



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 961**

51 Int. Cl.:

C08J 9/20 (2006.01)

C08J 9/28 (2006.01)

B01J 13/00 (2006.01)

B01J 13/02 (2006.01)

B01J 13/12 (2006.01)

B01J 13/20 (2006.01)

H05H 6/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05824401 .3**

96 Fecha de presentación : **07.12.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1819759**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.08.2007**

54

Título: **Procedimiento y dispositivo de fabricación de bolas o de globos de espuma de polímero.**

30

Prioridad: **10.12.2004 FR 04 52929**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.06.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.06.2011

73

Titular/es: **Commissariat à l'Énergie Atomique et
Aux Énergies Alternatives
Batiment "Le Ponant D"
25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72

Inventor/es: **Guillot, Lyonel;
Vedrenne, Patrick y
Etheve, Jocelyne**

74

Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 360 961 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y dispositivo de fabricación de bolas o de globos de espuma de polímero

5 Campo técnico

La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de bolas o de globos de espuma de polímero, así como a un dispositivo diseñado especialmente para llevar a cabo este procedimiento.

10 En lo sucesivo y en lo precedente, se entiende por "bola", una esfera o una cuasi-esfera maciza, mientras que se entiende por "globo", una esfera o una cuasi-esfera que comprende una cavidad central limitada por una pared.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención permite, en particular, fabricar con un rendimiento elevado "microglobos" - es decir globos con un diámetro de varios cientos a varios miles de micrómetros - de espuma de polímero con características geométricas (tamaño, circularidad, concentricidad,...) perfectamente controladas y que presentan tamaños de poro inferiores al micrómetro.

20 Estos microglobos son particularmente útiles en el ámbito de la física de plasmas, y en particular para la realización de dianas para el estudio de la fusión por confinamiento inercial, pero también pueden utilizarse en otros ámbitos como, por ejemplo, la fabricación de matrices para síntesis en fase sólida, para la inmovilización específica de elementos biológicos de tipo proteínas, o también para la realización de ensayos biológicos de alto rendimiento.

Estado de la técnica anterior

25 Para la realización de dianas para el estudio de los fenómenos de fusión por confinamiento inercial, se conoce la utilización de microglobos de espuma de polímero que miden uno o más milímetros de diámetro y que presentan un grosor de la pared del orden de 30 a 500 micrómetros, que se llenan a continuación de deuterio o de una mezcla de deuterio y de tritio mediante permeación a través de su pared.

30 Estos microglobos deben responder a cierto número de exigencias y presentar, en particular, una circularidad (o esfericidad) y una concentricidad lo más perfectas posible.

35 La vía más convencional de fabricación de estos microglobos consiste en formar, en un primer momento, estos microglobos en una forma líquida, encapsulando una primera fase acuosa en una fase orgánica que contiene a la vez un monómero reticulable y un iniciador de polimerización, y a continuación en suspender a los microglobos líquidos formados de este modo en una segunda fase acuosa, con agitación, el tiempo necesario para obtener la solidificación de la fase orgánica mediante polimerización del monómero presente en esta fase y reticulación del polímero resultante.

40 Después de la separación de los microglobos de la segunda fase acuosa, la primera fase acuosa encapsulada en la fase orgánica es sustituida por un disolvente más volátil que el agua que es, a su vez, eliminado mediante una operación de secado, dejando su lugar al aire.

45 Una de las dificultades planteadas por esta vía de fabricación se debe a la inestabilidad de la emulsión formada por los microglobos líquidos en suspensión en la segunda fase acuosa. Esta emulsión tiende, en efecto, a degradarse, particularmente mediante mecanismos de coalescencia, de floculación y de sedimentación, antes de que la fase orgánica de los microglobos haya tenido tiempo de gelificar, lo que conduce a la formación de aglomerados de microglobos que son inutilizables a continuación, y lo que afecta notablemente al rendimiento de fabricación de estos microglobos.

50 Hasta el presente, todos los métodos propuestos para estabilizar este tipo de emulsión recurren a aditivos químicos. De este modo, por ejemplo, M. Tagaki y colegas (*J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**, 820, 1991) recurrieron a tensioactivos que incorporan en cada una de las fases acuosas y orgánica.

55 Ahora bien, en el marco de sus trabajos, los inventores constataron que al someter a una emulsión del tipo descrito anteriormente a un tratamiento térmico en condiciones seleccionadas convenientemente, inmediatamente después de la formación de esta emulsión, es posible reducir suficientemente el tiempo de gelificación de la fase orgánica de los microglobos líquidos para que esta gelificación se produzca antes de que los mecanismos de degradación de la emulsión hayan tenido tiempo de iniciarse. De este modo se suprime cualquier riesgo de aglomeración de los
60 microglobos líquidos entre sí.

Una vez gelificada la fase orgánica de los microglobos, la solidificación de esta fase y, por consiguiente, de los propios microglobos puede conseguirse entonces de forma convencional.

65 Esta constatación constituye la base de la presente invención.

Exposición de la invención

La invención tiene por lo tanto, en primer lugar, por objeto un procedimiento de fabricación de bolas o de globos de espuma de polímero, que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) formar bolas líquidas con una fase orgánica, o globos líquidos mediante encapsulación de una fase acuosa W_1 en una fase orgánica, comprendiendo esta fase orgánica al menos un monómero reticulable y un iniciador de polimerización en solución en un disolvente orgánico no miscible con agua;
- 10 b) formar una emulsión suspendiendo a las bolas o los globos líquidos en una fase acuosa W_2 ;
- c) someter a la emulsión formada de este modo a una temperatura θ que es al menos igual a la temperatura a la cual el iniciador de polimerización presenta un tiempo de semi-vida de descomposición de 5 a 15 minutos, pero que es inferior a la temperatura de degradación de la fase orgánica, el tiempo necesario para obtener la gelificación de esta fase orgánica; y
- 15 d) terminar la solidificación de la fase orgánica de dichas bolas o de dichos globos.

