

F.e. 14-2-75 404122



Int. CIA: B.G.S.D.

PATENTE DE INVENCION

Que por veinte años, para España y su Provincia de Ultramar se solicita, a favor de THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY, de nacionalidad estadounidense, con domicilio en Dayton Ohio (Estados Unidos) por: "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER MICROCAPSULAS ROMPIBLES POR PRESION USADAS PARA RECUBRIR MATERIALES DE REGISTRO PIEZOSENSIBLES!"

Memoria Descriptiva

5 La presente invención se refiere, como indica su enunciado, a un nuevo procedimiento para obtener microcápsulas, rompibles por presión, usadas para recubrir materiales de registro piezosensible, incluyendo el método de fabricación en serie de dichas cápsulas.

10 En un tipo muy conocido de material piezosensible de registro se utilizan microcápsulas rompibles por presión de paredes constituidas por sustancias poliméricas hidrofílicas que encierran una solución líquida orgánica de un material cromogénico incoloro que, al quedar libre cuando se rompen

404122

22 JUN 1972

las cápsulas aplicadas como revestimiento a una hoja de material de registro, reacciona con otra sustancia aplicada a la misma hoja o a otra hoja diferente para formar una marca coloreada. Los métodos de fabricación de estas cápsulas son también muy conocidos y entre ellos se incluyen los que suponen la separación de una fase líquido-líquido por conservación de una mezcla de gelatina y goma arábiga a partir de una solución de la misma, este compuesto se dispersa por agitación en la solución acuosa residual depositándose sobre las gotitas de la solución oleosa dispersa en la solución acuosa y redeandolas para formar las cápsulas.

Las paredes de las cápsulas se gelifican generalmente por enfriamiento y se endurecen mediante un tratamiento químico, con un aldehído por ejemplo, que degrada la gelatina.

Estas cápsulas presentan la desventaja de no poderse utilizar para encapsular y retener líquidos acuosos durante períodos de tiempo comercialmente aceptables, lo que ha conducido a excluir de la encapsulación mediante estos métodos y materiales relativamente económicos un gran número de materiales solubles en agua. Se suponía generalmente que las sustancias acuosas solo se podrían encapsular mediante métodos más caros y dificultosos en los que se emplean polímeros hidrofóbicos para las paredes de las cápsulas. En la especialidad de los materiales de registro piezosensible a que nos hemos referido más arriba, esto significa que se ha procedido a considerar inadecuadas para fines comerciales soluciones acuosas potencialmente útiles para la formación de marcas.

La presente invención ofrece el procedimiento para obtener una microcápsula rompible por presión, cuya pared está constituida por un material polimérico hidrofílico que con-



tiene un líquido orgánico capaz de disolver hasta un máximo del uno al diez por ciento en peso de agua, y esta cápsula puede contener disuelta en el líquido orgánico una solución acuosa de un colorante o de un reactivo cromógeno.

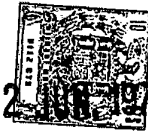
45 El método preferente para la obtención de las cápsulas incluye los siguientes pasos:

La preparación de las microcápsulas formadas, cada una de ellas, por una pared permeable al agua de una sustancia polimérica hidrófilica que contiene el líquido orgánico mencionado, la inmersión de estas cápsulas en una solución acuosa del colorante o del reactivo cromógeno y el mantenimiento de la inmersión hasta que la solución acuosa del colorante o reactivo cromógeno se disuelve en el líquido orgánico.

55 Los pasos que constituyen el proceso de esta invención son los siguientes: Las microcápsulas que contienen el líquido orgánico (que por simplificar denominaremos en adelante "el aceite") capaz de disolver del 1 al 10% en peso de agua (preferiblemente del 2 al 10%) se mezclan con una solución acuosa (al 10% en peso aproximadamente) de la sustancia que se desea encapsular y que lo más común y más útil es que sea un reactivo cromógeno.

