



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11) Número de publicación: **2 282 009**

21) Número de solicitud: 200501192

51) Int. Cl.:

**B01J 13/04** (2006.01)

**B05B 5/16** (2006.01)

**B05B 1/02** (2006.01)

**B05B 7/06** (2006.01)

**B01F 3/08** (2006.01)

12)

PATENTE DE INVENCION

B1

22) Fecha de presentación: **12.05.2005**

43) Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2007**

Fecha de la concesión: **12.08.2008**

45) Fecha de anuncio de la concesión: **01.09.2008**

45) Fecha de publicación del folleto de la patente: **01.09.2008**

73) Titular/es: **Universidad de Sevilla  
OTRI-Pabellón de Brasil  
Paseo de las Delicias, s/n  
41012 Sevilla, ES  
Universidad de Málaga**

72) Inventor/es: **Barrero Ripoll, Antonio;  
Gómez Marín, Álvaro;  
García Loscertales, Ignacio y  
Márquez, Manuel**

74) Agente: **No consta**

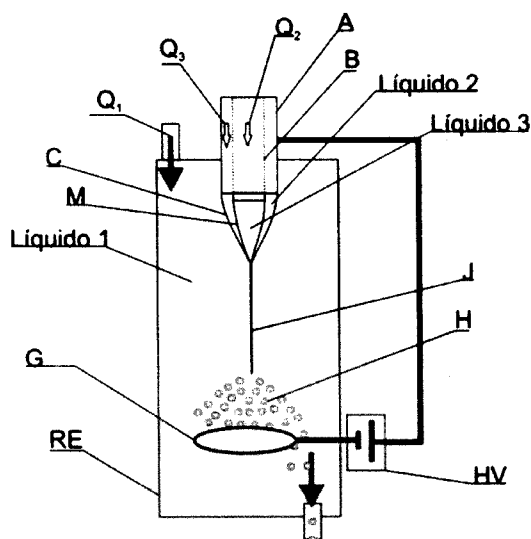
54) Título: **Dispositivo y procedimiento para la generación de nanoemulsiones y microemulsiones simples y dobles mediante chorros coaxiales electrificados en medios líquidos dieléctricos.**

57) Resumen:

Dispositivo y procedimiento para la generación de nanoemulsiones y microemulsiones simples y dobles mediante chorros coaxiales electrificados en medios líquidos dieléctricos.

La presente invención tiene por objeto la descripción del dispositivo y del procedimiento para generar emulsiones simples y dobles de tamaño micro y nanométrico mediante chorros coaxiales electrificados en el seno de un líquido dieléctrico. En particular se desarrollarán aquí dos aplicaciones enfocadas a 1) la generación de emulsiones dobles, del tipo (o/w/o), de tamaño micro y nanométrico, en las que cápsulas compuestas de un líquido hidrófilo conteniendo en su interior otro hidrófobo están dispersas en una fase continua de un tercer líquido (también hidrófobo); este tercer líquido puede ser diferente o el mismo que el encapsulado y a 2) la dispersión en el seno de un líquido hidrófilo de gotas micrométricas y nanométricas de un líquido hidrófobo e insoluble con el anterior, emulsiones tipo o/w; el interés de esta aplicación estriba en que hay un buen número de sustancias de alto valor terapéutico que son insolubles en agua y que cuando se administran a pacientes, los niveles de disolución en sangre que se consiguen son extraordinariamente bajos a no ser que esta sustancia se disperse en tamaños pequeños en el seno de un líquido acuoso con el objetivo de aumentar la superficie entre ambos líquidos y facilitar la

dilución de uno en el seno del otro. El caso de la formación de emulsiones monodispersas de cristal líquido es otra de las posibles aplicaciones de interés.



ES 2 282 009 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCIÓN

Dispositivo y procedimiento para la generación de nanoemulsiones y microemulsiones simples y dobles mediante chorros coaxiales electrificados en medios líquidos dieléctricos.

5

**Objeto de la invención**

El presente invento describe un procedimiento para generar, vía electrohidrodinámica, emulsiones dobles, con tamaños de gotas en el régimen micro o submicrométrico, de los tipos agua-aceite-agua (w/o/w) y aceite-agua-aceite (o/w/o), y emulsiones simples tipo aceite-agua (o/w). El procedimiento consiste en la formación, en un baño de un líquido dieléctrico [líquido (1)], de un chorro electrificado compuesto, de diámetro en el rango micrométrico o submicrométrico, formado por un líquido (2) y un líquido (3) (con viscosidades  $M_2$  y  $M_3$  respectivamente) que fluye por el interior del chorro de líquido (2), bien en forma de gotas o bien en forma de otro chorro interior. El líquido (2) es hidrófilo (conductor de conductividad  $K_2$ ) y su naturaleza es, por tanto, distinta de la que posee el líquido del baño (1), que es hidrófobo (líquido dieléctrico). El líquido (3) puede ser de naturaleza hidrofóbica, o incluso hidrofílica, aunque en este último caso la miscibilidad entre los líquidos (2) y (3) debe ser muy baja. Los dos líquidos son inyectados a través de sendas agujas capilares (o puntas de alimentación) situadas de manera concéntrica, o una dentro de la otra. Cuando el líquido conductor (2) fluye a caudales apropiados y se le somete a un campo eléctrico, de valor apropiado, se forma un menisco electrificado de forma cónica (cono de Taylor) desde cuyo vértice fluye por la acción del campo eléctrico un chorro estacionario. Para valores apropiados del caudal inyectado a través de la aguja y del campo eléctrico se puede conseguir que la estructura cono-chorro permanezca estacionaria (figura 1), véase por ejemplo Barrero *et al. J. Colloid. Interf. Sci.* 272, 104-108, 2004. Este fenómeno se conoce en la literatura electrohidrodinámica como *electrospray* en modo cono-chorro estacionario. El diámetro del chorro, que depende de las propiedades del líquido (principalmente la conductividad eléctrica) y del caudal inyectado está comprendido entre unas decenas de nanómetros y el centenar de micras. Si en estas condiciones se inyecta, por la aguja interior, un caudal estacionario del líquido hidrófobo (3) se forma otro menisco en el interior del menisco anterior (2), véase la fotografía de la figura 2. La disposición de las agujas es tal que el líquido dieléctrico (1) baña parcial o totalmente al menisco del líquido conductor (2). La deformación del menisco interior por la acción de las fuerzas viscosas del movimiento del líquido (2) que lo rodea da lugar a que éste adopte una forma cónica como la que se muestra en la fotografía de la figura 2. Si al líquido hidrófobo (3) se le añaden pequeñas cantidades de un tensioactivo apropiado, la tensión interfacial entre los líquidos (2) y (3) disminuye notablemente y las fuerzas viscosas que el líquido (2) ejerce sobre el menisco de líquido (3) rompen la punta cónica del menisco interior para dar lugar a un segundo chorro de líquido (3) que fluye rodeado por el chorro de líquido (2), véase la fotografía de la figura 3 y figura 4a. El chorro coaxial así formado es inestable y rompe en el seno del baño dieléctrico (líquido hidrófobo) dando lugar a un hidrosol de gotas compuestas en las que el líquido hidrófilo (2) encapsula una o más gotas del líquido hidrófobo (3). En ocasiones, la rotura intermitente de la punta del menisco hidrófobo (3) produce un tren de pequeñas gotas, en lugar de un chorro, las cuales son arrastradas por el chorro de líquido (2), véase figura 4b. En este caso, la rotura del chorro da lugar a cápsulas de líquido (2) que encierran una o más gotas de líquido (3) (cápsulas multi-nucleares).

