

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

NUMERO	465483
FECHA DE PRESENTACION	

A2

CERTIFICADO DE ADICION

FE. 6-11-78

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 755.831 755.832			(32) FECHA 30-12-1976 "	(33) PAIS Norteamérica "
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J; C08J	(61) PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA		
(54) TITULO DE LA INVENCIÓN 1º Certificado de Adición por "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL 438.827, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CAPSULAS POLIMERICAS DE MUY PEQUEÑO TAMAÑO".				
(71) SOLICITANTE (S) NCR CORPORATION				
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Dayton, Ohio, EE.UU				
(72) INVENTOR (ES) Peter L. Foris, Robert W. Brown, y, Paul S. Phillips jr.				
(73) TITULAR (ES) NCR CORPORATION				
(74) REPRESENTANTE D. Carlos Ballesteros Sierra				

POOR
QUALITY

La presente invención se refiere a las mejoras introducidas en el objeto principal de la Patente 438,827, por: Procedimiento para la obtención de cápsulas poliméricas de muy pequeño tamaño. El proceso implica la separación de fases líquida-líquida de una solución relativamente concentrada de material polimérico, para ser utilizado en la formación de paredes de para las cápsulas diminutas.

Muchas combinaciones de materiales han sido utilizadas en el pasado, en busca de composiciones que produjeran ciertas características físicas en paredes de cápsulas o que permitieran realizar el proceso de encapsulación en ciertas condiciones requeridas. Como ejemplos de las características deseables de cápsulas, pueden mencionarse: tamaño reducido, impermeabilidad de las paredes de las cápsulas a la difusión y resistencia de las paredes de las cápsulas para resistir las fuerzas normales de manipulación. Como ejemplos de condiciones deseables de proceso, son importantes un pH relativamente elevado, tiempos relativamente breves y una producción y concentración relativamente elevadas.

El proceso de la presente invención prevé la fabricación de paredes de cápsulas a partir de la polimerización de urea y formaldehído, urea de dimetilol o urea de dimetilol metilada con los beneficios de un polímero de condensación bien formado pero sin las desventajas de una dilución necesaria, fragilidad, y formación de pepitas, que han asolado los procesos anteriores. El proceso de encapsulación de la presente invención se lleva a efecto con toda efectividad a altas concentraciones de las cápsulas, en cuyas concentraciones la viscosidad del sistema permanece dentro de límites líquidos efectivos y operables. Adicionalmente, el proceso

de la presente invención tiene como resultado la fabricación o elaboración de predes de cápsulas que son relativamente impermeables y fuertes.

35 De este modo y de acuerdo con la invención, se ha previsto un procedimiento para producir cápsulas poliméricas diminutas, en masa, mediante la polimerización in situ de urea de dimetilol monomérica o urea de dimetilol metilada, o un polímero de bajo peso molecular de las mismas, en un vehículo acuoso que contiene, dispersas dentro de él, partículas o gotitas de un material de núcleo de las cápsulas sustancialmente hidrosoluble, en el que la polimerización se lleva a cabo en presencia de un polielectrolito polimérico, negativamente cargado, que tiene una espina dorsal de hidrocarburo alifático lineal con un promedio de dos grupos carboxílicos o anhídridos por cada cuatro a 40 seis átomos de carbono de la espina dorsal.

45 De acuerdo con otro aspecto de la invención, se ha previsto un procedimiento para producir cápsulas poliméricas diminutas, en masa, mediante la polimerización in situ de urea y de un aldehído en un vehículo acuoso que contiene, dispersas dentro de él, partículas o gotitas de un material de núcleo de cápsulas sustancialmente hidrosoluble, en el que la polimerización se lleva a cabo en presencia de un polielectrolito polimérico, negativamente cargado, seleccionado de un copolímero anhídrido maléico-polipropileno, un copolímero anhídrido maléico-polibutadieno y un copolímero anhídrido maléico-acetato de polivinilo.

50 La urea, formaldehído, urea de dimetilol o urea de dimetilol metilada son los materiales de partida en la reacción de la polimerización de condensación llevada a cabo en presencia

55

60

del material de polielectrolito polimérico negativamente
cargado, que actúa como modificador del sistema. Los mate-
riales de partida de urea de dimetilolo de urea de dime-
tilol metilada pueden utilizarse en forma monomérica o como
65 su polímero de bajo peso molecular, y su referencia en la
presente solicitud incluye todas estas formas. El modifi-
cador del sistema tiene una carga negativa de carboxilo
en solución acuosa. Aún cuando no se cree que el modifioa-
dor del sistema forma cualquier complejo fuerte o combina-
70 ción sustancial con los materiales de partida antes de la
polimerización, se piensa que el modificador interfiere,
en cierta manera, en la reacción de polimerización. El mecanis-
mo de la interferencia no se comprende y es especialmente
difícil comprender porque el modificador no se incluye en
75 las paredes de las cápsulas terminadas en cantidades apre-
ciables. El modificador del sistema adquiere cierta parte
activa en la reacción de polimerización resultante, como
se evidencia por la viscosidad reducida del sistema en
concentraciones poliméricas incrementadas y el aumento de
80 eficiencia de los materiales componentes polimerizantes con
un aumento de pH óptimo de polimerización. Preferentemente,
el modificador del sistema tiene que incluirse en el sis-
tema de encapsulado antes que comience la reacción de poli-
condensación. La fragilidad característica del material de
85 las paredes de las cápsulas polimérica resultante es atenua-
do en cierto modo por ese residuo del modificador y el efec-
to, en la mayoría de los casos, es un beneficio fortuito.
Los ejemplos de modificadores apropiados del sistema com-
prenden copolímeros anhídridos málicos hidrolizados, los
90 cuales son preferidos, tales como el copolímero anhídrido

