

3570.0

Memoria descriptiva



7 130 1988

para solicitar

PARALLELE DE INVENCIÓN

por 20 años

a nombre de

THE CHAMPION PAPER COMPANY LTD.

entidad / ~~de~~ nacionalidad suiza

con domicilio en 1. Alpenstrasse, Lucerna, Suiza

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACION DE MICROCAPSULAS"



5 Este invento se refiere a la microcapsulación de aceites. Más específicamente, este invento concierne a procedimientos para capsular gotas oleosas diminutas, a las microcápsulas producidas de tal modo y al uso de las mismas en sistemas de copia por calco que responden a la presión.

10 Durante los últimos diez años, las microcápsulas que contienen como núcleo sustancias líquidas y sólidas, han encontrado una gran acogida en una diversidad de aplicaciones comerciales. Por ejemplo, uno de los usos más extendidos ha sido en la técnica de sistemas de copia por calco en que gotas diminutas de un derivado de un colorante, incoloro, disperso o disuelto en un aceite, se capsulan y se aplican sobre una hoja de calco. El producto intermedio o derivado del colorante se transfiere después a una hoja de copia rompiendo dichas cápsulas. La hoja de copia, subyacente, tiene encima un recubrimiento adsorbente que contiene un material que reacciona con el derivado del colorante, originando una marca coloreada, visible, en los puntos en que las microcápsulas se han roto y el colorante se ha transferido. Otras aplicaciones recientes en que las microcápsulas se han usado extensamente, son: en ad

15

20

25



hesivos, cintas adhesivas, fertilizantes, productos farmacéuticos, alimentos y en cosméticos. En la mayoría - de estas aplicaciones, la microcapsulación lleva implícito el fenómeno de la "coacervación".

5 "Coacervación" es el término aplicado a la capacidad de cierto número de soluciones acuosas de coloides para separarse en dos capas líquidas, una rica en soluto coloidal y la otra, pobre en soluto coloidal. Los factores que influyen en esta separación de fases líquida-líquida, son: (a) La concentración de coloide, (b) 10 el disolvente del sistema, (c) la temperatura, (d) la adición de otro polielectrólito, y (e) la adición de un electrólito simple a la solución.

Una propiedad única en los sistemas de coacervación, reside en el hecho de que los disolventes que componen las dos fases son la misma especie química. -- Esta es una de las principales características distintivas de los coacervatos, en comparación con los sistemas bifásicos que constan de dos líquidos inmiscibles. Asi, 20 una partícula disuelta coloidal, que emigra a través de la interfase de un sistema coacervato bifásico, se encuentra esencialmente en el mismo medio, en cada lado de la interfase. Desde el punto de vista de la composición, la diferencia entre las dos fases es una diferencia 25 en la concentración de las especies disueltas. Es-



5 tructuralmente, las dos fases difieren en que el soluto coloidal de la fase pobre en coloide, está orientado al azar y, el soluto coloidal del coacervato, o fase rica en coloide, está muy ordenado. En todos los casos en - que se ha observado la coacervación, las especies di- - sueltas son, geométricamente, partículas anisótropas.

10 La coacervación puede ser de dos tipos genera- les. El primero es el denominado Coacervación "simple" o "salina" en que la separación de fases líquidas tiene lugar por adición de un electrólito simple a una solu- ción coloidal. El segundo es el denominado coacerva- ción "compleja" en el que la separación de fases tiene lugar por adición de una segunda especie coloidal a una primera solución coloidal, teniendo cargas opuestas las 15 partículas de los dos coloides dispersos. Por lo gene- ral, aquellas sustancias capaces de manifestar carga - eléctrica en solución (es decir, sustancias que po- - seen un grupo ionizable), son coacervables. Tales - - sustancias, incluyen especies macromoleculares natura- les y sintéticas, tales como la gelatina, la goma arábi- 20 ga, la goma tragacanto, los copolímeros del estireno-an- hidrido maleico, los copolímeros del éter metil cinili- co-anhidrido maleico, el poliácido metacrílico, y seme- jantes.

25 Con ambos sistemas coacervatos, simple y com-



plejo, una condición previa necesaria para la coacervación, es la disminución de la densidad de carga de las especies coloidales. En el caso de la coacervación simple, esta disminución de la densidad de carga, acompañada de la desolvatación parcial de las especies coloidales, es semejante a la que precede a la floculación o precipitación de un coloide por adición de un electrolito simple, ya que se sabe, que la adición de más electrolito a un coacervato simple, lleva a una contracción de la capa rica en coloide y a la precipitación subsiguiente de las especies coloidales. Esta misma disminución de la densidad de carga, acompañada de la desolvatación parcial de las especies coloidales que precede a la precipitación de dos coloides con carga contraria a partir de la solución, puede considerarse también que es la causa de la separación de fases en un sistema coacervato complejo. Sin embargo, aún cuando la disminución de la densidad de carga es una condición previa necesaria para la coacervación, con frecuencia no es suficiente para dicha coacervación. En otras palabras, la disminución de la densidad de carga de las partículas coloidales debe alterar o modificar las interacciones soluto-soluto en una extensión tal que las partículas coloidales, tiendan a juntarse y formar una fase líquida continua, bien definida, más bien que una fase flocu-



5 lante o sólida. Esta tendencia es atribuible a interacciones de Van der Waals de largo alcance y culombianas, entre los agregados grandes, en solución. Así, en ambos tipos de coacervación "simple" y "compleja", la formación de la fase de las dos soluciones comienza con la unión de las especies coloidales para formar agregados submicroscópicos; estos agregados se juntan para formar gotitas microscópicas. La unión posterior produce gotitas macroscópicas que tienden a separarse en una fase continua. Esta fase aparece como parte superior de la capa del fondo, dependiendo de la densidad relativa de las dos capas.

