

416409

F.C. 18-6-75

Int. Cl.: B29D



1973

PATENTE DE INVENCION

Que por veinte años, para España y su Provincia de Ultramar se solicita, a favor de THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY, de nacionalidad estadounidense, con domicilio en Dayton, Ohio (Estados Unidos) por: "MÉTODO DE FABRICACION CONTINUA DE PEQUEÑAS CÁPSULAS POLIMERICAS"

Memoria Descriptiva

Esta invención se refiere a un método de fabricación continua de pequeñas cápsulas poliméricas que utiliza como mecanismo de encapsulación el fenómeno de separación de fases líquido-líquido.

5 En los procesos de encapsulación ya conocidos en los que se utiliza la separación de fases líquido-líquido, las cápsulas se producen en series de fabricación. Los materiales para la fabricación de las cápsulas se introducen en grandes recipientes en los que primero se introduce una solución del material polimérico que forma las paredes añadiéndose después una sustancia in-

10

416409



ductora de la separación de fases para separar la solución el material de las paredes y que se deposite rodeándolas sobre las partículas o gotitas del material que constituye el núcleo de las cápsulas, estando estas partículas o gotitas dispersas en la solución. Las paredes líquidas de las cápsulas se solidifican y se endurecen químicamente si es necesario. Algunas de estas operaciones suponen cambios de temperatura, lo que en la práctica significa que hay que calentar o enfriar todo el contenido de la vasija. La dispersión se contamina con el agente inductor de la separación de fases y el agente de endurecimiento químico y no se puede volver a emplear sino que se tiene que descartar después de que se han separado las cápsulas terminadas y, aunque se ha intentado idear sistemas cíclicos en que se pudiesen reponer algunos de los materiales de fabricación de las cápsulas, ninguno de los procesos hasta ahora conocidos en la especialidad son verdaderamente procesos de encapsulación continua.

La presente invención se refiere a un proceso de encapsulación continua que salva los inconvenientes de los procesos de encapsulación por series. Este proceso se realiza en un conducto en el que se introducen los materiales de fabricación de las cápsulas de manera continua, produciéndose la dispersión de las cápsulas formadas también de modo continuo.

Una importante diferencia entre los procesos de fabricación por series conocidos en la especialidad y el proceso de fabricación continua de la presente invención estriba en el tiempo necesario para terminar la encapsulación. Los procesos de fabricación por series que utilizan la separación de fases líquido-líquido exigen tiempos de proceso que se miden en horas mientras que la encapsulación en la presente invención se termina en unos pocos minutos y, en algunos casos, en cuestión de segundos. El pro-

416409

28 JUN



ceso continuo no necesita, una vez que se ha iniciado y esta-
blecido su equilibrio, más que mantener el abastecimiento de
los materiales componentes, pudiéndose realizar la fabricación
de las cápsulas durante un periodo de tiempo indefinido sin in-
45 terrumpir la operación ni cambiar los aparatos. Los procesos de
fabricación en serie exigen modificar las condiciones de fabri-
cación en función del tiempo, así como añadir materiales al sis-
tema y, en algunos casos, trasvasar el sistema en un recipien-
te a otro al avanzar el proceso.

50 Así pues, y de acuerdo con la presente invención, se pre-
vé un proceso para fabricar de forma continua diminutas cápsu-
las poliméricas mediante una separación de fases líquido-líquido
en una solución del polímero que forma las paredes, en la que
se encuentran dispersas unas partículas o gotitas del material
55 del núcleo de las cápsulas y mediante la deposición de materia-
les de las paredes alrededor de estas partículas o gotitas, y en
el que, en la práctica, los materiales para la fabricación de
las cápsulas se introducen de modo continuo en un conducto, rea-
lizándose la formación de las cápsulas mientras estos materiales
60 circulan de forma turbulenta por el conducto, retirándose las
cápsulas formadas de manera continua, y en el que en toda la lon-
gitud del conducto se mantienen más predeterminadas condiciones
de temperatura.

Los materiales para la fabricación de las cápsulas son
65 los que normalmente se utilizan en los sistemas acuosos o de
solventes orgánicos de separación de fases líquido-líquido. En-
tre ellos se incluyen los materiales poliméricos para las pare-
des de las cápsulas que pueden separarse de una solución de los
mismos mediante un agente inductor de la separación de fases. El
70 material a encapsular es prácticamente insoluble en el solvente

416409

28 JUN 1973



del polímero y todos los componentes no reaccionan entre sí.

75 El conducto de encapsulación es tubular y tiene una longitud de 3 metros por lo menos, un diámetro interior de menos de 25 milímetros y una sección transversal uniforme en toda su longitud. El conducto tiene un solo acceso de introducción por un extremo (o una pluralidad de accesos espaciados) y una salida por el otro extremo. En cada acceso de introducción se prevé un mecanismo de bombeo para impulsar el contenido por el conducto hasta la salida y a lo largo del conducto se establecen en
80 puntos adecuados unos dispositivos de control térmico para realizar la encapsulación utilizando un sistema particular de encapsulado.

85 En la práctica, los componentes del sistema de encapsulación se mezclan íntimamente en un depósito de premezclado antes de introducirlos en el conducto o en el curso de las adiciones secuenciales en puntos espaciados a lo largo del conducto.

90 El sistema de encapsulación, en el momento en que la adición ha terminado, es un sistema de tres fases que comprende una cantidad importante de un vehículo líquido relativamente concentrado de material inductor de la separación de fases líquido-líquido, una cantidad menos importante de una dispersión de unos glóbulos líquidos móviles relativamente concentrados en el material polimérico de las paredes de las cápsulas, y una cantidad también menos importante del material destinado a constituir
95 el núcleo de las cápsulas finamente dividido o disperso. El sistema completo contiene todos los materiales necesarios para fabricar las cápsulas y se tiene que procesar mediante un ciclo térmico apropiado bajo las condiciones adecuadas de circulación para que la encapsulación pueda tener lugar. Los gradientes de temperatura a lo largo del conducto se mantienen de modo que el
100 líquido entrante (fase independiente del material de las paredes

416409



de las cápsulas) se vuelve más viscoso, rodee el material disperso de los núcleos y por último se solidifique o se lifique para producir unas cápsulas de paredes de material polimérico.

