

22 ABR



402010

402010

PATENTE DE INVENCION

Ref: O.Z. 27 479.

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE \_\_\_\_\_

SUBCLASE \_\_\_\_\_

# Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de microcápsulas.

*Solicitante* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, Re-  
pública Federal Alemana.

Int. Cl.: 208 J

5. La presente invención se refiere a microcápsulas con un material de pared de un copolímero, en caso dado reticulado, de monómeros olefínicamente insaturados, con un contenido de un 3 a un 80 % en peso de grupos hidrófilos, y monómeros, olefínicamen



te insaturados, con un contenido de un 20 a un 97 % en peso de grupo hidrófobos, de los cuales hasta un 70 % en peso de las unidades monómeras copolimerizadas en el copolímero contienen agrupaciones reactivas reticulables.

5. Ya se conocen una serie de materiales de pared, así como modos de trabajo para encapsular los más diversos materiales en microcápsulas, De los procedimientos conocidos se caracterizan algunos porque el material de pared de la cápsula, polímero, se ha de constituir durante la fabricación de las microcápsulas, por ejemplo, por coacervación compleja ó por polimerización. Por ésta razón resultan éstos procedimientos muy complicados y solo se pueden realizar en condiciones muy especiales, tales como márgenes de pH muy estrechos ó márgenes de temperatura muy estrechos. Estos procedimientos se realizan con dificultad en forma continua y resulta difícil fabricar microcápsulas con una distribución de tamaños lo más estrecha posible. Además se conocen procedimientos para la fabricación de microcápsulas en los cuales se emplea un polímero adecuado directamente para la formación de la pared de la cápsula.
- 10.
- 15.
- 20.

25. En la publicación de la solicitud de patente alemana 1 519 848 se describe un procedimiento para la fabricación de microcápsulas en el cual un material de pared polímero, hidrófobo, formador de película, se precipita a partir de una solución en un disolvente orgánico, que simultáneamente es el líquido portador, mediante disminución de la temperatura sobre el material a encapsular. Como material a encapsular se describen materiales sólidos y líquidos polares que no sean miscibles con el líquido
- 30.

402010

- 3 -



- do portador orgánico. Según este procedimiento no se encapsulan los materiales que, con el material de pared son solubles, en el mismo disolvente. El procedimiento se puede realizar solo bajo determinadas condiciones de solubilidad con materiales de pared de cápsula muy especiales y suministra microcápsulas cuya distribución de tamaño se extiende entre un amplio margen.
5. En la publicación de solicitud de patente alemana 1 444 402 se describe un procedimiento para envolver agua y soluciones acuosas en el que un material polímero formador de película, por ejemplo, poliestireno, en un disolvente no miscible con agua, es empleado para la formación de la pared de la cápsula. En este procedimiento se realiza primeramente un emulsionado de la fase acuosa formadora del núcleo en el disolvente orgánico, que contiene el material de pared y, a continuación un segundo emulsionado de la emulsión primeramente obtenida en una solución acuosa de un coloide hidrófilo. La formación de la pared de la cápsula alrededor del material nuclear se efectúa entonces desde fuera, mediante evaporación del disolvente, con lo que se precipita el material de pared de la cápsula. Con este procedimiento y los materiales de pared empleados no se obtienen cápsulas herméticas a la atmósfera. El procedimiento
10. trabaja con grandes cantidades de disolvente y con un 50 a 70 %, referido al material formador del núcleo de las cápsulas, de material de pared de cápsula y coloide hidrófilo. La graduación del tamaño de cápsula definitivo es muy difícil debido al doble proceso de emulsionado y además solo se logra bajo la correspondiente pér-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



dida de rendimiento.

- En la publicación de solicitud de patente alemana 1 928 552 se describe un procedimiento para la obtención de microcápsulas en el que una mezcla de un polímero hidrófobo, hidrosoluble, como material formador del revestimiento, en un disolvente de bajo punto de ebullición y un disolvente de alto punto de ebullición, como material nuclear, se emulsionan en agua y en el que el disolvente de bajo punto de ebullición se retira a temperatura más elevada. Con los materiales de pared indicados en la mencionada publicación de solicitud de patente no se pueden obtener microcápsulas bien desarrolladas. Además, deja mucho que desear la hermeticidad y resistencia de las paredes de las microcápsulas, de manera que al emplear las microcápsulas conteniendo colorante, obtenidas según este procedimiento, por ejemplo, para papeles de calco, no se pueden fabricar papeles estables al almacenamiento.
- 5.
- 10.
- 15.

- El cometido de la presente invención es hallar microcápsulas con un material de pared de cápsulas que no tengan los inconvenientes indicados, así como un procedimiento para encapsular sustancias que conduzcan rápidamente, en forma sencilla, y con elevados rendimientos, a cápsulas con un diámetro comprendido entre 1/16 y 5 mm aproximadamente, en cada caso con una distribución de tamaño lo más estrecha posible.
- 20.
- 25.

- Este cometido se soluciona mediante microcápsulas cuyo material de pared se compone de un copolímero, en caso dado reticulado, de (A) monómeros olefínicamente insaturados, conteniendo de un 3 a un 80 % en peso
- 30.



- de grupos hidrófilos y (B) monómeros, olefínicamente insaturados, conteniendo de un 20 a un 97 % en peso de grupos hidrófobos, de los cuales, hasta un 70 % en peso de las unidades de monómeros, copolimerizadas en el copolímero, contienen agrupaciones reactivas reticulables.
- 5.