maléico-polietileno(EMA), el copolímero anhídrido maléico-
éster de vinilo polimetílico (PVEMA), el copolímero anhí-
drido maléico-polipropileno (PMA), el copolímero anhídri-
do maléico-polisobutileno (IEMA), el copolímero anhídri-
do maléico-polibutadieno (EMA), el copolímero anhídrido
95 maléico-acetato polivinílico (PVAMA); y poliacrilatos, co-
mo el ácido poliacrílico.

Con relación ulterior a los modificadores preferidos del
sistema, parece haber una escala de peso molecular dentro
100 de la cual se obtienen los mejores resultados. Los modifi-
cadores apropiados del sistema permiten y mantienen el si-
stema de encapsulación de urea polimerizante y formaldehído
DMU, ODMU, a viscosidades relativamente bajas y elabora-
bles. Los materiales negativamente cargados que, de otro
105 modo, podrían ser apropiados como modificadores del siste-
ma, son inapropiados a pesos moleculares que son demasiados
bajos. Inexplicablemente, los modificadores del sistema
por debajo de cierto peso molecular hacen que el sistema
se espesen y se solidifiquen, mientras que los materiales
110 de peso molecular apropiadamente elevado mantienen la vis-
cosidad del sistema a un nivel bajo aceptable. El efecto
de la viscosidad no se entiende, y no puede ofrecerse nin-
guna explicación para los modificad res del sistema de e-
levado peso molecular que utilizan baja viscosidad y los
115 materiales de los modificadores del sistema de bajo peso
molecular que utilizan alta viscosidad. El peso molecular
crítico no está representado por un claro cambio de idonei-
dad a no idoneidad sino por una transición de preferencia
a viscoso o solidificado a medida que disminuye el peso
120 molecular. Así mismo, el peso molecular bajo crítico pare-

se variar en cierto modo con diferentes clases de los modificadores apropiados del sistema. Por ejemplo, el copolímero anhídrido maléico-polietileno debe tener un peso molecular por encima de 1000; el copolímero anhídrido maléico-éster de vinilo polimetílico, por encima de 250.000; y el ácido poliacrílico, por encima de 20.000.

125

La cantidad de modificador del sistema en el sistema de encapsulación debe ser suficiente para asegurar un a interferencia apropiada con la reacción de condensación para formar el polímero. Desde luego, si el modificador del sistema está presente en concentraciones muy altas, la viscosidad del sistema será inoperablemente elevada. Como regla general, el sistema de encapsulación debe incluir, por lo menos, un 0,75 de modificador del sistema. Por otra parte,

130

tiene que recordarse que la variedad de materiales apropiados excluye el establecimiento de un máximo general exacto debido a diferencias habidas en la viscosidad de la solución. Puede decirse que raramente se utiliza o requiere más de un 10 por ciento. Sin embargo, puede utilizarse una cantidad de modificador del sistema de hasta el 15 por ciento, si se desea.

135

Generalmente, puede indicarse que la cantidad de material modificador del sistema empleada es la cantidad suficiente para modificar la polimerización de la urea con formaldehído, en una realización, o la polimerización de la urea de dimetilol o la urea de dimetilol metilada, en otra realización de la invención, de modo que permita la formación de paredes capsulares poliméricas de ellas.

140

El material contenido dentro de las paredes de las cápsulas formadas de acuerdo con esta invención, esto es, el material

145

150

de núcleo de las cápsulas, no es relativamente importante para la práctica de la invención y puede ser cualquier material, sólido, líquido o gaseoso, que sea sustancialmente hidróinsoluble y que no reaccione con el material previsto de las paredes de las cápsulas o con cualesquiera otros componentes del sistema de encapsulación, en detrimento del proceso. Unos pocos de los materiales que pueden utilizarse como materiales de núcleo de las cápsulas comprenden, entre una multitud de otros, líquidos hidróinsolubles, o líquidos sustancialmente hidróinsolubles, como son el aceite de oliva, los aceites de pescado, los aceites vegetales, el aceite de espermá, el aceite mineral, el xileno, tolueno, queroseno, bifenil clorado y salicilato metílico; materiales similares sustancialmente hidróinsolubles de naturaleza sólida por fusible, como son el naftaleno y la manteca de cacao; sales y óxidos metálicos hidróinsolubles; materiales fibrosos, como la celulosa o el amianto; materiales poliméricos sintéticos hidróinsolubles; minerales, pigmentos, vidrios; aromas, fragancias; composiciones biocidas; composiciones fisiológicas; y compuestos fertilizantes.

