

357012

E.- 38.607
N 2674.54-91 AY

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de THE CHAMPION PAPER COMPANY LTD.

entidad / de nacionalidad suiza

con domicilio en 1, Alpenstrasse, Lucerne, Suiza

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACION DE CAPSULAS"



Esta invención se refiere a la nueva microencapsulación de aceites. Más específicamente, esta invención se refiere a los procedimientos para encapsular gotitas minúsculas de aceites, a los productos así obtenidos, y a su empleo en sistemas de copias por transferencia o por calco sensibles a la presión.

Durante los últimos diez años aproximadamente, las microcápsulas que contienen en su interior materiales, tanto líquidos como sólidos, han encontrado una amplia aceptación en varias aplicaciones comerciales. Una de las aplicaciones más extendidas ha sido, por ejemplo, en los sistemas de copia por transferencia, en los que gotas minúsculas de un material intermedio de tinción incoloro, dispersado o disuelto en un aceite, son encapsuladas y esparcidas sobre una hoja de transferencia. El material intermedio de tinción es transferido después a una hoja de copia por ruptura de dichas cápsulas. La hoja de copia subyacente tiene sobre sí un revestimiento absorbente que contiene un material que reacciona con el material intermedio de tinción, causando la aparición de huella coloreada visible en los puntos en que las microcápsulas han sido rotas y transferido el colorante. Otras aplicaciones recientes en las



F 7 100

que han sido utilizadas ampliamente las microcápsu-
las son los adhesivos y cintas adhesivas, fertili-
zantes, productos farmacéuticos, alimentos y cosmó-
ticos. En la mayoría de estas aplicaciones, la micro
5 encapsulación implica el fenómeno de la "coacerva-
ción".

Coacervación es la denominación aplicada
a la capacidad de varias disoluciones acuosas de co-
loides para dividirse en dos capas líquidas, una ri-
ca en soluto coloidal, y la otra pobre en soluto co
10 loidal. Los factores que influyen en esta separación
de fases líquido-líquido son: (a) la concentración
del coloide, (b) el disolvente del sistema, (c) la
temperatura, (d) la adición de otro polielectrolito,
15 y (e) la adición de un electrolito simple a la diso-
lución.

Una propiedad única de los sistemas de
coacervación es el hecho de que los componentes di-
solventes de las dos fases son la misma especie quí
20 mica. Esta es una característica distintiva fundamen-
tal de los coacervados en comparación con los siste-
mas de dos fases que comprenden dos líquidos inmis-
cibles. Así, una partícula de soluto coloidal que
atraviesa la superficie de separación, o interfase,
de un sistema de coacervado de dos fases, se encuen-
25 tra en esencialmente el mismo medio ambiente en cual



quier lado de la interfase. Desde el punto de vista de la composición, la diferencia entre las dos fases es una diferencia en concentración de la especie del soluto. Estructuralmente, las dos fases se diferencian en que el soluto coloidal de la fase pobre en coloide está orientado al azar, y el soluto coloidal del coacervado, o fase rica en coloide, muestra un grado elevado de orden. En todos los casos en que ha sido observada la coacervación, las especies de soluto son partículas geoméricamente anisótropas.

La coacervación puede ser de dos tipos generales. La primera es la denominada coacervación simple o por sal, en la que la separación de las fases líquidas tiene lugar por la adición de un simple electrolito a una disolución coloidal. La segunda es la denominada coacervación compleja, en la que la separación de fases tiene lugar por adición de una segunda especie coloidal a una primera disolución coloidal, estando cargadas con cargas opuestas las partículas de los dos coloides dispersos. Generalmente, los materiales capaces de mostrar carga eléctrica en disolución (es decir, los materiales que poseen un grupo ionizable) pueden ser coacervados. Estos materiales comprenden las especies macromoleculares naturales y sintéticas, tales como la gela-



tina, acacia, tragacanto, copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de éter metil vinílico-anhídrido maleico, poli(ácido metacrílico), y similares.

5 Tanto con los sistemas de coacervados simples como con los complejos, una condición previa necesaria para la coacervación es la reducción de la densidad de carga de las especies coloidales. En el caso de la coacervación simple, esta reducción de la densidad de carga, juntamente con una desolvatación parcial de la especie coloidal, es similar a la que antecede a la floculación o precipitación de un coloide con la adición de un electrolito simple, ya que es sabido que la adición de más electrolito a un coacervado simple conduce a la contracción de la capa rica en coloide y a la subsiguiente precipitación de las especies coloidales. Esta misma reducción de la densidad de carga, junto con la desolvatación parcial de las especies coloidales que antecede a la precipitación de dos coloides con carga opuesta a partir de la disolución, puede considerarse también como la causa de la separación de fases en un sistema coacervado complejo. Sin embargo, aunque la reducción de la densidad de carga es una condición previa necesaria para la coacervación, muchas

10

15

20

25



veces no es suficiente para la coacervación. Es decir, la reducción de la densidad de carga sobre las partículas coloidales ha de alterar o modificar en tal grado las interacciones soluto-soluto, que las partículas coloidales tienden a aglomerarse y formar una fase líquida neta y continua, en lugar de una fase sólida o una floculante. Esta tendencia puede atribuirse tanto a las interacciones coulombianas como a las de gran alcance de Van der Waal de los aglomerados grandes en disolución. Así, pues, tanto en la coacervación "simple" como en la "compleja" la formación de las dos fases en disolución comienza con la aglomeración de las especies coloidales para formar "racimos" o "enjambres" submicroscópicos; estos racimos coalescen para formar gotitas microscópicas. Una coalescencia posterior produce gotitas macroscópicas, que tienden a separarse formando una fase continua. Esta fase se muestra como una capa superior o inferior, según la densidad relativa de las dos capas.