- Las microcápsulas de la presente invención se pueden obtener por dispersión de un material nuclear, disuelto en un disolvente orgánico, volátil, no miscible con agua, en un líquido de soporte acuoso, dispersando en una mezcla, que contiene el material nuclear, un material de pared de cápsula polímero, un disolvente volátil, orgánico, no miscible con agua y un disolvente orgánico, miscible con agua, en un líquido soporte acuoso, y el material de pared de la cápsula se precipita, de la fase dispersada, en la superficie interfase mediante evaporación del disolvente.
- 10.
- 15.

- Contrario a otros procedimientos, en el procedimiento de la invención el material de pared polímero se sale fuera de la fase dispersada hacia la interfase y forma una pared de cápsula.
- 20.

- Las microcápsulas de la presente invención se obtienen con un material de pared copolímero que está constituido de: (A) monómeros con un contenido de un 3 a un 80 % en peso de grupos hidrófilos y (B) monómeros, con un contenido de un 20 a un 97 % en peso de grupos hidrófobos, conteniendo la mezcla total (A) + (B) hasta un 70 % de monómeros reticulables. Para el material de pared se emplean en este caso copolímeros cuyos elementos monómeros contienen grupos hidrófilos e hidrófobos. Como
- 25.
- 30.



- monómeros, que llevan grupos hidrófilos, se emplean monómeros que contienen, especialmente, grupos polares tales como carboxilo, ácido sulfónico, carbonamida, dialquilamino, hidroxilo ó N-metilol. Como monómeros,
5. que llevan grupos hidrófobos, se emplean monómeros que tienen menos grupos polares ó apolares, tales como ésteres ó restos aromáticos, especialmente fenilo.

- Como monómeros que llevan grupos hidrófilos o monómeros, hidrosolubles después de formar la sal, adecuados, sean mencionados: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotóico, ácido itacóico, ácido maléico, acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, glicolmonoacrilato, butanodiolmonoacrilato, dietilaminoetilacrilato, vinilpirrolidona, 2-vinil-4-dimetiloxazolina, 2-sulfoetilmetacrilato, 2-sulfoetilmetacrilato ó ácido vinil sulfónico.
- 10.
- 15.

- Los monómeros que llevan grupos hidrófilos, preferentes, para la síntesis del material de pared, son especialmente los compuestos de ácido acrílico, tales como el ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida así como vinilpirrolidona y 2-sulfoetilmetacrilato.
- 20.

- La proporción de elementos monómeros, hidrófilos, en el material de pared copolímero se encuentra convenientemente entre un 3 y un 80 % en peso, referido a la cantidad total del copolímero formador de pared. De la clase y cantidad de los elementos hidrófilos en el material de pared copolímero dependen las propiedades de solubilidad del material de pared, la dispersabilidad y, de ello, el tamaño de cápsulas que se desarrollan. Puede ser especialmente ventajoso incorporar varios monóme-
- 25.
- 30.



ros con diferentes grupos hidrófilos.

- Monómeros hidrófobos convenientes son el (met)acrilato con 1 a 9 átomos de carbono en el resto alcohólico, tales como el acrilato de metilo, acrilato de terc,-butilo ó metacrilato de metilo, los éster de vinilo de ácidos monocarboxílicos alifáticos con 2 a 18 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo ó pivalato de vinilo ó los hidrocarburos olefínicamente insaturados con un anillo bencénico, en caso dado sustituido, tales como estireno viniltolueno ó  $\alpha$ -metilestireno. Mediante estos monómeros se influencia la solubilidad en los disolventes orgánicos y, especialmente, la dureza del material de pared. Los monómeros hidrófobos se incorporan en el copolímero convenientemente en cantidades de un 20 a 97 % en peso. El monómero hidrófobo, especialmente preferente, es el metacrilato de metilo.

- Un revestimiento de cápsula desarrollado debe poseer suficiente estabilidad ó resistencia y no debe ser disuelto, ni por el líquido soporte acuoso ni por la sustancia formadora del nucleo de la cápsula. En general es indeseable una difusión de la carga de la cápsula a través del revestimiento de cápsula, pero, en casos especiales, puede ser deseable una determinada permeabilidad.

- Para lograr un aumento de la resistencia mecánica y para reducir en forma drástica la permeabilidad de revestimiento de la cápsula, con relación a los materiales encapsulados, es ventajoso seleccionar, como material de pared, copolímeros con agrupaciones reactivas reticulables, que se puedan endurecer ó reticular químicamente.



camente. Mediante una reticulación ulterior ó bien un endurecimiento químico de los copolímeros, a través de las agrupaciones reactivas, lo que se puede realizar en forma conocida, se pueden adaptar las propiedades del material de pared, especialmente con respecto a solubilidad, esponjamiento, dureza y densidad ó bien permeabilidad, a las finalidades de empleo exigidas en cada caso.

5.

Las agrupaciones reactivas reticulables se pueden introducir en el copolímero como componentes de los monómeros hidrófobos ó hidrófilos, que sirven para la constitución del copolímero, es decir, que para la copolimerización se emplean monómeros cuyos elementos copolimerizados en el copolímero poseen aún, ó pueden desarrollar, grupos reactivos reticulables, por ejemplo, por copolimerización de acrilamida, metacrilamida, glicolmonoacrilato, 1,4-butanodiolmonoacrilato, N-metilolacrilamida, N-metilolacrilamida-n-butiléter ó 2-dimetilaminoetil-acrilato.

10.

15.

20.

25.

Para la incorporación de agrupaciones reactivas reticulables en el copolímero se ha acreditado, especialmente, la copolimerización de monómeros olefínicamente insaturados, que contienen grupos metileno activados por 1 ó 2 grupos carbonilo, tal como la copolimerización de acetatos de aceto de monómeros copolimerizables, olefínicamente insaturados, conteniendo grupos hidroxilo ó diacetonaacrilamida, en una cantidad de hasta un 50 y, especialmente, de un 5 a 40 % en peso de la cantidad total de los monómeros formadores de copolímero.

