistema disolven-
te relativamente volátil se evapora formando así partículas
30 encapsuladas secas finamente divididas. Sin embargo, si se



1. utilizan materiales solubles en agua y el material de núcleo es solamente soluble a un pH elevado, mediante secado por pulverización de una solución amoniacal o alcalina de los materiales de núcleo y de pared de volatilización y evaporación del amoníaco u otro material alcalino da por resultado un pH menor que causa la separación de fase del material de núcleo con las sucesivas separaciones de fases del material de pared para formar partículas encapsuladas secas finamente divididas.

10 En otra forma de poner en práctica la presente invención, se forman partículas encapsuladas mediante la selección de componentes en una solución monofásica en la cual la totalidad de las porciones substancialmente solubles de los materiales de núcleo y de envoltura están disueltas en un sistema disolvente para permitir la separación sucesiva de fases de los materiales de núcleo y de envoltura durante un procedimiento de secado por enfriamiento de la solución, con o sin presión reducida, durante el secado. Por ejemplo, se puede provocar la separación de fase del material de núcleo mediante enfriamiento durante el secado por pulverización, con o sin presión reducida, de modo que la temperatura de la gotita es menor que la temperatura de alimentación y se lo controla por control de la presión y temperatura del aire de entrada u otro gas de secado y la concentración del vapor del disolvente.

25 Cuando se desea un producto que tiene núcleos simples, se deberán elegir los materiales de núcleo y los disolventes para asegurar que la fase de núcleo tendrá una tensión superficial apreciablemente mayor que la fase de núcleo tendrá una tensión superficial apreciablemente mayor



410224

1 que la fase de pared. Además, el sistema deberá de ser de
una naturaleza tal que la fase de núcleo se forme mientras
la solución restante, que lleva la fase de pared, es sufi-
cientemente fluida para permitir el movimiento y coalescen-
5 cia de las partículas separadas de la fase de núcleo que -
se forman inicialmente.

Se puede utilizar cualquier sistema disolvente -
apropiado en el procedimiento de la presente invención, -
siendo las consideraciones principales la solubilidad de -
10 todas las porciones substancialmente solubles de los mate-
riales de núcleo y de envoltura en dicho disolvente o mez-
cla de disolventes; y las características de evaporación -
del disolvente o mezcla de disolventes para permitir la se-
paración sucesiva de fases de los materiales de núcleo y -
15 de envoltura durante un procedimiento de secado. Los disol-
ventes típicos incluyen agua, benceno, clorobenceno, metanol,
etanol, propanol, isopropanol, butanol, cloroformo, metil
etil detona, acetato de etilo, hexano, ciclohexano, bicloro-
ruro de etileno, cloruro de metileno, tetrahidrofurano, -
20 acetona, dimetilformamida, biclorometano, alcanos, y los
que tienen un punto de ebullición de aproximadamente 0 a
200°C. En general, se puede determinar fácilmente por anti-
cipado la cantidad apropiada de materiales disolventes y -
no disolventes para el control de la separación de fases -
25 en sucesión, determinando las solubilidades relativas de -
los materiales de núcleo y de envoltura en el sistema disol-
vente teniendo en cuenta las consideraciones de temperatu-
ra apropiada. Las consideraciones de temperatura incluyen
las temperaturas a las cuales se puede obtener en el sis-
30 tema disolvente una solución de concentración apropiada de



410224

1. los materiales de núcleo y de envoltura. Por lo tanto, muchas composiciones son utilizadas a la temperatura ambiente mediante simple ajuste de la concentración del sistema disolvente.

5 Como material de núcleo para el producto encapsulado del procedimiento de la presente invención se puede utilizar cualquier material líquido, semisólido y sólido apropiado que sea soluble en el mismo disolvente o mezcla de disolventes que el material de envoltura. Los materiales
10 de núcleo líquidos típicos incluyen agua, aceites, polímeros de bajo peso molecular tales como poliésteres (por ejemplo Co-Resyn 3, obtenible de Interplastic Corporation), polímeros de uretano a base de poliéster (por ejemplo Form
15 rez P-910, obtenible de Witco Chemical Corporation), acrilato de bisfenol A epoxidado (por ejemplo Epocryl U-12, obtensible de Shell Chemical Company), el producto de reacción de ácido linoleico dimerizado con diaminas o poliaminas (por ejemplo Versamid 115 y 140 obtenible de General
20 Mills Chemical; Division), poliamidas (por ejemplo Polyamida 315, 235 y 340 obtenible de Union Carbide Corporation), polibutadieno (por ejemplo Poly B-D, que es una resina líquida de polibutadieno terminada en hidroxilo obtenible de
25 Sinclair Petrochemicals, Incorporated), gomas de silicona (por ejemplo W 981 de Union Carbide), copolíesteres de ácido ftálico y un ácido alquil dicarboxílico condensado con diol alquílico (por ejemplo Santicizers 405 y 411, obtenible de Monsanto Chemical Company), y mezclas de los mismos. Los materiales de núcleos semisólidos típicos incluyen poliésteres (por ejemplo Epon 872, obtenible de Shell Chemical
30 Company), polímeros de uretano a base de poliéster -

410224

- 25 -

29



1 (por ejemplo Formrez P-314, P-211 y MG-4 obtenibles de -
Witco Chemical Corporation, resina de fenol-formaldehido
epoxidada (por ejemplo Epoxy-Novolak ERLB-0449, obtenible
de Union Carbide Corporation), poliisobutileno (por ejem-
5 plo Oppanol B-10, obtenible de Badische Anilin & Soda Fa-
brik, Alemania occidental), el producto de reacción de áci-
do linoleico dimerizado con diaminas o poliaminas (por ejem-
plo Versamid 100, obtenible de General Mills Chemical Divi-
sion), y mezclas de los mismos, Materiales de núcleo sólidos
10 típicos incluyen elastómeros de poliuretano (por ejem-
plo Estane 5701, 5702, 5710 y 5714 obtenible de B.F.Goo-
drich Company), resinas alquídicas a base de poliéster, po-
límeros de uretano a base de poliéster (por ejemplo Form-
rez P-410, P-610 y L10-72, obtenibles de Witco Chemical Cor-
15 poration), poliamidas tales como los productos de reacción
de ácido linoleico dimerizado con diaminas o poliaminas (por
ejemplo Versamids 712, 948 y 950 obtenibles de General
Mills Chemical Division), los productos de reacción de áci-
dos de dímeros con diaminas lineales (por ejemplo Emerez
20 1530, 1538 y 1540, obtenibles de Emery Industries, Incorpo-
rated), gomas de éster tales como ésteres de colofonia y -
ésteres de colofonia modificados, acetato de polivinilo, el
producto de reacción polímero de isopropiliden difenoxipro-
panol y ácido adípico, el producto de reacción polímeros de
25 isopropiliden difenoxipropanol y ácido cebásico, di-urea
C₃₆, poliacetaldehido, copolímeros en bloques de estireno
y butadieno (por ejemplo Fraton 4113, obtenible de Shell -
Chemical Company), y mezclas de los mismos.

30 Como material de envoltura para el producto encapsulado del procedimiento de la presente invención se puede

410224



1 utilizar cualquier material apropiado que sea soluble en
el mismo disolvente o mezcla de disolventes que el material
de núcleo. El material de envoltura puede ser un homopolí-
mero, un copolímero de 2 ó mas monómeros o un termopolíme-
5 ro. Materiales de cáscara típicos incluyen poliestireno -
(por ejemplo PS-2, Styron 666 y 678 obtenible de Dow Chemi-
cal Company; Lustrex 99, obtenible de Monsanto Chemical -
Company), copolímeros de estireno y metacrilatos, y estire-
no y acrilatos, policarbonatos (por ejemplo Lexan 101, que
10 es un poli-(4,4'-dioxidifenil-2,2'-propan carbonato) obteni-
ble de General Electric Company), poliéteres, polietilenos
de bajo peso molecular, poliésteres tales como ésteres -
acrílicos y metacrílicos polímeros, resinas de poliéster de
fumarato (por ejemplo Atlac Bisphenol A, obtenible de Atlas
15 Chemical Company), resinas de poliéster Dion-Iso obtenibles
de Diamond Shamrock Chemical Company, resinas de poliéster
Krumphaar (por ejemplo K-2200 y K-1979, obtenibles de Law-
ter Chemicals, Incorporated), poliamidas tales como el pro-
ducto de reacción de ácido tereftálico y hexameten diami-
20 na substituída con alquilo (por ejemplo Tregamid T, obteni-
ble de Dynamit Nobel Sales Corporation), los productos de
reacción de ácido linoleico dimerizado con diaminas o polia-
minas (por ejemplo Versamid 712, 948 y 950, obtenibles de
General Mills Chemical Division). Los productos de reacción
25 de ácidos de dímeros con diaminas lineales (por ejemplo Eme-
rez 1530, 1538, 1540 y 1580 obtenibles de Emery Industries
Incorporated), materiales de origen natural tales como ge-
latina, caína, goma arábiga y similares y mezclas de los -
mismos.

30

En la preparación de materiales matizadores elec-

410224

- 27 -



20

1 trostáticos, aunque se puede usar para formar la solución
de materiales de envoltura cualquiera de los numerosos ma-
teriales reveladores resinosos conocidos que son de natura-
leza electroscópica y que forman esferas coherentes cuando
5 sales de solución, se ha comprobado en general que las re-
sinas de polímeros sintéticos termoplásticas o termofragua-
bles insolubles en agua y eléctricamente aislantes, en la
etapa de termoplastia, forman matizadores que tienen muchas
propiedades altamente deseables, especialmente para el uso
10 en máquinas copiadoras automáticas en las cuales se utili-
za fusión por calor para fijar la imagen de matizador sobre
la hoja de copia. Si se debe utilizar el matizador final en
un procedimiento que emplea otras técnicas de fijación de
imagen de matizador, las resinas utilizadas podrán ser mo-
15 dificadas correspondientemente, Por ejemplo, cuando se fija
la imagen de matizador mediante fusión con vapor de disol-
vente según se describe en la patente norteamericana núme-
ro 2.776.907 de Carlson, o mediante la aplicación de un so-
brerecubrimiento adhesivo como en el caso de fijación por
20 presión, los materiales de núcleo y de cáscara utilizados
no necesitan ser necesariamente ablandables a temperaturas
relativamente bajas. Puesto que, según se describe más arri-
ba en la introducción de la descripción del procedimiento,
se disponen primeramente en solución los materiales en nú-
25 cleo y cáscara, una consideración que debe tenerse en cuen-
ta en esta selección de los materiales de núcleo y de cá-
scara es que sean mutuamente solubles en un disolvente o -
mezcla de disolventes y por lo tanto se pueden emplear nu-
merosas resinas termoplásticas o termofraguables en la eta-
30 pa termoplástica. En la preparación de matizadores electros



410224

29

1 . tatográficos, las resinas para material de cáscara, que con
tienen un porcentaje relativamente elevado de una resina de
estireno, han demostrado proveer buena calidad de la imagen
La resina de estireno puede ser un homopolímero de estireno
5 u homólogos de estireno o copolímeros de estireno con otros
monómeros que contienen un solo grupo metileno fijado a un
átomo de carbono mediante un doble enlace. Por lo tanto, -
los materiales monómeros típicos que se pueden copolimerizar
con estireno mediante polimerización por adición, incluyen:
10 P-clorestireno; vinilnaftaleno; monoolefinas etilénicamente
insaturadas tales como etileno, propileno, butileno, isobu-
tileno y similares; ésteres vinílicos tales como acetato de
vinilo, propionato de vinilo, benzoato de vinilo, butirato
de vinilo y similares; ésteres de ácidos monocarboxílicos
15 alifáticos de alfa-metileno tales como acrilato de metilo,
acrilato de etilo, acrilato de butilo normal, acrilato de
isobutilo, acrilato de dodecilo, acrilato de octilo normal,
acrilato de 2-cloretilo, acrilato de fenilo, α -cloracri-
lato de metilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo,
20 metacrilato de butilo y similares; acrilonitrilo, metacri-
lonitrilo, acrilamida, éteres vinílicos tales como éter
vinilmetílico, éter vinilisobutílico, éter viniletílico y
similares; vinil cetonas tales como vinil metil cetona, vi-
nil hexil cetona, metil isopropenil cetona y similares; ha-
25 logenuros de vinilideno tales como cloruro de vinilideno, cl-
lorofluoruro de vinilideno y similares; y compuestos de -
N-vinilo tales como N-vinil pirrol, N-vinil carbazol, N-vi-
nil indol, N-vinil pirrolideno y similares; y mezclas de -
los mismos. Se puede formar también las resinas de estire-
30 no mediante la polimerización de mezclas de dos o más de



410224

1 . estos materiales monómeros insaturados con un monómero de estireno.