Si antes del comienzo de la coacervación, un material inmiscible con el agua, tal como un aceite, es dispersado en forma de gotitas minúsculas en una disolución acuosa o sol de un material coloidal que lo encapsula, y después se añade, para inducir



la coacervación, un electrolito simple, como sulfato de sodio, u otras especies coloidales con carga opuesta, cada una de las gotitas de aceite se rodea de material coloidal encapsulador, cubriéndose así cada una de dichas gotitas con un revestimiento líquido del coloide coacervado. Los revestimientos líquidos que rodean a las gotitas de aceite han de ser solidificados después, para producir microcápsulas de paredes sólidas.

Una de las desventajas fundamentales de las técnicas de encapsulación por coacervación es el hecho de que ha de mantenerse un control crítico de las concentraciones de la materia coloidal y del iniciador de coacervación, Es decir, la coacervación tiene lugar únicamente en un intervalo limitado de pH, concentración de coloide, y/o concentración de electrolito. Por ejemplo, en una coacervación simple si se añade una cantidad insuficiente de electrolito, no tiene lugar la formación de dos fases, mientras que si se añade un exceso, el coloide precipita en forma de una masa grumosa. En los sistemas de coacervación compleja en que se emplea un coloide con un punto isoeléctrico, el pH es especialmente importante, ya que ha de ser ajustado y mantenido en un valor en el que ambos coloides tengan cargas opuestas. -



Además, cuando se emplea un coloide gelificable como material de encapsulación, tal como la gelatina, la coacervación ha de tener lugar a una temperatura superior al punto de gelificación del coloide.

5 Otra desventaja de las microcápsulas de la técnica anterior, especialmente las que contienen coloides hidrófilos como material de encapsulación, es el hecho de que estas cápsulas son sensibles a la temperatura y humedad relativa altas. En muchos
10 casos esto puede ser deseable, por ejemplo en las aplicaciones en las que se desea demorar la liberación del material de interior. No obstante, en la técnica de los sistemas de copia por transferencia sensibles a la presión, este efecto daría como
15 resultado un deterioro de las paredes de la cápsula y la subsiguiente liberación prematura del fluido indicador.

Una desventaja corriente experimentada con las microcápsulas que contienen sustancias intermedias incolores de leucocoloración y producidas según los métodos de la técnica anterior, es la tendencia de las sustancias intermedias de coloración o tinción a degradarse o descomponerse por exposición prolongada al calor y a la luz. En forma encapsulada,
25 estas sustancias intermedias de tinción muestran tam



bién incapacidad para permanecer en forma incolora durante un tiempo prolongado, especialmente una vez aplicadas sobre un papel u otro material similar en forma de banda continua. Se cree que esta incapacidad es debida a una contaminación atmosférica del contenido de la cápsula, a causa de la existencia de microporos en las paredes de la cápsula.

Es, por tanto, el objeto de esta invención, proporcionar un procedimiento para la microencapsulación de aceites, que está desprovisto del fenómeno de la coagulación y de todas las desventajas inherentes al mismo.

Es otro objeto de esta invención proporcionar microcápsulas que contienen aceite, que comprenden paredes de al menos una resina termoplástica hidrófoba.

Otro objeto más de esta invención es proporcionar un material de registro por transferencia en hoja, sensible a la presión y que actúa por presión, que comprende un revestimiento de microcápsulas aplicado a una cara de un material en hoja o banda continua, conteniendo dichas microcápsulas una sustancia intermedia incolora de tinte colorante, dispersada o disuelta en un aceite, y teniendo dichas microcápsulas propiedades superiores en cuanto



a la conservación de la sustancia intermedia de tinción en forma incolora.

Estos y otros objetos y características de la invención se pondrán de manifiesto por medio de la siguiente Memoria descriptiva de la invención y los dibujos anexos.

Los aspectos de esta invención que son susceptibles de ilustración se muestran en los dibujos anexos, en los que:

10 Las figs. 1 y 2 son diagramas de flujo en los que se señalan las operaciones de los procedimientos alternativos de encapsulación de esta invención.

15 La figura 3 es una vista en sección transversal, a escala ampliada, de una parte de una hoja de transferencia que realiza la presente invención.

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la formación de microcápsulas que contienen paredes de una resina termoplástica hidrófoba, y que contienen gotitas minúsculas de un aceite. El procedimiento puede ser descrito brevemente como un simple mezclado de al menos tres ingredientes. Estos ingredientes son:

25 (A) un material oleoso inmiscible con el



agua, seleccionado del grupo que consta de aceites, grasas y ceras líquidas y de bajo punto de fusión;

5 (B) al menos una disolución que comprende una resina termoplástica hidrófoba como soluto, y un líquido orgánico miscible con agua y con aceite como disolvente, siendo dicha resina termoplástica capaz de ser separada de la disolución por dilución con agua;

10 y

(C) un medio acuoso en una cantidad suficiente para causar la separación de la disolución de al menos una de dichas resinas termoplásticas.

15 La secuencia de mezclado de estos ingredientes ha de ser tal que la encapsulación de las gotitas de aceite por dilución y separación final con el medio acuoso de al menos una de las disoluciones de resina tenga lugar como operación final del procedimiento. Admás, la dilución ha de transcurrir lentamente en condiciones de agitación rápida. Así pues, la dilución puede ser llevada a cabo por adición del medio acuoso a la mezcla de disoluciones de aceite-resina, o por adición de la mezcla de disoluciones de aceite-resina al medio acuoso. En varias realizaciones de

20

25



esta invención se proporcionan microcápsulas que contienen una dispersión que comprenden una o más microcápsulas que contienen aceite. Así, una vez que el material oleoso es encapsulado con la resina termoplástica, puede efectuarse una segunda operación de dilución, añadiendo simplemente otra disolución de resina a la dispersión acuosa de las microcápsulas formadas en primer lugar. Por consiguiente, se producen microcápsulas que contienen microcápsulas. Esta segunda dilución también ha de transcurrir lentamente en condiciones de agitación rápida.