30.

Monómeros muy adecuados son en este caso los ace

402010

- 9 -



5. til-acetatos de monoésteres de dioles alifáticos, con 2 a 8 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados con 3 a 5 átomos de carbono, tales como 4-acetilacetato de butanodiol-1-acrilato, 2-acetilacetato de etilenglicol-1-metilacrilato ó acetilacetato de dietilenglicolacrilato.

10. Los grupos reactivos de los copolímeros así obtenidos se pueden reticular, por ejemplo, con iones de metal polivalentes, con formación de quelato, además reaccionan en forma conocida con diaminas, hidrazinas y con especial facilidad con aldehidos. Un endurecimiento químico con formaldehido se realiza, en condiciones adecuadas, ya a temperatura ambiente y se obtienen cápsulas muy sólidas con un revestimiento hermético.

15. En los copolímeros con grupos reactivos reticulables, tal y como se obtienen en la copolimerización de, por ejemplo, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida ó de sus éteres con alcoholes, se desarrolla el endurecimiento químico, por lo general, a temperaturas inferiores a 100°C, con mucha lentitud, por lo cual a veces es conveniente trabajar bajo presión.

20. Materiales de pared especialmente adecuados son los copolímeros de difícil solubilidad en agua y en el material nuclear, que están constituidos de un 20 a un 50 % en peso de metilmetacrilato como monómero hidrófobo, un 20 a un 50 % en peso de acetilacetatos de mono-(met)acrilatos de dioles alifáticos, con 2 a 8 átomos de carbono, y un 0 a un 30 % en peso de acrilamida, un 0 a un 30 % en peso de ácido acrílico, un 0 a un 30 % en peso de vinilpirrolidona y un 0 a un 3 % en peso de 2-sul-

foetilmacrilato.

- La obtención del copolímero formador de la pared de la cápsula se efectúa según los procedimientos de polimerización usuales. Se dá preferencia a una polimerización en solución, ventajosamente en disolventes, tales como alcoholes inferiores, cetonas ó éteres, que no perturban el procedimiento de la presente invención para la obtención de microcápsulas, de manera que se puede emplear la solución del material de pared, que se obtiene en la polimerización.
- 5.
- 10.
- Los copolímeros para la obtención del material de pared tienen, por regla general, un valor K de 10 a 50, medido según H. Finkentscher, Cellulosechemie 13 (1932) 58 y siguientes.
- 15.
- El material de pared copolímero se disuelve en un disolvente orgánico volátil, no miscible con agua. Como disolventes volátiles, no miscible con agua, son convenientes aquellos que presentan un punto de ebullición inferior a 100°C, que se pueden eliminar fácilmente por destilación, introducción de vapor de agua ó gas inerte, tal como aire ó nitrógeno, ó por reducción de presión. Disolventes adecuados son, por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos clorados, preferentemente el cloruro metilénico, cloroformo, tetracloruro de carbono ó los alcanocarbonatos, tales como acetato de etilo.
- 20.
- 25.
- Muy adecuado para la dispersión en líquidos soporte acuosos ha demostrado ser una adición de disolventes miscibles con agua, convenientemente con puntos de ebullición inferiores a 100°C. Convenientemente se emplean alcoholes alifáticos inferiores, cetonas y éteres,
- 30.

402010

- 11 -



- tales como metanol, etanol, propanol, dándose especial preferencia al isopropanol, pero también a la acetona ó tetrahidrofurano. Estos disolventes traen consigo una dispersabilidad más fácil y pueden sustituir, en caso
5. dado, la adición de un auxiliar de emulsión, tal como la polivinilpirrolidona. Se emplean en una cantidad de un 10 a 400 % en peso, referido al material de pared.

- Para el encapsulado de una sustancia es deseable una solubilidad en el disolvente orgánico volátil que se emplea para disolver el material de pared, así como una insolubilidad suficiente en agua, ó bién un coeficiente de distribución correspondientemente favorable entre fase orgánica y acuosa. Naturalmente el material a encapsular debiera ser menos volátil que el disolvente volátil empleado. !
- 10.
- 15.

- Del gran número de sustancias formadoras de nucleo posibles sean mencionadas: Aceite de ricino, aceite de esperma, aceite de oliva, parafinas y ceras, cloroparafinas, difenilo clorado, bencina, queroseno, dibutilftalato, tricresilfosfato, hidrocarburos, benceno, tolueno, xileno, etilhexilacrilato, N-butilacrilato, terc.-butilacrilato, laurilacrilato ó estireno. En estas sustancias pueden estar disueltos ó dispersados polímeros, aglutinantes, colorantes, aromatizantes, combustibles, iniciadores,
- 20.
- 25.
- reactivos químicos, tintas, plastificantes y aromatizantes. La carga de la cápsula puede estar también compuesta de materiales sólidos tales como polímeros y pigmentos. Materiales de nucleo preferentes son los colorantes reactivos disueltos en disolventes orgánicos.