De este modo, de acuerdo con la invención, la temperatura θ a la cual se somete a la emulsión formada por las bolas o los globos líquidos en suspensión en la fase acuosa W_2 es:

- al menos igual a la temperatura a la cual el iniciador de polimerización presente en la fase orgánica de estas bolas o globos tiene un tiempo de semi-vida de descomposición de 5 a 15 minutos, siendo
- 25 - inferior a la temperatura a la cual es susceptible de degradarse esta fase orgánica.

Tal temperatura permite desencadenar muy rápidamente la polimerización y la reticulación del monómero reticulable presente en la fase orgánica de las bolas o de los globos líquidos, y obtener la gelificación de esta fase antes de que los mecanismos de degradación de la emulsión formada por estas bolas o globos en suspensión en la fase acuosa W_2 hayan tenido, a su vez, tiempo de iniciarse.

Por "*monómero reticulable*", se entiende un monómero polifuncional adecuado para formar cadenas de polímero por polimerización, y a continuación para formar una red tridimensional mediante formación de puentes entre estas cadenas de polímero, eventualmente por medio de un agente de reticulación.

Por "*temperatura de degradación de la fase orgánica*", se entiende la temperatura a la cual al menos uno de los elementos constitutivos de la fase orgánica de las bolas o de los globos diferentes del iniciador de polimerización, es susceptible de degradarse y de provocar de este modo una degradación de esta fase orgánica en su conjunto.

40 Debe observarse que los tiempos de semi-vida de descomposición de los iniciadores de polimerización en solución en los disolventes, así como sus variaciones en función de la temperatura forman parte de las informaciones técnicas disponibles de los proveedores de este tipo de productos. De este modo, por ejemplo, la compañía WAKO Pure Chemical Industries, Ltd, que ofrece una amplia gama de iniciadores de polimerización, pone a disposición de sus clientes diagramas que permiten determinar las temperaturas a las cuales estos iniciadores presentan tiempos de semi-vida de 5 a 15 minutos.

Por otro lado, las temperaturas de degradación de los otros constituyentes de la fase orgánica de las bolas o de los globos líquidos están, a su vez, disponibles en los catálogos de los proveedores o en obras que clasifican a los productos químicos como, por ejemplo, el índice MERCK.

50 De ello resulta que el intervalo de las temperaturas θ susceptibles de utilizarse durante la etapa c) puede determinarse fácilmente.

De acuerdo con la invención, la etapa c) del procedimiento se realiza, preferiblemente, haciendo circular a la emulsión por un conducto calentado a la temperatura θ .

Según una primera disposición ventajosa del procedimiento de acuerdo con la invención, en la etapa b), las bolas o los globos líquidos se suspenden en la fase acuosa W_2 al tiempo que están separados unos de otros por un volumen de fase acuosa W_2 que les impide entrar en contacto unos con otros.

60 Del mismo modo, en la etapa c), las bolas o los globos líquidos se mantienen ventajosamente separados unos de otros por un volumen de fase acuosa W_2 apropiado para prevenir cualquier contacto entre estas bolas o estos globos líquidos.

65 De este modo se suprime cualquier posibilidad de interacción entre las bolas o los globos líquidos mientras la fase orgánica no gelifique.

En la práctica, para llevar a cabo estas disposiciones, la invención prevé:

- 5 - formar, en la etapa a), las bolas o los globos líquidos en orden sucesivo a nivel del orificio de salida de un sistema de inyección; y a continuación
- 10 - poner, en la etapa b), estas bolas o estos globos líquidos en suspensión en la fase acuosa W_2 extrayéndolas del orificio de salida de este sistema de inyección, a medida que se forman, por medio de un flujo de fase acuosa W_2 de caudal constante; y
- 15 - realizar la etapa c) haciendo circular a la emulsión resultante de la extracción de las bolas o de los globos líquidos por el flujo de fase acuosa W_2 por un conducto calentado a la temperatura θ .
- Según otra disposición ventajosa del procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa d) se realiza en un recipiente en el que se vierte la emulsión después de recorrer dicho conducto.
- 20 En efecto, una vez que la fase orgánica se ha gelificado, las bolas o los globos pueden reunirse en un recipiente común y la solidificación de esta fase puede proseguirse y terminarse manteniéndolos en este recipiente con una simple agitación.
- De acuerdo con la invención, el procedimiento comprende además, después de la etapa d), una etapa de lavado de las bolas o de los globos, por ejemplo con agua salada, y una etapa de secado de las bolas o de los globos lavados de este modo.
- 25 Preferiblemente, se intercala, entre las etapas de lavado y de secado, una etapa que consiste en reemplazar al disolvente orgánico presente en la pared de las bolas o de los globos y, en el caso de los globos, la fase acuosa W_1 presente en estos globos, por un disolvente más volátil que el agua, siendo este disolvente más bien un alcohol y, en particular, etanol.
- 30 En todos los casos, el secado de las bolas o de los globos se realiza, preferiblemente, con CO_2 supercrítico.
- Si se desea obtener bolas o globos que presenten propiedades de circularidad y, en el caso de los globos, de concetricidad lo más perfectas posible, es necesario controlar las densidades de las diferentes fases acuosa(s) y orgánica.
- 35 De este modo, para una buena circularidad, conviene que la densidad de la fase acuosa W_2 esté relativamente próxima a la densidad aparente de las bolas o de los globos líquidos, es decir de la densidad de la fase orgánica en el caso de bolas, y a la densidad del conjunto formado por la fase orgánica y la fase acuosa W_1 , siendo siempre superior a esta densidad aparente, so pena de no obtener la emulsión.
- 40 De manera análoga, para una buena concetricidad, conviene que la densidad de la fase orgánica sea superior, al tiempo que sea poco diferente, a la densidad de la fase acuosa W_1 .
- 45 También, de acuerdo con la invención, se prefiere que la fase acuosa W_2 presente una densidad superior en un 1%, como máximo, a la densidad aparente de las bolas o globos líquidos y que, en el caso de la fabricación de globos, la fase orgánica presente una densidad superior en un 1%, como máximo, a la densidad de la fase acuosa W_1 .
- Los constituyentes de la fase acuosa W_2 , de la fase orgánica y, en el caso de la fabricación de globos, de la fase acuosa W_1 , así como sus proporciones respectivas, se seleccionan, por lo tanto, de forma consecuente.
- 50 Según otra disposición ventajosa más del procedimiento de acuerdo con la invención, el o los monómeros reticulables presentes en la fase orgánica son monómeros de polimerización radicalaria, en cuyo caso se seleccionan ventajosamente entre acrilatos y metacrilatos multifuncionales. Puede tratarse particularmente de triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), triacrilato de pentaeritrol (PETA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), triacrilato de trimetilolpropano etoxilato, triacrilato de trimetilolpropano propoxilato o diacrilato de tripropilenglicol, prefiriéndose particularmente TMPTMA.
- 55 Otros tipos de monómeros reticulables también son susceptibles de ser convenientes como, por ejemplo, monómeros estirénicos: divinilbenceno, trivinilbenceno, divinilnaftaleno, divinilalquibenceno y análogos.
- 60 También en este caso, el iniciador de polimerización se selecciona, preferiblemente, entre iniciadores de polimerización radicalaria de tipo azo solubles en disolventes orgánicos como, por ejemplo, α,α' -azobisisobutironitrilo o 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo).
- 65 El procedimiento de acuerdo con la invención presenta numerosas ventajas.