"Materiales oleosos inmiscibles con agua" quiere decir materiales lipófilos que son preferiblemente líquidos, como los aceites, que no se mezclan con el agua y que son inertes con respecto a los componentes del sistema particulado. También pueden emplearse en esta invención grasas y ceras de bajo punto de fusión. No obstante, los aceites son los materiales de núcleo o interiores preferidos, ya que no requieren mantener la temperatura. En ciertas realizaciones de esta invención han de tenerse en cuenta la presión de vapor y la viscosidad del material oleoso. Por ejemplo, en la técnica de preparación de un material de registro en hoja por transferencia (material impresor de hoja de calco), se



prefiere un aceite de baja viscosidad y baja presión de vapor. La viscosidad del medio oleoso es un factor determinante de la velocidad con la que los textos o dibujos pueden ser transferidos a la hoja de copia, ya que los aceites de baja viscosidad son transferidos más rápidamente que los aceites de viscosidad superior. La presión de vapor ha de ser suficientemente baja para impedir pérdidas sustanciales de aceite por evaporación durante la operación de encapsulación. Por tanto, ha de llegarse a un compromiso para seleccionar un aceite de viscosidad media que tenga una velocidad razonable de transferencia sobre la hoja de copia, y de volatilidad razonablemente baja.

En general, los materiales interiores lipófilos pueden ser aceites, grasas o ceras naturales o sintéticos, o cualquier combinación de los mismos que cumpla los requerimientos del empleo al que están destinadas las microcápsulas. Entre los materiales que pueden ser empleados se encuentran: aceites naturales, tales como el aceite de semilla de algodón, aceite de soja, aceites lubricantes de petróleo, aceites de hígado de pescado, aceites secantes y aceites esenciales; aceites sintéticos, tales como el salicilato de metilo y los bifenilos halogenados;

7 AGO.



grasas de bajo punto de fusión, tales como la manteca de cerdo; y ceras líquidas o de bajo punto de fusión, tales como el aceite de esperma y la lanolina (cera de lana).

5 Dentro del objeto de la presente invención, los procedimientos descritos en la presente Memoria pueden ser empleados para encapsular un aceite sólo, o, alternativamente, el aceite puede servir simplemente como vehículo para transportar o soportar otro
10 material o ingrediente activo. En esta última aplicación, el material activo puede ser disuelto, dispersado, o puesto en suspensión en el material oleoso. Por tanto, los procedimientos de esta invención pueden ser empleados para encapsular medicinas, ma-
15 teriales tóxicos, alimentos, cosméticos, adhesivos, o cualquier otro material que tenga utilidad en forma microcapsular.

 En la aplicación preferida de esta invención, es decir, un material en hoja de registro por
20 transferencia, estos procedimientos pueden ser empleados para encapsular una tinta de impresión oleosa, tal como la que puede ser utilizada en cintas de mecanografiar que no tiznan, o en papeles carbón de la misma característica. En este uso se ha encontrado
25 conveniente encapsular una sustancia intermedia

7.6.68



7
incolora de leucocolorante insoluble en agua disuolta
ta en el aceite, evitando así la necesidad de sepa-
rar el material coloreado residual de las superficies
exteriores de las cápsulas antes del revestimiento,
5 como se requiere en la encapsulación de tintas de
impresión. Las sustancias intermedias incoloras de
leucocolorante son completamente convencionales en
estas aplicaciones, y son muy conocidas en la técnica
ca. Son ejemplos de las sustancias intermedias inco-
10 loras de leucocolorante que han sido estudiadas para
su empleo en esta invención los leucocolorantes, ta-
les como la lactona de violeta de metilo y los deri-
vados de bis(p-dialcohol-aminoaril)metano, tales co-
mo los expuestos en las patentes de los EE.UU. Nos.
15 2.981.733 y 2.981.738. Estas sustancias intermedias
de coloración son incoloras en un medio alcalino, y
reaccionan formando un color visible en un medio ácido
do. Así, cuando una cápsula que contiene uno de es-
tos compuestos se rompe y el compuesto es descarga-
20 do sobre un material adsorbente, ácido y aceptor de
electrones, como por ejemplo un papel continuo revestido
de un material ácido orgánico o inorgánico, apa-
rece un color visible sobre el material adsorbente
en el punto de contacto.

25 Opcionalmente, pueden dispersarse inhibi-



dores en el material oleoso, juntamente con las sus-
tancias intermedias de coloración o tinción. Estos
materiales ayudan a evitar la degradación por la
luz y el calor de las sustancias intermedias duran-
te el procedimiento de encapsulación, especialmente
5 cuando se requieren temperaturas elevadas, por ejem-
plo cuando es encapsulada una grasa. Se considera
también que los inhibidores ayudan a la estabiliza-
ción de la señal o texto coloreado sobre la hoja de
10 copia frente a los efectos atmosféricos. En la prác-
tica de esta invención se ha utilizado una pequeña
cantidad (en general de aproximadamente 1 a 10% en
peso del colorante) de un inhibidor, tal como la
N-fenil 2-naftilamina.

15 Las sustancias intermedias de leucoloran-
tes que son citadas anteriormente son, en general,
solubles en aceites. Son preferibles los aceites que
son inertes con respecto al colorante, y en los que
el colorante tiene una solubilidad apreciable, por
20 ej. de más de 0,5 gramos de colorante por cada 100
gramos de aceite. En la mayoría de los experimentos
de esta invención se emplearon los aceites de semi-
lla de algodón y de soja.

25 Las resinas termoplásticas que actúan co-
mo materiales encapsuladores en la presente invención



han de ser de naturaleza hidrófoba. Es decir, no han
de ser capaces de disolverse fácilmente en agua. -
Aunque es cierto que todas las resinas muestran cier-
tas propiedades hidrófilas, aun siendo pequeñas, las
5 resinas aceptables para su empleo en esta invención
han de ser fundamentalmente hidrófobas, es decir,
más lipófilas que hidrófilas.