El proceso de esta invención comprende preferentemente, como una realización, las etapas de establecer una solución acuosa, monofásica, del modificador del sistema y urea, en la que se dispersa el material de núcleo de las cápsulas propuesto, sustancialmente insoluble en la solución y sustancialmente no reactivos químicamente con cualquiera de los solutos. Se mantiene la fuerza dispersante, se añade formaldehído al sistema y, en la reacción entre la urea y el formaldehído, un material polimérico de urea-formal-

dehído se separa de la solución como fase de la solución líquida relativamente de alta concentración en la urea-formaldehído. La fase líquida separada conteniendo urea-formaldehído humedece y envuelve las partículas del material de núcleo de las cápsulas disperso para producir cápsulas embrionicas de paredes líquidas. La reacción continuada del material de urea-formaldehído, preferentemente con agitación, por ejemplo, revolviéndola, produce paredes de cápsula sólidas y sustancialmente hidróinsolubles. No es necesaria la agitación para que prosiga la reacción de condensación.

Es importante hacer observar que: (a) después de la formación del sistema y el comienzo de la reacción de condensación formadora de paredes de cápsulas, no hay ninguna fase de dilución en el proceso; (b) la presencia del modificador del sistema permite la generación de una alta concentración de polímero de urea-formaldehído a una viscosidad relativamente baja; (c) el resultante sistema de viscosidad baja de alta concentración permite la separación de la fase líquida y subsiguiente polimerización en un sólido para producir cápsulas, en masa, en una concentración, en volumen, en el vehículo de elaboración no posible antes. En otra realización de la invención, se prepara una solución acuosa, monofásica, de urea de dimetilol o de urea de dimetilol metilada y dicho modificador del sistema, y el material de núcleo de las cápsulas se dispersa en ella. Al calentarla, preferentemente con agitación, por ejemplo, revolviéndola, la reacción de condensación prosigue para dar un polímero de condensación que se separa de la solución como fase de solución líquida y humedece y envuelve

las partículas del material de núcleo de las cápsulas disperse para producir cápsulas embrionarias de paredes líquidas, que, eventualmente, se convierten en paredes de cápsulas sólidas y sustancialmente hidrosolubles.

- 215 Alternativamente, los diversos componentes del sistema pueden combinarse en cualquier orden que se desee con la única limitación de que el modificador del sistema tiene que estar presente en el sistema a medida que se lleva a efecto la reacción de polimerización. El material de núcleo de las
- 220 cápsulas disperse en el sistema en cualquier momento antes de las fase líquida separada de material polimérico se hace sólido o está tan polimerizado que las partículas dispersas del núcleo de las cápsulas no se envuelven por el polímero resultante.
- 225 La reacción de polimerización, incluso alterada por el modificador del sistema, es una reacción de condensación realizada en medio ácido. La condensación puede realizarse en un sistema acuoso con un pH de 0 a 7, siendo variables las exigencias de tiempo y de temperatura para optimizar la
- 230 reacción. Como efecto del modificador del sistema y su relación con la condensación, el pH apropiado para la operación de esta invención es del orden de 2,5 y 4,0, siendo el pH más preferido de 3,5. A medida que aumenta el pH del sistema, sirve de ayuda aumentar las temperaturas del sistema de encapsulación también. Las temperaturas apropiadas
- 235 de operación oscilan de aproximadamente 25 a 100° centígrados, en condiciones de ambiente, prefiriéndose 50-55° C. En cuanto a las cantidades relativas de urea y de formaldehído a utilizar en la reacción, se ha podido comprobar
- 240 que la relación molar de formaldehído a urea debe ser, pre-

ferentemente, de 1,6:1 a 3:1.

Una vez la reacción ha progresado al punto en que las paredes de las cápsulas se han solidificado y, a este respecto, se ha completado la fabricación de las cápsulas, éstas pueden separarse del vehículo de elaboración filtrándose y lavandolás en agua. Entonces, las paredes de las cápsulas, pueden secarse colocando las cápsulas en un secador de aire forzado. Sin embargo, debe entenderse que no es preciso que las paredes de las cápsulas estén secas o incluso se separen del vehículo líquido antes de su utilización. Si, para algún fin propuesto, se desea así, el producto capsular de esta invención puede suministrarse como un fango de cápsulas en un portador líquido, bien se a el vehículo de elaboración o no, para utilizar, por ejemplo, en composiciones de revestimiento de papel, pinturas o compuestos insecticidas.