5 Para un matizador electrostatográfico, el material de envoltura del matizador encapsulado deberá tener una temperatura de bloqueo de por lo menos aproximadamente 37,8°C. Cuando el matizador encapsulado se caracteriza por una temperatura de bloqueo menor de 37,8°C aproximadamente. Las partículas de matizador tienden a aglomerarse durante el almacenamiento y el funcionamiento de la máquina y forman también películas indeseables sobre la superficie de fotoreceptores reutilizables, que afectan adversamente la calidad de la imagen, Se comprenderá que las fórmulas específicas que han sido dadas para unidades contenidas en las resinas de material de envoltura de la presente invención, representan la gran mayoría de las unidades que están presentes, pero no excluyen la presencia de otras unidades monómeras o reactivos además de los que han sido mencionados.

15 La relación entre los materiales de núcleo y de cáscara y el sistema disolvente puede ser en general cualquier dilución práctica. Por ejemplo, el contenido de sólidos disueltos de la solución puede ser aproximadamente 0,5 a 50,0% en peso en base a la solución, aunque también puede variar, siendo una limitación general la separación de fase del material de núcleo y siendo otra la factibilidad de la concentración del soluto.

20 La relación entre material de envoltura y material de núcleo puede ser de cualquier valor apropiado y en general varía de acuerdo con el espesor, la resistencia, la porosidad y las características de solubilidad de la cáscara deseada, Por lo tanto, en general, la relación entre mate-

30

410224

- 30 -



29

1 rial de envoltura y material de núcleo puede estar compren-
dida aproximadamente entre 99 partes en peso de material -
de envoltura por aproximadamente cada parte en peso del ma-
terial de núcleo y aproximadamente 1 parte en peso del ma-
5 terial de envoltura por aproximadamente cada 99 partes en
peso del material de núcleo. Sin embargo, la gama preferi-
da está comprendida en una relación de aproximadamente 7 -
partes en peso de material de envoltura por aproximadamen-
te cada parte en peso del material de núcleo y aproximada-
10 mente 1 parte en peso del material de envoltura por aproxi-
madamente cada 7 partes en peso del material de núcleo, de-
bido a que se obtiene entonces partículas encapsuladas que
poseen las mejores características de superficie. En gene-
ral, se puede controlar el espesor del material de envoltu-
15 ra mediante la relación entre la cantidad de material de
núcleo que se desea encapsular y la cantidad de material -
de envoltura. Por consiguiente, si se desea una capa de en-
voltura más gruesa, se deberá utilizar mayor cantidad de -
material de envoltura puesto que la relación entre los ma-
20 teriales de envoltura y de núcleo permanece constante duran-
te el procedimiento de la presente invención, Además, el
tamaño de la partícula encapsulada afecta también al espe-
sor de la envoltura, debido a que, cuanto menor es la par-
tícula, tanto menor será el espesor de la envoltura para -
25 una relación constante entre núcleo y envoltura.

La solubilidad de los materiales de núcleo y de -
envoltura, que se pueden utilizar mediante el método de la
presente invención, pueden variar considerablemente en un
sistema disolvente elegido.

30

Por ejemplo, un polímero de estireno y anhídrido

410224



1 maleico completamente hidrolizado es aproximadamente 2,0%
en peso soluble en agua pero por lo menos aproximadamente
20,0% en peso soluble en una mezcla 50:50 en volumen de me
tanol y agua. En consecuencia, se pueden preparar solucio-
5 nes de los materiales deseados de núcleo y de envoltura en
forma relativamente diluida o en forma concentrada, en agua
solamente, o mediante la elección del disolvente o mezclas
de disolvente, de acuerdo con la solubilidad relativa de -
los materiales utilizados. Además, se puede aumentar la con-
10 centración de los materiales de núcleo y de envoltura me-
diante la adición de un agente solubilizante, por ejemplo
otro líquido hidrófilo tal como metanol o etanol.

15 Se pueden pigmentar o teñir los materiales de nú-
cleo o de envoltura, o los materiales tanto de núcleo como
de envoltura, o pigmentarlos y teñirlos, mediante la adie-
ción de un pigmento o tintura apropiados, o tanto pigmento
como tintura a la solución de materiales de núcleo y de en-
voltura. En muchos casos se puede concentrar el pigmento o
tintura, o pigmento y tintura, en el material de núcleo o
20 en el material de envoltura o en la interfaz entre los ma-
teriales de núcleo y de envoltura, mediante una selección
apropiada de colorante y sistema disolvente que tengan las
propiedades de superficie, interacción y solubilidad desea-
das. Por ejemplo, una tintura tendrá en general concentra-
25 da en la fase, núcleo y pared, en la cual sea soluble. Las
solubilidades que se obtienen durante el encapsulamiento
pueden concebiblemente forzar a la tintura hacia cualquier
región, pero esto será en caso especial, Por ejemplo, una
tintura soluble en el material de núcleo, pero insoluble
30 en el material de envoltura y soluble en la fase de disol-



410224

1 vente, despues de la separación de fase de la pared, se con-
centrará probablemente sobre el exterior de las cápsulas.
En algunos casos la tintura formará fases separadas como -
partículas de pigmento debido a insuficiente solubilidad -
5 en los materiales de núcleo y de pared o sea cuando la tin-
tura es soluble en la solución pero tiene poca o ninguna -
solubilidad en el material ya sea de núcleo o de pared des-
pues de separar el disolvente. En estos casos, el factor
controlante será la solubilidad de la tintura en las fases
10 ricas en material de núcleo y de pared pero todavía fluidas,
determinando donde se concentrarán las partículas de tintura
en la cápsula seca.

Un pigmento se concentrará por lo general en el ma-
terial de núcleo o de pared de absorción, preferentemente
15 el pigmento desde la solución, Con la mayoría de los negros
de humo, y probablemente la mayoría de los pigmentos, la -
tendencia a la absorción aumentará con la mayor polaridad
y fijación de hidrógeno del polímero. Tambien el material
que se separa como fase pobre en disolvente será más proba-
20 blemente absorbido. Por consiguiente, en el sistema que uti-
liza el producto de reacción polímero de isopropilidendife-
noxipropanol y ácido adípico como material de núcleo y poli-
estireno como material de pared, con negro de humo como co-
lorante la totalidad de los tres factores favorecen la ab-
25 sorción del producto de reacción polímero de isopropiliden-
difenoxyipropanol y ácido adípico, de manera que el negro de
humo se concentra en la fase de núcleo. En el caso de poli-
isobutileno como material de núcleo y poli-(4,4'-dioxidife-
nil-2,2'-propan carbonato) como material de pared, el poli-
30 isobutileno tiene poca tendencia a ser absorbido, aún como



410224

1 fase pobre en disolvente, y el negro de humo permanece sus-
pendido en la solución de material de pared que se desea -
depositar en la pared de la cápsula. Los surfactantes y es-
tabilizadores, incluyendo materiales agregados por otras
5 razones tales como plastificantes del núcleo, pueden alte-
rar las características de absorción y por lo tanto dar por
resultado la concentración del pigmento en una fase dife-
rente.

10 Como colorante para las partículas encapsuladas se
puede emplear cualquier pigmento o tintura, o pigmento y -
tintura. Los colorantes para matizadores electrostatográfi-
cos son ya conocidos e incluyen por ejemplo, negro de humo,
tintura de negrosina, azul de anilina, Calco Oil Blue, ama-
rillo de cromo, verde de cromo, azul ultramarino, azul de
15 cobalto, DuPont Oil red, amarillo de bencidina, amarillo
de quinolina, cloruro de azul de metileno, azul o verde de
ftalocianina, oxalato de verde de malaquita, negro de lám-
para, Rose Bengal, y mezclas de los mismos. El pigmento o
tintura, o pigmento y tintura, deberán estar presentes en
20 el matizador en una cantidad suficiente para hacerlo alta-
mente coloreado de manera que formará una imagen claramen-
te visible sobre un miembro de registro. Por ejemplo, cuan-
do se desean copias electrostatográficas convencionales de
documentos escritos a máquina, el matizador puede compren-
25 der un pigmento negro tal como negro de humo o una pintura
negra tal como tintura Amaplast Black obtenible de National
Aniline Products, Incorporated. Preferentemente, se utili-
za el pigmento en una cantidad de aproximadamente 3 a 20%
en peso en base al peso total del matizador coloreado, debi-
30 do a que se obtienen así mejores imágenes. Si el colorante
del matizador que se utiliza es una pintura, se podrán usar



1 cantidades substancialmente menores del colorante.