En general, las resinas termoplásticas,
han de ser polímeros, copolímeros, polímeros de blo-
que, o similares, lineales y macromoleculares. Las
10 resinas preferidas son las que no contienen ningún
grupo ionizable, ya que el grado en que la resina
se ioniza tiene un efecto final sobre las propieda-
des hidrófilas-hidrófobas. Las resinas de poli(clo-
15 ruro de vinilo) y poliestireno son no ionizables,
y, por tanto, son preferidas para su empleo en esta
invención. No obstante, otras resinas que pueden em-
plearse son el poli(acetato de vinilo), copolímeros
de cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, acetato
20 de celulosa y etil celulosa. Las resinas de novolaca,
que son productos de condensación lineales y termo-
plásticos del fenol y el formaldehído, también pue-
den ser empleadas en la presente invención como resi-
na termoplástica. Las novolacas son fundibles y so-
25 lubles de modo permanente siempre que su estructura



molecular sea lineal.

5 La selección de disolventes a emplear en
la práctica de esta invención depende de la resina
termoplástica encapsuladora y del aceite específi-
cos empleados. Por tanto, ha de ser un disolvente
tanto para el aceite como para la resina, y ha de
ser también miscible con el agua, Si el disolvente
no es miscible con el aceite, la resina puede ser
disuelta preferentemente por el aceite. El disolven-
10 te ha de ser miscible con agua para que la resina
sea separada de la disolución cuando la mezcla de
aceite-resina es mezclada con agua.

En general, los disolventes preferibles
son orgánicos y de baja polaridad. El tetrahidrofu-
15 rano ha sido empleado con éxito con todas las resinas
hasta ahora mencionadas, y, por tanto, es el disol-
vente preferido en la práctica de esta invención.
Son ejemplos de otros disolventes utilizables el
dioxano, ciclohexanona, metil tetrahidrofurano, me-
20 til isobutil cetona, y la acetona.

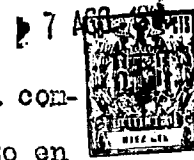
En la disolución de la resina termoplásti-
ca puede ser incorporada una pequeña cantidad de es-
tabilizante, para aumentar la estabilidad de las re-
sinas frente al calor, la luz y el oxígeno atmosférico.
25 Los ejemplos de estabilizantes que pueden en-



plearse incluyen el fosfito dibásico de plomo, este-
rato dibásico de plomo, sulfato de plomo tribásico
monohidratado, maleato de dibutilestaño, y otros
muy conocidos en la técnica. El empleo de estos es-
5 tabilizantes es absolutamente convencional.

En ciertas realizaciones de esta invención,
el medio acuoso que efectúa la dilución de la diso-
lución de resina puede comprender una disolución co-
loidal acuosa de un agente emulsionante anfifilo
10 (hidrófilo y lipófilo simultáneamente). Sin embargo,
el medio acuoso no necesita contener un agente emul-
sionante anfifilo para efectuar la encapsulación del
aceite cuando la disolución de resina es mezclada
con él. Está o no contenido un agente emulsionante
15 anfifilo en el medio acuoso, la resina termoplásti-
ca se hace precipitar o separar de la disolución
en forma de partículas minúsculas, cada una de las
cuales encierra una gotita de aceite en el interior
de una pared de resina esencialmente impermeable.
20 Prácticamente todo el material oleoso está conteni-
do en las partículas de resina.

Cuando para la operación de dilución se
emplea agua que no contiene el emulsionante, las mi-
crocápsulas producidas se muestran en forma de par-
25 tículas microscópicas que sedimentan en el fondo del



recipiente de mezcla. El líquido que sobrenada comprende el disolvente orgánico residual disuelto en agua. Preferiblemente, las microcápsulas son separadas del medio acuoso por filtración y lavadas. Esta operación elimina de las microcápsulas cualquier cantidad residual de disolvente que pueda manchar al material en banda continua que ha de ser revestido. No obstante, y alternativamente, el disolvente residual del líquido que sobrenada puede ser emulsionado por adición de un agente emulsionante anfífilo, para evitar así ese manchado. Así pues, incluyendo el agente emulsionante en la operación de dilución, se consigue un procedimiento más eficiente. Son ejemplos de los agentes emulsionantes anfífilos que pueden ser empleados en la presente invención: los coloides liófilos naturales, incluyendo las gomas, proteínas y polisacáridos, tales como la goma arábiga, goma tragacanto, agar, gelatina y almidón; y los materiales sintéticos, tales como la metil celulosa, polivinil pirrolidona, y los copolímeros de éter metil vinílico y el anhídrido maleico. Estos materiales ayudan también a fijar las microcápsulas al material en banda continua.

Algunos de los agentes emulsionantes del tipo descrito anteriormente dan una disolución áci-



da al ser disueltos en agua. Cuando estos materia-
les se emplean para diluir una mezcla que compren-
de la disolución de resina y un aceite que contie-
ne una sustancia intermedia leucocolorante, se pro-
duce un color de modo natural, ya que estas sustan-
cias intermedias de tinción reaccionan en un medio
ácido, Para evitar ésto, puede incorporarse en el
agua de dilución una especie básica o sustancia
tamponadora, con el fin de mantener el pH del sis-
tema muy por encima de siete. Incluso sin éste emul-
sionante, es preferible añadir esta especie química
básica al sistema, para evitar la reacción promatura
indescable de la sustancia intermedia de tinción por
la adsorción de dióxido de carbono de la atmósfera.
Para estos fines basta, en general, de 0'05 a 0'1
equivalentes-gramo del material tal como carbonato
de sodio. Este material, en las proporciones prescri-
tas, no interfiere con la reacción de color de las
sustancias intermedias colorantes una vez que han
sido transferidas a una hoja de copia que contiene
un material adsorbente aceptor de electrones.

En la presente invención se requiere que
la dilución de la disolución de resina termoplásti-
ca tenga lugar como operación final del procedimien-
to, dilución que tiene lugar lentamente y en condi-



5 ciones de agitación rápida. Se requiere una agitación
rápida para obtener gotitas muy pequeñas de aceite
durante la operación de dilución, y, finalmente,
cápsulas muy pequeñas. Así, según la práctica de es
ta invención pueden ser producidas microcápsulas
con diámetros que varían entre aproximadamente 1 y
varios cientos de micrones. La agitación puede con-
seguirse por medio de un mezclador o rueda de pale-
tas de alta velocidad, por medio de ondas ultrasó-
10 nicas, o por otro medio convencional cualquiera. La
agitación rápida sólo necesita ser mantenida en la
zona de mezclado, y no en todo el volumen del líquido
al que está siendo añadido el otro líquido.