105 La encapsulación continua se distingue de la encapsulación por series hasta ahora conocida por una circulación fluida uniformemente turbulenta. La circulación en el conducto es de una turbulencia prácticamente uniforme en cualquier sección dada del conducto. Esta circulación turbulenta, establecida en toda la longitud del conducto de encapsulación, somete cada
110 da partícula del material destinado a servir de núcleos a las cápsulas, a fuerzas iguales en posiciones incrementales y suministra energías dispersantes a cada partícula de modo que el material se dispersa dentro de unos estrechos límites de tamaño. Por el contrario, los procesos de encapsulación por series
115 utilizan fuerzas producidas por agitación en grandes recipientes, las cuales producen en ciertas posiciones grandes esfuerzos, turbulencia y agitación, mientras que al mismo tiempo en otras posiciones del mismo recipiente se producen condiciones de flujo laminar.

120 Los procesos de encapsulación que dependen de la humidificación y envolvimiento de un material con otro material mientras los dos se encuentran en suspensión en un vehículo líquido, están especialmente expuestos a las tensiones asociadas a los diferentes materiales existentes en el flujo del fluido. El vehículo de fabricación de las cápsulas tiene que encontrarse en
125 estado de turbulencia para evitar que las cápsulas embrionarias se aglomeren según se van formando y, sin embargo, la misma cápsula embrionaria tiene que desplazarse con el vehículo de fabricación bajo condiciones de flujo laminar.

130 El flujo laminar es necesario para evitar pérdidas de las

416409

25 JUN 1972



paredes no gelificadas de las cápsulas por tensiones excesivas del vehículo de fabricación contra las cápsulas embrionarias.

135 Un método conveniente de conseguir una indicación del grado de turbulencia de la corriente mediante un dispositivo de la presente invención es determinar un coeficiente no dimensional utilizado en ingeniería, y que se denomina "cifra de Reynolds". Se ha determinado que el flujo turbulento en el dispositivo de esta invención se produce con una cifra de Reynolds mayor que 2.000 (probablemente de unos 4.000) y ciertamente de 140 menos de 10.000, siendo bastante difícil de calcular la cifra exacta de Reynolds a que se produce la turbulencia. La cifra de Reynolds se representa por R en la siguiente ecuación:

$$R = \frac{DV\rho}{\eta}$$

145 en la que D es una longitud característica inherente al sistema, como el diámetro de la cápsula o el diámetro del conducto, V es una velocidad característica del sistema, como la velocidad de una cápsula individual o la de una sección del vehículo al desplazarse por el conducto, ρ es la densidad del material que fluye y η la viscosidad del fluido que se observa, como la viscosidad de la pared sin gelificar de las cápsulas o la del vehículo de fabricación. Para fines prácticos, la velocidad de las cápsulas se puede tomar como muy próxima a la velocidad del vehículo que circula por el conducto, es decir, el movimiento relativo 150 entre las cápsulas y el vehículo es muy pequeño, si es que lo hay. Además, se puede suponer que la densidad de las cápsulas es casi igual a la del vehículo. La cifra de Reynolds se tiene que calcular utilizando un sistema congente de dimensiones, como el cegesimal.

160 La cifra de Reynolds para el flujo del líquido respecto al conducto se mantiene, preferiblemente, superior a 4.000 (flujo



28 JUN 1973

turbulento del líquido) y la cifra de Reynolds para el movimiento de las cápsulas respecto al conducto se mantiene por debajo de 4.000 (movimiento no turbulento de las cápsulas). El que estas condiciones de turbulencia se puedan mantener se determina observando que D (la longitud característica de la fórmula de la cifra de Reynolds) sea más de 1.000 veces mayor para el conducto que para la cápsula.

La encapsulación continua en el conducto se caracteriza por la uniformidad de las condiciones de flujo en el líquido de fabricación de las cápsulas. La uniformidad de las condiciones de flujo se caracteriza porque las características del sistema, en cualquier punto, son constantes e invariables en función del tiempo. En otras palabras, un sistema con condiciones de flujo uniformes ha llegado a un equilibrio de sus condiciones. En la presente invención, las condiciones varían a lo largo del conducto pero, en cualquier sección del mismo las condiciones se mantienen constantes. De este modo, una vez que se han establecido las condiciones éstas se mantienen constantes. La velocidad de circulación, las concentraciones de materiales, las temperaturas y demás parámetros se controlan cuidadosamente para mantener las condiciones de tal forma que la introducción de los materiales componentes en el conducto y la salida de cápsulas del mismo se hagan a un ritmo constante,

Entre los sistemas de encapsulación adecuados para la presente invención se incluyen los que emplean la separación de fases líquido-líquido como mecanismo de formación de las cápsulas. Preferentemente son los sistemas que utilizan vehículos de fabricación acuosos. Entre los sistemas acuosos se incluyen los que para la solidificación o gelificación del material de las paredes de las cápsulas exigen refrigeración y aquellos en que las

416409



paredes líquidas de las cápsulas se calientan una vez depositadas para solidificarlas. Ejemplos de materiales adecuados para uso en los sistemas acuosos de encapsulación son: las gelatinas no modificadas precursoras de ácidos o alcalíes, las gelatinas modificadas como la gelatina succinilatada, la goma arábiga, el carragaen el poli(metilviniléter-co-anhidrido maleico)hidrolizado, el poli(etilviniléter-co-anhidrido maleico) hidrolizado, el alcohol de polivinilo, la poli(vinilpirrolidona), el ácido poliacrílico y sus sales, el ácido polimetacrílico y sus sales, el poli(etileno-co-anhidrido maleico)hidrolizado, la resina de melamina/formaldehido, el almidón catiónico, la ceina; el óxido de polietileno, la melamina de metilol metilada y la albúmina. En el sistema de encapsulación se pueden incluir varias sustancias reactivas para solidificar los materiales de las paredes de las cápsulas. Entre estas sustancias se incluyen: el resorcinol, la hidroquinona, el catechol, el floroglucinol, el pirogalol, el guayacol, el ácido gálico, el ácido digálico, el ácido tánico, los creosoles, los clorofenoles, los xilenoles, el eugenol, el isoeugenol, la saligenina, el timol, la hidroxiacetofenona, los hidroxibifenilos, el bifenol A, los fenoles de aceite de anacardo, de formaldehido, el glioxal, el furfural, el glutaraldehido y otras sustancias que reaccionan con los materiales de las paredes de las cápsulas, como las sales metálicas inorgánicas en solución acuosa.

El material de los núcleos de las cápsulas o de la fase interna, puede ser cualquier material de numerosos tipos y clases diferentes. Los criterios más importantes para la selección de material adecuado para los núcleos de las cápsulas son:

- a) que sea prácticamente insoluble en el vehículo de fabricación
- b) que sea prácticamente incapaz de reaccionar con otros componentes del sistema de fabricación de la cápsula o de la película

416409



coarcevada.