Las cápsulas individuales preparadas por la presente invención son sustancialmente esféricas y pueden fabricarse con diámetros de menos de un micrón a 100 micrones, siendo el tamaño preferido del orden de $\frac{1}{2}$ a 50 micrones de diámetro. El producto capsular de esta invención puede elaborarse de manera que presente la forma de cápsulas individuales teniendo cada entidad, como fase interna, una partícula de material de núcleo de cápsulas, o de agregados de cápsulas individuales teniendo cada entidad agregada varias partículas de material de núcleo de cápsulas. Los agregados de cápsulas pueden elaborarse en tamaños de orden de unos pocos micrones de diámetro a varios cientos de micrones de diámetro, según el tamaño y el estado del material de núcleo incluido.

Ajustando el grado de agitación, pueden producirse gotitas de cualquier tamaño del material de núcleo de cápsulas líquidas propuesto. Además, la cantidad de material de núcleo de las cápsulas propuesto puede modificarse para cambiar la cantidad de cápsulas terminadas que es fase interna, en oposición al material de las paredes de las cápsulas. Las cápsulas pueden elaborarse generalmente a partir de menos del 50 por ciento de fase interna al 95 por ciento de fase interna, o más.

En los ejemplos que siguen, salvo indicación en contrario, todos los porcentajes y designaciones de partes indican el porcentaje y las partes, en peso; y todas las indicaciones de temperatura indican grados centígrados. Todas las soluciones, salvo indicación en contrario, son soluciones acuosas.

Ejemplo 1

En un recipiente demozola, de aproximadamente un litro de capacidad, y provisto de medio de agitación y calentamiento, se depositan: 100 gramos de una solución acuosa al 10 por ciento de copolímero anhídrido maléico-polipropileno hidrolizadas como modificador del sistema; 10 gramos de urea; 1 gramo de resorcina; y 200 gramos de agua, como vehículo de elaboración. El pH se ajusta a 3,5, utilizando una solución acuosa de hidróxido sódico al 20 por ciento; y se emulsionan 180 mililitros de un material de núcleo de cápsulas en el vehículo de elaboración para producir gotitas móviles de fase interna de un tamaño medio de menos de aproximadamente 10 micrones en una solución monofásica del vehículo de elaboración. El material de núcleo de las cápsulas es una solución colorante oleosa que comprende 3,3-bis.

(4-Dimetil-aminofenil)-6-dimetileminoftalida y 3,3-bis-(1-etil-2-metilindol-3-yl)-ftalida en una mezcla de solventes que comprende un benceno do etilo bencilado y un aceite de hidrocarburo de temperatura alta de ebullición, con una gama de destilación de 205-250 grados centígrados, 305
Luego, se añaden 25 gramos de una solución de formaldehído acuosa al 37 por ciento al sistema. Se mantiene la agitación, el sistema calienta a aproximadamente 55 grados y, bajo agitación continuada, la temperatura se mantiene durante unas dos horas y luego se deja que disminuya a la 310
temperatura ambiente (alrededor de 25 grados). Se obtienen cápsulas que contienen dicho material de núcleo.

Ejemplo 2

Este ejemplo es idéntico al Ejemplo 1, exceptuando que se 315
utilizan 100 gramos de una solución acuosa al 10 por ciento de un copolímero anhídrido maléico-poliisobutileno hidrolizado como modificador del sistema. De nuevo, se obtienen cápsulas uniformes con fuertes paredes de cápsulas, utilizando el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 320
1.

Ejemplo 3

Este ejemplo es idéntico al Ejemplo 1, exceptuando que se 325
utilizan 100 gramos de una solución acuosa al 10 por ciento de copolímero anhídrido maléico-polibutadieno hidrolizado como modificador del sistema. De nuevo, se obtienen cápsulas satisfactorias conteniendo la solución colorante oleosa.

Ejemplo 4

Se disuelven 20 gramos de urea de dimetilol (DMU) en 200cc. 330
de agua, añadiendo 200 cc. de agua en ebullición a la DMU

335 en un vaso picudo provisto de un agitador magnético. La solución se enfría a aproximadamente 45°C, y, después, se le añaden alrededor de 2,7 cc. de una solución acuosa de hidróxido sódico al 20 por ciento, 100 gramos de copolímero anhídrido maléico-polietileno hidrolizado y 1 gramos de resorcina. El pH final es de aproximadamente 3,5. El material de núcleo estándar descrito en el Ejemplo 1, en una cantidad de 180 gramos se emulsiona en la solución. Luego, el sistema se calienta en una temperatura de 55°C en un baño de agua. Luego, se prosigue la agitación y el calentamiento durante unas dos horas; se deja que la temperatura disminuya a las condiciones ambientales (alrededor de 25°C). Las cápsulas resultantes de la solución colorante oleosa tienen una gama de tamaño de forma aproximadamente 1 a 15 micrones y representan más del 40 por ciento, en volumen, del sistema encapsulación.