Cuando el capilar por el que se inyecta el líquido (3) tiene un diámetro interior considerablemente más pequeño que el del capilar usado para inyectar el líquido (2), el líquido (3) se eyecta en forma de gotas (véase figura 4c) si el caudal inyectado está por debajo de un valor umbral (*dripping*), mientras que para valores superiores a éste fluye en forma de chorro de diámetro sensiblemente igual al del capilar (*jetting*), que finalmente rompe en gotas que son arrastradas por el chorro de líquido (2), véase figura 4d. Como en el caso anterior, la rotura del chorro de líquido (2) da lugar a cápsulas multi-nucleares.

En todos los casos, el procedimiento descrito conduce a una emulsión doble del tipo o/w/o en las que gotas de un líquido hidrófilo (2) que contienen en su interior uno hidrófobo (3) se encuentran dispersas en un baño de otro líquido también hidrófobo (1) que puede ser el mismo líquido o diferente que el encapsulado (3). Las gotas compuestas, con un líquido hidrófobo (3) encerrado por el hidrófilo (2), resultantes de la rotura del chorro se caracterizan por ser uniformes en tamaño (pequeña desviación Standard) y el rango de su diámetro medio, que es del orden del diámetro del chorro, está en un rango que, dependiendo de las propiedades de los líquidos (principalmente de la conductividad eléctrica del líquido hidrófilo), va desde unas decenas de nanómetros, para los líquidos más conductores, hasta un centenar de micras para los menos conductores.

Para la formación de emulsiones simples tipo aceite-agua (o/w), se utiliza como electrodo de referencia un baño de líquido hidrófilo [líquido (4)] sobre el que descansa, por su menor densidad, el líquido dieléctrico (1). Debido a la carga de sus gotas, el hidrosol de gotas compuestas es forzado por el campo eléctrico a moverse hacia el baño de líquido hidrófilo (4). Una vez que las gotas penetran en el baño, el líquido exterior (2) se disuelve en el baño de líquido (4), dando lugar a una emulsión de gotas de tamaño micro o nanométrico de líquido hidrófobo (3) dispersas en el seno del líquido (4).

El campo eléctrico se aplica estableciendo una diferencia de potencial entre la aguja si ésta es metálica (o punta de alimentación) y un electrodo de referencia conectado a tierra o a un potencial de referencia. El electrodo de referencia puede poseer configuraciones geométricas diferentes, placa, anillo, etc. Además, el electrodo de referencia puede no ser sólido; por ejemplo, también puede usarse otro líquido conductor (4), diferente o no al líquido (2), que sea inmiscible o pobremente miscible con el dieléctrico y esté en contacto con él a través de una interfase.

El dispositivo y el procedimiento, objetos de la presente invención, se pueden aplicar a la obtención de nanoemulsiones y procesos de encapsulado con aplicaciones en campos tales como Ciencia de Materiales (nanoemulsiones de cristales líquidos y otros fluidos complejos), Tecnología de Alimentos y Tecnología Farmacéutica (emulsiones y encapsulados), etc., donde la generación y manipulación controlada de chorros y gotas de tamaños micro o nanométrico sea una parte esencial del proceso.

### Estado de la técnica

De entre los muchos procedimientos habitualmente usados para generar chorros líquidos estacionarios y aerosoles, esta invención utiliza fuerzas electrohidrodinámicas (EHD). El fenómeno de dispersar un líquido en aire mediante fuerzas electrohidrodinámicas es conocido desde antiguo. De entre los muchos modos que se conocen destaca por las propiedades del aerosol resultante (gotas con diámetros en el rango nanométrico y diámetro medio de las gotas cargadas muy uniforme) el conocido como electrospray. Como es sabido, bajo unas condiciones de operación apropiadas, anclado a una aguja (o punta de alimentación), metálica o no, se forma un menisco de forma muy aproximadamente cónica desde cuyo vértice se emite un caudal de líquido en forma de micro o nanochorro estacionario. La rotura de dicho chorro produce una nube de gotas cargadas denominada electrospray en modo cono-chorro estacionario que ha sido ampliamente estudiada (Cloupeau y Prunet-Foch, *J. Electrostatics* **22**, 135-159, Fernández de la Mora y Loscertales, *J. Fluid Mech.* **260**, 155-184, 1994; Gañán-Calvo *et al.* *J. Aerosol Sci.* **28**, 249-275, 1997; Hartman *et al.* *J. Aerosol Sci.* **30**, 823-849, 1999). Recientemente, utilizando técnicas de electrospray se ha puesto a punto un procedimiento para producir chorros coaxiales electrificados de líquidos en los que su rotura da lugar a un aerosol de gotas compuestas con un líquido encerrando o encapsulando a otro, Loscertales *et al.* *Science* **295**, 1695-1698, 2002, y PCT/ES02/00047. Cuando la solidificación de uno de los dos líquidos que forman el chorro coaxial ocurre antes de que éste rompa, el resultado consiste en micro o nanofibras coaxiales o en micro/nanotubos. (Loscertales *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5376, 2004). Los resultados anteriores se refieren a la dispersión de un líquido en vacío o en atmósfera gaseosa pero no a situaciones en las que el proceso de dispersión tiene lugar en el seno de otros líquidos. En el caso líquido-líquido, el desarrollo de cúspides en la interfase de dos líquidos inmiscibles cuando se aplica un campo eléctrico suficientemente grande ha sido analizado por Oddershede y Nagel, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1234-1237, 2000. En cualquier caso, en este trabajo ni se investigan ni se establecen, por tanto, las condiciones necesarias para formar un electrospray estacionario y estable, en el modo cono-chorro, de un líquido en el seno de otro. La electroatomización de un líquido en el seno de otro en el régimen denominado de goteo (*microdripping*) aplicando campos eléctricos pulsados ha sido también considerada por Tsouris, Neal, Shah, Spurrier y Lee, *Chemical Eng. Comm.* **160**, 175-197, 1997; naturalmente, El uso de campos eléctricos no estacionarios es incompatible con el modo cono-chorro estacionario (electrospray). La atomización electrostática de fluidos dieléctricos (tales como aire o disolventes orgánicos) en el seno de fluidos relativamente conductores (por ejemplo agua) ha sido investigada también por Tsouris, Shin y Yiacoumi, *Canadian J. Chem. Eng.* **76**, 589-599, 1998; Sato, *J. Colloid Interface Sci.* **156**, 504-507, 1993; ver también US Patent 5,762,775 y US Patent 4,508,265. Esta situación, en la que se producen fenómenos electrohidrodinámicos variados, es también incompatible con la formación de una estructura cono-chorro estable y estacionaria.

Finalmente, la dispersión de un líquido conductor en otro dieléctrico aplicando campos eléctricos alternos ha sido considerada en las patentes siguientes: US Patent 5,503,372, by W.G. Sisson, M.T. Harris, T.C. Scott y O.A. Basaran; US Patent 5,738,821 by W.G. Sisson, O.A. Basaran y M.T. Harris; US Patent 5,759,228 by W.G. Sisson, M.T. Harris, T.C. Scott y O.A. Basaran. Como se indicó anteriormente, la aplicación de un campo eléctrico alterno es naturalmente incompatible con la obtención de la estructura cono-chorro, estable y estacionaria, que aquí se reivindica y que resulta en un hidrosol monodisperso de gotas cargadas. Más recientemente, Barrero *et al.* *J. Coll. Interf. Sci.* **272**, 104-108, 2004 ha obtenido electrosprays estacionarios de un líquido conductor en el seno de un baño dieléctrico.