30. La fase orgánica con el material de pared y de nu-



- cleo disuelto se dispersa en un líquido soporte acuoso. Como líquido soporte sirve el agua, a la que por regla general se le agregan coloides protectores tales como polivinilpirrolidona, alcohol polivinílico, derivados de celulosa, tales como carboximetilica celulosa, hidroxietilcelulosa, hidroximetilcelulosa, sales del ácido poliacrílico, poliacrilamida, sales sódicas de copolímeros de ácido acrílico y/o ácido maleico ó bien sus semiésteres con compuestos de vinilo.
- 5.
10. Los coloides protectores pueden estar sustituidos total o parcialmente por otros agentes de dispersión tales como emulsionantes anión activos, sales alcalinas de ácidos grasos, tales como ácido esteárico, laúrico, oleico, abiético, sales de sulfatos ácidos de alcohol graso,
15. sales de ácido parafinsulfónicos. Además se pueden emplear también emulsionantes no ionógenos, por ejemplo, monoestearato de glicerina, monolaurato de sorbita, polioxietiléneter de alcoholes grasos ó compuestos hidrox aromáticos.
20. Mediante selección adecuada de los disolventes no miscibles con agua, en caso dado adicionados, se pueden preparar también dispersiones totalmente sin adición de agentes de dispersión ó emulsión, y obtener así cápsulas en agua pura.
25. La característica especial del procedimiento para la obtención de las microcápsulas de la presente invención es un modo de trabajo en el cual el material de pared polímero pasa, durante el transcurso de la dispersión y evaporación del disolvente volátil, desde la fase dispersada hacia la superficie de la interfase.
- 30.



Esencialmente se describe el procedimiento mediante tres etapas:

5. 1) Dispersión de la mezcla, que contiene la sustancia formadora del núcleo de la cápsula y el material formador de la pared de la cápsula, en un disolvente orgánico, volátil, no miscible con agua, y un disolvente orgánico miscible con agua, en el líquido soporte acuoso.

2) Evaporación del disolvente fácilmente volátil y desarrollo de las paredes de la cápsula.

10. 3) En caso dado, endurecimiento ó bien reticulación químicos de las paredes de la cápsula y aislamiento de las microcápsulas obtenidas.

15. La dispersión se efectúa, ventajosamente, llevando primeramente la fase orgánica en el líquido soporte acuoso, mediante agitación, a la distribución y tamaño de partícula deseado. El grado de la dispersión y la distribución de tamaño se puede seguir microscópicamente con facilidad y en caso dado corregir. En caso dado se pueden agregar a la fase acuosa, independientemente, la solución del material de pared de cápsula y la solución del material de núcleo.

20. Por regla general estará disuelto en el líquido soporte acuoso un emulsionante ó agente de dispersión. Se han acreditado especialmente las polivinilpirrolidonas en adiciones de un 6 hasta 30 % en peso, referido al contenido en materia sólida de la dispersión terminada. El tamaño de partícula de las microcápsulas y su distribución de tamaño se puede regular mediante la clase y cantidad de los disolventes y coloides protectores.

30. El tamaño de las microcápsulas, así como la distribución



- bución del tamaño y con ello sus propiedades técnicas de aplicación, se influncian adicionalmente por la clase del aparato dispersador, la energía de dispersión y la forma y clase de la alimentación de las soluciones al proceso de dispersión. En este caso se ha de tener en consideración que, con una proporción entre material formador de pared y formador de nucleo dada, el grosor de pared que se presente, debido a la variación en la proporción entre superficie-volumen, será más reducida cuanto más pequeñas sean las cápsulas. Según aumenta el espesor de pared aumenta la permeabilidad y baja el grado de densidad de la pared de la cápsula.
- 5.
- 10.

- El tamaño de las cápsulas y su distribución de tamaños puede regularse mediante diferentes medidas. En la etapa de dispersión se puede regular entre amplios límites por ejemplo, por variación de la energía de dispersión, mediante la selección de la clase y cantidad del disolvente y agente de dispersión y, en caso dado, mediante adición de sales. Se pueden obtener sin dificultades cápsulas con un tamaño desde 1 a 100  $\mu$  y con dimensiones en magnitudes de tamaño de hasta 5 mm de diámetro.
- 15.
- 20.

- Por regla general son aplicables los aparatos dispersadores: cuanto más fuerte sea la dispersión, más pequeñas serán las cápsulas. Ventajosamente se emplean para la obtención de microcápsulas agitadores de hojas, agitadores de cestos, agitadores rápidos, molinos coloidales, homogeneizadores, dispersadores de ultrasonido, etc. El tipo del aparato de dispersión empleado influye sobre la distribución del tamaño de las partículas.
- 25.

30. El tipo y la cantidad de los disolventes y agentes

dispersantes empleados influncian el tamaño de la cápsula y regulan la posible formación de aglomerados.

5. Por regla general puede decirse que, con energía, de dispersión constante, las cápsulas serán más pequeñas cuanto más disolvente orgánico volátil, no miscible con agua y/ó miscible con agua y más y mejores coloides protectores ó bién agentes auxiliares de dispersión sean empleados. La proporción entre la fase que contiene disolvente y la fase acuosa se debe tener asimismo en consideración. La distribución del tamaño de las partículas se puede influenciar mediante una selección adecuada de las cantidades.

10. Además, mediante el empleo de coloides protectores de un tipo, pero de diferente peso molecular, se puede influir sobre el tamaño de la cápsula. Así, empleado polivinilpirrolidona con un valor K de 90 y polivinilpirrolidona con un valor K de 30 se pueden obtener mayores cápsulas, a medida que aumenta la cantidad de polivinilpirrolidona de bajo peso molecular.

15. Otra posibilidad para la regulación del tamaño de las cápsulas está dada por la adición antes del proceso de dispersión de sales inorgánicas solubles en agua, tales como sulfato de sodio, pirofosfato de sodio. Mediante la adición de sales las cápsulas resultan por regla general mayores, juntándose las cápsulas muy pequeñas a aglomerados de 2 y más cápsulas formando una cápsula nueva.

20. También la constitución y el peso molecular del material de pared tiene una gran importancia para el desarrollo del tamaño de la cápsula. Cuanto más hidrófilo sea el material de pared, más pequeñas serán las cápsulas.