340

345

Ejemplo 5

350 Se prepara una solución combinando 50 gramos de una solución al 10 por ciento de copolímero anhídrido maléico-éster de vinilo de polimetilo (vendido bajo la marca comercial "Gantrez 149"), 0,5 gramos de resorcina, aproximadamente 1,4 cc. de una solución acuosa al 20 por ciento de NaOH y 10 gramos de urea de dimetilol disuljeta en 100 gramos de agua caliente (95°C). El pH se ajusta a 2,5. Se emulsionan 90 gramos (100 cc) del material de núcleo estándar descrito en el Ejemplo 1, en la solución, y ésta se coloca en un baño de agua metiendo a una temperatura de 55°C.

355

360 La formación de las paredes de las cápsulas se determina por la llamada prueba de aspiración adicional CF. La emulsión conteniendo todos los ingredientes formadores de cápsu-

365 las es revestida sobre un papel reactivo CF. El color se forma mediante la reacción de colorante con el revestimiento CF. La formación de las paredes se demuestra por la mitigación del color cuando la emulsión se reviste posteriormente y se mide por un opacómetro para dar la reflectancia de la superficie revestida. Después de 4 horas, la aspiración de esta emulsión en una tira de prueba CF dió un valor de reflectancia de 63%.

Ejemplo 6

370 Tal y como se describe en el Ejemplo 5, se mezclan 20 gramos de una solución al 25% de ácido poliacrílico (vendido bajo el nombre comercial de Acrysol A-5), 30 gramos de agua, 0,5 gramos de resorcina, aproximadamente 1,5cc, de una solución acuosa al 20% de NaOH y 10 gramos de urea de dimetilol disuelta en 100 gramos de agua caliente (95°C).

375 El pH se ajusta a 2,5. Se emulsionan 90 gramos (100 cc) del material de núcleo standard en la solución y ésta se coloca en un baño de agua mantenido a una temperatura de 55°C.

380 Al cabo de una hora y 20 minutos, una muestra de esta emulsión revestida sobre una tira de muestra CF dió un valor de reflectancia del 61%.

Ejemplo 7

385 Se mezclan 50 gramos de una solución al 10% de copolímero anhídrido maléico-polipropileno, 0,5 gramos de resorcina, 1,4 cc. de una solución acuosa al 20% de NaOH y 10 gramos de urea de dimetilol disuelta en 100 gramos de agua caliente (95°C), para formar una solución. El pH se ajusta a 3,5. Se emulsionan 90 gramos (100 cc) del material de núcleo standard en la solución, y está se coloca en un baño de

390

agua mantenido a una temperatura de 55°C.

Al cabo de una hora, una muestra de esta emulsión revestida sobre una tira de prueba CF dió un valor de reflectancia del 58%.

395

Ejemplo 8

Se prepara una solución al 10 por ciento de copolímero anhídrido maléico-polisobutileno, disolviendo el polímero con la ayuda de NaOH y tratando después la solución resultante con una resina permutadora de iones fuertemente catiónica (vendida bajo el nombre comercial de Amberlite IR 120). El pH de esta solución, cuando se diluye con 2 partes de agua, es de 3,5.

400

Se mezclan 50 gramos de dicha solución al 10% de copolímero anhídrido maléico-polisobutileno, 0,5 gramos de resorcina y 10 gramos de urea de dimetilol disuelta en 100 gramos de agua caliente (95°C). Se emulsionan en la solución 90 gramos (100 cc) del material de núcleo standard y la solución se coloca en un baño de agua mantenido a una temperatura de 55°C.

405

Al cabo de una hora, una muestra de esta emulsión revestida sobre una tira de prueba de CF dió un valor de reflectancia del 52%. Un ejemplo de esta emulsión, cuando se reviste sobre un papel de base no reactivo, dió una reflectancia del 53%.

410

415

Ejemplo 9

Se prepara una solución de 38,5 gramos de una solución acuosa al 13% de copolímero anhídrido maléico-polibutadieno (vendida bajo el nombre comercial de Maldene 285) en agua, 0,5 gramos de resorcina, 0,9cc. de una solución al 20% de NaOH, 11,5 gramos de agua y 10 gramos de urea de dimetilol disuel-

420

ta en 100 gramos de agua caliente (95°C), el pH se ajusta a 3,5. Se emulsionan 90 gr mos (100 cc) del material de núcleo standard en la solución, y esta se coloca en un baño de agua mantenido a una temperatura de 55°C.

425 Al cabo de una hora y 15 minutos, una muestra de esta emulsión revestida sobre una tira de prueba OF dió un valor de reflectancia del 62%.

Ejemplo 10

430 Una solución de 400 gramos de agua, 200 gramos de una solución acuosa al 10% de copolímero anhídrido maléico-polietileno (vendido bajo el nombre comercial de EMA 31), y 2 gramos de resorcina, se ajusta a un pH de 3,5 con una solución acuosa al 20% de NaOH. En esta solución, se emulsionan 400 ml. del material de núcleo standard descrito en el

435 Ejemplo 1.

Muestra A

440 A una porción de 484 gramos de la mencionada emulsión, mantenida a en agitación en un baño de agua a 55°C, se añade una solución de 22,8 gramos de resina de urea de dimetilol metilado (vendida bajo la marca comercial de Beetle 60 Resin) y 15,0 gramos de agua.