En efecto, permite fabricar con alto rendimiento bolas o globos de espuma de polímero que presentan una estructura muy homogénea y con características geométricas, y particularmente de circularidad y, en el caso de globos, de concentricidad, perfectamente controladas.

5 Por esta razón, está particularmente bien adaptado para la fabricación de microglobos de espuma de polímero que entrarán en la constitución de dianas para el estudio de la fusión por confinamiento inercial.

El procedimiento de acuerdo con la invención presenta, además, la ventaja de poder realizarse por medio de un dispositivo relativamente sencillo y poco costoso.

10 La invención también tiene, por lo tanto, por objeto un dispositivo especialmente diseñado para la realización de un procedimiento tal como se ha definido anteriormente, comprendiendo este dispositivo:

15 - un sistema de inyección que comprende una o más entradas para su alimentación con fase orgánica y eventualmente con fase acuosa W_1 , y un orificio de salida para la formación de las bolas o de los globos líquidos;

20 - una cámara cerrada en la que está alojado el orificio de salida del sistema de inyección, comprendiendo esta cámara una o más entradas para su alimentación con fase acuosa W_2 y una salida para la evacuación fuera de esta cámara de la emulsión que resulta de la puesta en suspensión de las bolas o de los globos líquidos en esta fase acuosa W_2 ;

- un serpentín para someter a la emulsión a la temperatura θ , comprendiendo este serpentín una entrada conectada a la salida de la cámara y una salida, y estando provisto de medios de calentamiento; y

25 - medios para recibir a la emulsión a la salida de dicho serpentín.

Según una primera disposición ventajosa de este dispositivo, la salida de la cámara está constituida por una tubería uno de cuyos extremos está situado frente a y próximo al orificio de salida del sistema de inyección y el otro de cuyos extremos está conectado al serpentín.

30 Según otra disposición ventajosa de este dispositivo, el serpentín está formado por un tubo enrollado en espiral alrededor de un eje vertical, y cuyas espiras, están, preferiblemente, unidas.

35 Según otra disposición ventajosa más de este dispositivo, el serpentín está alojado en un recinto cerrado provisto de una entrada y de una salida para su alimentación con un fluido portador de calor apropiado para asegurar el calentamiento de este serpentín.

Preferiblemente, el serpentín y el recinto en el que está alojado son de vidrio.

40 La invención se entenderá mejor con la lectura de la siguiente descripción, que se refiere a un ejemplo de dispositivo que permite realizar microglobos de espuma de polímero mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, así como a un ejemplo de realización del procedimiento de acuerdo con la invención para la realización de microglobos de espuma de polímero por medio de este dispositivo, y que se refiere a los dibujos adjuntos.

45 Es evidente que estos ejemplos se proporcionan solamente a título de ilustración de la invención y no constituyen de ninguna manera una limitación de la misma.

Breve descripción de los dibujos

50 La figura 1 representa esquemáticamente un ejemplo de dispositivo que permite realizar microglobos de espuma de polímero mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

La figura 2 representa una imagen tomada con una cámara CCD que muestra la formación de un microglobo líquido durante el procedimiento de acuerdo con la invención.

55 La figura 3 representa, en forma de un histograma, la distribución de microglobos de espuma de polímero realizados mediante el procedimiento de acuerdo con la invención en función de su diámetro, expresado en micrómetros.

60 La figura 4 representa la curva de desviación de la circularidad de microglobos de espuma de polímero realizados mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

La figura 5 representa dos imágenes de radiografía con rayos X que muestra la pared de un microglobo de espuma de polímero realizado mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, correspondiendo la parte A a un aumento de 4X y correspondiendo la parte B a un aumento de 10X.

65 La figura 6 representa tres imágenes, tomadas con microscopio electrónico de barrido con un aumento de 40.000X,

de un microglobo de espuma de polímero realizado mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, correspondiendo la parte A a una vista de la superficie externa de la pared de este microglobo, correspondiendo la parte B a una vista de la pared en el límite con la superficie interna (parte superior izquierda de la imagen), y correspondiendo la parte C a la superficie interna de esta pared.

5

Ejemplos

Ejemplo 1:

10 En primer lugar se hará referencia a la figura 1 que representa esquemáticamente un ejemplo de dispositivo que permite realizar microglobos de espuma de polímero mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

15 Como puede verse en esta figura, este dispositivo, que se referencia como 1, comprende principalmente un inyector trifásico 2, un serpentín 4 que está conectado a este inyector por medio de un racor 3 y que está alojado en un recinto cerrado 5, y un recipiente 6.

20 El inyector trifásico 2 comprende, en primer lugar, un sistema de inyección 20 cuya función es asegurar, en condición operativa, la formación de los microglobos líquidos mediante encapsulación de una fase acuosa W_1 en una fase orgánica que contiene al menos un monómero multifuncional y un iniciador de polimerización.