25.

30.



Mediante combinación de material de pared hidrófilo y menos hidrófilo se puede graduar el tamaño de la cápsula. Especialmente sencilla es la regulación al emplear polímeros con grupos carboxilo y grupos dialquilamino.

5. Mediante adición de bases ó bien ácidos se pueden neutralizar estos polímeros, antes de la dispersión, parcial ó totalmente y con ello influenciar su hidrofilia entre ámplios límites.

10. Para el desarrollo de una pared de cápsula sólida se eliminan los disolventes fácilmente volátiles, insolubles en agua, para el material de pared. Las condiciones se adaptan a la clase del disolvente y de los polímeros, tal como el material formador del nucleo. Como se emplean disolventes con un punto de ebullición por debajo del del agua, éstos se pueden eliminar fácilmente por destilación, introducción de vapor de agua, aire, nitrógeno ó reducción de la presión a temperaturas entre, por ejemplo, 20 y 95°C. Ventajosamente se agitará la dispersión para la eliminación del disolvente llevándose la temperatura de manera que la temperatura ascienda lentamente hasta el punto de ebullición del disolvente y después de eliminar el disolvente sobrepase a ésta, de manera que se elimine el disolvente restante y, los poros eventualmente existentes en la pared de la cápsula, se cierren por fusión del polímero.
- 15.
- 20.
- 25.

- La duración del proceso de evaporación depende de la cantidad y de la presión de vapor del disolvente, de las dimensiones de los aparatos de reacción y de la temperatura. Los disolventes orgánicos miscibles con
30. agua, se pueden, pero no se necesitan, eliminar en todos



402010

los casos.

- Después de eliminar los disolventes se pueden solidificar adicionalmente las cápsulas obtenidas mediante un endurecimiento químico. El endurecimiento se efectúa, por ejemplo, por reacción de las agrupaciones de metileno activado, reticulables, copolimerizadas (vease arriba) con hidrazina, diaminas ó aldehidos. Ha demostrado ser muy ventajoso el endurecimiento con formaldehído, que se puede efectuar ya a temperatura ambiente, en caso dado aplicando temperatura más elevada y empleando aceleradores tales como aminas terciarias, por ejemplo, tributilamina ó ácido p-toluenosulfónico. Para el endurecimiento se mezcla la suspensión de cápsulas con la cantidad correspondiente de solución acuosa de formaldehído y se agita, por ejemplo, durante 1/2 hora a temperatura más elevada (80°C). Después de terminar la reacción de reticulación se pueden utilizar las microcápsulas obtenidas en forma de suspensión conforme han sido obtenidas, ó también pueden separarse mediante filtración, centrifugación, sedimentación, flotación del líquido soporte acuoso, y secar con ayuda de métodos usuales a polvos fluidos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Las condiciones de procedimiento de la presente invención son excelentemente adecuadas para una fabricación continua de microcápsulas. Para ello se alimenta la mezcla de material de nucleo, material de pared y disolventes en forma continua a un dispersador, a continuación se diluye la dispersión eventualmente algo con agua y se pasa a través de una columna calentable ó un evaporador de capa delgada ó un aparato tal y como es usual,
- 25.
- 30.



por ejemplo, para la eliminación continua de monómeros residuales, donde se elimina en forma continua el disolvente. Una caldera de agitación sencilla calentable, provista de un dispositivo dosificador y de un dispositivo de extracción es conectada después del evaporador. 5. Allí se realiza, en caso dado a temperaturas más elevadas (hasta 95°C), la dosificación del agente endurecedor, por ejemplo, la solución de formaldehído acuosa.

Como el endurecimiento químico se realiza muy rápidamente a temperaturas elevadas, será muy reducido el tiempo de residencia en dicha caldera de agitación, dispuesta a continuación y la suspensión de cápsulas terminada se puede extraer, sin la interconexión de otra caldera de agitación, hacia el ulterior endurecimiento 10. a través de un dispositivo refrigerador. Digno de observación en la fabricación continua de las cápsulas, empleando los materiales de pared descritos, es que el tamaño de cápsulas se puede regular como en el procedimiento discontinuo. 15.

Las ventajas del material de pared y del procedimiento de encapsulamiento residen en la reducida tendencia a las averías, en la buena reproductibilidad, en los elevados rendimientos, dentro de un tamaño determinado, es decir, la simple regulabilidad de una estrecha distribución de tamaños de partícula, en la eliminación de la lenta e incómoda filtración que, en caso de tenerse que realizar, se puede efectuar en forma sencilla y con rapidez, y en la amplia aplicabilidad y el ahorro de tiempo en comparación con otros procedimientos. La destilación 25. no presenta aquí problema alguno. 30.



Las microcápsulas de la presente invención se emplean preferentemente como cápsulas, que contienen colorantes, para papeles de calco por reacción.

- Las partes y porcentajes mencionados en los ejemplos siguientes son, siempre que no se indique otra cosa, unidades en peso. Los valores K indicados se determinan según H. Finkentscher, Cellulosechemie 13 (1932) 55 y siguientes.

Ejemplo 1

10. Obtención del copolímero para el material de pared: En un matraz provisto de agitador, con baño de calentamiento, se presentan 500 partes de una mezcla de 600 partes de acetilacetato de butanodiolmonoacrilato, 592,5 partes de metilmetacrilato, 300 partes de acrilamina, 1500 partes de isopropanol, 5 partes de diazobutironitrilo y 7,5 partes de 2-sulfoetilmacrilato, que previamente se neutralizaron con lejía sódica al 10 % a un pH de 4,0, y se calentó a 80°C. 15 minutos después de la iniciación de la polimerización se agrega la cantidad restante, en el plazo de 60 minutos, a 80 a 85°C. Se polimeriza durante 270 minutos a 80°C, se enfría y la solución obtenida se completa a un 40 % mediante adición de 750 partes de cloroformo. La solución es turbia y debilmente amarilla. El polímero tiene, después de diluir la solución, con cloroformo, a un 1 %, un valor K de 24,0.