5 Cuando se emplea un pigmento como colorante para partículas de matizador, la técnica de la presente invención comprende dispersar un pigmento insoluble, mediante -
5 agitación severa, en una solución de los materiales de núcleo y de cáscara deseados, seguido por secado, bajo condi
ciones controladas, de manera que una parte del disolvente relativamente volátil se desprende y el material de núcleo se separa preferentemente en fase de modo que forma partí-
10 culas finamente divididas, y la separación adicional del - disolvente hace que el material de envoltura se separe en fase alrededor del material de núcleo para formar la pared. Substancialmente no se produce pigmento libre mediante el procedimiento, puesto que se puede encontrar el pigmento
15 en el material de núcleo y de pared, o en la interfaz entre los materiales de núcleo y de pared. Evidentemente, el pig-
mento no necesita estar necesariamente incluido tanto en el núcleo como en la pared de la partícula, pudiendo en cambio estar incluido en uno solo de ellos o ninguno. Además, pues-
20 to que resulta deseable que el material de núcleo se separe en fases de modo de formar una matriz interna continua, la concentración del pigmento será preferentemente baja si el pigmento debe formar parte del núcleo. En una manera simi-
lar, si el pigmento debe formar parte de la envoltura prefe-
25 rentemente la concentración del pigmento no será tan eleva-
da como para inhibir la formación de una envoltura impermea-
ble o afectar adversamente de otra manera la integridad de la envoltura . Puesto que las partículas de matizador en-
capsulado serán producidas en general en tamaños compre
30 dos aproximadamente entre 0,5 y 35 micrones, el pigmento de



1 berá tener preferentemente un diámetro menor de 0,1 micrón
aproximadamente, y siempre que sea posible, será menor pues
to que esto contribuye no sólo a la uniformidad de colora-
ción del producto final, sino que tiende también a crear -
5 una suspensión más estable del pigmento antes del secado.
En cualquier caso, el diámetro de la partícula de pigmento
u otro material insoluble deberá ser aproximadamente 75%
en volumen del diámetro del núcleo como máximo para encap-
sulamiento satisfactorio. Existen relaciones simples entre
10 el diámetro de la partícula, el del núcleo y el espesor de
la pared. En particular, el espesor de la pared es directa-
mente proporcional al diámetro de la partícula. Consideran-
do r_{cw} como la relación en volumen entre el material de nú-
cleo y el material de pared, X_c como coacción en volúmen -
15 del material de núcleo, d y d_c como diámetro de la cápsula
y diámetro del núcleo, respectivamente, V y V_c como volúmen
total y volúmen del núcleo, respectivamente, y W como espe-
sor de la pared, se podrá calcular el espesor de la pared
en la siguiente manera:

20
$$X_c = r_{cw} / (1 + r_{cw})$$

$$X_c = V_c / V = (1/6 \pi d_c^3) / (1/6 \pi d^3) = d_c^3 / d^3$$

$$d_c = (X_c^{1/3} d)$$

$$W = (d - d_c) / 2 = (d/2) (1 - X_c^{1/3})$$

25 Por consiguiente, para una relación en volúmen de
1:1 entre material de núcleo y material de pared, W es igual
a $(d/2) (1 - 0,794)$ que es aproximadamente igual a $0,1d$. Se
utilizan pigmentos de negro de humo comercialmente disponi-
bles que tienen tamaños comprendidos aproximadamente entre
30 200 m μ de diámetro hasta aproximadamente 20 m μ de diámetro
por término medio, con buenos resultados en la formación



1 de matizadores secados por pulverización según se describe
en detalle en los ejemplos que se darán más adelante. A -
causa de consideraciones de solubilidad o sorción, se pue-
de dirigir el colorante de modo que se deposite en el mate-
5 rial de núcleo y de envoltura de acuerdo con lo descrito -
más arriba.

Controlando la cantidad de materiales de núcleo y
de envoltura en solución, el tamaño de la partícula y la
cantidad de colorante en solución y suspensión, y el tama-
ño de las gotitas formadas en el procedimiento de secado se
10 podrá controlar el tamaño de la partícula encapsulada final
que se produce después de completar el secado. Por ejemplo,
cambiando la velocidad de pulverización para la atomización
sin cambiar la concentración de la solución, se alterará -
15 el tamaño de la partícula. Se logra este resultado debido
a que la cantidad de disolvente líquido que se desprende -
por evaporación en cada gotita del mismo tamaño será subs-
tancialmente igual, dejando así substancialmente un peso -
igual de material de núcleo y de material de envoltura pa-
20 ra formar la partícula encapsulada final.

En general, se utilizan comúnmente tres métodos
de atomización en la industria, picos bajo presión, picos
para dos fluidos, y discos centrífugos o rotativos. Para -
numerosas aplicaciones en el secado por pulverización, los
25 atomizadores de disco centrífugo raramente se obstruyen, -
la erosión rara vez es seria, e incluso cuando se presenta,
rara vez cambia las características operativas del atomiza-
dor, y por lo general es posible emplear una alimentación
por gravedad o con poca presión. Los cambios de tamaño de
30 las partículas provenientes del atomizador, causados por

410224



1
5
10
15
20
25
30

cambios de las características del material de alimentación o de los regímenes de producción, podrán compensarse comunmente mediante un cambio de la velocidad del disco. - Los costos de energía, particularmente en comparación con los atomizadores de dos fluidos, son en general bajos, Por consiguiente, este método de atomización, que es particularmente apropiado para lechadas, lodós y materiales isotrópicos de alta viscosidad, es utilizado en muchos secadores comerciales por pulverización que se encuentran disponibles para las industrias de tratamientos. En general, el funcionamiento de los discos centrífugos depende de la alimentación de un líquido o semilíquido a un elemento rotativo desde el cual es arrojado en dirección radial por la fuerza centrífuga. La alta velocidad del líquido que abandona el rotor, además del hecho de que es divergente, intensifica la desintegración del líquido en pequeñas gotas.

El secado por pulverización es la operación unitaria preferida capaz de cumplir el procedimiento de encapsulamiento en una sola etapa de la presente invención. De acuerdo con el disolvente, o mezcla de disolventes que se utiliza, podrá ser o no necesario el calentamiento o el enfriamiento, y se puede emplear cualquier técnica apropiada de atomización para encapsular el material de núcleo en el material de pared. A título ilustrativo, se prepara una solución monofásica de los materiales de núcleo y de envoltura, en la cual la totalidad de las porciones substancialmente solubles de materiales de núcleo y de cáscara se encuentran en solución y se las seca entonces por pulverización de manera que el disolvente o mezcla de disolventes relativamente volátiles se volatiliza y se evapora de modo que -



410224

1 forma partículas encapsuladas secas finamente divididas.
Puesto que el material de núcleo se separa preferentemente
en fase con respecto a la solución secada por pulverización
en cualquier gotita determinada para formar la partícula
5 del núcleo, el material de envoltura se depositará en suce-
sión alrededor del material de núcleo y lo encapsulará.

En algunos casos, en que el material de envoltura
puede tener tendencia a formar partículas de envoltura só-
lidas homogéneas y separadas, se podrá reducir dicha ten-
10 dencia cambiando el sistema disolvente para alterar la rela-
ción de tensiones superficiales y las viscosidades de la -
fase de material del núcleo y de la fase del material de -
envoltura para obtener una solución de material que forme
una envoltura continua alrededor del material de núcleo. -
15 Por consiguiente, el método de encapsulamiento de la pre-
sente invención es capaz de producir grandes cantidades de
material encapsulado en una gama de tamaños por término me-
dio de las partículas de 0,5 a 1000 micrones aproximadamen-
te. En general, la unidad utilizada para atomizar y secar
20 es un secador por pulverización, por ejemplo el fabricado
por Bower Engineering Corporation, North Branch, Nueva Jer-
sey. Esta unidad es un secador cónico de tamaño de labora-
torio con circulación de aire concurrente y tiene una cabe-
za atomizadora intercambiable que está montada cerca de la
25 parte superior de la cámara de secado y dispuesta dentro -
del anillo distribuidor de aire de secado. El atomizador -
más ampliamente utilizado en los siguientes ejemplos es de la
variedad de disco rotativo. Se prefiere este tipo de atomi-
zador en los casos en que, como aquí, puede estar incluido
30 un pigmento suspendido en el líquido que se desea atomizar,

410224

- 39 -



1 puesto que otros dispositivos apropiados atomizadores, su-
fren con frecuencia la erosión durante la atomización debi-
do a la fricción a alta velocidad con estos sólidos.

5 Una vez que ha sido atomizada la solución hasta el
tamaño apropiado de las gotitas, se mueve a través del ai-
re de secado en la cámara de secado por pulverización hasta
que se desprende el disolvente por evaporación para dejar
los materiales de núcleo y de envoltura bajo la forma de -
una partícula individual esféricamente conformada, con el -
10 material de núcleo encapsulado por el material de cáscara.
Se acelera esta evaporación mediante la elevada relación en-
tre superficie y masa de las gotitas atomizadas y el aire
de secado. El tiempo durante el cual se mantienen estas go-
titas en suspensión en el aire de secado se denomina aquí
15 "tiempo de permanencia". Es importante el mantenimiento de
la temperatura correcta del aire de secado para que el sis-
tema de resultados satisfactorios, debido a que se requiere
que el aire de secado desprenda el disolvente o mezcla de -
disolvente de cada gotita por evaporación durante el "tiem-
20 po de permanencia", mientras que al mismo tiempo las partí-
culas deben estar suficientemente enfriadas, cuando abando-
nan la cámara de aire de secado, para que no resulten sufi-
cientemente pegajosas como para adherirse a los costados del
aparato recolector o se aglomeren en el dispositivo colec-
25 tor. Se comprueba en general que con la mayoría de las par-
tículas deseables de matizador encapsulado, que se obtienen
de esta manera, se puede lograr este resultado manteniendo
una temperatura del aire de secado de entrada que se encuen-
tra justamente por encima del mínimo necesario para produ-
30 cir la evaporación del disolvente durante el tiempo de per-

410224

- 40 -

29



1 manencia. Se produce este resultado, con los sistemas de
polímero-disolvente, debido a que la evaporación del disol-
vente, despues de establecer las gotitas al contacto ini-
cial, con el aire calentado, tiende a enfriar las gotitas
5 de manera que ya no son pegajosas cuando dejan la cámara
de secado, aunque la temperatura inicial del aire de seca-
do las hiciera pegajosas. Si se emplea uno de los disolven-
tes menos volátiles, este resultado requiere a veces un -
"tiempo de permanencia" más prolongado para las gotitas o
10 el uso de gotitas más pequeñas con concentraciones más elec-
vadas de sólidos, de manera que los disolventes se secarán
con mayor rapidez, aún con menores temperaturas en la cáma-
ra de secado. Con la mayoría de las resinas termoplásticas
convencionales que se utilizan en matizadores y que están
15 destinadas a la fusión por calor o fijación por presión en
procedimientos de formación de imagen electrostatográfica,
se puede evitar el problema de excesiva pegajosidad de las
partículas de matizador, que abandonan la cámara de secado,
manteniendo el aire existente aproximadamente a 57,2°C para
20 envolturas de poliestireno o menos, de acuerdo con la tem-
peratura de ablandamiento de la resina. Cuando por alguna
razón se utiliza una resina que se hace pegajosa a tempera-
turas bajas, por ejemplo relativamente cerca de la tempera-
tura ambiente, o cuando el "tiempo de permanencia" en la -
25 cámara de aire de secado es tan breve que requiere tempera-
turas del aire de entrada superiores al término medio, pue-
de resultar deseable enfriar bruscamente las partículas de
matizador secadas a medida que abandonan la cámara de seca-
do, mediante una corriente de aire frío a fin de reducir -
30 su pegajosidad e impedir su aglomeración y adherencia en -



410224

1 el colector. Sin embargo, esta etapa no es usual y resulta
innecesaria con la mayoría de los materiales convenciona-
les, Se recoge la salida del secador por pulverización en
un colector del tipo ciclónico, desde el cual se pueden re-
5 coger las partículas secadas finales al término del proce-
so o continuamente.

Además, se ha comprobado también que al poner en
práctica la presente invención se puede utilizar presión -
reducida, como así también cualquier procedimiento que per-
10 mita vaporizar una solución con o sin la aplicación de ca-
lor, de acuerdo con la volatilidad del sistema disolvente.