25 Este sistema de inyección, que puede realizarse de cualquier forma conocida por el especialista en la técnica de encapsulación de una fase líquida en otra fase líquida, comprende al menos dos capilares 21 y 22 uno de cuyos extremos está conectado a un sistema, respectivamente 23 y 24, que permite alimentar a estos capilares, de forma continua y con un caudal constante, con una fase acuosa W_1 para el primero, y una fase orgánica para el segundo, mientras que su otro extremo desemboca en un orificio común de salida 25 a cuyo nivel se forman los microglobos líquidos.

30 Como medios de alimentación de los capilares 21 y 22, pueden utilizarse particularmente jeringas, por ejemplo jeringas de gas, cuyo caudal se ajusta por medio de un émbolo.

35 El inyector trifásico 2 comprende, también, una cámara cerrada 26 que está situada justo por debajo del sistema de inyección 20 para que el orificio de salida 25 de este sistema se sumerja en esta cámara.

En condición operativa, esta cámara está, a su vez, alimentada con un flujo continuo y de caudal constante de una fase acuosa W_2 gracias a dos conductos 27a y 27b uno de cuyos extremos desemboca en esta cámara y el otro de cuyos extremos está conectado a un depósito 28 previamente llenado de esta fase acuosa.

40 Este depósito está provisto ventajosamente de un sistema de calentamiento (no representado en la figura 1) que permite calentar la fase acuosa W_2 que contiene, a una temperatura intermedia entre la temperatura ambiente y la temperatura a la cual es susceptible de comenzar la gelificación de la fase orgánica de los microglobos líquidos.

La alimentación de la cámara 26 con fase acuosa W_2 por las canalizaciones 27a y 27b es regulada ventajosamente por una bomba 29 como, por ejemplo, una bomba peristáltica.

45 Como puede verse en la figura 1, también desemboca en la cámara 26 una tubería 30 uno de cuyos extremos 31 está situado frente a y en las proximidades del orificio de salida 25 del sistema de inyección 20, y el otro de cuyos extremos 32 está conectado al serpentín 4 por medio del racor 3.

50 De este modo, en condición operativa, la presión ejercida por la fase acuosa W_2 que circula por la cámara 26 sobre los microglobos líquidos formados sucesivamente al nivel del orificio de salida 25 del sistema de inyección 20, tiene el efecto de extraer estos microglobos líquidos de este orificio a medida que se forman y, al mismo tiempo, suspenderlos en esta fase, lo que conduce a la formación de una emulsión triple de agua en aceite en agua.

55 Además, teniendo en cuenta, por un lado, la alimentación continua y a caudal constante de la cámara 26 con la fase acuosa W_2 , y, por otro lado, del alineamiento del extremo 31 de la tubería 30 en el orificio de salida 25 del sistema de inyección 20 y la proximidad existente entre este extremo y este orificio, los microglobos líquidos extraídos de este modo son arrastrados inmediatamente por el flujo de fase acuosa W_2 en la tubería 30 en dirección al serpentín 4, al tiempo que son separados unos de otros por un volumen líquido que les impide entrar en contacto unos con otros, ya sea en esta tubería o posteriormente en el racor 3 o el serpentín 4.

60 Este serpentín está formado por un tubo 40 enrollado en espiral alrededor de un eje vertical 41 que asegura su sujeción en el recinto 5, y cuyas espiras están preferible, pero no obligatoriamente, unidas, como se ilustra en la figura 1, de modo que el serpentín pueda presentar, para una longitud de tubo dada, una altura lo más reducida posible.

65 El serpentín 4 comprende una entrada 42 y una salida 43 que están situadas en el exterior del recinto 5, estando

esta entrada conectada a la tubería 30 del inyector trifásico 2 por medio del racor 3, y estando esta salida dispuesta por encima y en las proximidades de la abertura del recipiente 6.

El recinto 5 comprende, también a su vez, una entrada 50 y una salida 51 que están conectadas a un sistema (no representado en la figura 1) apropiado para asegurar una circulación continua en este recinto de un fluido portador de calor, por ejemplo agua, que permite calentar, en condición operativa, el serpentín 4 y, al mismo tiempo, la emulsión que circula por él a la temperatura θ seleccionada para obtener la gelificación de la fase orgánica de los microglobos líquidos en este serpentín, teniendo en cuenta el tiempo necesario para que esta emulsión recorra este serpentín.

El sistema que asegura la circulación del fluido portador de calor por el recinto 5 puede ser, por ejemplo, un baño termostataado con circulación del tipo de los comercializados por la compañía Haake.

Por supuesto, es conveniente que el serpentín 4 esté realizado en un material que tiene buenas propiedades de conducción térmica. Es apreciable, además, que este material y el que forma el recinto 5 sean transparentes para permitir, en condición operativa, un seguimiento del avance de la emulsión en el serpentín 4. Debido a esto, se prefiere que este serpentín y su recinto sean de vidrio, pero otros materiales como cuarzo o acero inoxidable también son utilizables.

El recipiente 6, que sirve, en condición operativa, para acoger a la emulsión a la salida del serpentín 4, puede ser, a su vez, cualquier utensilio de contención adaptado al volumen de fase acuosa W_2 utilizado, por ejemplo un vaso de precipitados, al que se equipa ventajosamente con un sistema de agitación que permita mantener a los microglobos gelificados en suspensión en esta fase.

La utilización del dispositivo 1 para la fabricación de microglobos de espuma de polímero es extremadamente sencilla.

En efecto, después de determinar la temperatura a la cual debe calentarse el serpentín 4 y el tiempo durante el cual la emulsión debe permanecer en este serpentín para que se obtenga la gelificación de la fase orgánica de los microglobos líquidos sin inicio de los procesos de degradación de la emulsión, se llena el depósito 28 con fase acuosa W_2 y se calienta este depósito así como el serpentín 4 a las temperaturas deseadas.

Una vez obtenidas estas temperaturas, se activa la alimentación de la cámara 26 del inyector trifásico 2 con fase acuosa W_2 , cuyo caudal se ajusta en función del tiempo que debe transcurrir para que la emulsión recorra el serpentín 4.