15 Si, antes de iniciarse la coacervación, una substancia inmiscible con agua, tal como un aceite, se dispersa en forma de gotas diminutas en una solución acuosa o sol, de una substancia coloidal de capsulación y entonces se añade un electrólito simple, tal como sulfato sódico, u otra especie coloidal de carga opuesta, para inducir la coacervación, la substancia coloidal de capsulación se ordena alrededor de cada gotita oleosa, envolviendo a cada una de dichas gotitas en un recubrimiento líquido del coloide coacervado. Los recubrimientos líquidos que rodean a las gotas oleosas deben, posteriormente, endurecerse para producir microcápsulas de paredes sólidas.

20

25



En contraste con la presente Invención, una -
de las principales desventajas de las técnicas de capsu-
lado de coacervación, reside en el hecho de que debe --
mantenerse un control riguroso sobre las concentracio--
5 nes de la substancia coloidal y del iniciador de la coa-
cervación. Esto es, la coacervación tendrá lugar, sola-
mente dentro de unos márgenes limitados de pH, de con--
centración de coloide y/o de concentración de electróliti-
to. Por ejemplo, en la coacervación simple, si el elec-
10 trolito se añade en defecto, no tendrá lugar la forma-
ción de las dos fases, mientras que, si se añade un ex-
ceso, el coloide precipitará como una masa grumosa. --
Con los sistemas de coacervación complejos, empleando -
un coloide que tenga un punto iso-eléctrico, el pH es -
15 especialmente importante, ya que el pH debe ajustarse -
y mantenerse en un punto donde ambos coloides tengan --
cargas opuestas. Además, cuando se emplea como substan-
cia de capsulación un coloide gelificable, tal como la
gelatina, la coacervación debe tener lugar a una tempo-
20 ratura superior al punto de gelificación del coloide.

Es, por consiguiente, el objeto de esta Inven-
ción, proporcionar un procedimiento para la microcapsu-
lación de aceites, que está exento del fenómeno de la -
coacervación y de las desventajas inherentes al mismo.

25 Es otro objeto de esta Invención, proporcio--



7 AGO 1968

nar microcápsulas conteniendo aceites, sin necesidad de un control riguroso del pH del sistema o de la carga -- eléctrica de las especies coloidales, para permitir la formación de las microcápsulas.

5 Es, todavía, otro objeto de esta Invención, -- proporcionar microcápsulas conteniendo aceites sin necesidad de una concentración electrolítica precisa o de -- un agente de coacervación.

10 Es objeto de esta Invención, todavía, proporcionar microcápsulas conteniendo aceites, que tienen paredes de coloides no-gelificables o gelificables.

15 Es otro objeto de esta Invención, proporcionar un material impresor de hoja de calco, que es sensible y responde a la presión, que comprende un recubrimiento de microcápsulas aplicadas a uno de los lados de un material de soporte, conteniendo dichas microcápsulas un leuco derivado de un colorante, incoloro, disperso o disuelto en un aceite y habiendo sido preparadas -- dichas microcápsulas, por el procedimiento de esta Invención.

20

Estos y otros objetos y facetas de esta Invención, se ponen de manifiesto en la siguiente descripción del Invento y en los dibujos que la acompañan.

25 Los aspectos de este Invento, susceptibles de la ilustración, se indican en los dibujos que se inclu-

1967 AGO.



yen, en que:

Las figuras 1 y 2 son diagramas de flujo, que esquematizan las etapas de los procesos alternativos de capsulación de este Invento.

5 La figura 3, es una vista de un corte transversal a escala ampliada, de una parte de una hoja de calco, que realiza la presente Invención.

Según la presente Invención, se proporciona un procedimiento para la formación de microcápsulas, sin coacervación, cuyo proceso, en general, incluye la formación de una emulsión primaria aceite-en-agua, cuya emulsión comprende una sustancia oleosa, inmisible con agua, dispersa en forma de gotas microscópicas en una solución coloidal de uno o más agentes emulsificantes, teniendo dicha sustancia oleosa y dicho agente (o agentes) emulsificante, aproximadamente, el mismo equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) y poseyendo uno, al menos, de dichos agentes emulsificantes, grupos capaces de reaccionar con un agente de reticulación o complejante, para formar un recubrimiento impermeable alrededor de dicha gota microscópica dispersa, cuando se completa la emulsificación. Se añade lentamente a la emulsión, agitando vivamente, un agente de reticulación o complejante, y se continúa la agitación hasta que se forman la microcápsulas finales. La emulsión que contiene las

10

15

20

25



7 AG

5 microcápsulas puede recubrir directamente un material -
de soporte continuo, o, alternativamente, las microcápsulas pueden separarse de la emulsión por medios físicos, tales como filtración o centrifugación, lavarse para eliminar el aceite en exceso y, si se desea, las microcápsulas pueden volver a dispersarse en una solución de un aglutinante y recubrir el material de soporte continuo.

10 Por "sustancias oleosas inmiscibles con - -
agua", se entiende sustancias lipófilas, preferentemente líquidas, tales como aceites, que no se mezclan con agua y que son inertes con relación a los componentes del sistema en particular. Pueden también usarse en esta invención, grasas y ceras de bajo punto de fusión. -
15 Sin embargo, los aceites son las sustancias de núcleo preferidas ya que no necesitan mantenimiento de una temperatura. En determinadas realizaciones de esta invención, han de tenerse en cuenta, la presión de vapor y -
la viscosidad de la sustancia oleosa. Por ejemplo, en
20 la técnica de fabricación de un material impresor de hoja de calco, se prefiere un aceite de baja presión de vapor y baja viscosidad. La viscosidad del medio oleoso es un factor determinante de la velocidad con la que las marcas pueden ser transferidas a la hoja de copia,
25 ya que los aceites de baja viscosidad se transfieren -



7

más rápidamente que los aceites de viscosidad más elevada. La presión de vapor debe ser suficientemente baja para evitar pérdidas apreciables del aceite, por evaporación, durante la operación de capsulado. Por tanto, al seleccionar un aceite de viscosidad media, debe escogerse de manera que tenga una velocidad razonable de transferencia a la hoja de copia y una volatilidad razonablemente baja.