De acuerdo con la presente invención, resulta po-
sible microencapsular un material de núcleo en un material
de envoltura mediante atomización y secado de una solución
15 que contiene materiales de núcleo y de envoltura sin ningún
tratamiento preliminar. Se puede emplear este método para
microencapsular una amplia variedad de materiales de cásca
ra, eligiendo el disolvente o mezcla de disolventes apro-
piados. Se puede emplear este método con materiales de nú-
20 cleo que normalmente son líquidos, semilíquidos o sólidos
y también cuando el material de núcleo comprende más de una
sustancia y el material de envoltura comprende más de una
sustancia.

La presente invención resulta especialmente venta-
25 josa cuando los materiales de núcleo y de envoltura princi-
pales tienen solubilidades similares, por ejemplo cuando -
ambos son hidrófugos y mutuamente solubles en ciertos di-
solventes. Según se mencionó mas arriba en la patente nor-
teamericana 3.338.991 de Insalaco, al encapsulamiento requie-
30 re el uso de diferentes disolventes, es decir un disolvente

410224

- 42 -

29



1 para la resina formadora de la envoltura que es un no disol-
vente para el material de núcleo. Además, en las patentes
norteamericanas nº 2.800.457 y 2.800.458 de Green, los ma-
5 teriales de núcleo y de envoltura pueden tener solubilida-
des diferentes o ser mutuamente solubles en ciertos disol-
ventes. En una forma de microencapsulamiento de la presente
invención, los materiales de núcleo y de envoltura se encuen-
tran con una solución homogénea hasta después de micronizar
la solución y darle la forma de gotitas en la cámara de se-
10 cado. Por consiguiente, no hay posibilidad de que se produ-
ca aglomeración durante el almacenamiento o micronización
del material de alimentación del secador. Además, de acuer-
do con la presente invención, se provee un método mejorado
para el encapsulamiento de materiales reveladores electro-
15 tatográficos que ha sido considerablemente simplificado y
que es capaz de producir partículas de matizador electro-
tatográfico de mejor uniformidad del tamaño de las partícu-
las. Además, se ha comprobado que este método de producción
de matizador electrostatográfico es capaz de formar un ma-
20 tizador electrostatográfico encapsulado de un tamaño de par-
tícula extremadamente pequeño. Tanto la uniformidad del -
tamaño de las partículas como la finura del tamaño de las
partículas, que se puede lograr mediante este método de en-
capsulamiento, permiten producir matizadores en-cápsulados
25 que poseen capacidades de resolución extremadamente eleva-
da y que se pueden utilizar virtualmente en cualquier téc-
nica electrostatográfica que incluye las descritas más arri-
ba. La capacidad de resolución final de cualquier sistema
formador de imagen electrostatográfica está limitada por las
30 partículas de matizador más grandes que están incluidas en

29 DIC



410224

1

5

10

15

20

25

30

la tãnda de matizador electrostatogrãfico que se utiliza pa-
ra revelar la imagen latente electrostatica, independiente-
mente de la tãcnica de revelaci3n particular utilizada. Por
lo tanto, aunque un sistema 3ptico y una placa electrostato-
grãfica sean capaces de producir imãgenes latentes electros-
tãticas de resoluci3n extremadamente elevada, la resoluci3n
total del sistema se ve disminuida cuando se revela la ima-
gen latente con un matizador electrostatogrãfico que contie-
ne partìculas de un tamaõ substancialmente mãs grande que
las dimensiones de cualquier parte de la imagen latente. Se
ha comprobado que el material matizador, producido de acuer-
do con estos procedimientos, tiene una forma esfãrica ùnica
que posee capacidades de revelaci3n notablemente intensifi-
cadas, especialmente en sistemas en cascada en los cuales
el revelador rueda a travãs de la placa durante la revela-
ci3n. En consecuencia, el mãtodo de encapsulamiento de la
presente invenci3n es superior, en muchos otros sentidos,
para la producci3n de un matizador electrostatogrãfico de
alta resoluci3n. Provee eficacia econ3mica y simplicidad
en la producci3n de matizadores encapsulados en una opera-
ci3n de una sola etapa, logrãndose los mismos resultados -
que en los procedimientos de encapsulamiento convencionales
en etapas mÙltiples que requieren tiempo. Evita problemas
de aglomeraci3n que son comunes a los procedimientos de en-
capsulamiento anteriormente conocidos. Elimina las restric-
ciones impuestas a la fabricaci3n de materiales matizadores
mediante el procedimiento de formaci3n de partìculas por -
pulverizaci3n. Es capaz de producir un matizador electros-
tatogrãfico de un tamaõ extremadamente pequeõ de las par-
tìculas. Ademãs, reduce significativamente la gama de tama-

410224



1 ños de partícula del matizador así producido, de modo que
reduce significativamente o elimina por completo cualesquiera
partículas aleatorias de un tamaño considerablemente mayor
5 que el término medio, que podrían encontrarse incluidas
en un matizador electrostatográfico producido mediante técnicas
convencionales. Además, permite la producción de un matizador
electrostatográfico que contiene un material líquido o pegajoso
que normalmente no se puede emplear en partículas
10 de matizador homogéneas convencionales.

10 Este método de encapsulamiento es aplicable a cualquier sistema
en el cual se puede hacer que los materiales de núcleo y de envoltura
se separen en fases en sucesión a partir de una solución, y a cualquier
aplicación de microencapsulamiento en que se desean partículas pequeñas
15 como las producidas mediante el secado por pulverización. Se puede
variar el término medio y la distribución de tamaños de las microcápsulas
cambiando las condiciones del atomizador y de secado en la misma
manera, y sobre la misma gama de tamaños, que las variaciones
obtenibles al atomizar y secar una solución con un solo soluto.
20 Además, el procedimiento de la presente invención permite la producción
de partículas encapsuladas que tienen diversos materiales de cáscara,
por ejemplo de naturaleza hidrófuga, lipófila o lipófuga.

25 El procedimiento de la presente invención es particularmente
ventajoso para la producción de un material matizador recubierto
con un sólido que se encuentra en un estado extremadamente fino
de subdivisión, por ejemplo aproximadamente 0,5 a 35 micrones
de diámetro. El tamaño particular de la partícula no es crítico
30 para el procedimiento de



410224

29

1 la presente invención, estando determinado por el uso al -
cual se piensa destinar la partícula recubierta. Por ejem-
plo, un polvo micronizado o líquido finamente dispersado,
de un tamaño del orden de aproximadamente 0,5 a 10 micrones
5 resulta deseable para vitaminas y otros suplementos de ali-
mentos, para substancias que se desea incorporar a formula-
ciones cosméticas y para insecticidas. Para rodenticidas,
un material en polvo de un tamaño de hasta aproximadamente
200 micrones representa un tamaño deseable.

10 Los productos encapsulados de la presente inven-
ción encuentran aplicaciones debido a sus propiedades úni-
cas, en la formulación de composiciones para campos de uso
ampliamente diversos. En el campo de los cosméticos, se pue-
de formular productos, tales como barras de jabón, lociones
15 y cremas, que contienen ingredientes encapsulados solubles
en agua que serían inestables o incompatibles en forma no
encapsulada en presencia de otros ingredientes de la formu-
lación particular, Por ejemplo, puesto que ciertos antibac-
terianos tales como los fenoles clorados y el sulfato de -
20 neomicina son incompatibles por contacto prolongado con ja-
bón, la presente invención hace posible la formulación de
una barra de jabón que contiene ambos ingredientes mencio-
nados.

25 En el campo agrícola, se puede formular ventajosa-
mente suplementos encapsulados para alimentos y medicamen-
tos. Por ejemplo, se puede encapsular fertilizantes solu-
bles en agua, tales como nitrato de amonio, urea y super-
fosfato, para su aplicación al suelo cuando es deseable una
liberación lenta o acción prolongada, por ejemplo cuando -
30 una liberación rápida "quemaría" la vegetación. Para el -



410224

29 D

1
5
10
15
20
25
30

control de plaga, se puede depositar insecticidas encapsulados sobre la vegetación o en el suelo sin perjuicio para la vegetación. Además, el insecticida no se disuelve si se elimina por lavado por humedad o lluvia, permitiendo así - que el insecticida permanezca en el lugar donde fue depositado hasta ser ingerido por el insecto. Se puede incorporar a materiales alimentadores para animales domésticos, agentes antihelmínticos tales como fosfato o citrato de piperazina, y cloruro de metilrosanilina, cuando están encapsulados, de modo que el antihelmíntico encapsulado no comunica calor al alimento y queda también protegido contra descomposición durante el almacenamiento del alimento. Se puede encapsular ventajosamente rodenticidas tales como cianuro de calcio, sulfato de talio y fluoracetato de sodio, que son inestables en presencia de humedad o que tienen un olor o sabor que son desagradables para el roedor.

Se puede incorporar a alimentos para animales las vitaminas, minerales, aminoácidos y otros suplementos para alimentos, cuando están encapsulados, y protegerlos así contra descomposición durante períodos de almacenamiento por condiciones adversas tales como aire, humedad e ingredientes incompatibles en la composición misma de alimento. En una manera similar, se pueden incorporar suplementos para alimentos a las composiciones destinadas al uso humano.

La presente invención encuentra aplicación en el tratamiento médico tanto de animales como de seres humanos. Se pueden encapsular medicamentos mediante ese método de la presente invención, para obtener liberación prolongada después de ingestión, con la resultante acción terapéutica prolongada. Se puede formular recubrimientos que no se di-

410224

- 47 -



29

1 suelven en el estómago, para evitar el problema de irrita-
ción gástrica o náuseas causadas por medicamentos tales co-
mo clorhidrato de emetina, clorhidrato de quinacrina y áci-
do p-aminosalicílico. En una manera similar, se puede encap-
5 sular ventajosamente medicamentos tales como penicilina y -
ciertos extractos glandulares que se inactivan por la condi-
ción ácida o las encimas que se encuentran en el estómago.

Descripción de las formas preferidas de llevar a la
práctica la invención.

10 Los siguientes ejemplos permiten definir, descri-
bir y comparar mejor métodos, que sirven de ejemplo, para
preparar los materiales encapsulados de la presente inven-
ción. Las partes y porcentajes son en peso a menos que se
indique lo contrario. Los ejemplos, con excepción de los -
15 ejemplos testigo, están destinados a ilustrar las diversas
formas preferidas de llevar a la práctica la presente in-
vención.

20 En los siguientes ejemplos, la expresión "punto
de adherencia" significa la temperatura a la cual un mate-
rial se adhiere a un substrato metálico; por ejemplo, se
equilibra una línea continua de muestra sobre un Banco ca-
liente Kofler durante aproximadamente 12 horas y luego se
elimina mediante cepillado suave. El "punto de adherencia"
25 es la temperatura más baja a la cual la muestra se "adhie-
re" a la placa metálica del banco caliente. Bajo la expre-
sión "ensayos de bloqueo" debe entenderse aquí los ensayos
que se llevan comunmente a cabo en platillos abiertos pe-
queños de material matizador bajo condiciones de tempera-
tura específicas. Se determina la temperatura de bloqueo
30 como la temperatura más baja a la cual ha sido sometido el

410224



1 matizador durante un período de equilibración y a la cual
la masa "costrosa" ya no puede ser desmenuzada con facili-
dad hasta las partículas de tamaño original. Además, bajo
la expresión "desviación normal geométrica", debe entender
5 se aquí la desviación que se encuentra en un análisis de -
tamaños de partícula que se mide como la relación entre el
diámetro de la partícula que representa el 84% de la mues-
tra y el diámetro de partícula que representa el 50% de la
muestra.

