

406186



Int. Cl.² B01J

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de In-
vención que, por veinte años se solicita para España, a favor de
la entidad FUJI PHOTO FILM CO., LTD., de nacionalidad jurídica ja-
ponesa, domiciliada en Kanagawa (Japón), Nº 210, Nakanuma, Minami
Ashigara-Shi - - - - -

p o r

" PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR MICROCAPSULAS FINAS CONTENIENDO ACEI-
TE, TENIENDO FUERTES CASCOS PROTECTORES "

El presente invento se refiere a un procedimiento para produ-
cir finas gotitas de aceite en cápsulas, teniendo fuertes cascos
protectores y más particularmente se refiere a un procedimiento
para producir gotitas finas de aceite o microcápsulas conteniendo
5 aceite, teniendo cascos exteriores protectores fuertes, dispersan-
do o emulsionando en un disolvente polar, un aducto de poliisocia-
nato, teniendo un grupo de isocianato libre y añadiendo a la dis-
persión o emulsión una poliamina o un aducto de poliamina, tenien-
do un grupo amino libre como un promotor de polimerización, por
10 lo que se causa la polimerización del aducto de poliisocianato des

406186

203



de el lado exterior de cada gotita de aceite para insolubilizar el aducto de poliisocianato.

De acuerdo con el procedimiento de este invento, el tamaño de las cápsulas puede ser controlado muy fácilmente y además las cápsulas o microcápsulas conteniendo aceite, preparadas por el procedimiento de este invento, tienen fuertes cascos exteriores, mostrando una permeabilidad bastante baja.

Las cápsulas finas o microcápsulas conteniendo aceite, producidas por este invento, pueden ser usadas para la preparación de hojas copiadoras sensibles a la presión, así como pueden utilizarse al fin de proteger generalmente tintes, tintas, perfumes, adhesivos, medicamentos, etc., en las microcápsulas conteniendo aceites y también para conservar en las mismas alimentos, que se deterioren fácilmente.

Para encapsular un líquido aceitoso dispersando o emulsionando en un líquido polar, el líquido aceitoso teniendo incorporado en el mismo un material formador de pared o de casco e insolubilizando el material formador de pared desde el lado exterior de cada gotita de aceite en la dispersión o emulsión por la acción de un promotor de polimerización, etc., se conocen los siguientes procedimientos:

a) Un procedimiento, en que un producto inicial de polimerización para resina sintética, teniendo en la molécula, tanto un grupo oleófilo, como un grupo hidrófilo, de modo que las moléculas a polimerizar se acumulen en las caras intermedias de aceite-agua, se disuelve en un aceite, el líquido aceitoso, así preparado, es dispersado o emulsionado en un disolvente polar y después se añade un promotor de polimerización a la dispersión o emulsión para causar la polimerización del producto inicial de polimerización desde el lado exterior de cada gotita aceitosa en la dispersión o

406186

20



emulsión y para insolubilizar aquí el producto inicial de polimerización (véase publicación de la patente japonesa nº 19.574/63).

5 b) Un procedimiento, en que un poliuretano conteniendo líquido hidrófobo, teniendo un grupo isocianato libre, se emulsiona como gotitas finas en agua conteniendo una diamina cíclica, por lo que se hace que el poliuretano, conteniendo el grupo libre de isocianato, reaccione con la diamina cíclica en las caras intermedias, tanto entre los líquidos para formar un polímero insoluble como para encapsular las gotitas de aceite con el polímero insoluble (véase publicación de la patente japonesa nº 446/67).

10 c) Un procedimiento, en que un poliisocianato conteniendo líquido hidrófobo, es emulsionado en agua, conteniendo una poliamina, para causar la reacción del poliisocianato y de la poliamina en las caras intermedias, tanto entre los líquidos, como para encapsular las gotitas del líquido hidrófobo (véase publicación de patente japonesa nº 771/67).

15 d) Un procedimiento, en que un líquido hidrófobo, conteniendo un prepolímero de un poliisocianato es dispersado en un líquido hidrófilo conteniendo una poliamina o un compuesto polihidroxi, por lo que se hacen reaccionar ambos componentes en las caras intermedias entre ambos líquidos para formar un polímero insoluble en ambos líquidos y para encapsular las gotitas del líquido hidrófobo con el polímero insoluble (véase memoria de la patente británica número 1.091.077).

20 e) Un procedimiento, en que un líquido aceitoso conteniendo un monómero de poliisocianato se dispersa o emulsiona en un líquido polar y después se añade una poliamina o un compuesto polihidroxi a la dispersión o emulsión, por lo que se hace reaccionar el monómero de poliisocianato con la poliamina o el compuesto polihidroxi en las caras intermedias entre ambos líquidos para formar

25

30

406186

20



las paredes de las cápsulas (véase memoria de patente británica nº 1.091.141).

5 También una hoja copiadora, sensible a la presión, utilizando las microcápsulas descritas en la memoria de la patente británica número 1.091.077 arriba descrita, se expone en la memoria de la publicación de la patente japonesa nº 27.257/69.