5

En general, las sustancias de núcleo, lipófilas pueden ser aceites naturales o sintéticos, grasas y ceras o cualquier combinación de los mismos, con tal que cumplan los requisitos del uso a que se destinan las microcápsulas. Entre las sustancias que pueden usarse se encuentran: Aceites naturales, como el aceite de semilla de algodón, aceite de ricino, aceite de soja, aceites lubricantes, del petróleo, aceites de hígado de peces, aceites secantes y aceites esenciales; aceites sintéticos, tales como el salicilato de metilo y los difenilos halogenados; grasas de bajo punto de fusión, como la manteca de cerdo; y ceras líquidas o de bajo punto de fusión, como el aceite de esperma y la lanolina (cera de lana).

10

15

20

Dentro del campo de la presente Invención, los procedimientos aquí descritos pueden usarse para capsular un aceite solo, o, alternativamente, el aceite

25



puedo servir simplemente como vehículo de otro ingre- --
diente o material activo. En esta última utilización, --
el material activo puede disolverse, dispersarse o sus-
penderse en la substancia oleosa. Los procedimientos --
de esta Invención, pueden, por tanto, usarse para capsu-
lar medicamentos, venenos, alimentos, cosméticos, adhe-
sivos y algunos otros materiales que son útiles en for-
ma de microcápsulas.

En la utilización preferente de esta Inven- --
ción, a saber, material impresor de hoja de calco, es- --
tos procedimientos pueden usarse para capsular una tin-
ta de imprenta oleosa, tal como la usada en cintas de --
máquinas de escribir o papeles carbón, que no tiznan. --
En tal uso, se ha encontrado conveniente capsular en --
leuco derivado de un colorante, incoloro, insoluble en --
agua, disuelto en el aceite, evitando así la necesidad
de eliminar la materia residual coloreada de las super-
ficies externas de las cápsulas antes del recubrimiento,
como es preciso hacer en la capsulación de tintas de im-
prenta. Los leuco derivados de colorantes, incoloros,
son totalmente habituales en dichas utilizaciones y --
bien conocidos por la técnica. Ejemplos de derivados --
de colorantes, incoloros, estudiados para su uso en es-
ta Invención, son leuco colorantes, tales como la lart_o
na del violeta de metilo y derivados de his(p-dialcohila



minoaril)metano, tal como describen las patentes EE.UU. números 2.981.733 y 2.981.738. Estos derivados de colorantes son incoloros en medio alcalino y reaccionan para formar un color visible, en medio ácido. Así, cuando una cápsula que contiene uno de tales compuestos se rompe y el compuesto se suelta sobre un material adsorbente, ácido, aceptor de electrones, tal como una banda continua de papel recubierta con una sustancia ácida, orgánica o inorgánica, aparece un color visible sobre el material adsorbente en el punto de contacto.

Si se desea, pueden dispersarse inhibidores, en la sustancia oleosa junto con los derivados de colorante. Tales materiales son útiles para prevenir la degradación de los derivados por la luz y el calor durante el proceso de capsulación, en especial, cuando se necesitan temperaturas elevadas, como cuando se capsula una grasa. Se considera, también que los inhibidores ayudan a estabilizar la marca coloreada sobre la hoja de copia frente a los efectos atmosféricos. Ha sido usada, al poner en práctica esta Invención, una pequeña cantidad (generalmente entre 1 y el 10 % aproximadamente, del peso del colorante) de un inhibidor, tal como la N-fenil 2-naftilamina.

Los leuco derivados de colorante citados anteriormente, son en general, solubles en aceites. Son

7 AGO



preferidos los aceites inertes respecto al colorante y en los que el colorante tiene una solubilidad apreciable, por ejemplo, superior a 0,5 gramos de colorante en 100 gramos de aceite.

5 La substancia para la capsulación, de este In-
vento, que encierra las gotas oleosas microscópicas, es
un agente emulsificante, que, ampliamente, tiene dos ca-
racterísticas principales: (1), posee grupos reactivos
capaces de reaccionar con un agente de reticulación o -
10 complejante para formar un recubrimiento impermeable al
rededor de las gotas oleosas microscópicas; y (2), tie-
ne un HLB semejante al del aceite empleado. La substan-
cia para la capsulación puede ser también un agente - -
emulsificante que sea auto-complejante o de auto-reticu-
15 lación. En tal caso, es innecesaria la adición de un -
agente diferente de reticulación o complejante. Ejem-
plos de agentes emulsificantes que tienen las caracte-
rísticas mencionadas, que permiten su empleo en la pre-
sente Invención, son: substancias coloidales naturales,
20 entre las que se incluyen gomas, proteínas y polisacá-
ridos, tales como la goma tragacanto, la goma de guar, y
la gelatina; y productos sintéticos tales como el poli-
alcohol vinílico) y copolímeros del éter metil vinílico
y el anhídrido maleico, son los de la General Aniline -
25 and Film Corporation que expenden comercialmente con el



do se disuelven en agua. Además, al complejar dos agen-
tes emulsificantes pueden obtenerse un pH ácido. Cuan-
do se emplean tales sustancias para capsular un produc-
to oleoso que contenga un leuco derivado de un coloran-
5 tè, se desarrolla, por lo general, un color, ya que es-
tos derivados de colorantes reaccionan en medio ácido.
Para prevenir tal reacción prematura, pueden incorporarse
se especies básicas, o un tampón, en el sistema de emul-
sión (usualmente en el agua), con objeto de mantener
10 el pH del sistema, aun cuando el agente, o agentes, -
emulsificantes, no dé una solución ácida, pues esto pre-
viene cualquier reacción indeseada o prematura del deri-
vado del colorante, por exposición a las condiciones at-
mosféricas, por ejemplo, absorción de dióxido de carbono
15 de la atmósfera.