28 JUN. 1974

Como ejemplo de unos pocos materiales que se pueden utilizar para los núcleos de las cápsulas en un sistema en que se emplee un vehículo acuoso se incluyen entre una multitud de otros:

225 líquidos insolubles (o prácticamente insolubles) en agua como el aceite de oliva, los aceites de pescado, los aceites vegetales, el aceite de esperma, el aceite mineral, el xileno, el tolueno, el benceno, el queroseno y el difenil clorado, sales, óxidos y sulfuros metálicos sensiblemente insolubles en agua, materiales

230 fibrosos como la celulosa o el amianto, materiales poliméricos sintéticos insolubles en agua, líquidos o sólidos, entre los que se incluyen los plástisoles, los organosoles y los compuestos polimerizables, los minerales, los pigmentos, los vidrios, los condimentos, los reactivos y los compuestos fertilizantes. De la misma

235 forma, se pueden encapsular en sistemas que emplean estos vehículos, materiales insolubles en vehículos no acuosos. En resumen, los materiales que pueden contener las cápsulas fabricadas con el proceso de la presente invención no solo pueden diferir entre sí en su estado físico, que puede ser sólido, líquido, gaseoso

240 o una combinación de estos estados, sino que pueden diferir también en su composición química y en el uso que se pretende hacer de ellos. Los materiales de las paredes de las cápsulas protegen a los materiales de los núcleos, por ejemplo, de las condiciones ambientales, de la oxidación, de las radiaciones ultravioletas, de la sublimación, de la evaporación, o de la cristalización.

245

Ejemplos de otros sistemas adecuados para la práctica de esta invención son los sistemas no acuosos en que se utiliza la separación de fases líquido-líquido de materiales de las paredes de las cápsulas como: la etilcelulosa, el nitrato de celulosa, el

250 acetato-ftalato de celulosa, el polimetilmetacrilato, el copolí-

446409

28 JUN 1954



mero de acrilonitrilestireno, el poliestireno, los copolímeros de cloruro de vinilideno y acrilonitrilo, la resina epóxica y el polivinil-formal. Ejemplos de agentes inductores de la separación de fases adecuados para uso en la presente invención son:
255 el polibutadieno, los polímeros de siloxano, los polímeros de metacrilato, los aceites minerales y los aceites vegetales.

Las cápsulas fabricadas de acuerdo con el proceso de la presente invención son prácticamente esféricas, de paredes continuas y no tienen limitaciones en cuanto a su tamaño o al contenido de la fase interna. Se ha mencionado más arriba la amplia variedad de contenidos de la fase interna y los límites de tamaño de las cápsulas fabricadas de acuerdo con la presente invención varían entre unas pocas micras hasta varios centenares de micras. El tamaño usual de las cápsulas fabricadas de acuerdo con el presente
260 proceso es aproximadamente de una a 200 micras de diámetro medio. Se considera que las cápsulas de este diámetro son de tamaño diminuto y son las preferibles. Puede hacerse que las cápsulas fabricadas de acuerdo con la presente invención contengan diferentes porcentajes de material de fase interna. Las cápsulas pueden con-
270 tener del 0 hasta más del 99 por ciento en peso de dicho material. El porcentaje ponderal más corriente y preferible de material que deben contener las cápsulas fabricadas de acuerdo con la presente invención es del 50 al 97% aproximadamente. Las cápsulas se pueden fabricar también haciendo que contengan un material que se pue-
275 da desprender o evaporar dejando vacías las cápsulas, formadas entonces nada más que por el material de sus paredes. Bajo las condiciones adecuadas se pueden introducir por el conducto, bombeándolas, burbujas de gas y encapsularlas con el presente proceso para producir unas cápsulas huecas del material de las paredes.

280 Esta invención se puede comprender más clara consultando los

446409

28 JUN 1975



dibujos que se acompañan, en los cuales:

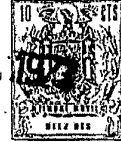
La figura 1 representa de forma esquemática el proceso de la presente invención utilizando un conducto que solo tiene un acceso de introducción.

285 La figura 2 representa de forma esquemática el proceso de la presente invención utilizando un conducto que tiene una pluralidad de accesos de introducción y

La figura 3, es una representación seccionada de la "T" de inducción empleada en el aparato en el que se ejecuta el proceso
290 representado en la figura 2.

Haciendo referencia ahora a la figura 1, los componentes individuales, A,B y C, necesarios para el presente proceso de encapsulación, se introducen de forma continúa desde los depósitos de alimentación 10,11 y 12, en el depósito de premezcla 18, donde
295 se mezclan los componentes bajo las condiciones adecuadas. El líquido de esta premezcla se transfiere después en una corriente turbulenta, por medio de la bomba 15 por ejemplo, a la entrada 19a del conducto de encapsulación bajo las primeras condiciones C1 de una serie progresiva de condiciones. La premezcla pasa después por
300 las otras zonas de las condiciones de encapsulación C2,C3,etc, y sale por la salida 19b del conducto de encapsulación. A la salida la premezcla se ha cambiado en un sistema disperso de cápsulas en un vehículo líquido de fabricación y esta dispersión pasa por el depósito 17 de separación de cápsulas que, por un lado, emite las
305 cápsulas C y, por otro, el líquido residual de fabricación R. Hay que tener cuidado en que la corriente de la premezcla líquida sea turbulenta y hay que mantener esta turbulencia en todo el conducto de acuerdo , por ejemplo, con las exigencias anteriormente expuestas de la cifra de Reynolds. Las condiciones C1,C2 y C3, pueden re-
310 presentar la progresión desde la premezcla a las cápsulas termina-

28 JUN. 1957



das o estas condiciones pueden ser un cambio continuo desde la entrada 19a hasta la salida 19b, o en una parte más corta del conducto. Las condiciones internas del conducto se refieren aquí generalmente(pero no exclusivamente) a la temperatura y el cambio es generalmente desde una temperatura elevada a una temperatura más baja a fin de gelificar o solidificar las paredes líquidas de las cápsulas. Algunos sistemas de encapsulación adecuados para uso con la presente invención exigen una elevación de la temperatura para solidificar las paredes de las cápsulas. En estos casos las condiciones progresivas del conducto van desde una temperatura baja a otra más alta.

Haciendo referencia ahora a la figura 2, los componentes individuales A,B,C,D y E, necesarios para el presente proceso de encapsulación se introducen por medio de las bombas 15 desde sus depósitos respectivos de alimentación 10,11,12,13 y 14, a través de los tubos 21, en los dispositivos en "T" de inducción 16, directamente en el tubo principal 20: Es importante observar que el tubo principal 20 tiene varias curvas en su curso que inducen la turbulencia. Los materiales que circulan por el tubo principal 20 se mantienen bajo un control térmico en una serie de temperaturas progresivas C1,C2,C3,etc, o las condiciones térmicas pueden hacerse cambiar de forma gradual en algún punto determinado del tubo 20, o puede mantenerse constante la temperatura en todo el sistema. Si se desea para algún fin particular, también se puede controlar la temperatura en los tubos 21.