A continuación, se alimenta simultáneamente a los capilares 21 y 22 del sistema de inyección 20, respectivamente con fase acuosa W_1 y con fase orgánica, ajustando el caudal de esta alimentación en función de la frecuencia con la cual se desea que se formen los microglobos líquidos.

Esta inyección simultánea conduce a la formación de microglobos líquidos a nivel del orificio de salida 25 del sistema de inyección 20.

Como ejemplo, la formación de un microglobo líquido se ilustra en la figura 2 que representa una imagen tomada con ayuda de una cámara CCD a nivel de este orificio de salida.

Como se ha explicado anteriormente, los microglobos líquidos son, a medida que se van formando, extraídos del orificio de salida 25 del sistema de inyección 20 por la fase acuosa W_2 que circula por la cámara 26 del inyector trifásico 2, y son arrastrados inmediatamente por ésta al serpentín 4 que recorren, al tiempo que están separados unos de otros por un volumen de fase acuosa W_2 .

A su salida de este serpentín, los microglobos gelificados son recogidos junto con la fase acuosa W_2 en el recipiente 6 en el que son retenidos, siempre en suspensión en esta fase, el tiempo necesario para que termine la reticulación y, por consiguiente, la solidificación de su fase orgánica.

Ejemplo 2:

Se realizan mediante el procedimiento de acuerdo con la invención microglobos de espuma de polímero, de un diámetro medio deseado de 2,5 mm y de una densidad media deseada de 250 mg/cm^3 , de la siguiente manera.

1) Preparación de las fases acuosas W_1 y W_2 y de la fase orgánica:

Fase acuosa W_1 :

En un erlenmeyer, se diluye óxido de deuterio (D_2O - Aldrich) en agua ultrapura, de resistividad igual a $18,2 \text{ M}\Omega$, para obtener una solución que presenta un contenido en masa de D_2O del 8,33% y de densidad igual a 1,01. Esta

mezcla se mantiene en agitación hasta la utilización.

Fase acuosa W₂:

5 En un reactor previamente lleno de 6 litros de agua ultrapura, de resistividad igual a 18,2 MΩ, y sometido a una agitación mecánica continua (100 rpm), se introducen en pequeñas cantidades alcohol polivinílico hidrolizado al 88% y de masa molecular igual a 25.000 g/mol (PVA - Polysciences), para obtener una solución que presenta un contenido en masa de PVA del 5%. Después de la disolución completa del PVA, la solución se filtra en un filtro de Teflón de 0,45 μm, después de lo cual se pone al vacío permanente durante 48 horas a 40°C. Su densidad es de
10 1,01.

Fase orgánica:

15 Se mezclan en primer lugar dibutilftalato (Aldrich) y etilbenceno (Aldrich) en una proporción en volumen de 89:11 para obtener un disolvente de densidad igual a 1,02.

A continuación, se introduce este disolvente en un erlenmeyer que contiene una cantidad en masa de trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA - Aldrich) que está en función de la densidad de la espuma de polímero que se desea obtener. De este modo, por ejemplo, para obtener una espuma de polímero de densidad prácticamente igual a 250 mg/cm³, la masa de TMPTMA debe ser de 125 mg por cm³ de solución.
20

A esta mezcla, se le añade una cantidad en masa de α,α'-azobis isobutironitrilo (AIBN - Acros Organics) que corresponde al 10% de la masa del TMPTMA disuelto en el disolvente, y a continuación una cantidad en masa de monooleato de sorbitán (Span 80 - Aldrich) correspondiente al 2,5% de la masa total de la fase orgánica preparada de este modo. La solución resultante se deja en agitación durante 12 horas, y a continuación se desgasifica a 0,25 bares durante 30 minutos justo antes de la utilización.
25

2) Formación y gelificación de los microglobos líquidos y finalización de la reticulación:

30 Se utiliza un dispositivo tal como se ha descrito anteriormente que presenta las siguientes características:

- diámetro interno del capilar 21: 0,15 mm
- diámetro interno del capilar 22 y del orificio de salida 25: 0,45 mm
- 35 - diámetro interno de la tubería 30, del racor 3 y del tubo del serpentín 4: 5 mm
- materia del serpentín 4: vidrio borosilicatado
- 40 - longitud del serpentín 4: 11 metros
- recipiente 6: vaso de precipitados con agitación pendular (25 rpm).

Se utilizan, por otro lado, las siguientes condiciones operativas:

- 45 - caudal de la fase acuosa W₁: 8 μl/minuto
- caudal de la fase orgánica: 4 μl/minuto
- 50 - caudal de la fase acuosa W₂ : 100 ml/minuto
- temperatura de la fase acuosa W₂ en el depósito 28: 40°C
- temperatura el serpentín 4: 95°C, correspondiente a un tiempo de semi-vida de AIBN de aproximadamente 10 minutos
- 55 - tiempo de recorrido del serpentín 4 por los microglobos: 2 minutos
- periodo de permanencia de los microglobos en el recipiente 6: ≈ 1 hora.
- 60

3) Lavado y secado de los microglobos:

Una vez finalizada la reticulación, los microglobos se lavan tres veces en agua que contiene 10 g de NaCl por litro, con agitación pendular (25 rpm), después de lo cual se sumergen en etanol al 100% durante 24 horas, siempre con agitación pendular (25 rpm).
65

Entonces se reparten en envases para comprimidos de Teflón® y estos envases para comprimidos se colocan en un secador de CO₂ supercrítico durante 1 hora a 70°C y a una presión de 90 bares.

5 Los microglobos realizados de este modo se someten a una serie de análisis para controlar su diámetro y su circularidad, el grosor de su pared y su concentricidad, su densidad así como su estructura.

10 El diámetro y la circularidad de los microglobos se controlan con ayuda de un microscopio telecéntrico que comprende una cámara Pulnix TM-1020 x 1020. Después del calibrado de este aparato con una bola patrón, cada globo se mide individualmente.

15 La figura 3 representa, en forma de un histograma, la distribución de los microglobos en función de su diámetro, expresado en micrómetros, mientras que la figura 4 representa la curva de desviación de la circularidad de estos microglobos.