Entre los sistemas tampon, adecuados, se in-
cluyen combinaciones de bases-sales inorgánicas, como -
hidróxido sódico-borato de sodio decahidrato, aún cuan-
do un agente tamponante preferido es el carbonato de so-
20 dio, solo. La cantidad de agente tamponante es bastan-
te pequeña, comparativamente, y solamente se emplea la
cantidad suficiente para prevenir una reacción ácida --
prematura del derivado del colorante. Por lo general,
bastan para este propósito, 0,05 - 0,1 equivalentes gra-
25 mos de producto, tal como carbonato de sodio, por 3 gra-



mos de colorante. Un producto tal, en las cantidades -
indicadas, no interfiere con la reacción de color de --
los derivados de colorante una vez que han sido transfe-
ridos a una hoja de copia que contiene un material ad--
5 sorbente, aceptor de electrones. Corrientemente, no es
preciso emplear un sistema tampon cuando el material --
capsulado no es un reactivo ácido. Los agentes de reti-
culación o complejantes empleados con los agentes emul-
sificantes, anteriormente citados, se escogen entre tres
10 amplias clases: (1), compuestos orgánicos, monómeros,
como los aldehidos, por ejemplo, el formaldehido, el --
glioal y otras sustancias que producen formaldehido,
el trioxano atanolamina, y la etilen diamina; (2), com-
puestos inorgánicos comunes, como el borato de sodio y
15 el ácido bórico; y (3), especies macromoleculares, co-
mo la gelatina, la goma tragacanto y la metilcelulosa.

Aunque algunos de los agentes de reticulación
o complejantes, son adecuados para usarlos con una plu-
ralidad de agentes emulsificantes, otros no lo son. --
20 Así, los pares preferentes constituídos por agente de -
reticulación o complejante-agente de emulsificación, in-
cluyen: (1), gelatina con un aldehido, como el formal-
dehido; (2), polo(alcohol vinílico) con borato de so-
dio; (3), copolímeros del éter metil vinílico y anhi-
25 drido maleico con uno cualquiera de los productos, gela



5 tina, goma tragacanto, etanolamina, etileno diamina y -
poli(alcohol vinílico); (4), derivados de la goma de -
guar con uno cualquiera de los productos borato de so-
dio o metilcelulosa; y (5), derivados de la goma de -
5 guar, auto-complejantes, con ellos mismos. El agente -
de reticulación o complejante se utiliza en cantidades
suficientes para que de lugar a la formación de micro-
cápsulas. Las cantidades relativas varían con el siste-
ma particular empleado y pueden determinarse fácilmente
10 en cada caso.

Como se ha mencionado previamente, el agente
emulsificante escogido o la combinación de agentes emul-
sificantes, debe tener un equilibrio hidrofílico-lipofí-
lico (HLB) semejante al del aceite usado. Basado en -
15 datos experimentales, se han asignado valores del HLB a
la mayor parte de los aceites comunes y agentes de emul-
sificación (véase Farmacia Práctica de Remington, 11ª
Edición, Mack Publishing Company, 1956, en la página --
191, la descripción de lo que se incorpora aquí, por re-
20 ferencia). Así, usando estas cifras, puede seleccio-
narse el agente emulsificante o la combinación de agen-
tes emulsificantes, de forma que iguale el valor del --
HLB del aceite utilizado en particular. Si el valor --
del HLB para el agente (s) emulsificante(s) es diferen-
25 te al del aceite, resulta una emulsión inestable de - -



aceite-en-agua y la capsulación se impide. Por ejemplo, es necesario un agente emulsificante que tenga un valor del HLB de 10, aproximadamente, para formar una emulsi- -
sión estable de petrolato ligero (vaselina) en agua. -

5 Cuando baja el valor del HLB de los agentes emulsifican-
tes escogidos a las proximidades de 4, esta emulsión --
aceite-en-agua tiende a hacerse más inestable y en últi-
mo lugar, se invierte pasando a una emulsión agua-en-
aceite.

10 El HLB de mezclas de dos o más agentes emulsi-
ficantes puede calcularse por proporción. Sin embargo,
en tales combinaciones se ponen de manifiesto ciertos -
antagonismos entre los emulsificantes. Por ejemplo, --
cuando se prepara una dispersión coloidal, acuosa, de -
15 gelatina de piel de cerdo (a un pH bajo) y agar, se -
forma un precipitado que flocula y que tiene la natura-
leza de un coacervato. Esta formación puede explicarse
por el fenómeno de coacervación, ya que el agar es siem-
pre un coloide cargado negativamente y la gelatina, a -
20 un pH por debajo de su punto iso-eléctrico, (que es pró-
ximo a pH 9), es altamente positivo. Resulta, por tan-
to, que la dispersión gelatina-agar será compatible cuan-
do se encuentre en un medio alcalino, es decir, cuando
la gelatina esté por encima de su punto iso-eléctrico.-
25 De la misma forma, la gelatina es compatible (para los



propósitos de esta Invención) con copolímeros de éter metil vinílico y el anhídrido maleico, cuyo copolímero forma un coloide cargado negativamente, cuando la gela tina se encuentra a un pH por encima de su punto iso-
5 eléctrico, es decir, es un coloide cargado negativamen-
te.

En el caso en que el HLB del producto oleoso haya de igualarse por una combinación de dos o más -- agentes de emulsificación, es necesario solamente que
10 uno de los agentes emulsificantes, al menos, sea capaz de reticulación o de complejar con el agente de reticu-
lación o complejante, añadido.