### Explicación de la invención

La novedad de la presente invención radica en la formación de un hidrosol de gotas cargadas, altamente monodisperso, en el seno de un líquido dieléctrico (líquido (1)) a partir de la rotura de un chorro electrificado en el que un líquido conductor (hidrófilo), líquido (2), que fluye por el exterior rodea completamente a otro dieléctrico (hidrófobo), líquido (3), que fluye por el interior; las gotas formadas por la rotura del chorro poseen una estructura en la que el líquido (2) encapsula al líquido (3). Los líquidos se inyectan a través de dos agujas (o puntas de alimentación) dispuestas concéntricamente, o una conteniendo a la otra, e inmersas en el interior del baño líquido. El líquido conductor (2) se inyecta a través del espacio anular existente entre las dos agujas o puntas de modo que cuando se le aplica un campo eléctrico se forma un menisco cónico electrificado de cuyo vértice fluye un chorro de diámetro en el rango micro/nanométrico. La forma cónica característica del menisco conductor es debida a un balance entre las fuerzas de tensión interfacial y las fuerzas eléctricas que actúan sobre la superficie del menisco conductor. El movimiento del líquido (2) es causado por el esfuerzo tangencial eléctrico que actúa sobre la superficie del menisco, impulsando el líquido (2) hacia la punta del cono de Taylor. En el modo conocido en la literatura como modo *cono-chorro*, el equilibrio mecánico anteriormente descrito deja de satisfacerse en una región cercana al vértice donde la superficie del menisco cambia de cónica a cilíndrica (cono-chorro). En el interior de este menisco se forma otro, de naturaleza dieléctrica, líquido (3), anclado a la aguja interior, al inyectar lentamente el líquido (3) a través de ésta. Este menisco es deformado por la acción de las fuerzas viscosas de modo que sobre su superficie se forma un punto cúspide, desde el que se emite un chorro muy delgado cuando las fuerzas viscosas vencen las de tensión interfacial el líquido (3), véase figura 4a. Se forma así una estructura de chorro compuesto en la que el líquido conductor (2), que fluye por el exterior del chorro, cubre completamente al líquido dieléctrico (3), que fluye por el interior. Cuando la tensión superficial entre ambos líquidos (2 y 3) no es suficientemente baja, es necesario añadir un surfactante para romper la superficie del

menisco más interior y conseguir que fluya el líquido (3) para formar la estructura del chorro coaxial. Naturalmente, para alcanzar un estado estacionario es necesario aportar ambos líquidos a caudales iguales a los eyectados.

5 Cuando existe un balance entre fuerzas viscosas y de tensión interfacial, el menisco oscila intermitentemente entre una forma con vértice redondeado (sin emisión de masa) y otra con un punto cúspide del que se emiten gotas de tamaño micro o nanométrico, caso de la figura 4b.

10 Cuando el diámetro del capilar interior es muy reducido en comparación con el del exterior, la inyección del líquido (3) en el menisco de líquido (2) resulta en un tren de gotas (*dripping*), figura 4c, o en un chorro (*jetting*) que rompe en gotas, figura 4d. Ambos modos dan lugar a gotas de diámetro similar al del capilar.

15 El chorro electrificado rompe aguas abajo por inestabilidades varicosas asociadas a la tensión superficial dando lugar a un hidrosol, en el seno del dieléctrico (1), de gotas compuestas o partículas compuestas, de tamaño muy uniforme, en las que el líquido conductor (2) encapsula al líquido dieléctrico (3); se obtienen de este modo emulsiones de tipo aceite-agua-aceite (o/w/o).

20 Para la formación de emulsiones simples tipo aceite-agua (o/w), se utiliza como electrodo de referencia un baño de líquido hidrófilo [líquido (4)] sobre el que descansa, si su densidad es menor, el líquido dieléctrico (1). Debido a la carga de sus gotas, el hidrosol de gotas compuestas es forzado por el campo eléctrico a moverse hacia el baño de líquido hidrófilo (4). Una vez que las gotas penetran en el baño, el líquido exterior (2) que forma las cápsulas se disuelve en el baño de líquido (4), liberando el líquido (3) y dando lugar a una emulsión de gotas de tamaño micro o nanométrico de líquido hidrófobo (3) dispersas en el seno del líquido (4).

25 El campo eléctrico se aplica estableciendo una diferencia de potencial entre la aguja si ésta es metálica (o punta de alimentación) y un electrodo de referencia conectado a tierra o a un potencial de referencia. El electrodo de referencia puede poseer configuraciones geométricas diferentes, placa, anillo, etc. Además, el electrodo de referencia puede no ser sólido; por ejemplo, también puede usarse otro líquido conductor (4), diferente o no al líquido (2), que sea inmiscible o pobremente miscible con el dieléctrico y esté en contacto con él a través de una interfase.

30 Conviene apuntar que no fue hasta el año 2004 (Barrero *et al.*, *J Colloid Interface Sci.* 272, 104-108, 2004 ) cuando se estabilizó por primera vez un electrospray en modo *cone-jet* en un medio líquido dieléctrico; esto es, 90 años después de que Zeleny lograra hacerlo por primera vez en aire. La razón principal es que los rangos de valores de los parámetros son distintos dado que la hidrodinámica del chorro se ve sustancialmente afectada por los altos valores de la densidad y viscosidad, que son respectivamente 1000 veces y un mínimo de 40 veces mayores en este caso, en el que el medio exterior dieléctrico es un líquido, que cuando el medio es gaseoso.

35 Por otra parte, en este procedimiento, los líquidos (1) y (3) serán generalmente miscibles o al menos afines, de modo que hay que lograr que el líquido (2) permanezca siempre como barrera entre ambos para que se produzca la encapsulación de manera efectiva. Esto no es siempre fácil ya que los líquidos 1 y 3 tienden a entrar en contacto desestabilizando entonces el proceso. Es por ello que el líquido (2) ha de deformar el menisco M del líquido (3) hasta formar un chorro J compuesto en el que fluyan de manera coaxial los líquidos 2 y 3. Varios factores afectan a este proceso, pero entre ellos destacaremos la viscosidad del líquido (2) y la tensión superficial entre los líquidos 2 y 3. Por un lado el líquido (2) ha de ser poseer una viscosidad suficientemente alta que le permite deformar y arrastrar de manera efectiva al líquido (3). Al mismo tiempo, la tensión superficial 2-3 no debe de ser demasiado alta, para lo cual en muchas situaciones debe recurrirse al empleo de tensioactivos adecuados para facilitar el proceso. Naturalmente en el caso de que el medio (1) fuera gaseoso (caso contemplado en otros procedimientos descritos en el estado de la técnica) este problema no tiene tal relevancia, ya que los medios 1 y 3 son fases distintas.

50 Las ventajas y características innovadoras de éste procedimiento electrohidrodinámico respecto a otras técnicas ya existentes son:

- a) La recogida de la emulsión se realiza de una manera más sencilla que en aire, en el que es necesario la neutralización eléctrica del spray para poder extraerlo. Al realizar el proceso en un medio líquido, la viscosidad compensa las fuerzas de atracción eléctrica y el hidrosol se puede extraer conjuntamente con el líquido (1) (para el caso de emulsiones dobles o/w/o) o el líquido (4) (para emulsiones simples de tipo o/w).
- b) Otra ventaja del invento emana del hecho de que la rotura del chorro, micro/nanométrico, produce gotas, micro/nanométricas y cargadas. La carga de todas las gotas es siempre de igual signo, lo que evita, por repulsión culombiana, la coalescencia de las mismas. Además, el campo eléctrico local actúa sobre la carga neta de cada gota, ayudando de forma muy eficiente a extraer las gotas del punto donde se producen, evitando también su coalescencia.
- c) Al introducir el electrospray compuesto en un baño líquido se hace posible la generación de la emulsión en un solo paso. La generación desde aire requeriría procesos más largos y complejos para convertir el aerosol generado en un hidrosol. El procedimiento que aquí reivindicamos permite la generación directa de la emulsión en un medio líquido.