10 EJEMPLO 1

Se prepara una solución de aproximadamente 90 g.
de un poliestireno y aproximadamente 180 g. del producto de
reacción de isopropiliden difenoxipropanol y ácido adípico
que tiene un peso molecular por término medio de 4,400, en
15 una mezcla de cloroformo y heptano (relación en volumen 1:
1,3 entre cloroformo y heptano). Se dispersa un negro de -
humo en la solución mediante agitación severa. Las concen-
traciones finales son aproximadamente 1,5% de poliestireno,
aproximadamente 3,0% del producto de reacción de isopropi-
20 lidendifenoxipropanol y ácido adípico, aproximadamente 0,5%
de negro de humo y aproximadamente 95,0% de disolvente. Se
seca por pulverización la solución, con el negro de humo -
dispersado, utilizando un secador por pulverización Bower
Engineering, modelo de laboratorio de 76,2 cm. de diámetro
25 con un atomizador de disco rotativo que trabaja a razón de
aproximadamente 30.000 r.p.m. y un caudal de aproximadamen-
te 100 ml/min. La temperatura de entrada del aire de seca-
do es aproximadamente 43,3°C y la temperatura del aire de
30 salida es aproximadamente 35,0°C. El producto seco es un -
polvo que tiene un tamaño de partícula por término medio en

410224 - 49 -



1 volumen de un diámetro de aproximadamente 10,6 micrones -
con una desviación normal geométrica de aproximadamente -
1,51. El examen con el microscopio electrónico, de partícu-
5 las embutidas y cortadas con el micrótono demuestra que las
partículas individuales son primariamente esféricas y que
tienen un núcleo pigmentado que está rodeado por una envoltura clara. El punto de adherencia, los ensayos de bloqueo y el examen de partículas trituradas mediante el microscopio electrónico explorador, indican todos que la envoltura es poliestireno y el núcleo es principalmente el producto de reacción de isopropilidendifenoxipropanol y ácido adípico.

EJEMPLO 2

15 Se prepara una solución aproximadamente de 94,9 g. de un poliestireno y aproximadamente 142,3 g. del producto de reacción de isopropilidendifenoxipropanol y ácido cebásico que tiene un peso molecular por término medio de 5650 en una mezcla de ciclohexano y bicloruro de etileno (relación en volumen 2,2:1,0 entre ciclohexano y bicloruro de etileno). Se dispersa un negro de humo en la solución mediante agitación severa. Las concentraciones finales son -
20 aproximadamente 1,4% de poliestireno, aproximadamente 2,0% del producto de reacción de isopropilidendifenoxipropanol y ácido cebásico, aproximadamente 0,2% de negro de humo y aproximadamente 96,4% de solvente, Se seca por pulverización
25 la solución, con el negro de humo dispersado, utilizando - un secador por pulverización Bower Engineering, Incorporated, modelo de laboratorio de un diámetro de 76,2 cm. con un atomizador de disco rotativo que trabaja a razón de aproximadamente 50.000 r.p.m. y un caudal de alimentación de -
30 aproximadamente 200 ml/min. La temperatura de entrada del



410224

1 aire de secado es aproximadamente 57,2°C. y la temperatura
del aire de salida es aproximadamente 40,5°C. El producto
seco es un polvo que tiene un tamaño de partícula término
5 medio en volumen de un diámetro de aproximadamente 7,9 mi-
cronos con una desviación normal geométrica de aproximada-
mente 1,75. El examen con el microscopio electrónico demues-
tra que las partículas individuales son primariamente esfé-
ricas y que tienen un núcleo pigmentado que está rodeado -
por una envoltura clara. El punto de adherencia, los ensa-
10 yos de bloqueo y el examen de partículas trituradas median-
te el microscopio electrónico explorador, indican todos que
la envoltura es polietireno y que el núcleo es principalmen-
te el producto de reacción de isopropilidendifenoxipropanol
y ácido cebásico.

15 EJEMPLO 3

Se prepara una solución de aproximadamente 8,716 g.
de un poliestireno de aproximadamente 8,716 g. del producto
de reacción de isopropilidendifenoxipropanol y ácido adípi-
co que tiene un peso molecular por término medio de 9,655,
20 en una mezcla de cloroformo y heptano, relación en volumen
1:1,3 entre cloroformo y heptano). Se dispersa un negro de
humo en la solución mediante agitación severa. Las concen-
traciones finales son aproximadamente 4,8% de poliestireno,
aproximadamente 4,8% del productos de reacción de isopropi-
25 lidendifenoxipropanol y ácido adípico, aproximadamente 0,5%
de negro de humo y aproximadamente 89,9% de disolvente. Se
seca por pulverización la solución, con el negro de humo -
dispersado utilizando un secador por pulverización Bower
Engineering, Incorporated, de un diámetro de 1,52 m. con un
30 atomizador de disco rotativo que trabaja a razón de aproxi-

410224

- 51 -



1 madamente y 21.000 r.p.m. y un caudal de alimentación aproxi-
madamente 530 ml/min. La temperatura de entrada del aire de
secado es aproximadamente 57,2°C y la temperatura del aire
de salida es aproximadamente 51,7°C. El producto seco es un
5 polvo que tiene un tamaño de partícula término medio en vo-
lumen de un diámetro de aproximadamente 14,7 micrones con -
una desviación normal geométrica de aproximadamente 1,52. El
examen con el microscopio electrónico demuestra que las par-
tículas individuales son primariamente esféricas y tienen un
10 núcleo pigmentado que está rodeado por una envoltura clara.
El punto de adherencia, los ensayos de bloqueo y el examen
de las partículas trituradas mediante el microscopio elec-
trónico explorador indican todos que la envoltura es polies-
tireno y que el núcleo es principalmente el producto de reac-
15 ción de isopropilidendifenoxipropanol y ácido adípico.

EJEMPLO 4

Se prepara una solución de aproximadamente 431. g.
de un poliestireno y aproximadamente 431 g. del producto -
de reacción de isopropilidendifenoxipropanol y ácido adípi-
20 co que tiene un peso molecular término medio de 8.560 en -
una mezcla de cloroformo y heptano (relación en volumen 1:
1,3 entre cloroformo y heptano). Se dispersa un negro de -
humo en la solución mediante agitación severa. Las concen-
traciones finales son aproximadamente 4,8 % de poliestireno,
25 aproximadamente 4,8 % del producto de reacción de isopropi-
lidendifenoxipropanol y ácido adípico, aproximadamente 0,5%
de negro de humo y aproximadamente 89,9 % de disolvente. Se
seca por pulverización la solución, con el negro de humo -
dispersado utilizando un secador por pulverización Bower
30 Engineering, Incorporated, modelo de laboratorio de un dia-

410224



1 metro de 76,2 cm., con un atomizador de disco rotativo que
trabaja a razón de aproximadamente 50,000 r.p.m. y un cau-
dal de alimentación de aproximadamente 200 ml/min. La tem-
peratura de entrada del aire de secado es aproximadamente
5 69.4°C y la temperatura del aire de salida es aproximada-
mente 56,7°C. El producto seco es un polvo que tiene un ta-
maño de partícula término medio en volumen de aproxima-
mente 14,1 micrones de diámetro con una desviación normal -
geométrica de aproximadamente 1,56. El examen con el mi-
croscopio electrónico demuestra que las partículas indivi-
10 duales son primariamente esféricas y que tienen un núcleo
pigmentado rodeado por una envoltura clara. El punto de ad-
herencia, los ensayos de bloqueo y el examen de las partí-
culas trituradas mediante el microscopio electrónico explo-
15 rador, indican todos que la envoltura es poliestireno y que
el núcleo es principalmente el producto de reacción de iso-
propilidendifenoxipropanol y ácido adípico.

EJEMPLO 5

20 Se prepara una solución de aproximadamente 2.156
g. de un poliestireno y aproximadamente 2.156 g. del pro-
ducto de reacción de isopropilidendifenoxipropanol y ácido
adípico que tiene un peso molecular término medio de 4200,
en una mezcla de cloroformo y heptano (relación en volumen
1:1,3 entre cloroformo y heptano). Se dispersa un negro de
25 humo en la solución mediante agitación severa. Las concen-
traciones finales son aproximadamente 4,8% de poliestireno,
aproximadamente 4,8% del producto de reacción de isopropi-
lidendifenoxipropanol y ácido adípico, aproximadamente 0,5%
de negro de humo y aproximadamente 89,9% de disolvente. Se
30 seca por pulverización la solución, con el negro de humo -

410224

- 53 -



1 dispersado, utilizando un secador por pulverización Bower
Engineering, Incorporated, modelo de laboratorios de un diá
metro de 76,2 cm., con un atomizador de disco rotativo que
trabaja a razón de aproximadamente 50,000 r.p.m. y un caudal
5 de alimentación de aproximadamente 200 ml/min. La tempera-
tura de entrada del aire de secado es aproximadamente 26,8
°C y la temperatura del aire de salida es aproximadamente
46,1°C. El producto seco es un polvo que tiene un tamaño de
partícula por término medio en volumen de un diámetro de
10 aproximadamente 12,9 micrones con una desviación normal geo-
métrica de aproximadamente 1,53. El examen con el microsco-
pio electrónico demuestra que las partículas individuales
son primariamente esféricas y que tienen un núcleo pigmen-
tado que está rodeado por una envoltura clara. El punto de
15 adherencia, los ensayos de bloqueo y el examen de partícu-
las trituradas mediante el microscopio electrónico explora-
dor, indican todos que la envoltura de poliestireno y que
el núcleo es principalmente el producto de reacción de iso-
propilidendifenoxipropanol y ácido adípico.

20 EJEMPLO 6

Se prepara en cloroformo una solución de aproxima-
damente 400 g. de un poliestireno y aproximadamente 400 g.
del producto de reacción de isopropilidendifenoxipropanol
y ácido adípico que tiene un peso molecular por término me-
25 dio de 6,140. Se dispersa un negro de humo en la solución
mediante agitación severa. Las concentraciones finales son
aproximadamente 3,4% de poliestireno, aproximadamente 3,4%
del producto de reac-ción de isopropilidendifenoxipropanol
y ácido adípico, aproximadamente 0,4% de negro de humo y
30 aproximadamente 92,8% de disolvente, Se seca por pulveriza-



410224

1 ción la solución con el negro de humo dispersado, utilizando
do un secador por pulverización Bower Engineering, Incorporated,
5 modelo de laboratorio de 76,2 cm. de diámetro, con un atomizador de disco rotativo que trabaja a razón de aproximadamente 50,000 r.p.m. y un caudal de alimentación de aproximadamente 200 ml/min. La temperatura de entrada del aire de secado es aproximadamente 115°C y la temperatura del aire de salida es aproximadamente 82,2°C. El producto seco es un polvo que tiene un tamaño de partícula por término medio en volumen de un diámetro de aproximadamente 12,9 micrones con una desviación normal geométrica de aproximadamente 1,65. El examen con el microscopio electrónico demuestra que las partículas individuales son primariamente esféricas que tienen un núcleo pigmentado que está rodeado por una envoltura clara. El punto de adherencia, los ensayos de bloqueo y el examen de partículas trituradas mediante el microscopio electrónico exploratorio indican todos que la envoltura es poliestireno y que el núcleo es principalmente el producto de reacción de isopropilidendifenoxipropanol y ácido adípico.