15 Se ha comprobado que cuanto menor es la
velocidad de mezcla, más impermeables son las pare-
des de la cápsula tanto a las infiltraciones interio-
res como exteriores. Puede conseguirse un mezclado
lento por cualquiera de los medios convencionales,
por ejemplo por rociado en forma de una niebla fina,
20 o por goteo.

Cuando para la operación de dilución se
utiliza una disolución coloidal acuosa de un agente
emulsionante anfífilo, las microcápsulas que contie-
nen aceite producidas permanecen dispersadas unifor-
nemente en el medio acuoso viscoso. Esta dispersión
25 microcapsular puede ser aplicada directamente sobre



un material en banda continua, o, alternativamente,
puede ser mezclada con la dispersión una segunda di-
solución de resina. La mezcla de la segunda disolu-
ción de resina con la dispersión ha de ser efectua-
5 da también lentamente, y acompañada de agitación rá-
pida. Gracias al agua que ya hay en la dispersión,
la segunda disolución de resina es diluída de modo
efectivo. Esta segunda operación de dilución causa
una separación o precipitación de la resina, y la
10 simultánea encapsulación de las microcápsulas que
contienen aceites previamente formadas. Esencial-
mente todas las microcápsulas previamente formadas
están contenidas dentro de las paredes de la segun-
da resina. Las resinas termoplásticas que pueden
15 ser empleadas en esta segunda operación de dilución
son las mismas anteriormente descritas.

En las figs. 1 y 2 de los dibujos anexos
se ilustran dos procedimientos para la microencap-
sulación de aceites. En el procedimiento de la fig.
20 1, es preparada una disolución de una resina termo-
plástica hidrófoba en un disolvente orgánico mis-
cible con agua y con aceite, y es mezclada con un
material oleoso inmisible con el agua. La mezcla
define una disolución de la resina y el aceite disuel-
25 tos en el disolvente. Se mezcla agua con la disolu-



ción, lentamente y en condiciones de agitación rápida. Es decir, puede añadirse agua a la disolución, o la disolución puede ser añadida a agua. En cualquier caso, la resina termoplástica se separa de la disolución en forma de partículas sólidas minúsculas, que se depositan en el fondo del recipiente de mezcla. Cada partícula contiene una gotita de aceite. Alternativamente, las microcápsulas pueden ser filtradas y lavadas, y ser dispersadas después en una disolución de aglomerante, o el medio acuoso que contiene las microcápsulas puede ser mezclado con un agente emulsionante anfífilo, que emulsiona el disolvente residual de la mezcla, y ayuda a unir las microcápsulas al material en banda continua.

En el procedimiento ilustrado en la fig. 2, la disolución formada mezclando el material oleoso y la disolución de resina es mezclado con una disolución coloidal acuosa de un agente emulsionante anfífilo. Esta mezcla transcurre lentamente con agitación rápida. La introducción de agua en la disolución de resina causa la precipitación de la resina y la encapsulación simultánea del material oleoso. Las partículas de resina permanecen dispersadas uniformemente en la disolución acuosa del emulsionante. Con agitación continuada, se mezcla



lontamente con la dispersión microcapsular una segunda disolución, que comprende una resina termoplástica en un disolvente orgánico miscible con agua y con aceites. El agua que ya está presente en la dispersión hace que la resina termoplástica se separe de la segunda disolución de resina, encapsulando así las microcápsulas formadas en primer lugar, juntamente con algo del medio acuoso de dispersión. Después de esto, esta dispersión microcapsular puede ser extendida sobre un material en banda continua, y secada, o, como operación opcional, puede añadirse a la dispersión una cantidad adicional de un emulsificante, antes del revestimiento, para emulsionar el disolvente residual de la segunda disolución de resina.

Los aceites microencapsulados de esta invención están destinados a ser empleados en la fabricación de material de registro en hoja por transferencia. Más específicamente, sobre un material en banda continua han de ser aplicadas y secadas cápsulas que contienen una sustancia intermedia de leuco colorante en el aceite. La operación de recubrimiento o revestimiento es efectuada por medios convencionales, por ejemplo empleando una cuchilla de aire. Los revestimientos de cápsulas son secados a temperatura



turas que varían entre aproximadamente 40 y 75°C.

A estas temperaturas no tiene lugar ninguna degradación apreciable de las cápsulas, y, en particular, de la sustancia intermedia leucocolorante.

5 El material en banda continua utilizado comúnmente en material de registro en hoja de transferencia es papel, y, por tanto, es preferible en la práctica de esta invención. No obstante, las microcápsulas producidas por los procedimientos expuestos en la presente invención pueden ser aplicadas también sobre otros materiales, tales como bandas continuas de plástico y de tejidos o materiales textiles. Cuando se emplea un material en banda continua con un alto grado de porosidad, es aconsejable revestir previamente la banda con un material que reduzca la infiltración del revestimiento microcapsular a través de la banda. La práctica convencional para producir un sustrato esencialmente impermeable es impregnar el material en banda continua con poli(alcohol vinílico) o un látex de butadieno-estireno.

10

15

20

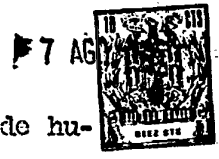
La fig. 3 representa una vista en sección transversal de una parte de un material de registro en hoja por transferencia, producido según la práctica de la presente invención, en el que un material 10 de papel continuo 10 contiene un revestimiento

25



12 sustancialmente uniforme de microcápsulas, cada una de las cuales rodea a un aceite que contiene una sustancia intermedia incolora leucocolorante. El agente aglomerante usado para fijar el revestimiento microcapsular al papel continuo no se muestra.