- d) Al realizar el proceso en un medio líquido dieléctrico se evita la descarga eléctrica de tipo corona que en aire limita a veces el rango de operación en modo *cone-jet*.
- e) Como se verá más adelante, ambos tipos de emulsiones (o/w) y (w/o/w) pueden generarse empleando el mismo dispositivo.
- f) La generación del hidrosol se produce en un solo paso y no es necesario realizar filtrado ni homogeneización posterior.
- g) Es posible controlar los tamaños e incluso la estructura de las gotas compuestas o simples variando los caudales  $Q_2$  y  $Q_3$  y el valor de la conductividad  $K_2$  del líquido 2.

### Descripción detallada de la invención

La presente sección tiene por objeto la descripción del dispositivo y del procedimiento para generar emulsiones simples y dobles de tamaño micro y nanométrico mediante chorros coaxiales electrificados en el seno de un líquido dieléctrico. En particular se desarrollarán aquí dos aplicaciones enfocadas a 1) la generación de emulsiones dobles, del tipo (o/w/o), de tamaño micro y nanométrico, en las que cápsulas compuestas de un líquido hidrófilo conteniendo en su interior otro hidrófobo están dispersas en una fase continua de un tercer líquido (también hidrófobo); este tercer líquido puede ser diferente o el mismo que el encapsulado y a 2) la dispersión en el seno de un líquido hidrófilo de gotas micrométricas y nanométricas de un líquido hidrófobo e insoluble con el anterior, emulsiones tipo o/w; el interés de esta aplicación estriba en que hay un buen número de sustancias de alto valor terapéutico que son insolubles en agua y que cuando se administran a pacientes, los niveles de disolución en sangre que se consiguen son extraordinariamente bajos a no ser que esta sustancia se disperse en tamaños pequeñísimos en el seno de un líquido acuoso con el objetivo de aumentar la superficie entre ambos líquidos y facilitar la dilución de uno en el seno del otro. El caso de la formación de emulsiones monodispersas de cristal líquido es otra de las posibles aplicaciones de interés.

El procedimiento y el dispositivo es común para ambas aplicaciones y está basado en la generación en el seno de un baño dieléctrico (líquido (1)) de un chorro de un líquido electrificado por cuyo interior co-fluye otro líquido, en forma de chorro o en forma de gotas; el líquido exterior es de naturaleza hidrófila y buen conductor eléctrico (líquido (2), de conductividad  $K_2$  y viscosidad  $M_2$ ) y el que fluye por el interior (líquido (3), de viscosidad  $M_3$ ) es hidrófobo.

Los diferentes procedimientos para la generación de las emulsiones se describen gráficamente en las figuras 4a a 4d. En un primer procedimiento, los chorros que emanan desde los meniscos M y C resultan en un chorro coaxial que rompe aguas abajo en gotas compuestas en las que el líquido (2) encapsula al (3) (véase fig. 4a). En el caso de la figura 4b, el menisco M emite gotas desde su vértice (*tip-streaming*), que son arrastradas por el chorro de líquido (2); la rotura del chorro J da lugar a gotas compuestas en las que el líquido (2) encapsula al (3). También es posible producir gotas compuestas mediante el procedimiento que se ilustra en la figura 4c, donde gotas de líquido (3) emitidas directamente desde la punta B son arrastradas por el chorro J. Finalmente es también posible, como se ilustra en la figura 4d, que se emita desde la punta B un chorro de líquido (3) que rompe en gotas en el seno del chorro J y forma gotas compuestas tras la rotura de éste último. Estos procedimientos pueden ser combinados con distintas configuraciones de electrodos en función de la aplicación. En el caso de desear generar emulsiones dobles de tipo o/w/o, se habrá de usar un electrodo metálico del tipo observado en la fig. 5. En el caso de que el objetivo sea la generación de emulsiones simples de tipo o/w, un líquido (4), miscible con el líquido (2), ha de ser depositado en el fondo del baño de modo que el hidrosol H o el chorro compuesto J se disuelva y las gotas de líquido (3) se dispersen en el líquido 4 formando la emulsión de tipo o/w.

El dispositivo consta de dos puntas de alimentación A y B, dispuestas concéntricamente, o una contenida en la otra, y situadas en el seno de un líquido dieléctrico (1), como se muestra en la figura 5. Un caudal  $Q_2$  de un líquido conductor (2), o suspensión líquida conductora, se inyecta a través del juego existente entre las puntas. La punta de alimentación B está conectada a un potencial eléctrico V, a través de una fuente de potencial eléctrico HV, respecto a un electrodo de referencia G. El electrodo de referencia G, que puede tener formas geométricas variadas (por ejemplo anillo o placa conductora) se encuentra inmerso en el líquido (1) y enfrentado a las puntas de alimentación A y B. Si la punta de alimentación B no fuese metálica el líquido conductor se conecta al potencial V a través de A. A la salida de la punta de alimentación A se forma un menisco electrificado C con una forma sensiblemente cónica desde cuyo vértice se emite un chorro capilar estacionario J de líquido (2). Un caudal  $Q_3$  de un tercer líquido (3), inmiscible o pobremente miscible con el líquido (2) es inyectado a caudales apropiados a través de la punta B, concéntrica con A. Un segundo menisco M de líquido (3), anclado a la salida de la punta B, se forma en el interior del menisco C. El menisco M desarrolla una punta cónica desde la que, dependiendo de la tensión interfacial de los líquidos (2) y (3), se emite un chorro, o un tren de gotas, de líquido (3), que fluyen en el interior del chorro de líquido (2). Se forma así un chorro J compuesto por los líquidos (2) y (3) que fluyen coaxialmente en el seno del líquido dieléctrico (1). El diámetro del chorro compuesto está comprendido entre 500 micras y 15 nanómetros mientras que el diámetro del chorro interior (líquido (3)), o de las gotas, está comprendido entre 200 micras y 1 nanómetro.

Debido a inestabilidades capilares, el chorro J rompe en un hidrosol de gotas compuestas H de forma que el líquido (3) es encapsulado por el líquido (2). El tamaño medio de las gotas compuestas es sensiblemente uniforme y está comprendido en un rango de valores que varía entre 500 micras y 15 nanómetros.

## ES 2 282 009 B1

El hidrosol es arrastrado por el caudal saliente Q, de líquido (1) que se extrae del baño y la emulsión se colecta en un dispositivo anejo, véase figura 5; el mismo caudal de líquido (1) es simultáneamente inyectado en el baño.

Las puntas de alimentación A y B del dispositivo han de tener un diámetro comprendido entre 0,01 mm y 5 mm y 0.002 mm y 2 mm respectivamente.

El caudal de alimentación del líquido (2) ( $Q_2$ ) que fluye por el juego existente entre las puntas de alimentación A y B está comprendido entre  $10^{-15}$  m<sup>3</sup>/s y  $10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s.

El caudal de alimentación del líquido (3) que fluye a través de la punta de alimentación B está comprendido entre  $10^{-15}$  m<sup>3</sup>/s y  $10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s.

Cuando la distancia entre la punta de alimentación A y el electrodo de referencia G está comprendida entre 0,01 mm y 50 cm, el potencial eléctrico aplicado ha de estar comprendido entre 10 V y 300 KV.