Muestra B

445 A una porción de 484 gramos de la mencionada emulsión, mantenida en agitación en un baño de agua a 55°C, se añade una solución de 20,1 gramos de resina de urea de dimetilol metilada, (vendida bajo el nombre comercial de Beetle 65 Resin) y 17,7 gramos de agua.

450 Las muestras A y B se mantienen en agitación durante la noche en el baño de agua. El calor aplicado al baño de agua, se interrumpe dos horas des uee de haber añadido los

reactivosquímicos.

455 Las dos muestras dellote fueron comprobadas para determinar el grado de encapsulación revistiendo las aspiraciones de los lotes sobre las láminas CF a varios intervalos de tiempo. Se obtuvieron los valores de reflectancia siguientes cuando los lotes se comprobaron al cabo de 19 horas de agitación durante toda la noche:

Lectura del opacímetro de aspiración sobre CF.

	<u>Muestra A</u>	<u>Muestra B</u>
460	70	69

Los lotes de las muestras A y B también fueron formuladas y revestidas para producir, con todo éxito, láminas CB.

Ejemplo 11

465 Una solución de 100 gramos de agua, 50 gramos de una solución acuosa al 10% de copolímero anhídrido maléico-éster de vinilo polimetílico (vendido bajo el nombre comercial de Gantrez 169) y 0,5 gramos de resorcina se ajusta a un pH de 3,5 con una solución acuosa al 20% de NaOH. En esta solución se emulsionan 100 ml. del material de núcleo standard.

470 La emulsión se coloca en un baño de agua a 55°C y se le añade una solución de 10 gramos de resina de urea de dimetilol metilada (Beetle 65 Resin) y 8,9 gramos de agua. La agitación se prosigue durante 19 horas, pero el calor se interrumpe al cabo de 3 horas.

475 La lectura de reflectancia de una aspiración sobre una lámina CF después de 19 horas fue de 60.

Ejemplo 12

480 Una solución de 130 gramos de agua, 20 gramos de una solución acuosa al 40% de ácido poliacrílico (Acrysol A-5) y

0,5 gramos de resorcina se ajusta a un pH de 3,5 con una solución acuosa al 20% de NaOH. En ella, se emulsionan el material de núcleo standard en una cantidad de 100 ml. La emulsión se coloca en un baño de agua a 55°C y se le añade una solución de 10 gramos de resina de urea de dimetilol metilada (Beetle 65 Resin) y 8,9 gramos de agua. La agitación se prosigue durante 19 horas, pero el calor se interrumpe al cabo de 2-1/2 horas.

485

La lectura de la reflectancia de una aspiración sobre una lámina CF después de 19 horas fué de 74.

490

Ejemplo 13

Una solución de 50 gramos de una solución al 10% de copolímero anhídrido maléico-polipropileno, 100 gramos de agua, 10 gramos de resina de urea de dimetilol metilada (Beetle 65 Resin) y 0,5 gramos de resorcina se ajusta a un pH de 3,5 con una solución acuosa al 20% de NaOH. En la solución, se emulsionan 90 gramos (100 ml.) del material de núcleo standard y la emulsión se coloca en un baño de agua a 55°C. Al cabo de 2 horas, una muestra de esta emulsión revestida sobre una tira de prueba CF dió una reflectancia del 61%.

495

500

Ejemplo 14

Una solución de 50 gramos de una solución al 10% de copolímero anhídrido maléico-polisobutileno, 100 gramos de agua, 10 gramos de resina de dimetilol metilada (Beetle 65 Resin) y 0,5 gramos de resorcina se ajusta a un pH de 3,5 con NaOH. Se emulsionan 90 gramos (100 ml.) del material de núcleo standard, en la solución, y esta se coloca en un baño de agua de 55°C.

505

Al cabo de dos horas, una muestra de esta emulsión revestida sobre una tira de prueba CF dió una reflectancia del 53%.

510

Una muestra revestida sobre papel no reactivo mostró una reflectancia del 54%.

Ejemplo 15

515 Una solución de 33,5 gramos de una solución al 13% de copolímero anhídrido maléico-polibutadieno (Maldene 285), 101,5 gramos de agua, 10 gramos de resina de urea de dimetilol metilada (Beetle65 Resin) y 0,5 gramos de resorcina se ajusta a un pH de 3,5 con NaOH. Se emulsionan 90 gramos (100 ml.) del material de núcleo standard en esta solución, y ésta se coloca en un baño de agua a 55°C.

520 Al cabo de dos horas y 30 minutos, una muestra revestida sobre una tira de prueba de CF dió un valor de reflectancia del 48%. Una muestra revestida sobre papel no reactivo dió una reflectancia del 50%.