EJEMPLO 7.

25 Se prepara una solución de aproximadamente 442,5 g de un poliestireno y aproximadamente 147,5 g. de polibutadieno terminado en hidroxilo (por ejemplo, Poly B-D de Sinclair Petrochemicals, Incorporated) en una mezcla de cloruro de metileno y acetona (relación en volumen 1:1 entre cloruro de metileno y acetona). Se dispersa un negro de humo en la solución mediante agitación severa. Las concentraciones finales son aproximadamente 3,4% de poliestireno, aproximadamente 1,1% de polibutadieno terminado en hidroxilo, -



410224

29

1 aproximadamente 0,5% de negro de humo y aproximadamente -
95,0% de disolvente. Se seca por rociado la solución, con
el negro de humo dispersado, utilizando un secador por pul-
5 verización Bower Engineering, Incorporated de un diámetro
de 1,52 m. con un atomizador de disco rotativo que trabaja
a razón de aproximadamente 21.000 r.p.m. y un caudal de ali-
mentación de aproximadamente 200 ml/min. La temperatura de
entrada del aire de secado es aproximadamente 63,3°C y la
temperatura del aire de salida es aproximadamente 52,2°C.
10 El producto seco es un polvo que tiene un tamaño de partí-
cula por término medio en volumen de un diámetro de aproxi-
madamente 15,5 micrones con una desviación normal geométri-
ca de aproximadamente 1,60. En el examen con el microscopio
electrónico se demuestra que las partículas individuales -
15 son primariamente esféricas y que tienen un núcleo rodeado
por una envoltura pigmentada. El punto de adherencia, los
ensayos de bloqueo y el examen de partículas texturadas me-
diante el microscopio electrónico explorador, indican to-
dos que la envoltura es poliestireno y que el núcleo es prin-
20 cipalmente polibutadieno terminado en hidroxilo.

EJEMPLO 8

Se prepara una solución de aproximadamente 200 g.
del producto de reacción de un ácido de dímero con una dia-
mina lineal (Emerez 1540, de Emery Industries, Incorporated)
25 y aproximadamente 200 g. del producto de reacción de isopro-
polidendifenoxipropanol y ácido adípico que tiene un peso
molecular por término medio de 4.400, en una mezcla de clo-
roformo y alcohol isopropílico (relación en volumen 1:2 en-
30 tre cloroformo y alcohol isopropílico). Se dispersa un ne-
gro de humo en la solución mediante agitación severa. Las

410224



23

1 concentraciones finales son aproximadamente 4,8% del produc
to de reacción de un ácido de dímero con una diamina lineal,
aproximadamente 4,8% del producto de reacción de isopropi-
lidendifenoxipropanol y ácido adípico, aproximadamente 0,5%
5 de negro de humo y aproximadamente 90,0% de disolvente. Se
seca por pulverización la solución, con el negro de humo -
dispersado, empleando un secador por pulverización Bower
Engineering, Incorporated, modelo de laboratorio de un diá-
metro de 76.12 cm. con un atomizador de disco rotativo que
10 trabaja a razón de aproximadamente 50.000 r.p.m. y un cau-
dal de alimentación de aproximadamente 200ml/min. La tempe-
ratura de entrada del aire de secado es aproximadamente -
66,0°C y la temperatura del aire de salida es aproximadamen-
te 47,8°C. El producto seco es un polvo que tiene un tamaño
15 de partícula por término medio en volumen de un diámetro de
aproximadamente 11,6 micrones con una desviación normal geo-
métrica de aproximadamente 1,56. El examen con el microsco-
pio electrónico demuestra que las partículas individuales
son primariamente esféricas y que tienen un núcleo rodeado
20 por una cáscara, conteniendo pigmentos tanto el núcleo como
la envoltura. El punto de adherencia, los ensayos de bloqueo
y el examen de partículas trituradas mediante el microsco-
pio electrónico explorador, indican todos que la envoltura
es el producto de reacción de un ácido de dímero con una -
25 diamina lineal y el núcleo es principalmente el producto de
reacción de isopropilidendifenoxipropanol y ácido adípico.

EJEMPLO 9

30 Se prepara una solución de aproximadamente 118,7 g
de un poliestireno y aproximadamente 118,7 g. del producto
de reacción de isopropilidendifenoxipropanol y ácido cebási-

410224

- 57 -



1 co que tiene un peso molecular por término medio de 5.650,
en una mezcla de ciclohexano y bicloruro de etileno (relación en volumen 2,2:1,0 entre ciclohexano y bicloruro de etileno). Se dispersa un negro de humo en la solución mediante agitación severa. Las concentraciones finales son -
5 aproximadamente 1,5% de poliestireno aproximadamente 1,5% del producto de reacción de isopropilidendifenoxipropanol y ácido sebácico, aproximadamente 0,3% de negro de humo y aproximadamente 96,7% de disolvente. Se seca por pulverización la solución, con el negro de humo dispersado, utilizando un secador por pulverización Bower Engineering, Incorporated, de un diámetro de 1,52 m., con un atomizador de disco rotativo que trabaja a razón de aproximadamente 50.000 r.p.m. y un caudal de alimentación de aproximadamente 200 ml/min. La temperatura de entrada del aire de secado es aproximadamente 58,3°C y la temperatura del aire de salida es aproximadamente 43,3°C. El producto seco es un polvo que tiene un tamaño de partícula por término medio en volumen de aproximadamente 11,0 micrones de diámetro con una desviación normal geométrica de aproximadamente 1,82. El examen con el microscopio electrónico demuestra que las partículas individuales son primariamente esféricas y que tienen un núcleo pigmentado que está rodeado por una envoltura clara. El punto de adherencia, los ensayos de bloqueo y el examen de partículas trituradas mediante el microscopio electrónico explorador indican todos que la envoltura es poliestireno y que el núcleo es principalmente el producto de reacción de isopropilidendifenoxipropanol y ácido sebácico.

EJEMPLO 10

Se prepara una solución de aproximadamente 10,0 g.

410224



1 de poliestireno y aproximadamente 20,0 de un elastómero de
poliuretano (Estane 5701 de B.F. Goodrich) en una mezcla -
de tetrahidrofurano y benceno (relación en volumen 2:1 en-
tre tetrahidrofurano y benceno). Las concentraciones fina-
5 les son aproximadamente 0,3% de poliestireno, aproximadamen-
te 0,7% de elastómero de poliuretano y aproximadamente 99%
de disolvente. Se seca por pulverización la solución utili-
zando un secador por pulverización de laboratorio de un diá-
metro de 30,5 cm., con un atomizador de taza rotativa que
10 trabaja a razón de aproximadamente 37.000 r.p.m. y un cau-
dal de alimentación de aproximadamente 55 ml/min. La tempe-
ratura del aire de secado es aproximadamente 25°C. El pro-
ducto seco es un polvo que tiene un tamaño de partícula por
término medio en volumen de un diámetro de aproximadamente
15 12,0 micrones. El examen con el microscopio electrónico de-
muestra que las partículas individuales son primariamente
esféricas y que tienen un núcleo rodeado por una envoltura
El punto de adherencia, los ensayos de bloqueo y el examen
de partículas trituradas mediante un microscopio óptico y
20 electrónico explorador, indican todos que la envoltura es -
poliestireno y que el núcleo es principalmente elastómero
de poliuretano.

EJEMPLO 11

25 Se prepara una solución de aproximadamente 15,0 g.
de poliestireno y aproximadamente 15,0 g. de un elastómero
de poliuretano (Estane 5710, de B.F. Goodrich), en una mez-
cla de tetrahidrofurano y benceno (relación en volumen 2:1
entre tetrahidrofurano y benceno). Las concentraciones fina-
les son aproximadamente 0,5% de poliestireno, aproximadamen-
30 te 0,5% de elastómero de poliuretano y aproximadamente 2,0%



410224

23

1 de disolvente. Se seca por pulverización la solución, uti-
lizando un secador por pulverización de laboratorio de un
diámetro de 30,5 cm., con un atomizador de taza rotativa -
que trabaja a razón de aproximadamente 33.000 r.p.m. y un
5 caudal de alimentación de aproximadamente 33 ml/min. La -
temperatura de entrada del aire de secado es aproximadamen-
te 40,0°C. El producto seco es un polvo que tiene un tama-
ño de partícula por término medio en volumen de un diáme-
tro de aproximadamente 13,0 micrones. El examen con el mi-
10 croscopio electrónico demuestra que las partículas indivi-
duales son primariamente esféricas y que tienen un núcleo
rodeado por una envoltura. El punto de adherencia, los en-
sayos de bloqueo y el examen de partículas trituradas me-
diante microscopio óptico y electrónico explorador, indican
15 todos que la envoltura es poliestireno y que el núcleo es
principalmente elastómero de poliuretano.

EJEMPLO 12

Se prepara una solución de aproximadamente 10,0 g.
de un poliestireno y aproximadamente 20,0 g. de un elastó-
20 mero de poliuretano (Estane 5710, de B.F. Goodrich) en una
mezcla de tetrahidrofurano y benceno (relación en volumen
2:1 entre tetrahidrofurano y benceno). Las concentraciones
finales son aproximadamente 0,7% del poliestireno, aproxi-
madamente 1,3% de elastómero de poliuretano y aproximada-
25 mente 98,0% de disolvente. Se seca por pulverización la so-
lución utilizando un secador por pulverización de laborato-
rio de un diámetro de 30,5 cm con un atomizador de caja ro-
tativa que trabaja a razón de aproximadamente 24.000 r.p.m.
y un caudal de alimentación de aproximadamente 37 ml/min.
30 La temperatura del aire de secado es aproximadamente 40,0°C.



410224

1
5
10
15
20
25
30

El producto seco es un polvo que tiene tamaño de partícula por término medio en volumen de un diámetro de aproximadamente 18,0 micrones. El examen con el microscopio electrónico demuestra que las partículas individuales son primariamente esféricas y que tienen un núcleo rodeado por una envoltura. El punto de adherencia, los ensayos de bloqueo y el examen de partícula trituradas mediante microscopio óptico y electrónico explorador, indican todos que la envoltura es poliestireno y que el núcleo es principalmente elastómero de poliuretano.

EJEMPLO 13

Se prepara una solución de aproximadamente 5,0 g. de un copolímero de estireno y metacrilato de butilo normal (aproximadamente 65/35% en peso) y aproximadamente 10,0 g. de un elastómero de poliuretano (Etane 5701, de B.F. Goodrich) en una mezcla de tetrahidrofurano y benceno (relación en volumen 2:1 entre tetrahidrofurano y benceno). Las concentraciones finales son aproximadamente 0,3% de copolímero de estireno y metacrilato de butilo normal, aproximadamente 0,7% de elastómero de poliuretano y aproximadamente 99,0% de disolvente. Se seca por pulverización la solución utilizando un secador por pulverización de laboratorio de 30,5 cm. de diámetro con un atomizador de taza rotativa que trabaja a razón de aproximadamente 24.000 r.p.m. y un caudal de alimentación de aproximadamente 35 ml/min. La temperatura del aire de secado es aproximadamente 30,0°C. El producto seco es un polvo que tiene un tamaño de partícula por término medio de un diámetro de aproximadamente 11,0 micrones. El examen con el microscopio electrónico de muestra que las partículas individuales son primariamente

410224

- 61 -



1 esféricas y que tienen un núcleo rodeado por una envoltura
El punto de adherencia, los ensayos de bloqueo y el examen
de partículas trituradas mediante un microscopio óptico y
electrónico explorador, indican todos que la envoltura es
5 copolímero de estireno y metacrilato de butilo normal y que
el núcleo es principalmente elastómero de poliuretano.