Así, el dispositivo objeto de la invención consta de:

a) Dos puntas de alimentación A y B situadas concéntricamente, o una de ellas contenida en la otra; por la punta B se alimenta un caudal  $Q_3$  de un líquido (3) mientras que por el juego entre A y B se inyecta un caudal  $Q_2$  del líquido (2); las puntas A o B se conectan a un potencial eléctrico V, si es alguna de ellas metálica. Si las puntas no son metálicas, el contacto eléctrico se puede hacer directamente al líquido conductor (2).

b) Un recipiente RE (véase fig. 5) en el que reside el líquido dieléctrico (1) dispuesto de forma que las puntas de alimentación A y B están sumergidas en el líquido (1) y el potencial V es un valor diferencial respecto a un electrodo G, inmerso, también, en el líquido (1) y conectado a una fuente de potencial HV. Los líquidos (1) y (2) son inmiscibles o pobremente miscibles. A la salida de la punta de alimentación A se forma un menisco capilar electrificado C, de forma sensiblemente cónica, desde cuyo vértice se emite un chorro capilar estacionario J de líquido (2), de forma que el líquido (1) rodea completamente al líquido (2). Un segundo menisco M de líquido (3), anclado a la salida de la punta B, se forma en el interior del menisco C. El menisco M desarrolla una punta cónica desde la que se emite un chorro de líquido (3), o un tren de gotas del mismo líquido, que co-fluyen con el líquido (2) para formar un chorro compuesto de ambos líquidos. Dicho chorro compuesto J tiene un diámetro comprendido entre 500 micras y 15 nanómetros. El diámetro del chorro de líquido (3), o de sus gotas, está comprendido entre 200 micras y 0 nanómetros; esta última situación corresponde al caso en que no se inyecte líquido (3) a través de la punta de alimentación B.

Es objeto de la presente invención el procedimiento y el dispositivo para la generación de chorros compuestos y el hidrosol formado espontáneamente por la rotura del chorro compuesto.

Es también objeto de la presente invención el procedimiento descrito para la generación de chorros e hidrosoles cuando, en lugar de un sólido conductor, se utiliza un líquido conductor (4) como electrodo de referencia G. Los líquidos (1) y (4) deben ser inmiscibles y deben formar una interfase de separación estando el líquido más pesado por debajo de esta interfase.

### Breve descripción de las figuras

Figura 1. Fotografía de un electrospray simple de glicerina anclado en una aguja metálica. En este caso no se inyecta líquido a través de la aguja interior que se observa en la fotografía. Obsérvese el largísimo chorro de glicerina que se emite desde el vértice del menisco cónico electrificado.

Figura 2. Fotografía de un electrospray de glicerina conteniendo en su interior un menisco de aceite de silicona. Obsérvese la deformación del menisco de aceite de silicona, que adopta la forma de una punta cónica, producida por el movimiento de la glicerina.

Figura 3. Fotografía de un chorro compuesto electrificado en el que la glicerina que fluye por el exterior contiene a otro chorro de aceite de vaselina con cierta concentración de surfactante (Span 80).

Figura 4. Esquema del dispositivo empleado para la producción de chorros compuestos electrificados. (a) La cúspide del menisco interior emite un chorro estacionario de líquido (3) que fluye por el interior del chorro electrificado de líquido (2). (b) La cúspide del menisco interior emite un tren de gotas de líquido (3) que fluyen por el interior del chorro electrificado de líquido (2). (c) Cuando el capilar interior tiene un diámetro sensiblemente menor que el capilar exterior y el caudal inyectado a través de él es menor que un cierto valor umbral, el líquido (3) se inyecta en forma de gotas (*dripping*) que fluyen por el interior del chorro electrificado de líquido (2). (d) Cuando el capilar interior tiene un diámetro sensiblemente menor que el capilar exterior y el caudal inyectado a través de él es mayor que un cierto valor umbral, el líquido (3) forma a la salida del capilar un chorro (*jetting*) que rompe por inestabilidades capilares en gotas que fluyen por el interior del chorro electrificado de líquido (2).

Figura 5. Esquema del dispositivo empleado para producir chorros líquidos coaxiales de tamaños micro y nanométrico, en el seno de otro líquido para la obtención de emulsiones dobles, con extracción del baño fluido y del hidrosol resultante.

## ES 2 282 009 B1

Figura 6. Esquema de las dos posibles configuraciones para la creación de emulsiones tipo aceite-en-agua (emulsiones tipo o/w). (a) Formación de un hidrosol H y precipitación de las gotas cargadas en el electrodo líquido por fuerzas eléctricas y gravitatorias. (b) Chorro electrificado compuesto impactando directamente sobre el electrodo líquido de referencia.

5

Figura 7. Corriente emitida a través del chorro como función del caudal de líquido conductor dispersado.

### Ejemplo de realización 1

10 El aparato básico utilizado en este ejemplo consiste en:

(a) El líquido (2) es suministrado a través de un capilar metálico A de 0.8 mm de diámetro exterior y 0.4 mm de diámetro interior; en este ejemplo, el líquido (2) era glicerina

15 (b) El líquido dieléctrico (3) es suministrado a través de una capilar B de diámetro externo de 0.36 mm e interno de 0.15 mm; en este caso el líquido (3) era aceite de vaselina con cierta concentración de surfactante oleosoluble;

(c) Un recipiente RE para contener el líquido dieléctrico del baño (líquido (1)), inmiscible con el líquido (2), y de muy baja conductividad eléctrica; en este caso se ha usado hexano. Los extremos de los tubos B y A por los que fluyen respectivamente los líquidos (3) y (2) están inmersos en el líquido (1);

20 (d) Un electrodo de referencia G, como por ejemplo una placa o anillo metálico, situado enfrente del extremo del tubo A e inmerso también en el líquido (1). El extremo de A y el electrodo de referencia G distaban una distancia de 1 cm;

25 (e) Una fuente de alto voltaje HV, con uno de los polos conectado al tubo A y el otro conectado al electrodo de referencia G que está en contacto con el líquido (1). La diferencia de potencial aplicada fue en este caso de 3 KV, como se puede ver en la figura 5.

30 A modo ilustrativo en la tabla I se dan valores experimentales de la intensidad de corriente transportada por el chorro compuesto formado por un chorro compuesto de líquido (3) que fluye por el interior de otro chorro de un líquido conductor (2) que lo rodea completamente y fluye coaxialmente con el líquido (1).

35

40

45

50

55

60

65

TABLA I	
(nA)	$Q^{1/2}(\text{m}^3/\text{s})^{1/2}$
4.6	5.77E-06
4.9	6.35E-06
5.4	6.87E-06
5.6	7.36E-06
5.9	7.82E-06
6.2	8.25E-06
6.4	8.66E-06
6.6	9.13E-06
6.9	9.57E-06
7.1	1.00E-5
7.3	1.04E-05
7.5	1.08E-05
7.7	1.12E-05
7.8	1.15E-05
7.9	1.19E-05
8	1.22E-05
8.1	1.26E-05
8.2	1.29E-05
8.2	1.32E-05
8.3	1.37E-05

Estos datos se recogen en la Figura 7 donde se representa en el eje de ordenadas la corriente emitida y la raíz cuadrada del caudal en el eje de abscisas. Los datos experimentales así representados siguen muy aproximadamente la ley experimental  $I \sim Q^{1/2}$ , que es común a todos los electro spray en el modo cono-chorro estacionario. Al igual que en electro sprays en atmósfera gaseosa o vacío, nuestros experimentos en atmósferas líquidas dieléctricas indican que la obtención del modo cono-chorro estacionario requiere operar con caudales comprendidos entre dos valores. Uno inferior, que corresponde al mínimo eyectable desde una punta líquida y otro superior que viene fijado por la máxima densidad de carga compatible con la existencia de un chorro estacionario.