60 Al terminar este paso de mezclado, el aceite dentro de las microcápsulas lleva disueltas cantidades eficaces de agua y de la sustancia soluble en agua que se desea encapsular. Generalmente se alcanza rápidamente la saturación de modo que en realidad el aceite está saturado de solución acuosa. Las cápsulas se pueden usar sin aislarlas del vehículo de fabricación, o se pueden filtrar y secar para utilizarlas como polvo seco, a discreción.

70 El líquido orgánico que constituye el núcleo de las mi-



cápsulas sirve de depósito para recibir concentraciones apreciables de la sustancia soluble en agua que se quiera encapsular, Las paredes de material hidrofílico permeable al agua de las cápsulas, sino están ya empapadas de agua, se empapan durante el mezclado y el contacto acuoso.

75

No es necesario en este caso agitar continuamente, es suficiente el simple mezclado e inmersión. Si las paredes hidrúlicas permeables al agua de las cápsulas están empapadas de agua antes del mezclado, la inmersión en la solución acuosa durante 15 o 20 minutos es suficiente por lo general, para saturar el aceite del núcleo con la sustancia soluble en agua que se quiere encapsular, habiéndose saturado ya de agua dicho aceite cuando las paredes se empaparon de agua. Si las paredes de las microcápsulas no se han empapado en agua antes del paso de mezclado, el contacto con la solución acuosa debe mantenerse hasta que las paredes se hinchen del todo, lo que supone de una a dos horas, dependiendo del estado y de la identidad del material que se haya elegido para las paredes. El agua de las paredes de las microcápsulas empapadas sirve de conductor para transferir la sustancia soluble en agua que se quiere encapsular desde la solución acuosa externa a la solución de agua en el aceite contenida dentro de las cápsulas. Puede ser ventajoso también que la sustancia soluble en agua que se desee encapsular sea también soluble en aceite: si dicha sustancia fuese marcadamente soluble en aceite, se podrían conseguir concentraciones bastante altas de ella dentro de las cápsulas mediante el proceso de la presente invención. Hay que observar sin embargo, que las sustancias que se pueden encapsular con esta invención se caracterizan por su solubilidad en agua y que su solubilidad en aceite es una consideración secun-

80

85

90

95

100

404122



daria en la práctica de la presente invención.

Se ha mencionado que la sustancia soluble en agua que se quiere encapsular está presente en la solución acuosa en la proporción de hasta el 10% en peso. Esta cifra no es una
105 cifra decisiva o crítica sino simplemente una concentración conveniente para alcanzar rápidamente la saturación de la fase de soluciones interna de la sustancia a encapsular. En la práctica, durante el paso de mezclado se pueden retirar del recipiente donde se hace la mezcla pequeñas muestras de las
110 cápsulas en tratamiento para ensayarlas. Si, como es preferible, la sustancia a encapsular es un reactivo generador de marcas para materiales de registro, las cápsulas de la muestra se pueden ensayar contra una hoja receptora sensibilizada con un correactivo. Si el color que se desarrolla en el
115 ensayo es demasiado débil, a la solución acuosa externa se le puede añadir más sustancia a encapsular y se puede mantener (a la vez o como única medida) el contacto durante más tiempo hasta que los ensayos realizados con muestras tomadas posteriormente dejen de presentar aumentos de la intensidad de
120 color. En este punto se puede suponer que se ha llegado a la fase interna del aceite con agua y la sustancia a encapsular. Si a pesar de todo el color de los ensayos siguiese siendo débil, se puede conseguir una mayor intensidad empleando más cápsulas por unidad de superficie y/o más reactivo sensibilizador en la hoja receptora.
125

El producto de este proceso es una microcápsula cuya pared es de una película de material polimérico hidrofílico (endurecido preferiblemente) como la gelatina o el alcohol de polivinilo. El núcleo de la microcápsula es una gotita del aceite elegido por ser capaz de disolver del 1 al 10% en peso de agua en la que van disueltas agua y la sustancia solu-
130

ble en agua que se quiere encapsular, preferiblemente un reactivo cromogénico. Es preferible que la solución acuosa de la sustancia a encapsular esté presente en el núcleo en la concentración de saturación del aceite.