20 Estas figuras muestran que la dispersión de los microglobos alrededor del diámetro medio deseado (2,5 mm) es de $\pm 20 \mu\text{m}$, es decir una dispersión inferior al 1%, y que la variación real de su superficie (punto en la curva a 360°) con respecto a una esfera perfecta cuyo perfil estaría representado por una línea recta que pasa por el 0 es muy reducida.

Después de un secado supercrítico, los microglobos son opacos a la luz visible. También, los ensayos para controlar el grosor de su pared y su concentricidad se realizan mediante radiografía con rayos X.

25 La figura 5 muestra dos imágenes obtenidas de este modo con rayos X, correspondiendo la parte A a un aumento de 4X y correspondiendo la parte B a un aumento de 10X.

30 El grosor de la pared de los microglobos se mide a partir de las radiografías con ayuda de un microscopio de alta resolución (Olympus), realizándose diez mediciones para cada microglobo. Estas mediciones permiten calcular una dispersión del grosor de la pared que es de $\pm 2 \mu\text{m}$ para un grosor medio de 112 μm , es decir una concentricidad del 97%.

35 Para los ensayos de control de la densidad, los microglobos se pesan con ayuda de una balanza de ultraprecisión a 1 μg . El volumen de los microglobos se determina con ayuda de los datos recogidos anteriormente con ayuda del microscopio telecéntrico y de las radiografías con rayos X. Estos ensayos muestran que los microglobos presentan una densidad de $240 \pm 10 \text{ mg/cm}^3$.

La estructura de los microglobos se controla, a su vez, con ayuda de un microscopio electrónico de barrido (MEB de marca LEO, modelo 1525).

40 La figura 6 representa tres imágenes obtenidas de este modo en un microglobo, a un aumento de 40.000X, correspondiendo la parte A a la superficie externa de la pared de este microglobo, correspondiendo la parte B a la pared vista en corte transversal, y la parte C a la superficie interna de esta pared.

45 Estas imágenes demuestran que existe una buena homogeneidad de estructura entre las superficies interna, externa y la pared de los microglobos.

50 La invención no se limita a las realizaciones y ejecuciones que acaban de describirse expresamente. En particular, es perfectamente posible realizar microbolas de espuma de polímero por medio de un dispositivo y mediante un procedimiento análogos a los descritos anteriormente en este documento, entendiéndose que, en este caso, no se utiliza fase acuosa W₁ y que basta con disponer de un inyector bifásico en lugar del inyector trifásico 2.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de bolas o de globos de espuma de polímero, que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) formar bolas líquidas con una fase orgánica, o globos líquidos mediante encapsulación de una fase acuosa W_1 en una fase orgánica, comprendiendo esta fase orgánica al menos un monómero reticulable y un iniciador de polimerización en solución en un disolvente orgánico no miscible con agua;
- 10 b) formar una emulsión suspendiendo las bolas o los globos líquidos en una fase acuosa W_2 ;
- c) someter a la emulsión formada de este modo a una temperatura θ que es al menos igual a la temperatura a la cual el iniciador de polimerización presenta un tiempo de semi-vida de descomposición de 5 a 15 minutos, pero que es inferior a la temperatura de degradación de la fase orgánica, el tiempo necesario para obtener la gelificación de esta fase orgánica; y
- 15 d) terminar la solidificación de la fase orgánica de dichas bolas o de dichos globos.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa c) se realiza haciendo circular a la emulsión por un conducto (4) calentado a la temperatura θ .
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que, en la etapa b), las bolas o los globos líquidos se suspenden en la fase acuosa W_2 al tiempo que están separados unos de otros por un volumen de fase acuosa W_2 .
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que, en la etapa c), las bolas o los globos líquidos en suspensión en la fase acuosa W_2 se mantienen separados unos de otros por un volumen de fase acuosa W_2 .
5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en la etapa a) las bolas o los globos líquidos se forman en orden sucesivo a nivel del orificio de salida (25) de un sistema de inyección (20), mientras que en la etapa b), se suspenden en la fase acuosa W_2 al extraerlos de este orificio, a medida que se forman, por medio de un flujo de fase acuosa W_2 de caudal constante.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la etapa c) se realiza haciendo circular a la emulsión resultante de la extracción de dichas bolas o de dichos líquidos por el flujo de fase acuosa W_2 en un conducto calentado a la temperatura θ .
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 o la reivindicación 6, en el que la etapa d) se realiza en un recipiente (6) en el que se vierte la emulsión después de recorrer dicho conducto (4).
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además, después de la etapa d), una etapa de lavado y una etapa de secado de las bolas o de los globos.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que se procede, entre las etapas de lavado y de secado, a la sustitución del disolvente orgánico presente en la pared de las bolas o de los globos por un disolvente más volátil que el agua.
- 45 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que, para la fabricación de globos, se sustituye además la fase acuosa W_1 presente en los globos por el disolvente más volátil que el agua.
- 50 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el secado de las bolas o de los globos se realiza con CO_2 supercrítico.
12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, para la fabricación de las bolas, la fase acuosa W_2 presenta una densidad superior en un 1%, como máximo, a la densidad de la fase orgánica.
- 55 13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que, para la fabricación de globos, la fase acuosa W_2 presenta una densidad superior en un 1%, como máximo, a la densidad del conjunto formado por la fase orgánica y la fase acuosa W_1 , mientras que la fase orgánica presenta una densidad superior en un 1%, como máximo, a la densidad de la fase acuosa W_1 .
- 60 14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la polimerización del o de los monómeros reticulables presentes en la fase orgánica es de tipo radicalaria.
- 65 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el o los monómeros reticulables se seleccionan entre acrilatos y metacrilatos multifuncionales.