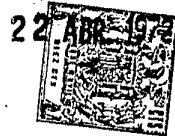
20. Obtención de la dispersión: En una copa de vidrio de 800 partes de capacidad, en el que se sumerge un Ultra-Turrax T 45 (firma fabricante Jahnke & Kunkel), se preparan y mezclan a 10 000 rpm, 200 partes de agua, 50 partes de una solución al 10 % de polivinilpirrolidona



5. con un valor K de 90 y 0,2 partes de ácido p-toluenosulfónico. Después se agrega, en unos 2 minutos, una solución de 180 partes de triclorometano, 60 partes de solución al 40 % del material de pared, 50 partes de tricresilfosfato y 0,5 partes de tributilamina. Después de otros 2 minutos se interrumpe la emulsión y se obtiene una dispersión estable.

Destilación y endurecimiento:

10. En un matraz provisto de agitador de hojas, con una capacidad de 2000 partes (120 rpm) y refrigerador ascendente superpuesto, se preparan 300 partes de agua y 50 partes de una solución al 10 % de polivinilpirrolidona, se calienta a 35° a 40°C y en el plazo de 5 a 10 minutos se agrega la dispersión arriba obtenida. En dos
15. horas se evapora el diclorometano e isopropanol, con lo que la temperatura asciende de 40°C a 80°C, se gotean entonces, en el plazo de 10 minutos, 10 partes de una solución al 40 % de formaldehído, la temperatura se mantiene durante otra hora a 70°C y entonces se enfría.
20. Se obtiene una dispersión de cápsulas que se compone de cápsulas individuales de, principalmente, 2  $\mu$  a 4  $\mu$  de diámetro. Las cápsulas se pueden separar fácilmente por filtración y secar a continuación.
25. Para comprobar el resultado del encapsulamiento se aplica la dispersión sobre un papel absorbente. Después de evaporar el agua se obtiene un recubrimiento libre de manchas que indica que todo el tricresilfosfato está encapsulado. Si se destruye el recubrimiento de la
30. cápsula, mediante presión con un objeto duro, se forman en el lugar sometido a carga unas manchas por el tricre-



silfosfato que penetra en el papel.

Empleando en lugar del tricresilfosfato 50 partes de dibutilftalato se obtienen, procediendo en forma análoga, unas cápsulas con un diámetro medio de 2 a 4  $\mu$ .

5. 50 partes de 2-etilhexilacrilato, como material de nucleo, estabilizado con 0,2 partes de antraquinona, suministran cápsulas con un diámetro medio de 10 a 15  $\mu$ .

50 partes de isooctano, en lugar de tricresilfosfato, dan cápsulas de 4  $\mu$  de tamaño medio.

10. 50 partes de xileno, en lugar del tricresilfosfato, se encierran a cápsulas con un diámetro medio de 4  $\mu$ .

50 partes de ciclohexanona, en lugar del tricresilfosfato, suministran un diámetro de cápsulas medio de 4 a 5  $\mu$ .

15. Ejemplo 2

Se procede igual que en el ejemplo 1, pero el líquido a encapsular se introduce en el producto de destilación, agitado, de agua y polivinilpirrolidona y no se mezcla con la solución del material de pared de cápsula.

20. De esta manera se obtienen cápsulas herméticas cuyo diámetro medio es considerablemente mayor y en el encapsulado de tricresilfosfato asciende de 50 a 100  $\mu$ , de dibutilftalato a 70  $\mu$ , de etilhexilacrilato estabilizado a 50  $\mu$  y de isooctano a unos 50  $\mu$ .

25. Ejemplo 3

En un matraz de vidrio de 5000 partes de capacidad, en el que se sumerge un Ultra-Turrax T 45, se agitan 1445 partes de agua a 10 000 rpm y después se agrega, en el plazo de 1 hora, una mezcla de 3,6 partes de tributilamina, 1350 partes de cloroformo, 174 partes de isopropanol,

- 30.



- 650 partes de difenilclorado, 144,5 partes de bencina (margen de ebullición 155 a 185°C) y 433 partes de una solución de polímero al 40 % formadora del envolvente, como en el ejemplo 1. Después de otros 10 minutos se
5. mezcla en el transcurso de 10 minutos con 1,4 partes de ácido p-toluenosulfónico en 60 g de agua y la emulsión se saca del matraz de vidrio. Un tercio de la emulsión obtenida se mezcla, para separar por destilación el disolvente, en un matraz de agitación de 5000 partes de
10. capacidad, dotado con un agitador de ancla (120 rpm), con 1082 partes de agua, los disolventes se separan por destilación como en el ejemplo 1; las cápsulas se endurecen mediante adición de 30 g de solución de formaldehído al 40 %.
15. Se obtiene una dispersión cuyas cápsulas tienen un diámetro de 6 a 20  $\mu$ , en la mayor parte de 12  $\mu$ . Una aplicación de la dispersión de las cápsulas sobre papel absorbente no muestra, después de un almacenamiento de 8 días a 95°C, ninguna pérdida en peso en el difenilclorado y de la bencina encapsulados.
- 20.