5 La hoja de transferencia hecha según las varias realizaciones de esta invención tiene un aspecto agradable y es casi completamente no-tiznante cuando es puesta en contacto cara con cara con una
10 hoja de copia que contiene un revestimiento de un material adsorbente acceptor de electrones. Además, exhibe un notable perfeccionamiento con respecto a las hojas de transferencia actualmente disponibles en el comercio. Se ha comprobado que encapsulando
15 microcápsulas que contienen la sustancia intermedia de leucocolorante disuelta en el aceite, y estando dichas microcápsulas dispersadas en un medio acuoso que contiene un agente emulsionante anfífilo, se aumenta notablemente la estabilidad al calor y a
20 la luz de la sustancia intermedia colorante. Además, hay menos probabilidad de una reacción de color pre-natura de la sustancia intermedia de colorante. Por ejemplo, la exposición de los papeles revestidos a la luz solar directa durante cinco horas, a una temperatura de 85°C durante 20 horas, y a una temperatura



tura de 70°C durante 18 horas en un ambiente de humedad relativa del 90%, no altera ni el aspecto agradable ni las propiedades de transferencia y de formación de color del papel.

5 Los ejemplos siguientes ilustran las mejores formas estudiadas de llevar a cabo esta invención.

Ejemplo 1

10 A 50 mililitros de aceite de semilla de algodón que contienen 3 gramos de 1-(bis(p-dimetilaminofenil)metil)-pirrolidina, se añaden 100 mililitros de tetrahidrofurano que contienen 10 gramos de poli(cloruro de vinilo) y 0'5 gramos de fosfito dibásico de plomo. Lentamente y con agitación rápida,
 15 se añaden a la mezcla 70 mililitros de agua que contienen 0'1 equivalentes-gramo de carbonato de sodio. Durante la adición de agua precipitan de la mezcla partículas finamente divididas de poli(cloruro de vinilo), cada una de las cuales contiene una gotita
 20 de aceite con la sustancia intermedia de tinción o coloración disuelta en el mismo. Después, 100 mililitros de agua que contienen 20 gramos de gelatina y 12 gramos de metil celulosa son mezclados con el medio acuoso que contiene las partículas de resina.
 25 La dispersión es aplicada y extendida después sobre

un material de papel continuo, y es secada a aproximadamente 50 a 60°C.



Ejemplo 2

5 En este ejemplo se sigue una operación idéntica a la descrita en el Ejemplo 1, sustituyendo el poli(cloruro de vinilo) por poliestireno como material encapsulador. Se obtienen resultados idénticos.

10 Ejemplo 3

 Es preparada una disolución mezclando 50 mililitros de aceite de soja que contienen 3 gramos de 1-(bis(p-dimetilaminofenil)metil)-benzotriazol y 33 mililitros de tetrahydrofurano que contiene 15 3'3 gramos de poli(cloruro de vinilo) y 0'2 gramos de fosfito dibásico de plomo. Esta disolución es añadida lentamente a un gran volumen de agua (aproximadamente 400 mililitros), en condiciones de agitación rápida. Durante la adición precipitan partículas minúsculas de la resina, encapsulando simultáneamente el aceite que contiene el colorante. Las microcápsulas son separadas después del medio acuoso por filtración, y son lavadas con una disolución de acetona en agua al 5% en volumen. Las 20 25 partículas son después dispersadas en 75 mililitros

7 AGO



de agua que contienen 15 gramos de metil celulosa y 15 mililitros de una disolución 5N de carbonato de sodio. Esta dispersión es extendida después sobre papel y secada a aproximadamente 50 a 60°C.

5

Ejemplo 4

En este ejemplo se sigue una operación idéntica a la descrita en el Ejemplo 3, sustituyendo el poli(cloruro de vinilo) por poliestireno como material encapsulador. Se obtienen resultados idénticos.

10

Ejemplo 5

Es preparada una disolución disolviendo 5 gramos de etil celulosa en 60 mililitros de tetrahidrofurano. Esta disolución es mezclada después con 35 mililitros de aceite de semilla de algodón que contienen 2 gramos de 1-(bis(p-dimetilaminofenil)metil)-pirrolidina. Lentamente y con agitación rápida, se añaden 130 mililitros de agua a la mezcla anterior, adición que da como resultado la encapsulación del aceite que contiene colorante. Al finalizar la adición de agua, 5 gramos de metil celulosa y 10 mililitros de una disolución 5N de carbonato de sodio son mezclados con el medio acuoso que contiene las microcápsulas. Esta mezcla es después aplicada

20

25

7.6.68

o extendida sobre un papel continuo, y es secada.



Ejemplo 6

Diez gramos de etil celulosa son disueltos en 100 mililitros de tetrahidrofurano. A la disolución de resina son añadidos veinticinco mililitros de aceite de semilla de algodón que contienen 1'5 gramos de 1-(bis(p-dimetilaminofenil)metil)pirrolidina. Esta mezcla es añadida lentamente a 400 mililitros de agua, con agitación vigorosa. Se forma un precipitado fino, que es filtrado y lavado en una disolución de alcohol metílico en agua del 5% en volumen. El precipitado es dispersado después en 100 mililitros de agua que contienen 5 gramos de metil celulosa y 0'1 equivalentes-gramo de carbonato de sodio. Después, esta dispersión es aplicada sobre un papel continuo, y secada.

Ejemplo 7

A 25 mililitros de aceite de semilla de algodón que contienen 1'5 gramos de 1-(bis(p-dimetilaminofenil)metil)-benzotriazol se añaden 40 mililitros de acetona que contienen 4 gramos de acetato de celulosa. Esta mezcla es añadida lentamente a 400 mililitros de agua con agitación rápida. Durante la



adición precipitan partículas minúsculas de acetato
de celulosa, y simultáneamente encapsulan el acei-
te que contienen la sustancia intermedia de tinción.
Estas partículas son filtradas después y lavadas con
5 una disolución de alcohol metílico-agua al 5% en vo-
lumen, y son dispersadas en 150 mililitros de agua
que contienen 3 gramos de metil celulosa. La disper-
sión microcapsular es extendida o aplicada después
sobre papel y secada.