135 Cuando se dice que las microcápsulas acabadas de la presente invención tienen las paredes de "material polimérico hidrofílico" se quiere decir que la pared incluye materiales como, por ejemplo la gelatina o el alcohol de polivinilo y no que sea necesariamente en su totalidad hidrofílica y esponjable en agua en su estado final. Es bien sabido que 140 las paredes de materiales hidrofílicos se pueden tratar para hacerlas hidrofóbicas y que no absorban agua. El proceso de la presente invención no excluye esta última modificación despues de que se ha introducido la sustancia a encapsular 145 y hacer hidrofóbicas unas paredes que son hidrofílicas y esponjables.

El material de las paredes de las cápsulas puede ser cualquiera de los materiales poliméricos hidrofílicos orgánicos formadores de películas conocidos, como la gelatina, la 150 goma arábica, la celulosa metilica, el alcohol de polivinilo, la ceína (proteína del maiz), la caseína y combinaciones de los mismos. El único requisito es que este material sea capaz de retener el aceite y sea permeable al agua. El material preferente es una combinación de gelatina y goma arábica.

155 El líquido orgánico del núcleo de las cápsulas puede ser cualquier líquido oleoso capaz de disolver hasta un máximo de uno al diez por ciento en peso de agua. Los aceites que solo disuelven mucho menos del uno por ciento de su peso de agua dan en la práctica un rendimiento muy bajo de la 160 sustancia soluble en agua que se va a encapsular. Por supuesto,

404122



la cantidad, de dicha sustancia que se necesita en el momento de utilizarla depende de su eficacia potencial aunque se ha visto que, en terminos generales, en el límite inferior del uno por ciento (del dos por ciento preferiblemente) la capacidad para disolver agua es la capacidad práctica. El límite superior del diez por ciento en el aceite elegido viene determinado por las necesidades del proceso de fabricación de las cápsulas. Los aceites que disuelven mucho más del diez por ciento de su peso de agua tienden a ser difíciles de encapsular con materiales hidrofílicos en un vehículo de fabricación acuoso y, además, las cápsulas con un contenido elevado de agua en el material de su núcleo tienden a perder su característica "predominantemente oleosa" de modo que la retención prolongada del contenido se hace difícil. Son preferibles los aceites de volatilidad y viscosidad medias porque son más fáciles de manipular durante el proceso de encapsulación, se retienen mejor dentro de las cápsulas y son mejores de utilizar para los procesos de copia por transferencia. En la práctica, los esterres de los fosfatos orgánicos, como los fosfatos de triálquilo y triarilo, cumplen muy bien estas condiciones. Son preferibles las mezclas de fosfato de tricresilo y de fosfatos de tribentilo y otros aceites que se han encontrado útiles incluyen el ácido 2-etil-hexanoico, el ácido di(2-etil-hexil) fosfónico, el 2-etilhexanol, el isooctanol (mezcla de isómeros), el diisobutil-carbinol, el 3-metil-butiraldehído, el tri(2-etil-hexil) fosfato, la N,N-dibutil-butiramida y el dibutil-butilfosfonato.

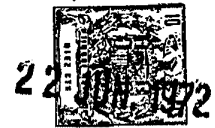
Las sustancias solubles en agua a incluir en el material del núcleo como agente transportado vienen determinadas



195 por la aplicación final de las microcápsulas. En el ejemplo 1
se presenta un cuadro con una variedad de sustancias solubles
en agua. Las sustancias solubles en agua preferentes deben
ser solubles en agua hasta un 20% en peso. Pueden emplearse
las materias colorantes pero se prevee que la presente in-
vención encontrará su mayor aplicación en la fabricación de
los "papeles copiativos sin carbón" en la que se utilizan
generalmente sustancias cromogénicas incoloras, como las sa-
les metálicas o los compuestos orgánicos capaces de reaccio-
200 nar con un reactivo adecuado al quedar libres por romperse
las cápsulas que los contenían, para formar un material colo-
reado.