El sistema de encapsulación comprende varios componentes que más tarde se unen en un solo flujo de corriente. El flujo del primer depósito de alimentación 10 inicia la corriente en el tubo principal 20. Después de que ha comenzado el flujo inicial, pueden utilizarse todos los depósitos de alimentación adicionales(11 a 14)



que sean necesarios en cada sistema particular de encapsulación. Al irse añadiendo más componentes a la corriente, la mezcla eficaz que asegura una buena homogeneidad se consigue mediante las "T" de inducción. Después de pasar por la "T" de inducción final 16, 345 el sistema de encapsulación (que ahora contiene las cápsulas) se introduce en el depósito de separación de cápsulas 17 para dar por un lado las cápsulas C y por otro el líquido residual de fabricación R.

La figura 3 es una representación de la "T" de inducción 350 16 formada por dos tubos, insertándose el extremo de uno de ellos en el centro del otro. El tubo que lleva insertado el otro en el centro (que está representado horizontalmente en el dibujo) tiene la entrada 23 (por la que se admite el aditivo) y a la cual va conectado el tubo 21 de la corriente aditiva, y la salida 25 a la 355 que va conectado el tubo 20 de la corriente principal. La parte vertical de la "T" es la entrada de la corriente principal 24 y a ella va conectado el tubo 20 de la corriente principal. La aguja hueca 22 va montada en el interior de la parte horizontal de la "T" y un extremo de esta aguja (el extremo de entrada) está adherido a la entrada aditiva 23. La aguja 22 se extiende rebasando 360 la unión de los dos tubos de la "T" hasta delante de la salida 25 de la corriente principal. La concentricidad de la aguja con los dos tubos de la "T" hasta delante de la salida 25 de la corriente principal. La concentricidad de la aguja con el conducto solo es 365 necesaria en el extremo de salida de la aguja. Respecto a los diámetros relativos de los varios tubos y de la aguja, hay que observar que los tubos de la "T" de inducción son prácticamente circulares y de sección uniforme y que las entradas y la salida son prácticamente del mismo diámetro. El diámetro interior de la aguja 370 22 varía entre el 10 y el 50% del diámetro interior de la sa-

416409

28 JUN



375 lida 25 de la corriente principal. El flujo en la "T" se constituye por la introducción de la corriente principal por la entrada 24 y la de la corriente aditiva por la entrada 23 y a través de la aguja 22. El flujo turbulento de la corriente principal que entra aumenta al pasar la corriente por las curvas del conducto (que tienen un ángulo superior a los 45 grados) e inmediatamente antes del ángulo la corriente aditiva se combina con la principal en la boca de la aguja 22. La combinación de materiales emerge por la salida 25 y continúa por el tubo 20.

380 Si se desea, la presión ambiente en que se realiza la encapsulación puede ser mayor o menor que la atmosférica en las realizaciones de las figuras 1 y 2. Esto puede ser útil, por ejemplo, para encapsular líquidos muy volátiles a presiones mayores que la atmosférica con objeto de minimizar la pérdida de material por evaporación θ para fabricar un material a presión dentro de 385 las cápsulas. La encapsulación a presión inferior a la atmosférica puede ser útil, por ejemplo, para asegurar que los líquidos a encapsular no están contaminados por gases disueltos.

390 El diámetro y longitud del conducto pueden variar bastante desde aproximadamente milímetro y medio a 25 milímetros de diámetro y de 3 a 150 metros de longitud. Las dimensiones del conducto se eligen en función del sistema de encapsulación que se va a utilizar y de acuerdo con el volumen de cápsulas que hay que producir: Si se desea, se pueden intercalar bombas intermedias 395 entre la entrada y la salida del conducto.

En los ejemplos que siguen todas las proporciones y porcentajes son ponderales a no ser que se especifique lo contrario.

EJEMPLO 1

400 En este ejemplo el conducto, dispuesto como se indica en la figura 1, es una tubería flexible de un diámetro interior de

416409

28 JUN 1950



3 milímetros aproximadamente de una longitud de 45 metros y está dividido, en general, en tres secciones térmicas, las cuales se definen por unos baños de temperatura constante en los que están sumergidos las correspondientes porciones de la tubería o, por lo menos, en contacto efectivo. La entrada del conducto está conectada al depósito de premezclado a través de una bomba que impulsa los materiales a lo largo de todo el conducto. La salida de éste está conectada al baño de reducción de las paredes de las cápsulas y de separación de las cápsulas del líquido de fabricación. La bomba se elige de modo que el tiempo de residencia del líquido en el conducto sea de unos ocho minutos, lo que da lugar a un flujo continuo de unos 500 milímetros por minuto.

Utilizando un conducto como el descrito y una bomba adecuada para producir una corriente turbulenta por el conducto, se introduce en el depósito de premezclado un sistema de encapsulación compuesto por las siguientes proporciones volumétricas de materiales:

- 1 parte de solución acuosa de gelatina al 11% de peso.
- 1 parte de solución acuosa de goma arábiga al 11% en peso.
- 3 partes de agua.
- 1.5 partes de xileno.

La gelatina es gelatina extraída de piel de cerdo con ácido, la cual tiene una resistencia Bloom de 285-305 gramos, un pH en solución de aproximadamente 4.2 y un punto isoeléctrico de pH 8-9. El xileno es el material representativo que en este ejemplo se propone para la fase interna de las cápsulas. El sistema de encapsulación, es un sistema de tres fases que incluye el vehículo de fabricación, la fase separada del material de las paredes de las cápsulas y el material de la fase interna, agitándose el sistema en el depósito de premezclado, donde se

416409

28 JUN 1974



mantiene a una temperatura de unos 40 grados centígrados.