EJEMPLO 14

Se prepara una solución de aproximadamente 1,1 g.
de un copolímero de estireno y metacrilato de butilo normal
10 (aproximadamente 65/35% en peso) y aproximadamente 10,0 g.
de un elastómero de poliuretano (Estane 5714, de B.F. GOO-
drich), en tetrahidrofurano. Las concentraciones finales
son aproximadamente 0,2% de copolímero de estireno y meta-
crlato de butilo normal, aproximadamente 1,8% de elastómero
15 de poliuretano y aproximadamente 98,0% de disolvente. Se se-
ca por pulverización la solución utilizando un secador por
pulverización de laboratorio de un diámetro de 30,5 cm. con
un atomizador de tapa rotativa que trabaja a razón de apro-
ximadamente 33.000 r.p.m. La temperatura de entrada del ai-
20 re de secado es aproximadamente 25°C. El producto seco es
un polvo que tiene un tamaño de partícula por término medio
en volumen de un diámetro de aproximadamente 9,0 micrones.
El examen con el microscopio electrónico demuestra que las
partículas individuales son primariamente esféricas y que -
25 tienen un núcleo rodeado por una envoltura. El punto de ad-
herencia, los ensayos de bloqueo y el examen de partículas
trituradas mediante un microscopio óptico y electrónico ex-
plorador, indican todos que la envoltura es copolímero de -
30 estireno y metacrilato de butilo normal y que el núcleo es
principalmente elastómero de poliuretano.

410224



1

EJEMPLO 15

5

10

15

20

25

Se prepara una solución de aproximadamente 1,0 g. de un copolímero de estireno y metacrilato de butilo normal (aproximadamente 65/35% en peso) y aproximadamente 4,0 g. de un elastómero de poliuretano (Estane 5714, de B.F. Goodrich) en una mezcla de tetrahidrofurano y hexano (relación en volumen 3:2 entre tetrahidrofurano y hexano). Las concentraciones finales son aproximadamente 0,2% de copolímero de estireno y metacrilato de butilo normal, aproximadamente 0,8% de elastómero de poliuretano y aproximadamente 99,0% de disolvente. Se seca por pulverización la solución utilizando un secador por pulverización de laboratorio de un diámetro de 30,5 cm. con un atomizador de taza rotativa que trabaja a razón de aproximadamente 33.000 r.p.m. La temperatura de entrada del aire de secado es aproximadamente 25°C. El producto seco es un polvo que tiene un tamaño de partícula término medio en volumen de un diámetro de aproximadamente 8,0 micrones. El examen con el microscopio electrónico demuestra que las partículas individuales son primariamente esféricas y que tienen un núcleo rodeado por una envoltura. El punto de adherencia, los ensayos de bloqueo y el examen de las partículas trituradas mediante un microscopio óptico y electrónico explorador, indican todos que la envoltura es copolímero de estireno y metacrilato de butilo normal y el núcleo es principalmente elastómero de poliuretano.

30

EJEMPLO 16

Se prepara una solución de aproximadamente 2,5 g. de un copolímero de estireno y metacrilato de butilo normal (aproximadamente 65/35% en peso) y aproximadamente 5,0 g.

410224



1 de un elastómero de poliuretano (estano 5702, de B.F. Goo-
drich), en una mezcla de tetrahidrofurano y benceno (rela-
ción en volumen 3:1 entre tetrahidrofurano y benceno). Las
5 concentraciones finales son aproximadamente 0,3% de copolí-
mero de estireno y metacrilato de butilo normal, aproxima-
damente 0,7% de elastómero de poliuretano y aproximadamen-
te 99,6% de disolvente. Se seca por pulverización la solu-
ción utilizando un secador por pulverización de laboratorio
10 de 30,5 cm. de diámetro con un atomizador neumático que tra-
baja a razón de aproximadamente 40,000 r.p.m. La temperatu-
ra de entrada del aire de secado es aproximadamente 25°C.
El producto seco es un polvo que tiene un tamaño de partí-
cula por término medio en volumen de aproximadamente 3,0 -
micrones. El examen con el microscopio electrónico muestra
15 que las partículas individuales son primariamente esféri-
cas y que tienen un núcleo rodeado por una envoltura. El
punto de adherencia, los ensayos de bloqueo y el examen de
partículas trituradas mediante un microscopio óptico y elec-
trónico explorador, indican todos que la envoltura es copo-
20 límero de estireno y metacrilato de butilo normal y que el
núcleo es principalmente elastómero de poliuretano.

EJEMPLO 17

Se prepara una solución de aproximadamente 5,0 g.
de poli-(4,4'-dioxifenil-2,2'-propan carbonato) (Lexan 101,
25 G.E. Company) y aproximadamente 5,0 g. de un elastómero de
poliuretano (Estane 5701 de B.F. Goodrich) en una mezcla de
cloroformo y tetrahidrofurano (relación en volumen 20:1 en-
tre cloroformo y tetrahidrofurano). Las concentraciones fi-
nales son aproximadamente 0,5% de poli-(4,4'-dioxifenil-2,
30 2'-propan carbonato), aproximadamente 0,5% de elastómero de

410224

- 64 -

29



1 poliuretano y aproximadamente 99,0% de disolvente.

5 Se seca por pulverización la solución utilizando un secador por pulverización de laboratorio de 30,5 cm. con un atomizador de taza rotativa que trabaja a razón de aproximadamente 33.000 r.p.m. La temperatura de entrada del aire de secado es aproximadamente 21,1°C. El producto seco es un polvo que tiene un tamaño de partícula por término medio en volumen de 1 diámetro de aproximadamente 11,0 micrones. El examen con el microscopio electrónico demuestra que las partículas individuales son primariamente esféricas y que tienen un núcleo rodeado por una envoltura. El punto de adherencia, los ensayos de bloqueo y el examen de partículas trituradas mediante un microscopio óptico y electrónico explorador, indican todos que la envoltura es poli-(4,4'-dioxifenil-2,2'-propan carbonato), y que el núcleo es principalmente elastómero de poliuretano.

10 EJEMPLO 18

15 Se prepara una solución de aproximadamente 3,0 g. de un poli-(4,4'-dioxifenil-2,2'-propan carbonato) (Lexan 101, G.E. Company), y aproximadamente 10,0 g. de un elastómero de poliuretano (Estane 5701, de B.F. Goodrich) en una mezcla de cloroformo y tetrahidrofurano (relación en volumen 2:1 entre cloroformo y tetrahidrofurano). Las concentraciones finales son aproximadamente 0,5% de poli-(4,4'-dioxifenil-2,2'-propan carbonato), aproximadamente 1,5% de elastómero de poliuretano y aproximadamente 98,0% de disolvente. Se seca por pulverización la solución utilizando un secador por pulverización de laboratorio de un diámetro de 30,5 cm. con un atomizador de taza rotativa que trabaja a razón de aproximadamente 33.000 r.p.m. La temperatura de -



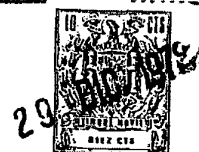
410224

29

1 entrada del aire de secado es aproximadamente 21,1°C. El
producto seco es un polvo que tiene un tamaño de partícula
por término medio en volumen de un diámetro de aproximada-
mente 12,0 micrones. El examen con el microscopio electróni-
5 co demuestra que las partículas individuales son prima-
riamente esféricas y que tienen un núcleo rodeado por una
envoltura. El punto de adherencia, los ensayos de bloqueo
y el examen de partículas trituradas mediante un microscopio
10 óptico y electrónico explorador, indican todos que la
envoltura es poli-(4,4'-dioxifenol-2,2'-propan carbonato)
y que el núcleo es principalmente elastómero de poliuretano.

EJEMPLO 19

Se prepara una solución de aproximadamente 3,5 g.
de un poliestireno, aproximadamente 5,0 g. de un elastóme-
15 ro de poliuretano (Estano 5701 de B.F. Goodrich) y aproxima-
damente 1,5 g. de un poliéster (Epon 872 de Shell Chemical
Company) en una mezcla de tetrahidrofurano y benceno (rela-
ción en volumen 2:1 entre tetrahidrofurano y benceno). Las
concentraciones finales son aproximadamente 1,7% de polies-
20 tireno, aproximadamente 2,5% de elastómero de poliuretano,
aproximadamente 0,8% de poliéster y aproximadamente 95,0%
de disolvente. Se seca la solución por pulverización utili-
zando un secador por pulverización de laboratorio de un diá-
metro de 30,5 cm. con un atomizador de taza rotativa que -
25 trabaja a razón de aproximadamente 24.000 r.p.m. y un cau-
dal de alimentación de aproximadamente 15 ml/min. La tempe-
ratura del aire de secado es aproximadamente 35,5°C. El .
producto seco es un polvo que tiene un tamaño de partícula
por término medio en volumen de un diámetro de aproximada-
30 mente 10,0 micrones. El examen con el microscopio electróni-



410224

1 nico demuestra que las partículas individuales son primaria
mente esféricas y que tienen un núcleo rodeado por una en-
volutura. El punto de adherencia, los ensayos de bloqueo y
el examen de partículas trituradas mediante un microscopio
5 electrónico explorador, indican todos que la envoltura es
poliestireno y que el núcleo es principalmente elastómero
de poliuretano y poliéster.

EJEMPLO 20

10 Se prepara una solución de aproximadamente 6,5 g.
de un poliestireno, aproximadamente 5,0 g. de un elastóme-
ro de poliuretano (Estane 5701, de B.F, Goodrich) y aproxi-
madamente 1,5 g. de un poliéster (Epon 872 de Shell Chemi-
cal Company), en una mezcla de tetrahidrofurano y benceno
(relación en volumen 2:1 entre tetrahidrofurano y benceno).
15 Las concentraciones finales son aproximadamente 0,5% de po-
liestireno, aproximadamente 0,4% de elastómero de poliure-
tano, aproximadamente 0,1% de poliéster y aproximadamente
99,0% de disolvente. Se seca la solución por pulverización
utilizando un secador por pulverización de laboratorio de
20 30,5 cm. de diámetro con un atomizador de taza rotativa que
trabaja a razón de aproximadamente 24,000 r.p.m. y un cau-
dal de alimentación de aproximadamente 20 ml/min. La tempe-
ratura del aire de secado es aproximadamente 40,0°C. El -
producto seco es un polvo que tiene un tamaño de partícula
25 por término medio en volumen de un diámetro aproximadamen-
te de 12,0 micrones. El examen con microscopio electrónico
demuestra que las partículas individuales son primariamente
esféricas y que tienen un núcleo rodeado por una envoltura.
El punto de adherencia, los ensayos de bloqueo y el examen
30 de partículas trituradas mediante un microscopio óptico y



410224

29

1 electrónico explorador, indican todos que la envoltura es poliestireno y que el núcleo es principalmente elastómero de poliuretano y poliéster.