Los materiales que se emplean en las hojas de registro
son generalmente de los tipos y estructuras que se conocen
205 como "papel de copia sin carbón". Para estas hojas se pueden
utilizar diversos sintéticos, cuero, tela y papel, por supuesto
el material preferible es el papel. Entre los papeles copia-
tivos y los impresos en papel copiativo en que se puede ha-
cer uso de las microcápsulas de la presente invención se in-
210 cluyen las hojas transportadoras, las hojas completas en sí
mismas y las hojas para copias múltiples que incluyen hojas
transportadoras-receptoras en las que las microcápsulas que
contienen el líquido están distribuídas en una hoja o en una
o más superficies de una o más hojas de papel. Las hojas re-
215 ceptoras apropiadas para uso con las hojas transportadoras
que contienen las cápsulas, dependen de la sustancia soluble
en agua elegida para transferirse a ellas. En el ejemplo 1 se
menciona una variedad de hojas transportadoras. Como el lí-
quido transferido en la práctica es generalmente de carácter
220 predominantemente oleoso a pesar de su "carga" acuosa, la su-

404122



225 perficie de la hoja receptora debe ser receptiva y responder
al aceite, es decir, se la sustancia soluble en agua transfe-
rida debe sufrir en la práctica una reacción química, como una
reacción cromogénica con un reactivo, sobre la superficie de
la hoja receptora, el reactivo previsto en la superficie de
la hoja receptora debe ser preferiblemente soluble en aceite
o por lo menos, capaz de reaccionar en dicha superficie con
la solución oleosa.

230 Debe subrayarse aquí que el proceso de la presente in-
vención no implica la sustitución del contenido oleoso de las
cápsulas por el material acuoso. El líquido orgánico oleoso
originalmente presente cuando se fabrican las cápsulas sigue
presente durante todo el tiempo de la modificación y uso de
las cápsulas de esta invención. El proceso de la presente in-
235 vención, depende de la dotación de este contenido oleoso con
una carga de la sustancia acuosa que se desea y la elección
de esta sustancia acuosa depende del uso que se va a hacer
de las cápsulas. El aceite interno se elige de modo que sea
capaz de disolver un máximo de por lo menos de un uno a un
240 diez por ciento de su peso de agua y durante el proceso de en-
capsulación absorbe agua que toma del vehículo líquido de fa-
bricación. El agua absorbida tiende a permanecer dentro de las
cápsulas mientras el aceite esté retenido lo que, como es bien
conocido en la especialidad de la encapsulación, puede ser
245 fácilmente muchos años. Haciendo un uso positivo de esta pro-
piedad de ciertos aceites de poder retener cantidades aprecia-
bles de agua, propiedad que anteriormente no se utilizaba en
esta especialidad, el proceso de la presente invención hace
250 posible unas cápsulas estables que contienen aceite y que,
cuando se rompen sus paredes, dejan libres cantidades conside-



rables de agua y sustancias solubles en agua.

En los ejemplos siguientes todas las cantidades y proporciones son en peso, a no ser que se especifique lo contrario.

255

E J E M P L O - 1

260

265

270

275

280

Se preparan mediante métodos conocidos cápsulas de paredes de gelatina y goma arábiga que contienen gotitas de aceite líquido (una mezcla 1:1 de fosfato de tricresilo y fosfato de tributilo) que se endurecen después por degradación con glutaraldehído mientras se encuentran todavía en el vehículo de fabricación se tratan para introducir en el material de los núcleos varias sustancias solubles en agua. La pasta capsular se divide en siete partes iguales cada una de las cuales se trata con una las siguientes sustancias solubles en agua: verde de calcosina, cloruro de cobre, cloruro de zinc, pirogalol, cloruro férrico, acetato de níquel, y una mezcla de yoduro de potasio y yodo. Se agita la pasta capsular intermitentemente durante una hora en presencia de la sustancia añadida (ahora en solución en el vehículo acuoso de la pasta) y al final de este tiempo, se añaden a las distintas pastas capsulares acuosas unas partículas protectoras y un material aglomerante, como es normal en la especialidad de los revestimientos del papel. Como partículas protectoras se usan en la mayoría de los casos fibras de fléculos de celulosa alfa (16 parte por 100 partes de cápsulas) y almidón cocido como material aglomerante (20 partes de solución acuosa de almidón cocido al 20% por 100 partes de cápsulas). En el caso de las cápsulas que contienen la mezcla de yoduro de potasio-yodo se utiliza como material aglomerante el poli(vinilo alcohol) porque en este caso el almidón es un reactivo