La agitación se mantiene con intensidad suficiente para producir una dispersión de gotitas de la fase interna de un diámetro medio de 50 a 250 micras, introduciéndose la dispersión en el conducto por el que avanza hasta la primera de tres zonas
435 térmicas. El conducto está dividido en tres secciones de 15 metros de longitud cada una que, respectivamente, se mantienen a las temperaturas constantes de 33, 31 y 30 grados centígrados, en el sentido del avance del líquido. Durante el avance por el
440 conducto, el material de la fase separada de las paredes de las cápsulas se deposita sobre las gotitas de la fase interna y se va solidificando progresivamente al descender la temperatura. Las cápsulas emergen por la salida del conducto y pasan al depósito de separación, el cual contiene una cantidad continuamente renovada y refrigerada de solución acuosa de sal. Al decir
445 refrigerada se quiere decir que se mantiene a una temperatura inferior a los 20 grados centígrados (normalmente de 0 a 10 grados). La sal de la solución es generalmente uno de los electrolitos utilizados para mantener separadas en solución acuosa
450 fases de polímeros hidrofílicos. Ejemplos de estas sales son los sulfatos, acetatos, citratos y cloruros de sodio, amonio y potasio. Si se desea, se pueden aumentar los pasos térmicos, manteniendo por ejemplo una temperatura de 28 grados centígrados para solidificar más completamente el material de las paredes
455 de las cápsulas. Hay que observar que en este ejemplo la formación de las paredes se produce gelificando inicialmente la solución líquida formadora de las paredes. Esta gelificación exige un descenso de la temperatura y se consigue mediante la disposición que se acaba de describir.

460

E J E M P L O 2

416409

28 JUN. 1972



Un ejemplo de un sistema de encapsulación que exigen la elevación de la temperatura comprende las siguientes proporciones volumétricas de materiales:

465 1 parte de solución acuosa de alcohol de polivinilo al 5% en peso.

1 parte de agua.

2 partes de solución acuosa de ácido gálico al 1.5% en peso.

1 parte de solución acuosa de goma arábiga al 11% en peso.

0.5 partes de xileno.

470 El alcohol de polivinilo es a veces una combinación de productos y el preferido para este ejemplo contiene una proporción ponderal de 1 a 19 aproximadamente de alcohol de polivinilo muy hidrolizado o parcialmente hidrolizado. El alcohol de polivinilo muy hidrolizado está hidrolizado al 99 al 100 por ciento
475 y un ejemplo de él es el material conocido por el nombre comercial ELVANOL 71-30, de peso molecular de 86.000 aproximadamente y de viscosidad, también aproximada, de 28 a 32 centipoises en solución acuosa del 4% en peso a 20 grados centígrados. El alcohol de polivinilo parcialmente hidrolizado está hidrolizado del
480 87 al 89% y un ejemplo de él es el material conocido por el nombre comercial ELVANOL 50-42, que tiene un peso molecular de 125.000 aproximadamente y una viscosidad de unos 35 a 45 centipoises en solución acuosa al 4% en peso a 20 grados centígrados.

485 El xileno es también el material representativo de la fase interna de las cápsulas. El sistema de encapsulación es un sistema de tres fases incluyendo el vehículo para la fabricación continua, la fase separada del material de las paredes de las cápsulas y el material que se destina a la fase interna y este sistema se agita en el depósito de premezclado a la temperatura de unos 10 grados
490 centígrados. Hay que observar que para terminar el procedimiento

416409

28 JUN 1977



de encapsulación con el que se utilizan estos materiales es necesario un aumento de temperatura. Así pues, las temperaturas de las secciones del conducto que se mantienen a temperatura constante son respectivamente de 35,45 y 55 grados centígrados aproximadamente, en el sentido de avance del líquido. En el depósito de premezclado se mantiene la agitación y la dispersión se impulsa por el conducto mediante una bomba como se ha descrito más arriba. El líquido que emerge por la salida del conducto lleva incluidas las gotitas de xileno encapsuladas dentro de las paredes solidificadas de alcohol polivinílico y ácido gálico.

E J E M P L O 3

Se puede formar un sistema para proeuir cápsulas utilizando para las paredes de éstas materiales hidrofóbicos, combinando 12 partes de una solución en tolueno del poli(etileno-co-acetato de vinilo) del Ejemplo 2 aproximadamente al 2%, 1 parte de aceite de algodón y de 1 a 2 partes de material de la fase interna (como, por ejemplo, glicerol o bicarbonato de sodio). El poli(etileno-co-acetato de vinilo) es el material de las paredes de las cápsulas, el aceite de algodón es el material inductor de la separación de fases y el material de la fase interna se dispersa en ellos en el depósito de premezclado hasta el tamaño que se desea para las gotitas, manteniéndose el sistema en el depósito de premezclado y bombeándose la dispersión, como se ha explicado anteriormente, en un conducto apropiado inatacable por los componentes del sistema. De las secciones de temperatura constante del conducto, la primera se mantiene a unos 60 grados centígrados y en ella se introduce la dispersión para iniciar el enfriamiento. En la siguiente sección la temperatura baja de 60 a 20 grados aproximadamente. El líquido que emerge por la salida del conducto incluye cápsulas de paredes solidificadas

28 JUN. 1973



de poli(etileno-co-acetato de vinilo) y la corriente emergente se puede dirigir a un depósito para la separación de las cápsulas o a un depósito en el que se traten las paredes de las cápsulas endureciéndolas químicamente. Materiales adecuados para el endurecimiento de las cápsulas son el dísocianato de tolueno o el cloruro oxálico. El poli(etileno-co-acetato de vinilo) de este ejemplo está hidrolizado parcialmente hasta aproximadamente un 50 a 53% de los grupos acetato disponibles y se encuentra en el mercado con el nombre comercial "Resina Hidroxivinil" ELVON FB-7802".

E J E M P L O 4

En este ejemplo se prepara el dispositivo como se explica en la figura 2. Los tubos principales y aditivos son preferiblemente de unos 8 milímetros de diámetro interno, las "T" de inducción tienen un diámetro interno de unos 6 milímetros y la aguja de las "T" tiene un diámetro interno de aproximadamente 1.5 milímetros. /En el dispositivo de encapsulación de este ejemplo las agujas empleadas son agujas hipodérmicas del número 14). Se utilizan cuatro depósitos de alimentación, conectado cada uno de ellos a una "T" de inducción mediante un tubo aditivo a través de una bomba. Los tubos aditivos pueden ser de cualquier longitud razonable, generalmente más de 60 centímetros pero menos de 3 metros. El tubo principal está interrumpido a intervalos por las "T" de inducción y los intervalos pueden ser de cualquier longitud razonable, generalmente de más de 60 centímetros y menos de 3 metros. La sección del tubo principal intercalada entre la última "T" de inducción y el depósito de separación de cápsulas es a veces de una longitud extra, incluso del orden de los 4,5 a 6 metros, y se supone que en ella disminuye la turbulencia antes de la llegada al depósito de separación de cápsulas. Se cree que pa-

416409

28 JUN 1973



ra el buen funcionamiento de este dispositivo La longitud total del conducto tiene que ser superior a 3 metros.