Ejemplo 16

525 Este ejemplo demuestra que la encapsulación puede obtenerse incluso sin agitación después de que los ingredientes han sido combinados.

530 Una solución de 100 gramos de una solución al 10% de copolímero anhídrido maléico-polietileno (EMA-31), 100 gramos de agua, 10 gramos de urea, y 1 gramo de resorbina se ajusta a un pH de 3,5 con 20% de NaOH. En la solución, se emulsionan 200 cc. del material de núcleo standard descrito en el Ejemplo 1, y se añaden 25 cc. de una solución de formaldehído al 37%. La emulsión se coloca en un baño de agua a 535 55°C sin agitación. Se obtienen cápsulas con todo éxito sin ninguna agitación o batido., pues el lote no se ajusta.

540 Las aspiraciones sobre láminas CF muestran la formación de cápsulas, alcanzando la lectura del opacímetro 60 en aproximadamente una hora.

Ejemplo 17

Se prepara una solución al 10% de copolímero anhídrido maléico-acetato de polivinilo, dispersando el polímero en agua fría, y disolviéndolo por la adición de 0,4ml. de una solución acuosa al 20% de NaOH por gramo de polímero seco. Cincuenta gramos de la solución del copolímero, 100 gramos de agua, 5 gramos de urea y 0,5 gramos de resorcina se combinan y ajustan a un pH de aproximadamente 3,6 con NaOH. En la solución, se emulsionan 90 gramos (100 ml.) del material de ndoleo standard, y se le añaden 12,5 ml. de una solución acuosa al 37% de formaldehído. La emulsión se coloca en un baño de agua a 55°C. El calor se interrumpe al cabo de 4 horas, y la emulsión se deja en el baño de agua durante toda la noche.

Una muestra de la emulsión resultante revestida sobre una tira de prueba CF dió una lectura del opacímetro del 56%. Una muestra de la emulsión revestida sobre papel no reactivo dió una lectura del opacímetro del 65%.

N O T A

En resumen, el 1º Certificado de Adición que por 20 años se solicita registrar en España, deberá recaer sobre las siguientes:

565

REIVINDICACIONES

570 1ª.-Primer Certificado de Adición por mejoras introducidas en el objeto principal de la Patente 438.827 por: "PROCEDI-
MIENTO PARA LA OBTENCION DE CAPSULAS POLIMERICAS DE MUY PE-
QUEÑO TAMAÑO", mediante polimerización in situ de urea de di-
metilol monomérico o urea de dimetilol metilado, o un polí-
mero de bajo peso molecular de las mismas, en un vehículo
acuoso que contiene, dispersas dentro de él, partículas o
gotitas de un material de núcleo de cápsulas, sustancial-
575 mente hidróinsoluble, en el que la polimerización se lleva
a cabo en presencia de un polielectrolito polimérico, nega-
tivamente cargado, que tiene una espina dorsal de hidrocar-
buro alifático lineal con un promedio de dos grupos carbo-
xilos o anhídridos por cada cuatro a seis átomos de carbo-
580 no de la espina dorsal.

585 2ª.-Primer Certificado de Adición por mejoras introducidas en el objeto principal de la Patente 438.827 por: "PROCEDI-
MIENTO PARA LA OBTENCION DE CAPSULAS POLIMERICAS DE MUY PE-
QUEÑO TAMAÑO", de acuerdo con la reivindicación 1, en el que
dicho polielectrolito se selecciona de un copolímero anhí-
drido maléico-polioctileno, un copolímero anhídrido maléico-
éter de polimetilvinilo; un copolímero anhídrido maléico-
éter de polimetilvinilo; ácido poliacrílico; copolímero an-
hídrido maléico-polipropileno; copolímero anhídrido maléi-
590 co-polibutadieno; y copolímero anhídrido maléico-acetato de
polivinilo.

595 3ª.-Primer Certificado de Adición por mejoras introducidas en el objeto principal de la Patente 438.827 por: "PROCEDI-
MIENTO PARA LA OBTENCION DE CAPSULAS POLIMERICAS DE MUY PE-
QUEÑO TAMAÑO", de acuerdo con la reivindicación 1, en el
que dicho polielectrolito es un copolímero anhídrido male-

ico-poliétileno que tiene un peso molecular mayor de 1000.
46.-Primer Certificado de Adición para mejoras introducidas
en el objeto de principal de la Patente 438.827 por: "PROCEDI-
MIENTO PARA LA OBTENCION DE CAPSULAS POLIMERICAS DE MUY PE-
QUEÑO TAMANO", de acuerdo con la reivindicación, en el que
600 dicho polielectrolito es un copolímero anhídrido maléico-
éster de polimetilvinilo, que tiene un peso molecular mayor
de 250.000.

58.-Primer Certificado de Adición para mejoras introducidas
en el objeto de principal de la Patente 438.827 por: "PROCEDI-
MIENTO PARA LA OBTENCION DE CAPSULAS POLIMERICAS DE MUY PE-
QUEÑO TAMANO", de acuerdo con la reivindicación 1, en el que
605 dicho polielectrolito es ácido poliacrílico que tiene un pe-
so molecular mayor de 20.000.