16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13 o la reivindicación 15, en el que el iniciador de polimerización se selecciona entre los iniciadores de polimerización radicalaria de tipo azo solubles en disolventes orgánicos.
- 5 17. Aplicación de un procedimiento tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, para la fabricación de microglobos de espuma de polímero.
18. Aplicación de acuerdo con la reivindicación 17, en la que los microglobos son para la realización de dianas para el estudio de la fusión por confinamiento inercial.
- 10 19. Dispositivo (1) especialmente diseñado para la realización de un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que comprende:
- 15 - un sistema de inyección (20) que comprende una o más entradas (21, 23) para su alimentación con fase orgánica y eventualmente con fase acuosa W_1 , y un orificio de salida (25) para la formación de las bolas o los globos líquidos;
- 20 - una cámara cerrada (26) en la que se aloja el orificio de salida (25) del sistema de inyección (20), comprendiendo esta cámara una o más entradas para su alimentación con fase acuosa W_2 y una salida (30) para la evacuación fuera de esta cámara de la emulsión que resulta de la suspensión de las bolas o de los globos líquidos en esta fase acuosa W_2 ;
- un serpentín (4) para someter a la emulsión a la temperatura θ , comprendiendo este serpentín una entrada (42) conectada a la salida de la cámara y una salida (43), y estando provisto de medios (5) de calentamiento; y
- 25 - medios (6) para recibir a la emulsión a la salida de dicho serpentín.
20. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el serpentín (4) está formado por un tubo (40) enrollado en espiral alrededor de un eje vertical (41), y cuyas espiras están, preferiblemente, unidas.
- 30 21. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 19 o la reivindicación 20, en el que la salida (30) de la cámara está constituida por una tubería uno de cuyos extremos (31) está situado frente a y en las proximidades del orificio de salida del sistema de inyección, y el otro de cuyos extremos (32) está conectado al serpentín.
- 35 22. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, en el que el serpentín (4) está alojado en un recinto cerrado (5) provisto de una entrada (50) y de una salida (51) para su alimentación con un fluido portador de calor.
23. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 22, en el que el serpentín (4) y el recinto (5) son de vidrio.