404122

22 JUN 1972



cromógeno. Después las pastas capsulares se aplican como re-
vestimiento sobre papel hilo de 13 libras con una varilla Meyer
nº 18 y se dejan secar al aire para formar materiales piezo-
sensibles de registro. El peso total del revestimiento seco
285 es en cada caso de unas 4,5 libras por resma de 500 hojas de
25 por 38 pulgadas. Después se mide la capacidad que tienen
las hojas revestidas para transferir la sustancia soluble en
agua añadida mediante una prueba atandar de Intensidad con
máquina de escribir poniendo contra tipo utilizado de hoja
290 una hoja receptora adecuada. La prueba de intensidad con má-
quina sobre la cara no revestida de la hoja que lleva el re-
vestimiento de cápsulas cuya cara revestida está en contacto
con la hoja receptora y la sustancia incolora que queda libre
al romperse las cápsulas se revela con el reactivo de la cara
295 opuesta de la hoja receptora. La impresión transferida se de-
ja envejecer durante veinte minutos para reducir en lo posi-
ble las diferencias de velocidad de revelado del color de la
impresión antes de determinar los valores de reflectancia de
las impresiones en la hoja receptora y el fondo de dicha ho-
300 ja. La intensidad de transferencia (TI) se define como 100
veces la reflectancia de la impresión dividida por la reflec-
tancia del fondo. Así pues un TI de 100 representa una impre-
sión no apreciable y los valores inferiores a 100 representan
impresiones más oscuras (que tienen reflectante). Cuando se uti-
lizan papeles copiativos comerciales los valores TI que co-
305 rrientemente se encuentran son de 50 o algo menores. En el
cuadro que se representa a continuación se indican los resul-
tados que se han encontrado con ensayos con las hojas reves-
tidas con las cápsulas que se describen más arriba.

310

404122

22 JUL 1972

Sustancia soluble en agua	Reactivo de la Hoja receptora	Color de la TI impresión	
Verde de Calcoina	Ninguno	Verde	51
Cloruro de Cobre	Azul de lenco-bencil-metileno	Azul grisáceo o azul verdoso	60
315 Cloruro de zinc	Lactona violeta cristalizada CVL	Azul	37
Cloruro de zinc	Rosa-Bermellón	Rójo	68
Cloruro de zinc	CVL-Bermellón	Púrpura	46
320 Cloruro de zinc	CVL-CMBIPS	Azul-Negro	38
Cloruro de zinc	N-fenilauramina CVL	Azul-Negro	31
Pirogalol	Benzto férrico	Negro	20
Cloruro férrico	Pirogalol	Pardo Negro-gruzco	30
Cloruro férrico	N,N-bis(dibencil)-ditioxamida	Verde	64
325 Acetato de potasio-yodo	Almidón	Rojo-pardo	20

El verde de calcoina es un colorante soluble en agua, no una sustancia incolora precursora del color.

330 El "Bermellón" es una sustancia incolora precursora del color; 2cloro-6 dietilamino-3metilespiro-(9-H-xanteno-9,1'-ftalido) que, cuando se revela con un ácido, da un color bermellón.

335 "Rosa" es una sustancia incolora precursora del color, el 9 dietilamino-espiro-(1,2-H-benso-(a)-xanteno-12,1'-ftalido) que, cuando se revela con un ácido, da un color rosa.

CMBIPS es el 1,3,3 trimetil-5'-cloro-8- metoxi(2'E-1'-benzopiran-2'2'-indolina).

340 En todos los casos las hojas recubiertas de cápsulas descritas anteriormente siguen dando buenos resultados después de seis semanas de almacenamiento en las condiciones ambientales.