68.-Primer Certificado de Adición para mejoras introducidas
en el objeto Principal de la Patente 438.827 por: "PROCEDI-
MIENTO PARA LA OBTENCION DE CAPSULAS POLIMERICAS DE MUY PE-
QUEÑO TAMANO", mediante polimerización in situ de urea y de
610 un aldehído en un vehículo acuoso que contiene, dentro de
él, partículas o gotitas de un material de núcleo de cápsu-
las, sustancialmente hidróinsoluble, en el que la polimeri-
zación se lleva a cabo en presencia de un polielectrolito
polimérico, negativamente cargado, seleccionado de un copo-
615 límero anhídrido maléico-polipropileno; un copolímero an-
hídrido maléico-polibutadieno y copolímero anhídrido maléi-
co-acetato de polivinilo.
620

78.- Primer Certificado de Adición para mejoras introducidas
en el Objeto de la Patente Principal 438.827, por: "PROCEDI-
MIENTO PARA LA OBTENCION DE CAPSULAS POLIMERICAS DE MUY PE-
QUEÑO TAMANO", de acuerdo con cualquiera de las reivindica-
625

ciones 1 a 6, en el que el polielectrolito está presente en el vehículo de elaboración antes de comenzar la reacción de plimerización.

630

8º.-Primer Certificado de Adición por mejoras introducidas en el Objeto Principal de la Patente 438.827 por: "PROCEDI-
MIENTO PARA LA OBTENCION DE CAPSULA POLIMERICAS DE MUY
PEQUEÑO TAMAÑO", de acuerdo con cual uiera de las reivin-
dicaciones 1 a 7, en el que el polielectrolito está presen-
te en una cantidad del 0,75 al 15 por ciento, en peso, de
un vehículo acuoso.

635

9º.-Primer Certificado de Adición por mejoras introducidas en el objeto Principal de la Patente 438.827 por: "PROCEDI-
MIENTO PARA LA OBTENCION DE CAPSULAS POLIMERICAS DE MUY
PEQUEÑO TAMAÑO", de acuerdo con cualquiera de las reivindi-
caciones anteriores, en el que la reacción de polimerización
se efectúa a una temperatura del orden de 25° y 100°C.

640

10º.-Primer Certificado de Adición por mejoras introducidas en el objeto Principal de la Patente 438.827, por: "PROCEDI-
MIENTO PARA LA OBTENCION DE CAPSULAS POLIMERICAS DE MUY
PEQUEÑO TAMAÑO", de acuerdo con cualquiera de las reivindi-
caciones anteriores en el que el pH del vehículo acuoso se
mantiene entre 3 y 7 durante la reacción de polimerización.

645

11º.-Primer Certificado de Adición por mejoras introducidas en el Objeto Principal de la Patente 438.827, por: "PROCEDI-
MIENTO PARA LA OBTENCION DE CAPSULAS POLIMERICAS DE MUY
PEQUEÑO TAMAÑO", de acuerdo con cualquiera de las reivindi-
caciones anteriores, en el que el vehículo acuoso represen-
ta menos del 60 por ciento, en volumen, del sistema de en-
capsulación.

650

655

12º.-Primer Certificado de Adición por mejoras introducidas

660 en el Objeto Principal de la Patente 438.827, por: "PROCEDI-
MIENTO PARA LA OBTENCION DE CAPSULAS POLIMERICAS DE MUY
PEQUEÑO TAMAÑO", de acuerdo con cualquiera de las reivindi-
caciones anteriores, en el que la reacción de polimerización se
efectúa en un sistema agitado.

665 138.-Primer Certificado de Adición por mejoras introducidas
en el Objeto Principal de la Patente 438.827, por: "PROCEDI-
MIENTO PARA LA OBTENCION DE CAPSULAS POLIMERICAS DE MUY
PEQUEÑO TAMAÑO", de acuerdo con cualquiera de las reivindi-
caciones anteriores en el que el vehículo acuoso incluye
resorcina, orcinol o ácido gálico.

670 148.-Primer Certificado de Adición por mejoras introducidas
en el Objeto Principal de la Patente 438.827, por: "PROCEDI-
MIENTO PARA LA OBTENCION DE CAPSULAS POLIMERICAS DE MUY
PEQUEÑO TAMAÑO", de acuerdo con la reivindicación 13, en el
que el resorcinal, orcinol o ácido gálico están presentes
en el vehículo acuoso en una cantidad de 5 al 30 por ciento
en peso, basado en la urea o urea combinada.

675 158.-Primer Certificado de Adición por mejoras introducidas
en el Objeto Principal de la Patente 438.827, por: "PROCEDI-
MIENTO PARA LA OBTENCION DE CAPSULAS POLIMERICAS DE MUY
PEQUEÑO TAMAÑO".

MADRID, 27 Dic. 1977