EJEMPLO 21

5 Se prepara una solución de aproximadamente 5,0 g. de poliestireno y aproximadamente 5,0 g. de una di-urea - C₃₆ en una mezcla de benceno y dimetilformamida (relación en volumen 9:1 entre benceno y dimetilformamida). Las concentraciones finales son aproximadamente 0,5% de poliestireno, aproximadamente 0,5% di-urea C₃₆ y aproximadamente 10 99,0% de disolvente. Se seca la solución por pulverización utilizando un secador por pulverización de laboratorio de un diámetro de 30,5 cm. con un atomizador de taza rotativa que trabaja a razón de aproximadamente 34,000 r.p.m. y con 15 un caudal de alimentación de aproximadamente 40 ml/min. La temperatura del aire de secado es aproximadamente 50,0°C.

El producto seco es un polvo que tiene un tamaño de partícula por término medio en volumen de aproximadamente 15,0 micrones de diámetro. El examen con microscopio electrónico 20 demuestra que las partículas individuales son primariamente esféricas y que tienen un núcleo rodeado por una envoltura. El punto de adherencia, los ensayos de bloqueo y el examen de partículas texturadas con un microscopio óptico y electrónico explorador, indican todos que la envoltura es 25 poliestireno y que el núcleo es principalmente di-urea C₃₆.

EJEMPLO 22

Se prepara una solución de aproximadamente 10,3 g. de un poliestireno y aproximadamente 1,1 g. de un poliacetal 30 dehído en clorobenceno con una muy pequeña cantidad de benzofenona. Las concentraciones finales son aproximadamente

410224

- 68 -



1 4,5% de poliestireno, aproximadamente 0,5% de poliacetalde-
hído y aproximadamente 95% de disolvente. Se seca por pul-
verización la solución utilizando un secador por pulveriza-
5 ción de laboratorio de 30,5 cm. de diámetro con un atomiza-
dor de taza rotativa que trabaja a razón de aproximadamen-
te 24.000 r.p.m. y un caudal de alimentación de aproximada-
mente 5 ml/min. La temperatura del aire de secado es aproxi-
madamente 40,0°C. El producto seco es un polvo que tiene un
tamaño de partícula por término medio en volumen de un diá-
10 metro de aproximadamente 14,0 micrones. El examen con mi-
croscopio electrónico demuestra que las partículas termina-
les primariamente esféricas y que tienen un núcleo rodeado
por una envoltura. El punto de adherencia, los ensayos de
bloqueo y el examen de partículas trituradas mediante un -
15 microscopio óptico y electrónico explorador indican todos
que la envoltura es poliestireno y el núcleo es principal-
mente poliacetaldehído.

EJEMPLO 23

20 Se prepara una solución de aproximadamente 1,0 g.
de un copolímero de estireno y metacrilato de butilo nor-
mal (aproximadamente 65/35% en peso y aproximadamente 5,0 g
de una goma de silicona (W 981 de Union Carbide) con apro-
ximadamente 1% de peróxido de benzoilo, en una mezcla de
25 hexano, acetato de estilo y tolueno (relación en volumen
50:31:1) entre hexano/acetato de etilo y tolueno. Las con-
centraciones finales son aproximadamente 0,3% de copolíme-
ro de estireno y metacrilato de butilo normal, aproximada-
mente 1,2% de goma de silicona, aproximadamente 0,01% de
peróxido de benzoilo y aproximadamente 98,5% de disolvente.
30 Se seca la solución por pulverización utilizando un secador

410224

- 69 -

29



1 por pulverización de laboratorio de un diámetro de 30,5 cm.
con un atomizador de taza rotativa que trabaja a razón de
aproximadamente 33.000 r.p.m. La temperatura de entrada del
aire de secado es aproximadamente 25,0°C. Se induce enfria-
5 miento durante el secado para activar la separación prima-
ria del material de núcleo de goma de silicona. El examen
con el microscopio electrónico demuestra que las partículas
individuales son primariamente esféricas y que tienen un -
núcleo rodeado por una envoltura. El punto de adherencia,
10 los ensayos de bloqueo y el examen de partículas texturadas
mediante un microscopio óptico y electrónico explorador, -
indican todos que la envoltura es copolímero de estireno y
metacrilato de butilo normal y que el núcleo es principal-
mente goma de silicona.

15 Aunque se han mencionado materiales y condiciones
específicas en los procedimiento precedentes, que sirvieron
da ejemplo, para producir los materiales encapsulados de -
la presente invención, se los debe considerar simplemente
como ilustración de la presente invención. Hay otros mate-
20 riales de pared, materiales de núcleo, disolventes, substi-
tuyentes y procedimiento, tales como los enumerados más arri-
ba, que se pueden utilizar en lugar de los mencionados en -
los ejemplos, con resultados similares.

25 Otras modificaciones de la presente invención re-
sultarán evidentes para los entendidos en esta materia des-
pues de la lectura de la presente descripción. Se las debe
considerar incluídas dentro del alcance de la presente in-
vención.

30 En resumen, la patente de invención que se solici-
ta, deberá recaer sobre las siguientes:

410224 - 70



1

REIVINDICACIONES

5

10

15

20

25

30

1. Un procedimiento para el encapsulamiento de materiales de núcleo líquidos, semi-sólidos y sólidos de un material de núcleo en la porción substancialmente soluble de un material de envoltura que tiene una solubilidad diferente de la de dicho material de núcleo, que comprende: (a) disolver dicho material de núcleo y dicho material de envoltura en por lo menos un disolvente volátil para formar una solución, (b) formar pequeñas gotitas individuales de dicha solución, (c) separar por lo menos una porción de dicho disolvente con respecto a dichas gotitas por evaporación, aumentando así la concentración de dicho material de núcleo y dicho material de envoltura, de modo que substancialmente la totalidad de dicho material de núcleo se separe preferencialmente en fase bajo la forma de una fase pobre en disolvente, y (d) separar el disolvente adicional de dichas gotitas de modo que dicho material de envoltura se deposita alrededor de dicho material de núcleo formando pequeñas partículas esféricas substancialmente secas que comprende dichos materiales de núcleo encapsulados en dicho material de envoltura.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye seleccionar dicho material de núcleo, dicho material de envoltura y un disolvente de modo que el cambio de concentración de dicho disolvente y dicho material de núcleo y dicho material de envoltura hace que dicho material de núcleo se separe en fase bajo la forma de una fase pobre en disolvente de alta tensión superficial, en una solución de dicho material de envoltura.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, que incluye rodear dicho material de núcleo, que se

410224



1 ha separado en fase bajo la forma de una fase pobre en disol-
vente, de alta tensión superficial, con dicha solución de
dicho material de envoltura, y formar una envoltura de cápsu-
la sólida substancialmente seca por evaporación de dicho di-
5 solvente.

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 3, que incluye seleccionar dicho disolvente en base a
la solubilidad de dicho material de núcleo y dicho material
de envoltura en dicho disolvente y de la volatilidad de di-
10 cho disolvente.

5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 4, en que dicho disolvente comprende más de un disolven-
te.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
15 ción 5, que incluye determinar la solubilidad de dicho mate-
rial de núcleo y dicho material de envoltura en dicho disol-
vente.

7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 6, que incluye seleccionar combinaciones de disolventes
20 para dicho disolvente mediante la determinación de las rela-
ciones de los disolventes en el punto de nebulosidad.

8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 7 que incluye delinear un área de solubilidad que inclu-
ye disolventes en los cuales son solubles dicho material
25 de núcleo y dicho material de envoltura.

9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 8, en que se determina dicha área de solubilidad titulan-
do una solución de dicho material de núcleo y de dicho ma-
terial de envoltura con un no disolvente y tomando dicho
30 punto de nebulosidad con el límite de dicha área de solubi-



410224

1 lidad.

5 10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en que dicho material de núcleo comprende más de un material de núcleo y dicho material de envoltura comprende más de un material de envoltura.

11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que dicho disolvente tiene un punto de ebullición comprendido aproximadamente entre 0 y 200°C.

10 12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que la relación entre dicho material de envoltura y dicho material de núcleo está comprendida aproximadamente entre 99 partes en peso de dicho material de envoltura por aproximadamente cada parte en peso de dicho material de núcleo, y aproximadamente 1 parte en peso de dicho material de envoltura por aproximadamente cada 99 partes en peso de; 15 dicho material de núcleo.

20 13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 que incluye controlar el espesor de dicho material de envoltura mediante la alteración de la relación entre la cantidad de dicho material de núcleo y la de dicho material de envoltura.

25 14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye controlar el espesor de dicho material de envoltura, depositado alrededor de dicho núcleo, mediante el control del tamaño de dichas partículas encapsuladas esféricas.

30 15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye agregar a dicho material de núcleo y dicho material de envoltura un colorante elegido del grupo que consiste en una tintura y pigmento.

410224

- 73 -



1

16. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el tamaño de dichas partículas encapsuladas esféricas está comprendido aproximadamente entre 0,5 y 1000 micrones.

5

17. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA EL ENCAPSULAMIENTO DE MATERIALES DE NUCLEO LIQUIDOS, SEMISOLIDOS Y SOLIDOS.

10

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de setenta y tres páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 29 Diciembre 1.972

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25

30

410224

29 DIC 1972

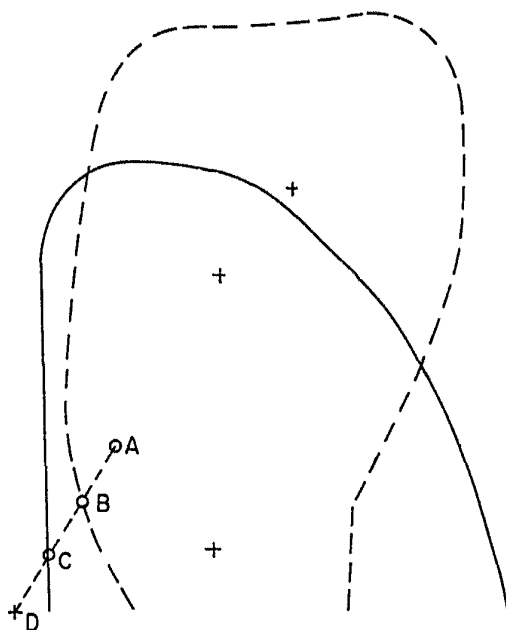


FIG. 1

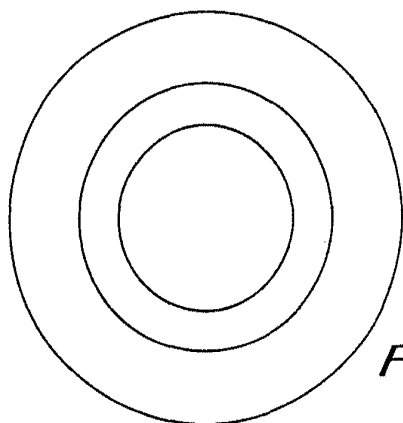


FIG. 2

MADRID, 29 de diciembre de 1972
SECRETARIA
P. P.