10

Ejemplo 8

Cincuenta mililitros de aceite de semilla
de algodón que contienen 3 gramos de 1-(bis(p-dime-
tilaminofenil)metil)-pirrolidina son mezclados con
15 15 mililitros de tetrahidrofurano que contienen 6
gramos de poli(cloruro de vinilo) y 0'25 gramos de
fosfito dibásico de plomo. Esta mezcla es añadida
lentamente a 120 mililitros de agua que contienen
20 20 gramos de gelatina y 0'1 equivalentes-gramo de
carbonato de sodio. La adición transcurre con agita-
ción vigorosa del medio acuoso, y da como resultado
la precipitación de la resina a partir de la diso-
lución, y la simultánea encapsulación de las gotitas
de aceite que contienen la sustancia intermedia co-
25 lorante. Las partículas de resina precipitadas están

7.6.68



uniformemente dispersadas en un medio acuoso que ⁷ contiene
tiene gelatina y tetrahydrofurano. A esta dispersión
se añade lentamente, con agitación continuada, una
disolución que comprende 2 gramos de poli(cloruro
5 de vinilo) disueltos en 15 mililitros de tetrahydro
furano. A causa del agua presente en la dispersión,
el poli(cloruro de vinilo) precipita de la disolu-
ción últimamente añadida y encapsula las microcáp-
sulas dispersas. Parte del medio de dispersión es
10 encapsulado también por la segunda precipitación de
poli(cloruro de vinilo). Después son añadidos a la
dispersión doce gramos de metil celulosa, y la mez-
cla resultante es extendida y secada sobre papel
continuo.

15

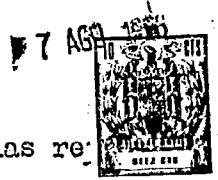
Ejemplo 9

En este ejemplo se sigue una operación idén-
tica a la descrita en el Ejemplo 8, sustituyendo el
poli(cloruro de vinilo) por poliestireno en ambas -
disoluciones de resina. Se obtienen resultados idén-
20 ticos.

20

Aunque la invención ha sido descrita con
detalle considerable con referencia particular a cier-
tas realizaciones preferidas de la misma, pueden
efectuarse variaciones y modificaciones dentro del
25 espíritu y alcance de la invención como ha sido

7.6.68



descrita anteriormente, y como se define en las re:
vindicaciones anexas.



REIVINDICACIONES

5

1.- Un procedimiento para la formación de cápsulas en ausencia de coacervación, cápsulas cuyas paredes comprenden una resina termoplástica esencialmente impermeable e hidrófoba, conteniendo dichas microcápsulas gotitas minúsculas de un material oleoso inmiscible con el agua, procedimiento que se caracteriza porque comprende mezclar:

10 (A) un material oleoso inmiscible con agua seleccionado del grupo que consta de aceites, grasas y ceras líquidos y de bajo punto de fusión; (B) al menos una disolución que comprende una resina termoplástica hidrófoba como soluto, y un líquido orgánico miscible con agua y con aceite como disolvente, siendo dicha resina termoplástica capaz de ser separada de la disolución, en forma de partículas sólidas, por dilución con agua; y (C) un medio acuoso en cantidad suficiente para causar la separación de la disolución de al menos una de dichas resinas termoplásticas, siendo tal la

20 secuencia de dicho mezclado que al menos una de

25

4.9.68



dichas resinas termoplásticas de la mezcla se se-
para de la disolución, en forma de partícula só-
lida alrededor de un núcleo de dicho material oleo
so, por dilución con dicho medio acuoso como op-
5 ración final de dicho procedimiento, y teniendo
lugar la dilución lentamente y en condiciones de
agitación rápida.

2.- Un procedimiento según la reivindi-
cación 1, caracterizado porque dicho medio acuoso
10 es añadido a una mezcla que comprende un material
oleoso inmiscible con agua y al menos una disolu-
ción que comprende una resina termoplástica hidró-
foba como soluto, y un líquido orgánico miscible
con agua y con aceite como disolvente.

15 3.- Un procedimiento según la reivindi-
cación 1, caracterizado porque a dicho medio acuoso
es añadida una mezcla que comprende un material
oleoso inmiscible con agua y al menos una disolu-
ción que comprende una resina termoplástica hidró-
20 foba como soluto y un líquido orgánico miscible
con agua y con aceite como disolvente.

4.- Un procedimiento según la reivindi-
cación 1, caracterizado porque dicho medio acuoso
consta esencialmente de agua.

25 5.- Un procedimiento según la reivindi-

28-SEP



cación 1, caracterizado porque dicho material oleo
so contiene en su interior una substancia inter-
media incolora de tinción.

5 6.- Un procedimiento según la reivindi-
cación 1, caracterizado porque dicha dilución va
seguida de la adición de al menos una disolución
que comprende una resina termoplástica hidrófoba
como soluto, y un líquido orgánico miscible con
agua y con aceite como disolvente, siendo dicha
10 resina termoplástica capaz de ser separada de la
disolución por dilución con el agua de dicha mez-
cla, con lo que dicha resina termoplástica se se-
para de la disolución y encapsula las microcápsu-
las previamente formadas.

15 7.- Un procedimiento según la reivindi-
cación 6, caracterizado porque dicho material oleo
so contiene una substancia intermedia incolora de
tinción.

20 8.- Un procedimiento según la reivindi-
cación 1, caracterizado porque dicha resina ter-
moplástica hidrófoba es poliestireno.

9.- Un procedimiento para la formación
de cápsulas.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria
que antecede, representado en los dibujos que se

4.9.68

28 SEP



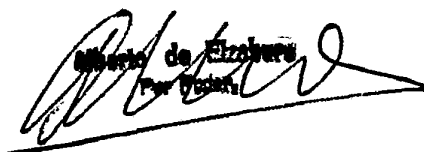
acompañan y con los fines que se han especifica-
do.