#### Ejemplo 4

- Un aparato de trabajo continuo se compone de un
25. Ultra-Turrax, que se encuentra en un recipiente de paso provisto de dos dispositivos de entrada y de una salida ejecutada como rebose, de un matraz de agitación pequeño para mezcla, dispuesto a continuación, con una entrada y una salida que, después de rebosar, a un refrigerador ser
30. pentin ascendente, conduce a un recipiente de endurecimiento con recipiente recogedor dispuesto a continuación, del que se puede tomar la dispersión terminada. El refri

402010

- 23 -



gerador de serpentín está calentado, y sirve para eliminar el disolvente que se condensa en la cabeza del serpentín de refrigeración en un refrigerador descendente.

- En el recipiente de paso del Ultra-Turrax (10 000 rpm) fluye, durante 1,5 horas, igualmente a través de una abertura de entrada, una solución de 885 partes de agua, 15 partes de polivinilpirrolidona y 0,6 partes de ácido p-toluenosulfónico. En esta solución se dispersa, por entrada a través de la segunda abertura, una solución de 7,2 partes de 3,3-bis-(p-dimetilamino)-6-dimetilamino-ftalida, 2 partes de tributilamina, 550 partes de diclorometano, 270 partes de triclorodifenilo, 30 partes de bencina (margen de ebullición 155 a 185°C) y 180 partes de la solución del material de pared del ejemplo 1. A la dispersión, que rebosa, se le agrega igualmente en el recipiente mezclador una solución de 1035 partes de agua y 15 partes de polivinilpirrolidona con un valor K de 90. Esta fluye a través del serpentín de refrigeración, que se calienta a 85 a 90°C desde el exterior, con lo que se retira el disolvente y se condensa por encima del refrigerador de serpentín en el refrigerador descendente. En el depósito de almacenamiento se vierten, durante el mismo tiempo, 30 partes de una solución de formaldehído al 40 % y la temperatura se mantiene a 80 a 85°C, con lo que endurece la pared de la cápsula. Desde aquí pasa la dispersión al depósito de almacenamiento enfriado.

De esta manera se obtiene una dispersión de microcápsulas en la que la cantidad principal de las cápsulas tiene un diámetro de unas 4  $\mu$ . Se presentan además diámetros entre 2 a 8  $\mu$ .



Ejemplo 5

- Según el ejemplo 1, en una solución de 345 partes de agua y 5 partes de polivinilpirrolidona se dispersa una solución de 2,4 partes de 3,3-bis-(dimetilamino)-6-dimetilaminoftalida, 0,6 partes de azul de N-benzoil-leu cometileno, 0,5 partes de tributilamina, 180 partes de cloroformo, 90 partes de triclorodifenilo, 10 partes de bencina (155 a 185°C) y 60 partes de solución al 40 % del material de pared. Después de mezclar con una solución
5. de 295 partes de agua, 5 partes de polivinilpirrolidona (valor K - 90) y 0,2 partes de ácido p-toluenosulfónico se somete la dispersión a destilación y se endurece. Se forma una dispersión de cápsulas con cápsulas de aproximadamente 8  $\mu$  de diámetro. Cambiando la cantidad y el
10. tipo del disolvente, así como la cantidad del material de pared, se observan las siguientes variaciones en los tamaños de partícula de las cápsulas:
- 15.

Nº	Cantidad Partes	Disolvente	Cantidad de material de pared Partes en solución al 40 %	Diámetro medio de las cápsulas
5a	180	Cloroformo	60	8 $\mu$
5b	180	Cloroformo	50	8 a 10 $\mu$
5c	150	Cloroformo	50	10 a 12 $\mu$
5d	180	Cloroformo	40	8 $\mu$
5e	140	Cloroformo	40	12 $\mu$
5f	150	Diclorometano	60	4 a 5 $\mu$
5g	180	Diclorometano	60	4 $\mu$
5h	150	Diclorometano	50	4 a 5 $\mu$
5i	180	Diclorometano	50	3 $\mu$
5j	150	Diclorometano	40	5 a 6 $\mu$

402010

- 25 -



Se aprecia claramente como se influencia el diámetro de las cápsulas por la cantidad y tipo del disolvente, manteniéndose constante el rendimiento de dispersión.

Ejemplo 6

5. Se polimerizan 560 partes de metilmetacrilato con 210 partes de ácido acrílico, 630 partes de acetilacetato de butanodiolmonoacrilato, 0,2 partes de terc.-dodecilmercaptano y 14 partes de diazoisobutironitrilo en 600 partes de isopropanol a 80 a 85°C. Se forma un polímero con un valor K de 2,9 (medido en cloroformo).

10. Según el ejemplo 2 se dispersa una solución de 100 partes de triclorodifenilo, 4 partes de 3,3-bis-(p-dimetilamino)-6-dimetilaminoftalida, 1 parte de azul de N-benzoil-leucometileno, 200 partes de cloroformo, 80 partes de una solución de material de pared al 70 % de arriba y 0,5 partes de tributilamina en 200 partes de agua, 2 partes de lejía sódica al 10 % y 3 partes de una solución al 50 % de la sal sódica de un producto de reacción de amida de ácido oleico con N-metilciclohexilamina que a continuación se sulfató. Después de separar por destilación el disolvente orgánico se obtiene una dispersión que contiene cápsulas con un tamaño de 3 a 6  $\mu$ .

15. En lugar del triclorodifenilo aquí encapsulado y los dos colorantes se pueden emplear 100 partes de bencina (margen de ebullición 155 a 185°C) como material de núcleo. Se obtiene entonces una dispersión de cápsulas con cápsulas de 6 a 8  $\mu$ .