La rotura del chorro da lugar a gotas compuestas formadas por una cubierta de glicerina que encierra o encapsula al aceite de vaselina. Las gotas que poseen un tamaño medio muy uniforme están dispersas en un líquido dieléctrico (1) y dan lugar a una emulsión doble (aceite de vaselina-glicerina-hexano) del tipo aceite-agua-aceite (o/w/o).

#### Ejemplo de realización 2

En este caso el dispositivo tiene por objeto dispersar un líquido hidrófobo en uno hidrófilo maximizando la superficie de contacto entre ambos líquidos, creando así una emulsión tipo aceite en agua (o/w). Para ello, se utiliza un dispositivo que es básicamente el mismo que en el ejemplo de realización 1, sólo que en este caso el líquido dieléctrico del baño (líquido (1)) descansa sobre una capa de un cuarto líquido, líquido (4), que es conductor (agua por ejemplo) que se conecta eléctricamente a tierra. Se tiene así una capa de hexano situada encima de otra capa de agua como se observa en la Figura 6.

El dispositivo básico utilizado en este ejemplo consiste en:

(a) El líquido (2) es suministrado a través de un capilar metálico A de 0.8 mm de diámetro exterior y 0.4 mm de diámetro interior; en este ejemplo, el líquido (2) era glicerina

(b) De la misma manera, el líquido dieléctrico (3) es suministrado a través de una capilar B de diámetro externo de 0.36 mm e interno de 0.15 mm; en este caso el líquido (3) era aceite de vaselina con cierta concentración de surfactante oleosoluble;

(c) Un recipiente RE1 que contiene un volumen de un líquido conductor, líquido (4) (agua en este ejemplo), sobre el que descansa el líquido dieléctrico del baño (líquido (1)); en este caso se ha usado hexano. Los extremos de las puntas de alimentación B y A por los que fluyen respectivamente los líquidos (3) y (2) están inmersos en el líquido (1);

(d) El extremo de la punta de alimentación A está inmerso en el líquido (1) y situado a una distancia de 1 cm del líquido (4);

(e) Una fuente de alto voltaje HV, con uno de los polos conectado a la punta de alimentación A y el otro conectado al líquido (4) que está en contacto con el líquido (1). La diferencia de potencial aplicada fue en este caso de 3 KV.

La rotura del chorro (aceite de vaselina por el interior y glicerina por el exterior) eyectado desde los meniscos da lugar a gotas compuestas formadas por una cubierta de glicerina que encierra o encapsula al aceite de vaselina. Las gotas compuestas dispersas en un líquido dieléctrico (1) están cargadas eléctricamente y caen hacia el agua bajo la acción simultánea de la gravedad y del campo eléctrico. Una vez que el hidrosol de gotas compuestas H alcanzan el agua, la cubierta de glicerina desaparece por ser soluble en agua y se obtienen gotas submicrométricas de aceite de vaselina dispersas en el líquido (4), véase figura 6a.

Otro modo de operar consiste en reducir apropiadamente la distancia de separación entre puntas de alimentación y el electrodo líquido de referencia [líquido (4)] de forma que el chorro J alcance el líquido (4) antes de romperse (véase figura 6b), de modo que se obtenga directamente la emulsión de gotas de aceite de vaselina dispersas en agua (emulsión o/w).



## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir chorros coaxiales electrificados de diámetro micro y submicrométrico en el seno de líquidos dieléctricos y generar la emulsión resultante de la rotura varicosa del micro/nano chorro que consiste en la inyección de un caudal  $Q_2$  de un líquido (2) a través de una punta de alimentación A;

donde A engloba a otra punta de alimentación B por la que fluye un caudal  $Q_3$  de un líquido (3);

donde dichas puntas de alimentación están inmersas en un líquido dieléctrico (1), y conectadas a un potencial eléctrico V respecto a un electrodo de referencia inmerso también en el líquido (1);

donde para un rango de valores de  $Q_2$  y V se forma, anclado en la punta A, un menisco capilar C con una forma sensiblemente cónica desde cuyo vértice se emite un chorro capilar estacionario del líquido (2);

donde el líquido (3) forma un menisco capilar M anclado en B desde cuyo vértice se emite un chorro que fluye coaxialmente con el líquido (2), resultando en un chorro compuesto capilar, estacionario, de forma que el líquido (2) rodea o encapsula al líquido (3) y tal que dicho chorro tiene un diámetro comprendido entre 500 micras y 15 nanómetros que es sensiblemente menor que la longitud característica del menisco líquido electrificado del cual emana.

2. El procedimiento de la reivindicación 1 donde el líquido (3) forma un menisco capilar M anclado en B desde cuyo vértice se emite un tren de gotas que fluye coaxialmente con el líquido (2), resultando en un chorro compuesto capilar, estacionario, de forma que el líquido (2) rodea o encapsula al líquido (3) y tal que dicho chorro tiene un diámetro comprendido entre 500 micras y 15 nanómetros que es sensiblemente menor que la longitud característica del menisco líquido electrificado del cual emana.

3. El procedimiento de la reivindicación 1 donde desde la punta B se emiten gotas de líquido (3), que fluyen coaxialmente con el líquido (2) resultando en un chorro compuesto capilar, estacionario, de forma que el líquido (2) rodea o encapsula al líquido (3) y tal que dicho chorro tiene un diámetro comprendido entre 500 micras y 15 nanómetros que es sensiblemente menor que la longitud característica del menisco líquido electrificado del cual emana.

4. El procedimiento de la reivindicación 1 donde desde la punta B se emite un chorro de líquido (3), que fluye coaxialmente con el líquido (2) resultando en un chorro compuesto capilar, estacionario, de forma que el líquido (2) rodea o encapsula al líquido (3) y tal que dicho chorro tiene un diámetro comprendido entre 500 micras y 15 nanómetros que es sensiblemente menor que la longitud característica del menisco líquido electrificado del cual emana.

5. Dispositivo para producir chorros compuestos electrificados de diámetro micro y submicrométrico en el seno de líquidos dieléctricos y generar la emulsión resultante de la rotura varicosa del micro/nano chorro, según las reivindicaciones 1 a 4, que consiste en una punta de alimentación A por la que fluye un caudal  $Q_2$  de un líquido (2) y que engloba a otra punta de alimentación B por la que fluye un caudal  $Q_3$  de un líquido (3);

donde dichas puntas de alimentación están inmersas en un líquido dieléctrico (1), y conectadas a un potencial eléctrico V respecto a un electrodo de referencia inmerso también en el líquido (1).

6. Dispositivo para producir chorros compuestos electrificados de diámetro micro y submicrométrico en el seno de líquidos dieléctricos y generar la emulsión resultante de la rotura varicosa del micro/nano chorro, según la reivindicación 5, **caracterizado** porque las 2 puntas de alimentación tienen diámetros comprendidos entre 0,01 mm y 5 mm.

7. Dispositivo para producir chorros compuestos electrificados de diámetro micro y submicrométrico en el seno de líquidos dieléctricos y generar la emulsión resultante de la rotura varicosa del micro/nano chorro, según las reivindicaciones 5 y 6, **caracterizado** porque los caudales que fluyen por la puntas de alimentación están comprendidos entre  $10^{-15}$  m<sup>3</sup>/s y  $10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s.

8. Dispositivo para producir chorros compuestos electrificados de diámetro micro y submicrométrico en el seno de líquidos dieléctricos y generar la emulsión resultante de la rotura varicosa del micro/nano chorro, según las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado** porque para una distancia entre cada punta de alimentación y el electrodo de referencia comprendida entre 0,01 mm y 50 cm, el potencial eléctrico aplicado V está comprendido entre 10 V y 300 KV.