555 La bomba se elige de modo que produzca un caudal de unos 15 a 20 mililitros por segundo. El diámetro interno de las agujas utilizadas en las "T" de inducción puede variar bastante, desde 0.25 a 5 milímetros. Una importante consideración en el diseño de la "T" de inducción es la razón entre los diámetros internos de los tubos de la "T" y de la aguja. En este ejemplo esta razón es de 4. Una serie de razones preferentes varía entre 560 2 y 10, siendo la mejor 8, que es la que se cree que es la que opera de forma más aceptable.

En este ejemplo se utilizan cuatro soluciones diferentes:

- 1) La del material de las paredes de las cápsulas.
- 2) La solución de la fase interna de las cápsulas.
- 565 3) Una solución inductora de la separación de fases.
- 4) Una solución para endurecer las paredes de las cápsulas.

570 Los siguientes materiales se disuelven en 50,000 gramos de agua para formar la solución del material de las paredes de las cápsulas:

- 682 g de goma arábica
- 610 g. de urea
- 726 g. de resorcinol
- 490 g. de poli(vinil alcohol).

575 El poli(vinil alcohol) que se utiliza en este ejemplo es a veces una combinación de productos siendo la preferente la de unos 400 g. de poli(vinil alcohol) parcialmente hidrolizado y unos 90 g. de poli(vinil alcohol) muy hidrolizado. Los alcoholes parcialmente hidrolizado y muy hidrolizado son los especificados en el Ejemplo 2.

580



Para la solución de la fase interna se puede emplear cualquier material prácticamente insoluble en agua. En este ejemplo se utiliza un aceite de parafina al que se puede añadir un colorante soluble en aceite para facilitar la observación del proceso de encapsulación.

Ejemplo de un aceite de parafina adecuado es el conocido por el nombre comercial SUNTHENE 430, que es un aceite nafténico de una densidad de unos 0.920 gramos por mililitro y un peso molecular de 340.

La solución inductora de la separación de fases inicia y mantiene separadas la fases de poli(vinilo alcohol)resorcinol para las paredes de las cápsulas y puede ser una cualquiera de varias sales insolubles en agua bien conocidas para este objeto. En el presente ejemplo se utiliza una solución acuosa al dos por ciento en peso de sulfato sódico.

La solución para el endurecimiento de las paredes origina en el material de las paredes de las cápsulas una reacción química que le hace insoluble en agua y que se añade después de que se han formado las paredes. En este ejemplo la solución para el endurecimiento comprende 1100 mililitros de ácido sulfúrico concentrado, 6.500 mililitros de formalina(solución acuosa de formaldehído al 37% en peso) y 10.000 mililitros de agua.

Las soluciones se colocan en sus correspondientes depósitos de alimentación.No se utiliza ningún control de temperatura ya que este sistema de encapsulación tiene su operación óptima entre los 20 y los 25 grados centígrados.La corriente,de la solución del material de las paredes de las cápsulas se inicia en el primer depósito de alimentación y se ajusta a unos 10.6 mililitros por segundo.Después se comienza el flujo de la fase interna de las cápsulas que se ajusta a unos 1.8 mililitros por segundo.

416409

28 JUN. 1973



La solución de sulfato de sodio se añade a la corriente a razón de unos 1.2 mililitros por segundo y, optativamente, la corriente total se pasa por una bomba emulsionadora de la que emerge la fase interna dividida en gotitas de un diámetro de unas 20 a 30 micras, cubriéndose estas gotitas por la fase líquida del material de las paredes para formar las cápsulas embrionarias. Después se añade la solución endurecedora a la corriente principal a razón de unos 2.0 mililitros por segundo conteniendo la corriente al emerger la cápsulas completas de aceite envuelto por el alcohol polivinílico insolubilizado al agua. La corriente de salida es de unos 15.6 mililitros por segundo y, si se desea, toda esta corriente se puede emplear en un proceso de revestimiento en el cual la corriente se dirige sobre la superficie a revestir que se deja después secar quedando un residuo de cápsulas. En el sistema de encapsulación que se acaba de describir se utiliza una reacción química para endurecer las paredes de las cápsulas y no es necesario ningún control térmico.

E J E M P L O 5

Se puede formar un sistema que exige control térmico combinando una corriente de 3 partes de una solución acuosa al 3.6% aproximadamente de gelatina extraída de piel de cerdo al ácido (punto isoeléctrico, pH 8-9) con una corriente de 2 partes de una solución acuosa de goma arábiga al 5.5% aproximadamente para realizar una separación de fases líquido-líquido de un coacervado complejo. La temperatura de la corriente principal debe mantenerse a más de 35 grados centígrados y la temperatura de la solución sensitiva de gelatina debe mantenerse por encima de la temperatura de gelificación. Después se añaden a la corriente principal unas 1.5 partes de material de fase interna prácticamente insoluble en agua y se dirige la corriente a través de un termopermutador que hace

28 JUN. 1954



descender la temperatura por debajo de los 30 grados centígrados. Del termopermutador emergen las cápsulas con las paredes gelificadas y después la corriente se puede dirigir al depósito de separación para enfriarse o se le puede añadir una solución para endurecer las cápsulas.

E J E M P L O 6

Se puede formar un sistema para producir cápsulas utilizando para las paredes materiales hidrofóbicos combinando una corriente de una solución al 2% en tolueno, tricloroetileno, o tetracloroetileno, de poli(etileno-co-acetato de vinilo) del ejemplo 3, con una corriente de 1 parte de aceite de algodón. El poli(etileno-co-acetato de vinilo) es el material de las paredes de las cápsulas, el aceite de algodón es el material inductor de la separación de fases y la corriente resultante se mantiene a unos 75 a 80 grados centígrados. Después se añaden a la corriente principal de 1 a 2 partes de glicerol (el material de la fase interna) y se hace pasar la corriente por un termopermutador que hace descender la temperatura a unos 20 grados centígrados. Del termopermutador emergen cápsulas con las paredes solidificadas y la corriente se puede dirigir al depósito de separación o se puede añadir a la corriente una solución para endurecer las cápsulas. Materiales adecuados para endurecer las cápsulas son el diisocianato de tolueno o el cloruro oxálico.

N O T A

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

REIVINDICACIONES

12.-"METODO DE FABRICACION CONTINUA DE PEQUEÑAS CAPSULAS POLIMERICAS", que se caracteriza por utilizar la separación de fases líquido-líquido en una solución del material polimérico

416409

28 JUN. 1978



675 de las paredes de las cápsulas en la que se han dispersado par-
tículas o gotitas del material de los núcleos de las cápsulas, y
la deposición del material de las paredes alrededor de las men-
cionadas partículas o gotitas, y en el que en la práctica los
materiales para la fabricación de las cápsulas se introducen
de forma continua en un conducto, realizándose la formación de
las cápsulas mientras circulan los mencionados materiales en
corriente turbulenta por el conducto, retirándose de la corrien-
te las cápsulas de forma continua, y en el que el conducto está
680 sometido a unas condiciones predeterminadas de temperatura que
se mantienen en toda su longitud.