Ejemplo 7

20. Se dispersa en la forma usual una solución de 400 partes de diclorometano, 150 partes de dodecilacrilato,



- 2,5 partes de peróxido de benzoilo, 1 parte de terc.-butilperpivalato, 0,5 partes de tributilamina y 50 partes de la solución al 40 % del copolímero formador de pared del ejemplo 1, con el Turrax, en una solución de 5 partes de polivinilpirrolidona en 595 partes de agua. Después de separar totalmente, por destilación durante 3 horas, el disolvente entre 40 y 70°C se agregan, en el plazo de 15 minutos, 25 g de solución al 40 % de formaldehído y se endurece durante 1 hora entre 70 y 80°C y se termina de polimerizar.

10.

Se obtiene una dispersión con cápsulas de unos 25  $\mu$  de tamaño.

- Las cápsulas se pueden separar por filtración y secado. Se forma un material pulverulento, de libre fluidez, que al destruirse las cápsulas por ejemplo, por presión, actúan como adhesivo.

15.

#### Ejemplo 8

- Se polimeriza un material de pared de 200 partes de acetilacetato de butanodiolmonoacrilato, 100 partes de vinilpirrolidona, 100 partes de metilmetacrilato, 100 partes de acrilamida y 5 partes de diazoisobutironitrilo en 500 partes de isopropanol. La solución al 50 % solidifica, en frío, en forma blancuzca, pero se disuelve en cloroformo. Diluido en solución al 1 % en cloroformo el polímero tiene un valor K de 39.

20.

- Se emulsiona en la forma usual una solución de 100 partes de triclorodifenilo, 2,4 partes de 3,3-bis-(p-dimetilamino)-6-dimetilaminoftalida, 0,6 partes de azul de N-benzoil-leucometileno, 200 partes de cloroformo, 60 partes de una solución al 50 % de arriba, del polímero

25.

30.

402010

- 27 -



5. formador del material de pared y 1 parte de tributilami  
na en una solución de 245 partes de agua y 5 partes de  
polivinilpirrolidona (valor K 90). La emulsión se mez-  
cla con una solución de 345 partes de agua y 5 partes de  
polivinilpirrolidona con un valor K - 90 y se elimina el  
disolvente, se endurece con 10 partes de solución de for  
maldehido al 40 % y se enfría.

10. Se obtiene una dispersión que no se compone de bo-  
las individuales sino de aglomerados de bolas individua-  
les. Los aglomerados tienen un diámetro de 15 a 60  $\mu$ .

Ejemplo 9

15. Se dispersan como anteriormente, 95 partes de tri  
clorodifenilo, 5 partes de bencina (155 a 185°C), 2,4  
partes de 3,3-bis-(p-dimetilamino)-6-dimetilaminoftalida,  
0,6 partes de azul de N-benzoil-leucometileno, 50 partes  
de la solución al 40 % del polímero envolvente del ejem-  
plo 1, 10 partes de la solución al 70 % del polímero en  
volvente del ejemplo 6, 0,5 partes de tributilamina y  
200 partes de cloroformo en una solución de 245 partes de  
20. agua, 3 partes de polivinilpirrolidona con un valor K 90  
y 2 partes de polivinilpirrolidona con un valor K 30, la  
emulsión se vierte en una solución de 345 partes de agua  
y 5 partes de polivinilpirrolidona del valor 90, el di-  
solvente se separa por destilación, se endurece con 100  
25. partes de solución al 40 % de formaldehido y se enfría.  
Se obtiene una dispersión de cápsulas con cápsulas de 2 a  
4  $\mu$  de diámetro sin ningún residuo de tamización al fil-  
trar a través de un tamiz con un ancho de malla de 80  $\mu$ .  
La dispersión de cápsulas, aplicadas sobre papel, suminis  
30. tra un recubrimiento que, en un almacenamiento de 142 ho-



ras a 30°C, no muestra ningún daño de su contenido.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MICROCAPSULAS; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de microcápsulas, mediante dispersión de un material de núcleo disuelto en un disolvente volátil, orgánico, no miscible con agua, en un líquido soporte acuoso, caracterizado porque una mezcla que contiene el material de núcleo, un material de pared de cápsula polímero, un disolvente orgánico volátil, no miscible con agua, y un disolvente orgánico, miscible con agua, se dispersa en un líquido soporte acuoso y el material de pared de cápsula se separa de la fase dispersada en la superficie inter-fase por evaporación del disolvente.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, para la obtención de microcápsulas mediante dispersión de un material de núcleo disuelto en un disolvente orgánico, volátil, no miscible con agua, en un líquido soporte acuoso, caracterizado porque una mezcla que contiene el material de núcleo, un material de pared de cápsula polímero de (A) monómeros, olefínicamente insaturados, con un contenido de un 3 a un 80% en peso de grupos hi-

402010

- 29 -



drófilos y (B) monómeros, olefinicamente insaturados, con un contenido de un 20 a un 97% en peso de grupos hidrófobos, de los cuales hasta un 70% en peso de las unidades de monómero copolimerizadas en el copolímero contienen agrupaciones reactivas reticulables, un disolvente orgánico volátil, no miscible con agua y un disolvente orgánico miscible con agua, se dispersan en un líquido soporte acuoso y el material de pared de cápsula se precipita de la fase dispersada en la superficie interfase por evaporación del disolvente.

3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque a la solución del material de núcleo y de pared de cápsula, se le agrega como disolvente orgánico miscible con agua, isopropanol en una cantidad de un 10 a un 400% en peso, referido al material de pared.

4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las paredes de la cápsula se someten, después de evaporar el disolvente orgánico volátil, no miscible con agua, a un endurecimiento químico.

5ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el procedimiento se efectúa en forma continua.

6ª.- Procedimiento para la obtención de microcápsulas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria .

Esta memoria, consta de veintinueve hojas, escritas a máquina por una sola cara.

22 ABR. 1972

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT, J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
Firmado: L. Costa Fernández