Las figuras 1 y 2 de los dibujos incluidos,-- ilustran dos procedimientos de microcapsulación de --
15 substancias oleosas. En el proceso que se indica en -- el diagrama de flujo de la figura 1, se prepara una --
emulsión primaria agua-en-aceite disolviendo el agente emulsificante o la combinación de agentes, con el va--
lor deseado del HLB, en la substancia oleosa y añadien-
do a continuación agua para emulsificar.
20

El agua puede añadirse a la mezcla agente -- emulsificante-aceite, rápida o lentamente, con agita--
ción. Si el agua se añade lentamente a la fase oleosa que contiene el agente, o agentes, emulsificante, se --
25 forma una emulsión agua-en-aceite, que, eventualmente,



se invierte a una emulsión aceite-en-agua al añadir más agua. Una etapa de inversión tal, da por resultado una emulsión más estable con algunos sistemas, por ejemplo, un sistema metil celulosa-derivado de goma de guar.

5 El tamaño final de las microcápsulas depende de la velocidad de mezclado durante el proceso de emulsificación. Las velocidades de mezclado más altas romperán la fase oleosa de la emulsión en gotitas más pequeñas y por tanto, se obtendrán cápsulas más pequeñas.

10 En algunos casos, como cuando un leuco derivado de un colorante, insoluble en agua, se disuelve en la sustancia oleosa y las microcápsulas resultantes se utilizan para obtener el material impresor de hoja de calco, se prefieren las cápsulas más pequeñas, ya que pueden colocarse más apretadamente unas con otras.

15 Cuando las cápsulas están colocadas apretadamente, se obtiene un marcado más uniforme, cuando las microcápsulas se rompen, (es decir, se obtiene menos discontinuidad). Pueden obtenerse por el procedimiento de esta Invención, microcápsulas con diámetros comprendidos entre 0,1 y varios

20 cientos de micras. Sin embargo, se prefieren las cápsulas con diámetros comprendidos entre 0,5 y 5,0 micras - para los sistemas de copia por calco.

25 La temperatura de emulsión puede variarse en una zona amplia. La temperatura debe mantenerse por en



cima del punto de gelificación del agente o agentes, --
emulsificantes, solo si se usa un agente emulsificante
gelificable. Por tanto, cuando se usa un agente emulsi-
ficante, no gelificable, por ejemplo, poli(alcohol viní-
5 lico), la temperatura, durante la emulsificación, puede
variarse apreciablemente sin alterar los resultados fi-
nales deseados. Naturalmente, tales variaciones deben
mantenerse dentro de límites razonables, de manera que
no influyeran en una proporción indebida, las solubili-
10 dades del agente emulsificante del material capsulado,
por ejemplo un derivado de un colorante, etc.

Siguiendo el proceso de emulsificación, el --
agente de reticulación o complejante, se añade a la --
emulsión aceite-en-agua, lentamente, y con agitación vi-
15 va para formar las microcápsulas finales. La agitación
puede conseguirse por medio de un mezclador o impulsor
de alta velocidad, mediante ondas ultrasónicas o por --
otros medios habituales.

Si el agente de emulsificación es de la varie-
20 dad auto-complejante, por ejemplo un derivado auto-com-
plejante de goma de guar, el agente de reticulación o -
complejante comprende el mismo producto que el agente -
emulsificante.

Alternativamente, con la emulsión que contie-
25 ne las microcápsulas puede recubrirse directamente un -



7 AGO

5 material de soporte continuo y desecarse, o las micro--
cápsulas pueden separarse de la emulsión por medio físi--
cos tales como filtración o centrifugación; lavarse pa--
ra eliminar el exceso de aceite; redispersarse en una -
solución de un aglutinante; emplearse para recubrir a -
un material de soporte continuo y desecarse. Entre los
aglutinantes adecuados se incluyen la metil celulosa, -
el almidón, la caseína, el poli(alcohol vinílico), lá--
tex sintético y caucho de estireno - butadieno.

10 Alternadamente, pueden emplearse productos de
condensación, tales como urea-formaldehído o melamina-
formaldehído.

15 En el proceso de capsulación que ilustra la -
figura 2, la emulsión aceite-en-agua, se prepara disol-
viendo en agua el agente (o agentes) emulsificante con
el apropiado HLB, y añadiendo a continuación el produc-
to oleoso a la solución acuosa, con agitación, hasta --
que tenga lugar la emulsificación completa.

20 La emulsión puede diluirse con agua, entonces,
para obtener la viscosidad deseada, adecuada para el re
cubrimiento. Debe tenerse cuidado de no utilizar un ex
ceso demasiado grande de agua, cuando se desca un sistee
ma de copia por calco, ya que esto disminuirá la concent
ración de las microcápsulas y bajará la intensidad de
25 las marcas producidas, puesto que habrá menos cápsulas



5 para romper por unidad de superficie. Se obtienen, --
asimismo por el procedimiento de la figura 2, cápsulas
de diámetros adecuados para sistemas de copia por cal--
co, es decir, comprendidos entre 0,5 y 5,0 micras, aña--
diendo agentes de reticulación o complejantes, con agi--
tación, como se ha indicado previamente.

10 La figura 3, representa una vista de un corte
transversal de una parte de un material impresor de ho--
ja de calco, obtenido de acuerdo con la presente Inven--
ción, en que una banda de papel, 10, contiene un recu--
brimiento prácticamente uniforme constituido por micro--
cápsulas, 12, cada una de las cuales envuelve a un acei--
te que contiene un leuco derivado de un colorante, inco--
loro. El agente de aglutinación usado para asegurar el
15 recubrimiento de microcápsulas en la hoja de papel, no
se indica.

20 Los aceites microcapsulados de esta Invención
son adecuados para su empleo en la fabricación de mate--
rial impresor de hoja de calco. Más específicamente, -
las cápsulas que contienen un leuco derivado de un colo--
rante en el aceite han de ser depositadas sobre uno de -
los lados de un material de soporte y secadas. La ope--
ración de recubrimiento se realiza por medio convencio--
nales tal como por el empleo de un cuchillo de aire. -
25 Los recubrimientos de cápsulas se desecan a temperatu--



ras no tiene lugar una degradación apreciable de las --
cápsulas y, en especial, del leuco derivado del coloran
te.