Esta Memoria consta de treinta y ocho
hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 28 SEP. 1968.

P.A.


Alberto de Elzobere
P.A.

4.9.68

MGM/-

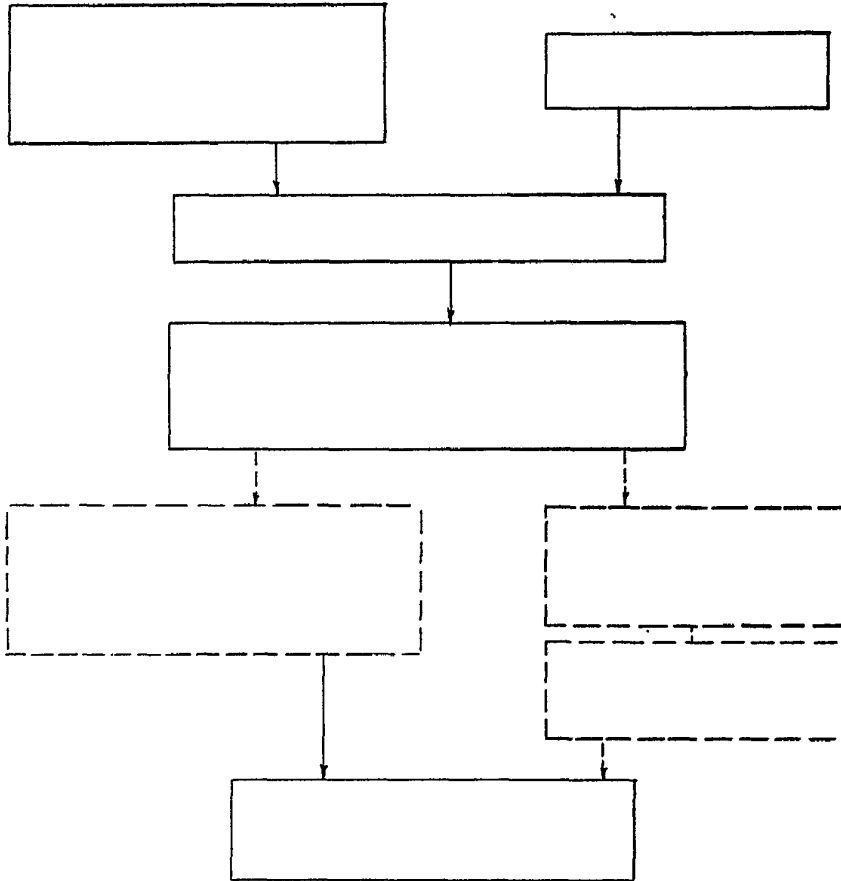


FIG. 1

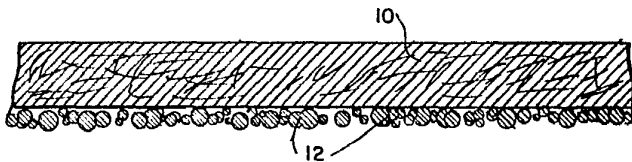
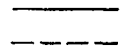


FIG. 3

Alberto de Elizaburu
Per Poder.



1988

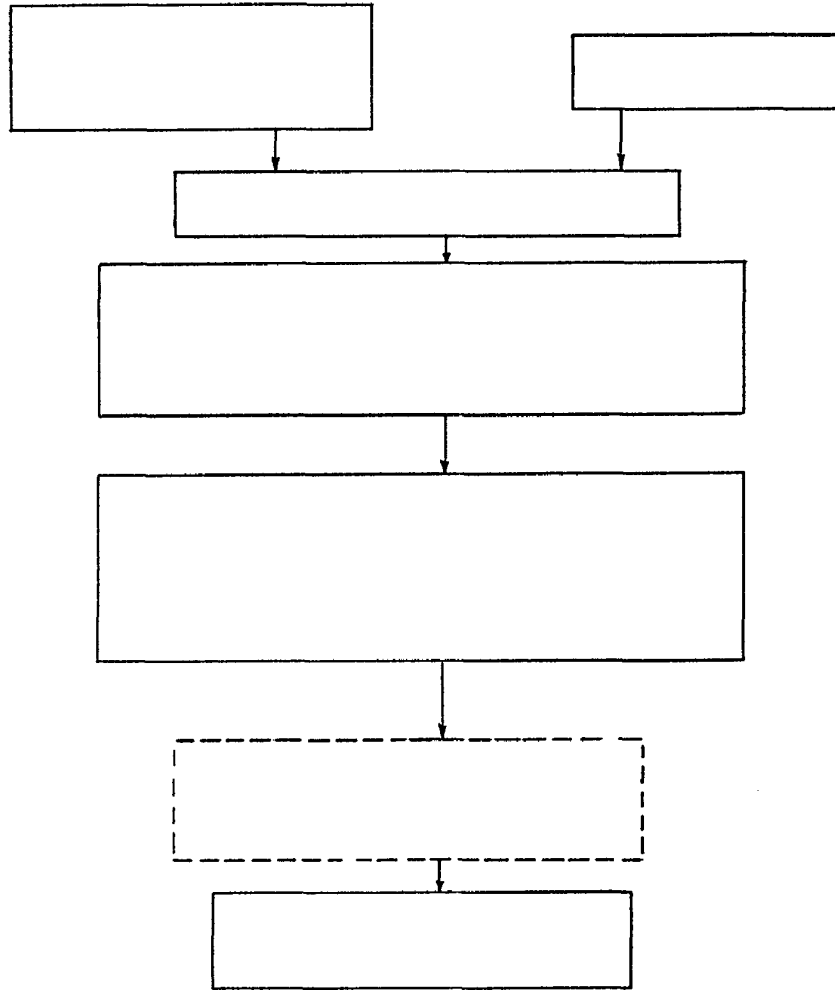


FIG.2

==

[Handwritten signature]
Alfonso de Elizalde