9. Dispositivo para producir chorros compuestos electrificados de diámetro micro y submicrométrico en el seno de líquidos dieléctricos y generar la emulsión resultante de la rotura varicosa del micro/nano chorro, según las reivindicaciones 5 a 8, **caracterizado** porque el electrodo de referencia es un líquido conductor (4) inmiscible con el líquido dieléctrico (1).

FIGURAS

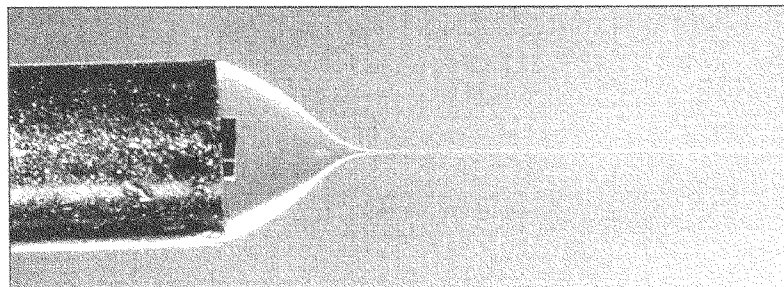


Figura 1

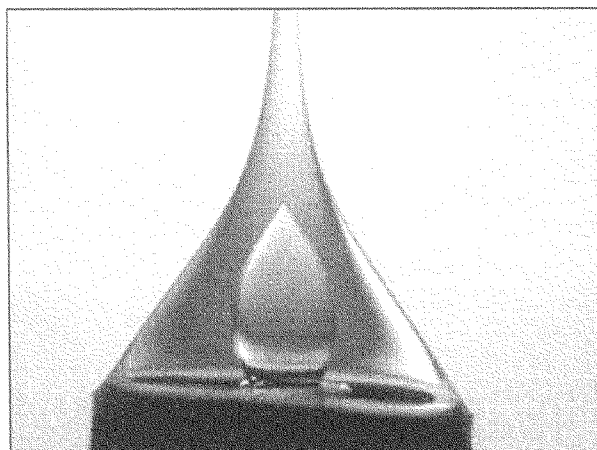


Figura 2

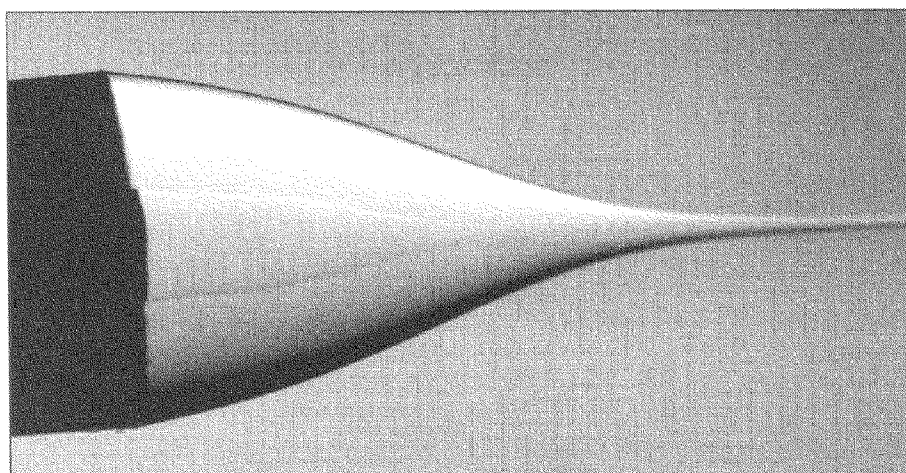


Figura 3

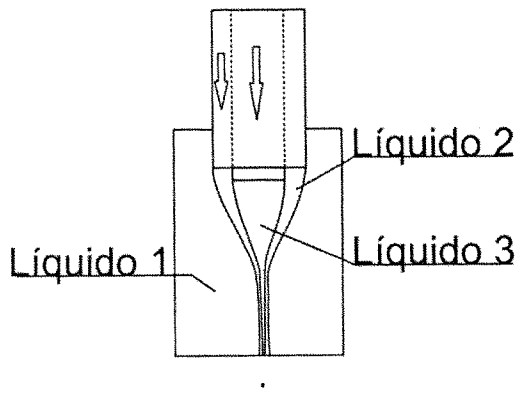


Figura 4a

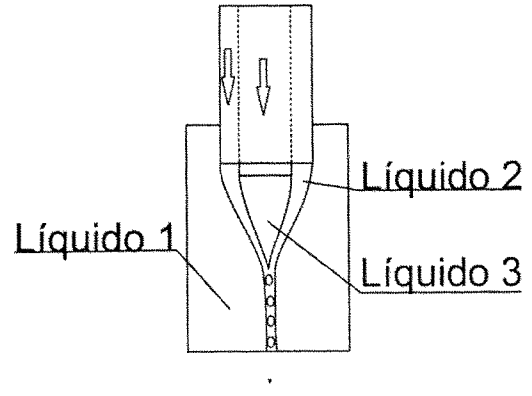


Figura 4b

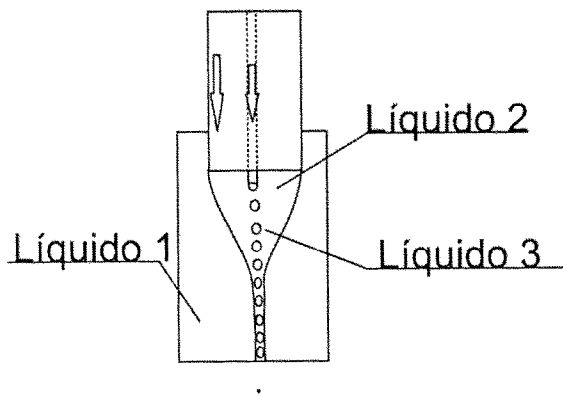


Figura 4c

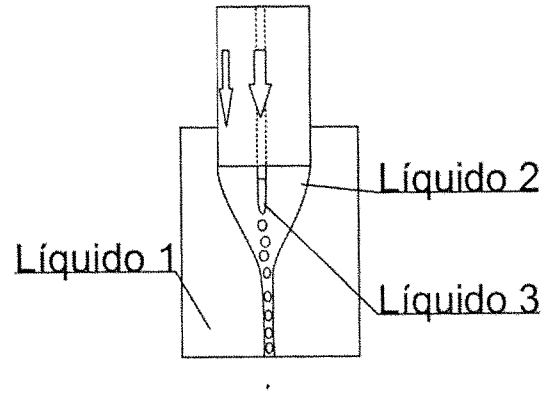


Figura 4d

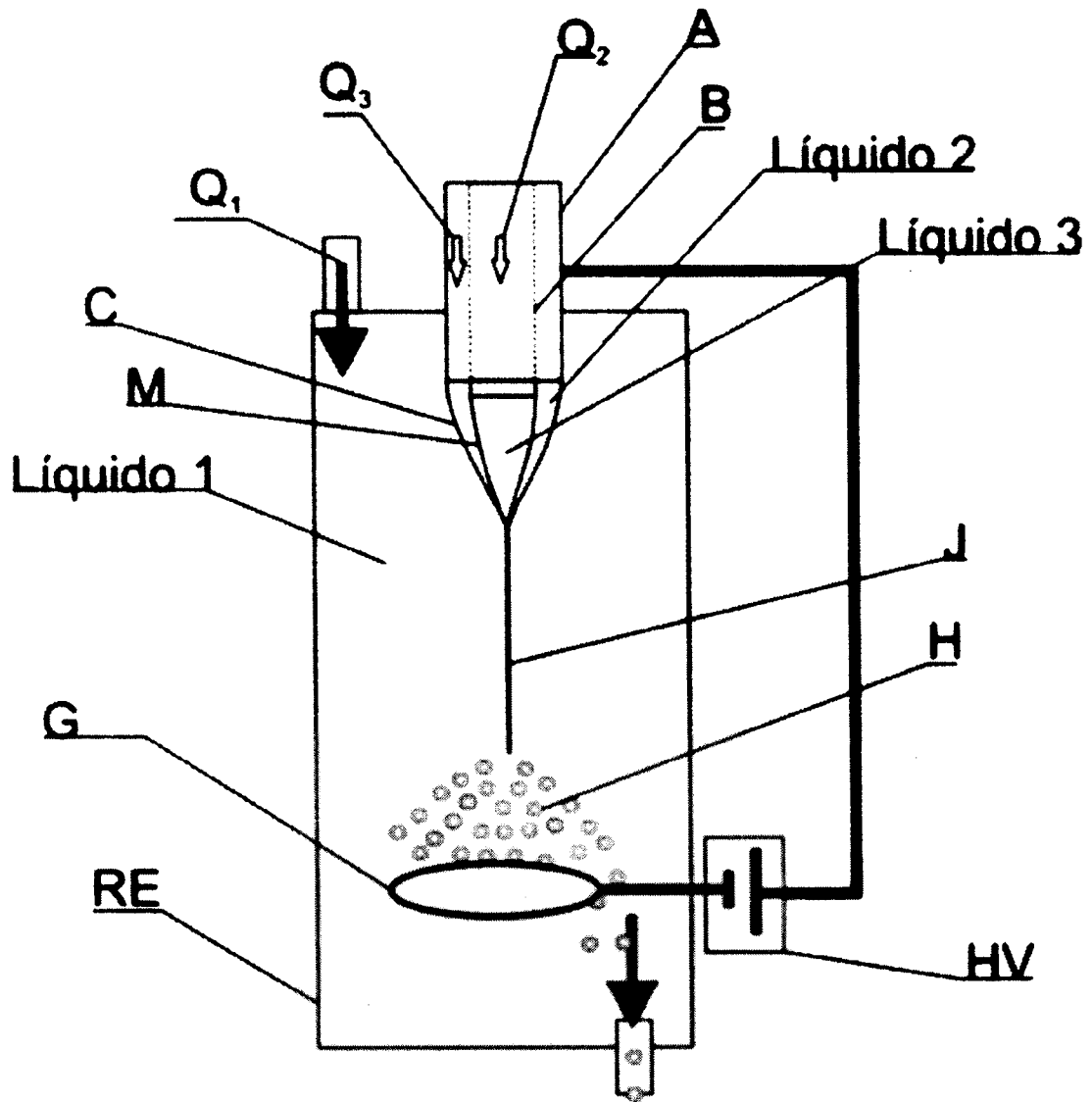
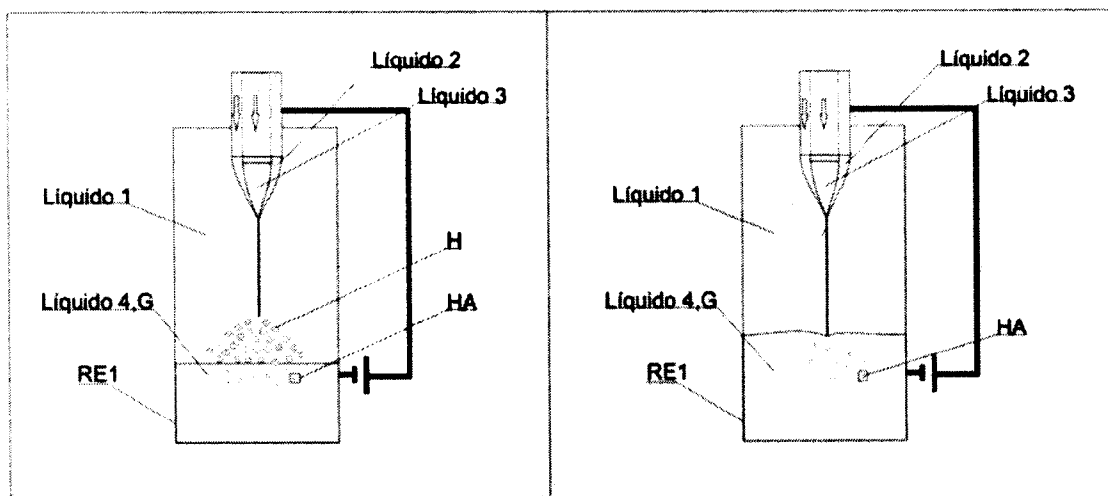


Figura 5



Figuras 6a (a la izquierda), y 6b (a la derecha)