5 El material de soporte que se usa comunmente
en el material impresor de hoja de calco, es papel y --
es, por tanto, preferible en la práctica de esta Invenc
ción. Sin embargo, las microcápsulas producidas por --
los procedimientos aquí descritos, son asimismo, capa--
ces de recubrir otros materiales tales como bandas con
10 tinuas de plástico y tela o textiles. Cuando se usa un
material de soporte continuo con un alto grado de poro
sidad, es aconsejable recubrir previamente el soporte -
continuo con un material que disminuya la posibilidad -
de paso del recubrimiento microcapsular a través del --
15 mismo. La impregnación del material de soporte con po
li(alcohol vinílico) o un látex de butadieno-estireno -
es el procedimiento habitual de obtención de un substra
to prácticamente impenetrable.

20 Las hojas de calco fabricadas de acuerdo con
las diversas realizaciones de esta Invención, tienen un
aspecto agradable y son casi completamente a prueba de
mancha, cuando se ponen en contacto, cara con cara, con
una hoja de copia que contiene un recubrimiento de un -
material adsorbente, aceptor de electrones. Además, --
25 muestran una marcada mejora sobre las hojas de calco --



que pueden obtenerse en el comercio en la actualidad. -
Se ha descubierto que el papel recubierto con microcápsulas que contienen un leuco derivado de un colorante -
disuelto en el aceite y cuyas microcápsulas se han obtenido por el procedimiento de esta Invención, es extremadamente estable. Por ejemplo, la exposición de los papeles recubiertos a la luz solar directa durante cinco horas, a una temperatura de 65° C durante 16 horas y a una temperatura de 60° C durante 17 horas en un medio del 90 % de humedad relativa, no alteran ni el aspecto agradable, ni las propiedades de calco y de formación de color del papel.

Los siguientes ejemplos ilustran las mejores formas, planeadas para la realización de este invento:

EJEMPLO I

Se forma una emulsión primaria aceite-en-agua añadiendo 50 mililitros de aceite de semilla de algodón que contiene 2 gramos de 1- [bis(p-dimetilaminofenil)metil]-pirrolidina (un leuco derivado del colorante auramina) a diez gramos de una gelatina purificada, que tiene un HLB similar al del aceite, que se disuelve en 100 gramos de agua que contienen 5 mililitros de solución 5N de Na₂CO₃ (para prevenir una reacción prematura del derivado del colorante), a una temperatura de unos 50° C, durante un periodo de 20 a 30 minutos. A -



5 continuación se añaden, a la emulsión, lentamente y con agitación viva, 100 mililitros de solución 1 M de formaldehído en agua, seguido por la adición de 50 mililitros de agua. La adición del formaldehído dá por resultado la formación de cápsulas bien definidas.

10 Se filtran entonces las microcápsulas, se lavan con porciones sucesivas de 50 mililitros de agua, metanol y solución de formalina y se redispersan en 100 mililitros de agua, conteniendo 4 gramos de un agente de aglutinación que comprende metil celulosa. La solución de metil celulosa que contiene las microcápsulas se deposita sobre una banda continua de papel y se seca a 50-60° C.

15 Los siguientes ejemplos ilustran el empleo de un agente emulsificante no gelificable, en el procedimiento de esta invención.

EJEMPLO 2

20 Cien gramos de agua, conteniendo 5 gramos de poli(alcohol vinílico) y 5 mililitros de Na_2CO_3 5N, se emulsifican con 25 mililitros de aceite de semilla de algodón (que contienen 1 gramo de 1-[bis(p-dimetilaminofenil)metil]-pirrolidina durante un periodo de 20 a 30 minutos. Se añaden lentamente a la emulsión, con agitación viva, ciento cincuenta mililitros de una solución 1 M de borato de sodio decahidrato, dando por re-

25



sultado la formación de microcápsulas que pueden verse en un microscopio ordinario. La emulsión que contiene las microcápsulas se deposita sobre una banda continua de papel y se deseca entre 50 y 60° C.

5

EJEMPLO 3

10

15

20

Cien gramos de agua, conteniendo 5 gramos de metilcelulosa, se emulsifican con 25 gramos de aceite de semilla de algodón (conteniendo 1 gramo de 1-bis (p-dimetilaminofenil)metil-7-pirrolidina. Se añaden a la emulsión diez gramos de Gantrez-139 (un copolímero del éter metil venílico y el anhídrido maleico) y se deja que la emulsificación prosiga durante 10 ó 15 minutos más. A continuación, se añaden lentamente, con agitación viva, 10 mililitros de etileno diamina, obteniéndose la formación de microcápsulas bien definidas (vistas en un microscopio ordinario). La viscosidad de la emulsión anterior, que contiene las microcápsulas, se regula después, añadiendo agua (entre 50 y 60 mililitros de agua) antes de recubrir con la emulsión una banda continua de papel, y se seca a unos 50 - 60° C.

25

EJEMPLO 4

El siguiente Ejemplo ilustra el empleo de la técnica de inversión en la formación de una emulsión estable aceite-en-agua, en el procedimiento de esta Invencción.



Se dispersan ocho gramos de metilcelulosa en 25 mililitros de aceite de semilla de algodón (que contiene 1- $\left[\text{bis}(\text{p-dimetilaminofenil})\text{metil} \right]$ -benzotriazol) y esta dispersión se emulsifica mediante la adición lenta de 100 mililitros de agua. La adición de unos pocos mililitros de agua (10 a 15) dá por resultado una emulsión agua-en-aceite, que se invierte a una emulsión aceite-en-agua, por la adición posterior de agua. A continuación de la emulsificación, se añaden con lentitud a la emulsión, agitando vivamente, 3 gramos de Jaguar-2S1 (un derivado de goma de guar) seguidos por la adición de 100 ml. de agua (que contienen 0,1 equivalentes gramo de Na_2CO_3). La adición del Jaguar dá por resultado la formación de microcápsulas bien definidas (vistas en un microscopio ordinario) dispersas uniformemente en toda la emulsión. La emulsión que contiene las microcápsulas se deposita a continuación sobre una banda continua de papel y se deseca a unos 50-60° C.