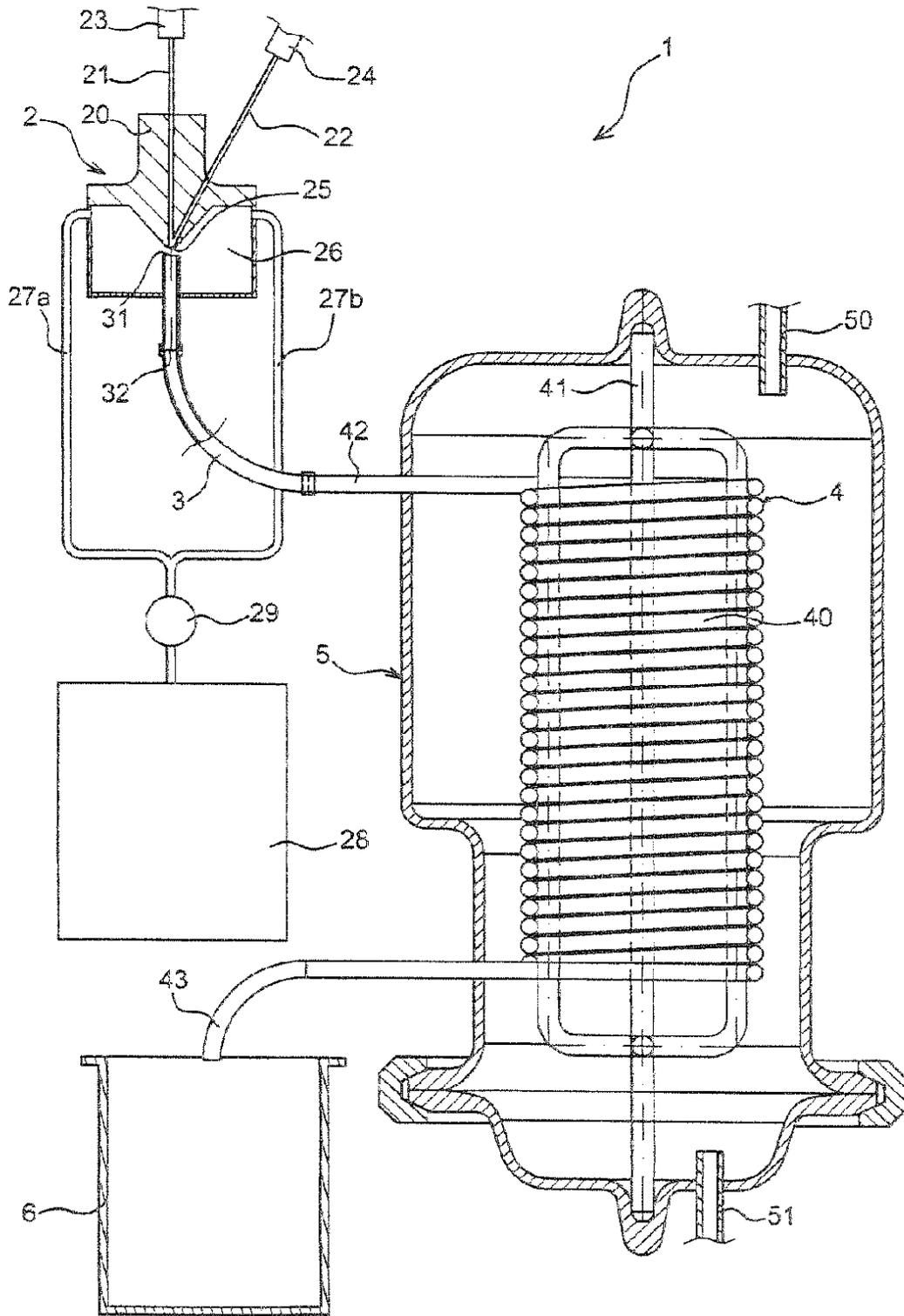


FIG. 1

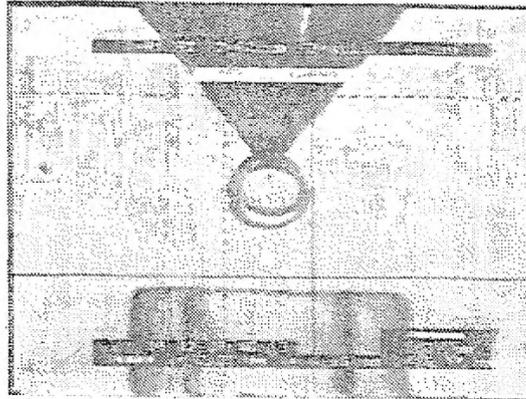


FIG. 2

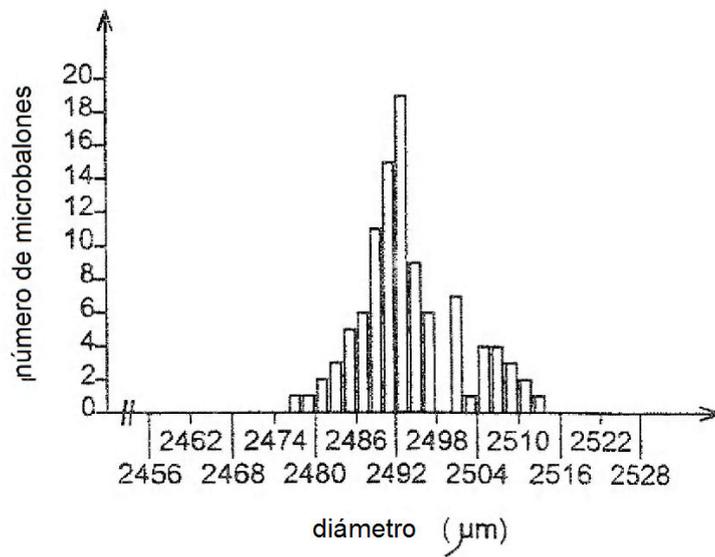


FIG. 3

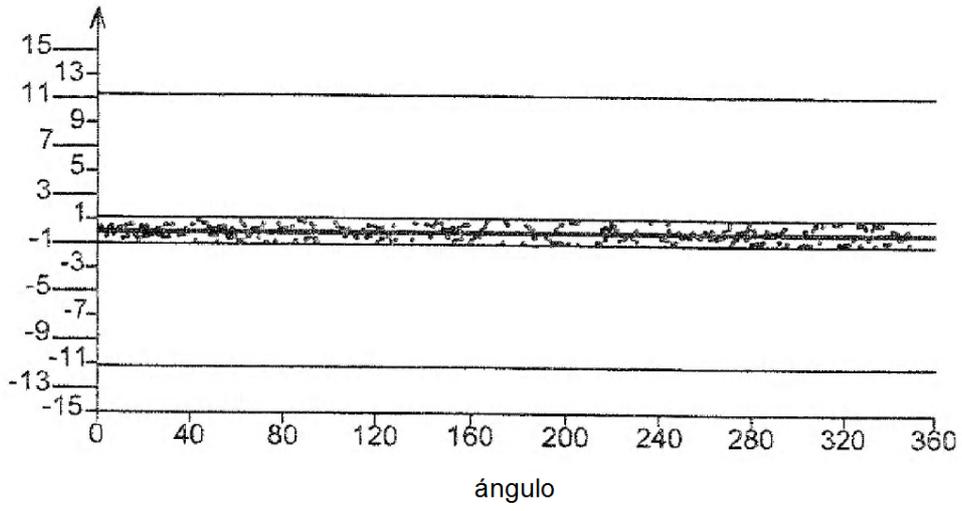


FIG. 4

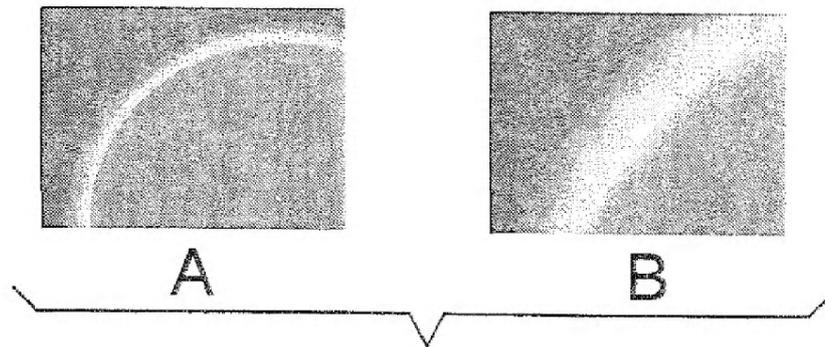
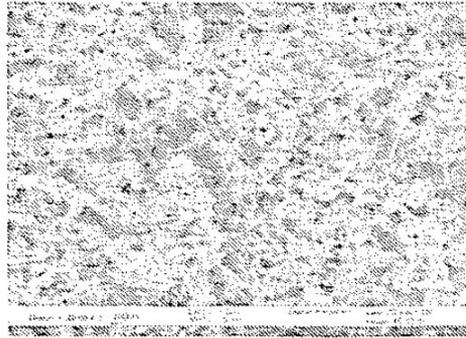
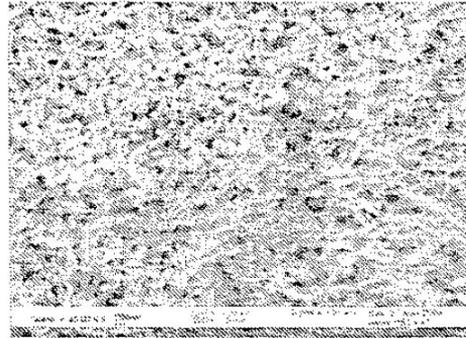


FIG. 5

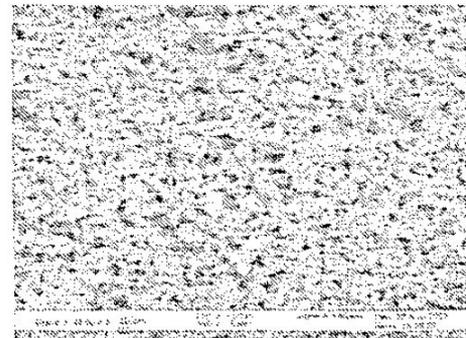


A



B

FIG. 6



C