2º.-"METODO DE FABRICACION CONTINUA DE PEQUEÑAS CAPSULAS
POLIMERICAS" de acuerdo con la reivindicación 1, que se carac-
teriza porque en cualquier posición particular a lo largo del
685 conducto la temperatura se mantiene prácticamente constante.

3º.-"METODO DE FABRICACION CONTINUA DE PEQUEÑAS CAPSULAS
POLIMERICAS" de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, que se
caracteriza porque los materiales para la fabricación de las cáp-
sulas se someten inicialmente a un mezclado previo antes de in-
690 troducir los en el conducto.

4º.-"METODO DE FABRICACION CONTINUA DE PEQUEÑAS CAPSULAS
POLIMERICAS" de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, que
se caracteriza porque, por puntos espaciados a lo largo del con-
ducto, se introducen diferentes materiales para la fabricación
695 de las cápsulas en un orden predeterminado.

5º.-"METODO DE FABRICACION CONTINUA DE PEQUEÑAS CAPSULAS
POLIMERICAS" de acuerdo con la reivindicación 4, que se caracte-
riza porque, por un punto del conducto donde las cápsulas ya se
han formado, se introduce un material que endurece las paredes
700 de las cápsulas.

446409

28 JUN 1973



62.-"METODO DE FABRICACION CONTINUA DE PEQUEÑAS CAPSULAS

POLIMERICAS" de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, que se caracteriza porque la solución es acuosa o bien se utiliza un solvente orgánico.

705

72.-"METODO DE FABRICACION CONTINUA DE PEQUEÑAS CAPSULAS

POLIMERICAS" de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza porque el proceso de encapsulación continua se realiza en un aparato que comprende un conducto provisto de un acceso por donde se introducen los materiales de fabricación íntimamente mezclados y una salida por donde emergen las cápsulas formadas, un dispositivo de bombeo para mantener un flujo turbulento de los mencionados materiales en el conducto y unos dispositivos de control térmico espaciados a lo largo del conducto y dispuestos para mantener unas temperaturas constantes en puntos determinados del conducto.

710

715

82.-"METODO DE FABRICACION CONTINUA DE PEQUEÑAS CAPSULAS

POLIMERICAS" de acuerdo con la reivindicación 7, que se caracteriza porque el acceso del conducto está conectado a un depósito de premezclado en el que se prepara la dispersión de los materiales para la fabricación de las cápsulas.

720

92.-"METODO DE FABRICACION CONTINUA DE PEQUEÑAS CAPSULAS

POLIMERICAS" de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza porque el conducto posee una pluralidad de accesos espaciados por donde se introducen diferentes materiales para la fabricación de las cápsulas y una salida por donde emergen las cápsulas, terminadas, una pluralidad de dispositivos de bombeo, uno por cada sección del conducto comprendida entre dos accesos, para mantener en el conducto un flujo turbulento de los mencionados materiales, y unos dispositivos de control térmico espaciados a lo largo del conducto y dispuestos para mantener unas temperatu-

725

730

416409

28 JUN.



ras constantes en determinados puntos del conducto.

735

10.-"METODO DE FABRICACION CONTINUA DE PEQUEÑAS CAPSULAS POLIMERICAS!" de acuerdo con la reivindicación 9, que se caracteriza porque cada acceso está asociado a una parte del conducto en que éste se curva con un ángulo superior a los cuarenta y cinco grados para aumentar el flujo turbulento.

740

11.-"METODO DE FABRICACION CONTINUA DE PEQUEÑAS CAPSULAS POLIMERICAS!" de acuerdo con las reivindicaciones 9 y 10, que se caracteriza porque a cada acceso, excepto el primero, va conectado un tubo en forma de T, estando dispuesto este tubo de forma que la parte del mismo correspondiente al trazo vertical de la T, recibe los materiales para la fabricación de las cápsulas introducidos por los accesos anteriores, mientras que en la parte del tubo correspondiente al trazo horizontal de la T lleva montada en su interior una aguja hueca a través de la cual se introduce en el conducto un material para la fabricación de las cápsulas, prolongándose la aguja hasta un punto ya rebasada la intersección de los dos trazos de la T.

745

750

12.-"METODO DE FABRICACION CONTINUA DE PEQUEÑAS CAPSULAS POLIMERICAS!" de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 11, que se caracteriza porque el conducto tiene una longitud de más de 3 metros, un diámetro interior de menos de 25 milímetros y es de sección prácticamente uniforme.

755

13.-"METODO DE FABRICACION CONTINUA DE PEQUEÑAS CAPSULAS POLIMERICAS!"

Todo ello, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de 26 hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola cara, a la que se acompañan, los dibujos que la ilustran.