20 EJEMPLO 5

Se disuelven diez gramos de goma arábica en 100 gramos de agua y se emulsifica la solución con 25 mililitros de aceite de soja (que contienen 1 gramo de 1- $\left[\text{bis}(\text{p-dimetilaminofenil})\text{metil} \right]$ -benzotriazol). A continuación se añaden 10 gramos de Gantrez-139 a la --



emulsión y se permite que continúe la emulsificación durante 10 a 15 minutos más. La subsiguiente adición de 10 mililitros de etilendiamina, lentamente y con viva agitación, da por resultado la formación de microcápsulas, bien definidas. La emulsión que contiene las microcápsulas, se deposita sobre una banda de papel y se deseca a unos 50-60° C.

EJEMPLO 6

A una solución de 180 gramos de agua, que contienen 25 gramos de Gantrez y suficiente Na_2CO_3 para llevar el pH a 8,5, se añaden 50 mililitros de Arochlor Número 1248 (difenilos clorados), que contienen 2 gramos de 1- $\text{bis}(p\text{-dimetilaminofenil)metil}$ -pirrolidina y se emulsifica durante 15-20 minutos aproximadamente. A la emulsión se añaden, lentamente y con agitación viva, 20 mililitros de una solución acuosa al 10 % en peso de gelatina. La adición de la solución de gelatina da por resultado microcápsulas bien definidas, uniformemente dispersas en toda la emulsión. La emulsión, a continuación se deposita sobre una banda de papel y se deseca a 50-60° C.

EJEMPLO 7

A 200 gramos de agua, conteniendo 8 gramos de Gantrez-139 y suficiente Na_2CO_3 para llevar el pH a 8,5, se añaden 50 mililitros de aceite de ricino (con-



7 AG

5 teniendo 2 gramos de 1-[bis(p-dimetilaminofenil)metil]-
 -benzotriazol y se emulsifica. A continuación se añe--
 den a la emulsión con agitación viva, 2 gramos de goma
 trgacanto, dando por resultado la formación de microcáp--
 sulas bien definidas. dispersas uniformemente en toda -
 la emulsión. Con la emulsión se recubre una banda de -
 papel y se deseca a unos 50-60° C.

10 El ejemplo siguiente ilustra el empleo de un
 agente emulsificante, auto-complejante, en el procedi--
 miento de esta Invención.

EJEMPLO 8

15 A una solución de 200 gramos de agua y 10 gra--
 mos de Jaguar 315-CM (un derivado auto-complejante de
 goma de guar) se añaden 50 mililitros de aceite de se--
 milla de algodón (conteniendo 1 gramos de 1- [bis(p-
 dimetilaminofenil)metil]-pirrolidina) y se emulsifica,
 durante unos 30 minutos, agitando vivamente. Se encuen--
 tra que la emulsión contiene microcápsulas, dispersas -
 uniformemente en toda la emulsión y visibles en un mi--
20 croscopio ordinario. La emulsión se deposita, a conti--
 nuación, sobre una banda continua de papel y se deseca
 a unos 50-60° C.

25 En la totalidad de los Ejemplos anteriores, -
 el HLB del aceite, particularmente empleado, se igualó
 aproximadamente, con el de los agentes emulsificantes -

7 AGO



utilizados.

Aunque la Invención se ha descrito con considerable detalle, haciendo referencia en particular a -- ciertas realizaciones preferentes, de la misma, pueden
5 efectuarse variaciones y modificaciones dentro del espí
ritu y del campo de la Invención, como se describe con anterioridad y se define en las reivindicaciones que fi
guran como apéndice.

10

15

20

25



REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la formación de microcápsulas, en ausencia de coacervación, caracterizado por--
que comprende las etapas de: (a) Formación de una emulsión
5 primaria aceite-en-agua, cuya emulsión contiene una subs--
tancia oleosa, inmiscible con agua, dispersa en forma de --
gotas microscópicas en una solución coloidal de uno o más
agentes emulsificantes que tienen el mismo equilibrio hi--
drófilo, aproximadamente que el material oleoso y habiendo
10 sido escogido uno de dichos agentes emulsificantes, por lo
menos, entre el grupo constituido por un agente emulsifican--
te que posee grupos recitulables y un agente emulsificante
que posee lugares complejantes; y (b) Adición al sistema --
de emulsión de un miembro escogido entre el grupo consti--
tuido por un agente de reticulación y un agente complejan--
15 te, que reaccionar con el agente emulsificante de manera --
que forma un recubrimiento impermeable alrededor de dichas
gotitas oleosas dispersas, cuya adición tiene lugar lenta--
mente y en condiciones de agitación viva.

2.- Un procedimiento, como se define en la rei--

28 SEP. 1968



vindicación 1, caracterizado porque el agente emulsificante es gelatina y el agente de reticulación es un aldehído.

5 3.- Un procedimiento, como se define en la reivindicación 1, caracterizado porque el agente emulsificante no es gelificable.

4.- Un procedimiento, como se define en la reivindicación 3, caracterizado porque el agente emulsificante es poli(alcohol vinílico)

10 5.- Un procedimiento, como se define en la reivindicación 1, caracterizado porque el agente emulsificante es un copolímero del éter metil vinílico -- y el anhídrido maleico, y el agente complejante es un miembro escogido entre el grupo constituido por: gela
15 tina, goma tragacanto, etanolamina, etilendiamina y - poli)alcohol vinílico)

20 6.- Un procedimiento, como se define en la reivindicación 1, caracterizado porque el agente emulsificante es un derivado de goma de guar y el agente de reticulación es un miembro escogido entre el grupo constituido por borato sódico y metil celolusa.