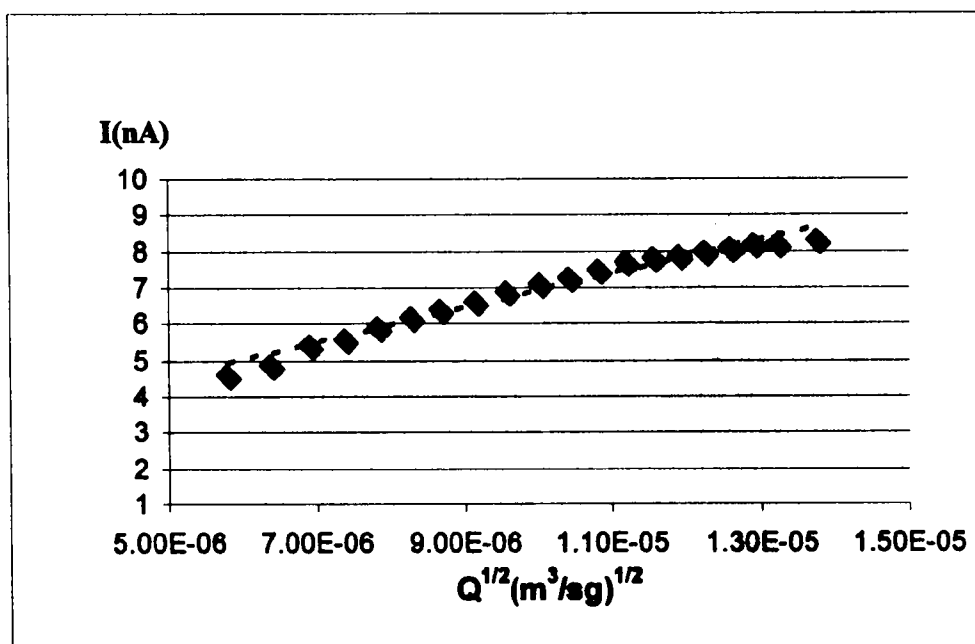


Figura 7



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 282 009

② Nº de solicitud: 200501192

③ Fecha de presentación de la solicitud: 12.05.2005

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
E	ES 2239861 A1 (UNIV SEVILLA; UNIV MALAGA) 01.10.2005, todo el documento.	1-9
X	WO 02060591 A1 (UNIV SEVILLA; UNIV MALAGA; BARRERO RIPOLL ANTONIO) 08.08.2002, resumen; página 2, línea 25 - página 9, línea 10; figura 1; reivindicaciones 1-6.	1-9
A	US 5503372 A (SISSON et al.) 02.04.1996, resumen; columna 5, línea 45 - columna 6, línea 47; figura 1.	1,5

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

06.09.2007

Examinador

A. Figuera González

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**B01J 13/04** (2006.01)

**B05B 5/16** (2006.01)

**B05B 1/02** (2006.01)

**B05B 7/06** (2006.01)

**B01F 3/08** (2006.01)