760

Madrid a, 28 JUN. 1973

Carlo Salas
- 26 -

SM

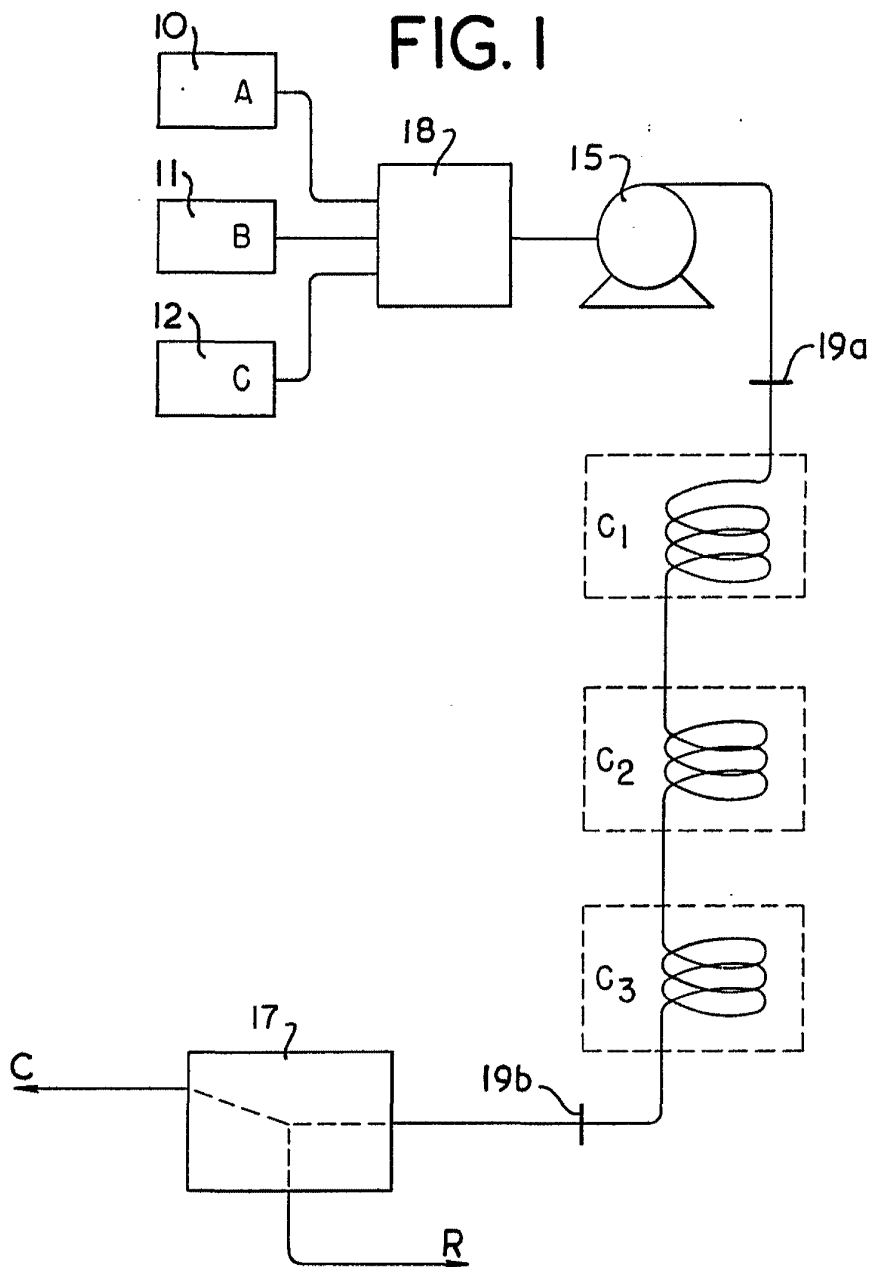
416409

416409

28 JUN. 1920



FIG. 1



Madrid,

28 JUN. 1920

Carlo Zatterin

Escala variable

416409



28 JUN 1949

FIG. 2

416409

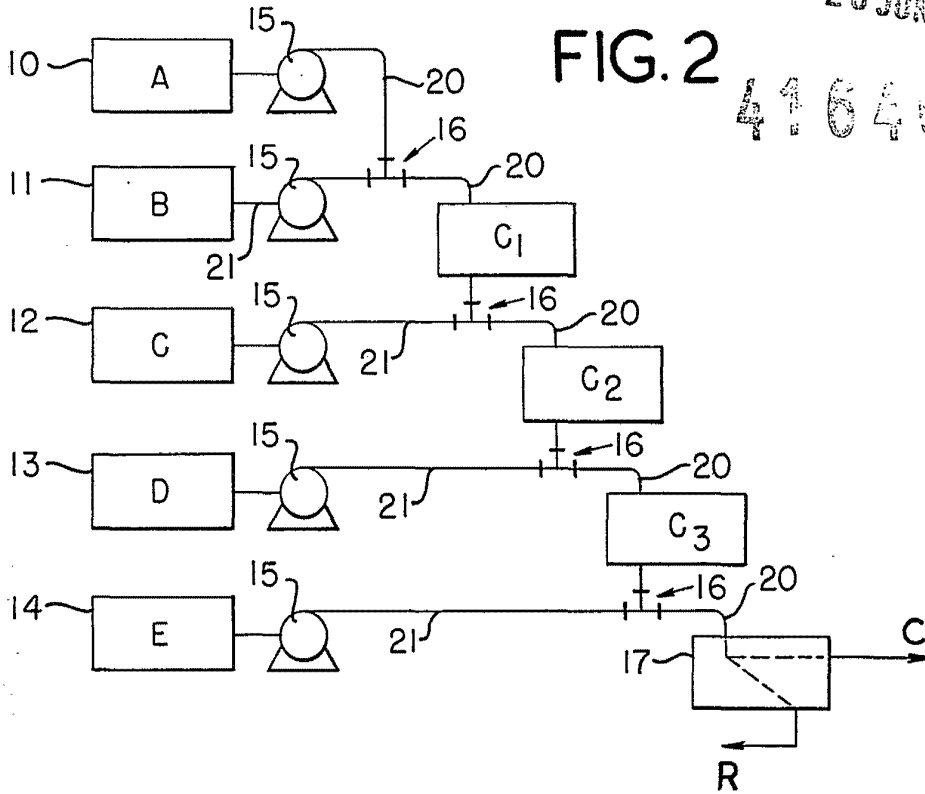
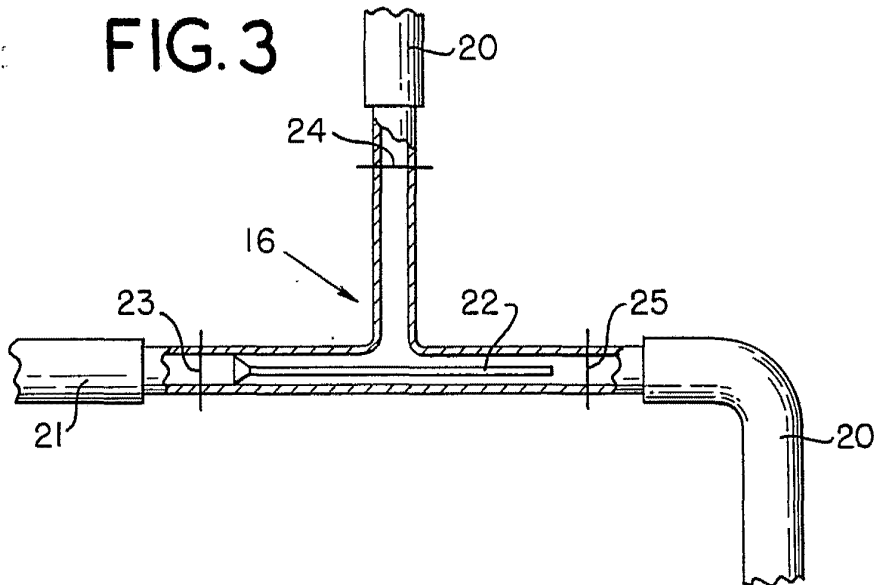


FIG. 3



Madrid,

28 JUN 1949

Escala variable

Carlo S. ...