25 7.- Un procedimiento, como se define en la reivindicación 1, caracterizado porque tanto el agente emulsificante como el agente complejante es un derivado de goma de guar auto-complejante.

2-9-68

28 SEP



8.- Un procedimiento, como se define en la reivindicación 1, caracterizado porque dicha substancia oleosa contiene en él, un derivado incoloro de un colorante.

9.- Un procedimiento, como se define en la reivindicación 1, caracterizado porque la emulsión -- aceite-en-agua, se prepara disolviendo el agente emulsificante en la substancia oleosa y añadiendo agua lentamente para formar inicialmente una emulsión agua-en-aceite, cuya emulsión se invierte a una emulsión estable aceite-en-agua mediante la adición posterior de -- más agua.

28 SEP. 1968

2-9-68

- 35 -

Alberto de Elizaburu
Alberto de Elizaburu
Por Fianza

RTA.-

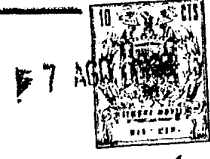
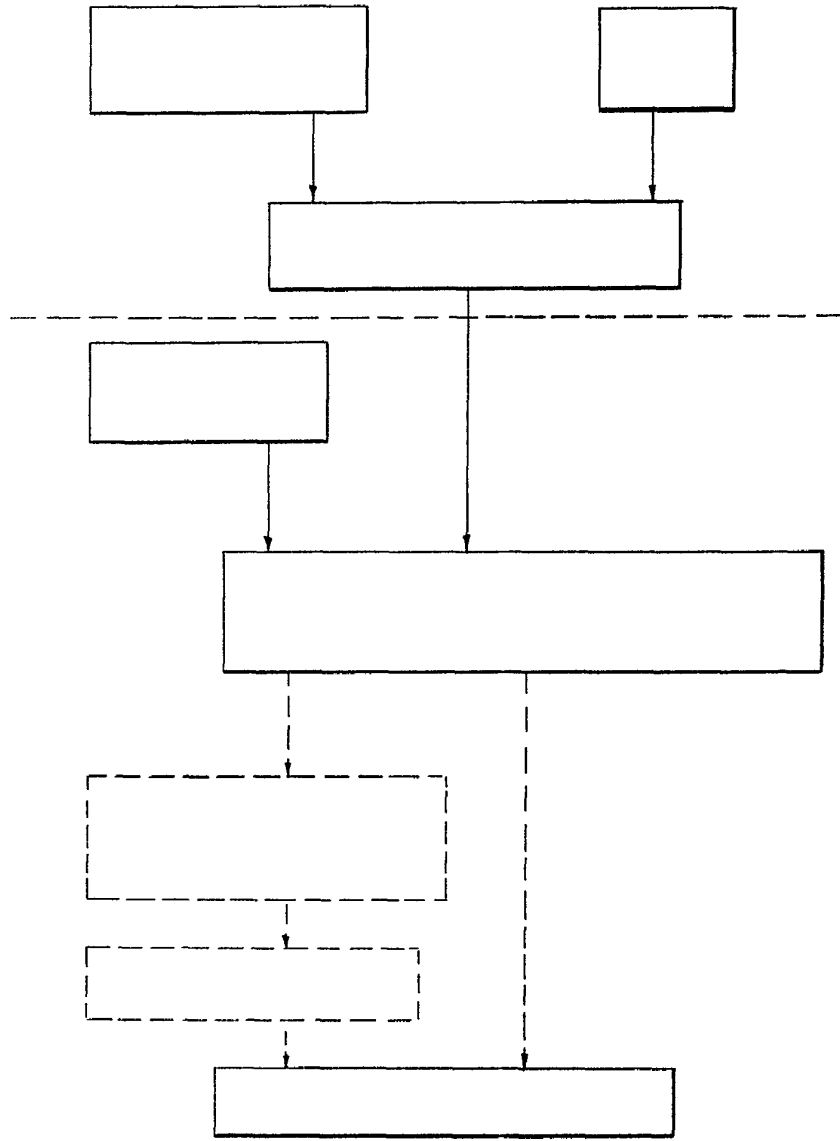


FIG. 1



Alberts
Pat. 4, 200, 000



FIG. 2

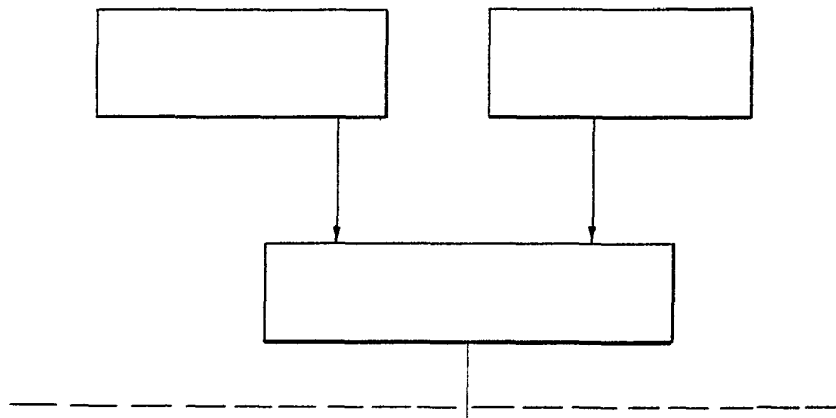
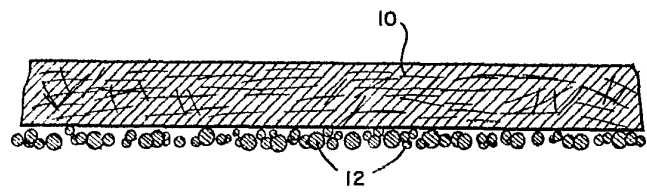


FIG. 3



Albert G. ...
Pat. ...