404122



E J E M P L O 2

345 Se sigue el procedimiento del ejemplo 1 a excepción de que en este caso se aíslan las cápsulas por filtración y se secan al aire después de lo cual se modifican tratándolas con las sustancias añadidas solubles en agua. Las cápsulas se pueden almacenar durante periodos de varias semanas antes de aplicarse como revestimiento al papel sin pérdida seria de actividad. Si se vuelven a sumergir las cápsulas secan en gran cantidad de agua durante periodos considerables de tiempo (una hora o dos o más) la concentración de sustancias solubles en 350 agua se puede diluir. Sin embargo, pueden prepararse pastas acuosas de un contenido sólido de aproximadamente el 30% aplicándolas inmediatamente para obtener unas hojas de buenos resultados.

355

E J E M P L O 3

360 Se sigue el procedimiento del ejemplo 1 excepto que se sustituye la mezcla de fosfato de tricresilo-fosfato de tributilo por N,N-dietildecanamida (la mencionada mezcla se emplea como aceite para los núcleos de el ejemplo 1). Las hojas de este ejemplo dan resultados satisfactorios pero, en general, no son tan buenas como las del ejemplo 1.

N D T A

365 La Patente de Invención que por veinte años se solicita, deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

370 1º.-"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER MICROCAPSULAS ROMPIBLES POR PRESION USADAS PARA RECUBRIR MATERIALES DE REGISTRO PLEZOSENSIBLES," que se caracterizan por tener las paredes formadas por un material polimérico hidrofílico y contener un líquido orgánico capaz de disolver hasta un máximo del uno al





diez por ciento en peso de agua y contener disuelta en este líquido orgánico una solución acuosa de un colorante o un reactivo cromógeno.

375 2º.-"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER MICROCAPSULAS ROMPIBLES POR PRESION USADAS PARA RECUBRIR MATERIALES DE REGISTRO PIE-ZOSENSIBLE!" de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza porque el líquido orgánico incluye por lo menos un éster de un fosfato orgánico.

380 3º.-"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER MICROCAPSULAS ROMPIBLES POR PRESION USADAS PARA RECUBRIR MATERIALES DE REGISTRO PIE-ZOSENSIBLE!" de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, que se caracteriza porque el líquido orgánico es una mezcla de fosfato de tricresilo y fosfato de tributilo.

385 4º.-"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER MICROCAPSULAS ROMPIBLES POR PRESION USADAS PARA RECUBRIR MATERIALES DE REGISTRO PIE-ZOSENSIBLE!" de acuerdo con las reivindicaciones precedentes que se caracteriza porque el reactivo cromógeno es una sal metálica soluble en agua.

390 5º.-"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER MICROCAPSULAS ROMPIBLES POR PRESION USADAS PARA RECUBRIR MATERIALES DE REGISTRO PIE-ZOSENSIBLE!" de acuerdo con la reivindicación 4, que se caracteriza porque el reactivo cromógeno es cloruro de zinc.

395 6º.-"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER MICROCAPSULAS ROMPIBLES POR PRESION USADAS PARA RECUBRIR MATERIALES DE REGISTRO PIE-ZOSENSIBLE!" que se caracteriza porque el líquido orgánico está virtualmente saturado con la mencionada solución acuosa.

400 7º.-"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER MICROCAPSULAS ROMPIBLES POR PRESION USADAS PARA RECUBRIR MATERIALES DE REGISTRO PIE-ZOSENSIBLE"", de acuerdo con las reivindicaciones precedentes que se caracteriza porque su preparacion en masa incluye

404122



405 los pasos de: La preparación de las microcápsulas de modo que encierre cada una de ellas dentro de sus paredes de material polimérico hidrofílico el mencionado líquido orgánico, la inmersión de las cápsulas en una solución acuosa del colorante o del reactivo cromógeno y el mantenimiento de la inmersión hasta que la solución acuosa del colorante o del reactivo cromógeno se disuelve en el líquido orgánico.

410 8ª.-"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER MICROCAPSULAS ROMPIBLES POR PRESIÓN USADAS PARA RECUBRIR MATERIALES DE REGISTRO PIEZOSENSIBLE!"

Todo ello, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de 15 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

415

Madrid, 22 Junio 1.972

A handwritten signature in cursive script, enclosed in a large, light-colored oval.