10 En los procedimientos arriba descritos (b), (c), y (d) las gotitas de aceite son formadas añadiendo una poliamina o compuesto polihidroxi a un líquido polar y después añadiendo al líquido polar un líquido aceitoso conteniendo un monómero de poliisocianato o un prepolímero de poliisocianato. En el procedimiento (e) una de sus características es usar un monómero de poliisocianato.

15 Sin embargo, en tales procedimientos conocidos es difícil formar paredes o cascos de cápsula fuertes e impermeables. Es decir que, cuando una poliamina es incorporada en un líquido polar antes de la emulsificación, como en los procedimientos (b), (c) y (d) arriba mostrados, ocurre una agregación marcadamente o una emulsificación para formar cápsulas polinucleares, compuestas de varias o varias decenas de gotitas de aceite agregadas y en un caso extremo todo el líquido es agregado. Tales cápsulas polinucleares no son muy resistentes a la presión o a la fricción.

20 Además, en los procedimientos antes descritos se forma una película de un polímero en la superficie de la gotita de aceite durante la emulsificación, lo que da por resultado el hacer difícil el emulsionar ulteriormente y también el controlar el tamaño de las gotitas de aceite.

25 En el procedimiento (e), que emplea un monómero de poliisocianato, las paredes de cápsula formadas son bastante imperfectas, las paredes no son muy resistentes a la presión y a la fricción, y las paredes muestran una alta permeabilidad, que produce

30

406186

20



dificultades en la retención de los contenidos en las mismas.

Un primer objeto del presente invento es procurar un procedimiento para producir microcápsulas, en que el tamaño de las microcápsulas puede ser controlado muy fácilmente.

5 Un segundo objeto de este invento es procurar un procedimiento para producir microcápsulas teniendo revestimiento o paredes bastante fuertes.

10 Un tercer objeto de este invento es procurar un procedimiento para producir microcápsulas, teniendo revestimiento o paredes que son menos permeables.

Los otros objetos del presente invento resultarán aparentes de las siguientes descripciones:

15 Se han hecho investigaciones de varios modos sobre el procedimiento (a) arriba descrito y como resultado de estas investigaciones se ha descubierto que, cuando se usa un aducto de poliisocianato teniendo un grupo isocianato libre, usándose como producto inicial de polimerización para una resina sintética teniendo, tanto un grupo oleófilo, como un grupo hidrófilo y también una poliamina o un aducto de poliamina, teniendo un grupo amino libre, usado en el procedimiento (a), se obtienen resultados sorprendentemente excelentes.

20 Por lo tanto, los objetos arriba descritos de este invento pueden alcanzarse usando un aducto de poliisocianato teniendo un grupo isocianato libre, preparado por la reacción de adición de un poliisocianato y un compuesto teniendo un grupo hidrófilo como
25 el aducto inicial para la resina sintética, teniendo, tanto un grupo oleófilo como un grupo hidrófilo en cada molécula, de modo que las moléculas del aducto inicial, que debe polimerizarse, se reúnen en las caras intermedias de agua-aceite y también usando
30 una poliamina o un aducto de poliamina teniendo un grupo amino li

406186



bre como promotor de polimerización en el procedimiento, en que el aducto inicial se disuelve en un líquido aceitoso, el líquido aceitoso se dispersa por emulsión en un disolvente polar y después el promotor de polimerización es añadido a la dispersión o emulsión para insolubilizar el aducto de poliisocianato en las caras intermedias entre ambos líquidos desde el exterior de cada gotita de aceite debido a la acción del promotor de polimerización.

Es importante en el procedimiento de este invento, la situación de que un aducto de poliisocianato teniendo un grupo isocianato libre y una poliamina o un aducto de poliamina teniendo un grupo amino libre, se emplean y también es importante la característica del procedimiento de que el aducto de poliisocianato se disuelve en un líquido aceitoso, el líquido aceitoso es ulteriormente dispersado o emulsionado en un disolvente polar y entonces la poliamina o el aducto de poliamina se añade a la dispersión o emulsión. Por lo tanto, en el procedimiento de este invento pueden obtenerse ventajas más excelentes que las jamás obtenidas usando las técnicas convencionales, alcanzándose por combinar los materiales específicos y el procedimiento hábilmente.

Por otra parte, en el caso de polimerizar un monómero de un poliisocianato, dispesando el monómero en un disolvente polar junto con un aceite, las paredes o cascos de las cápsulas conteniendo aceite formadas son bastante débiles, el contenido de las cápsulas exuda fácilmente a través de las paredes o cascos de las cápsulas y así se obtienen sólo cápsulas imperfectas si se emplea un simple monómero de poliisocianato en tal procedimiento.

Como aducto de poliisocianato teniendo un grupo isocianato libre para emplearse en el procedimiento de tal invento, tales aductos son preparados añadiendo poliisocianatos oleófilos a compuestos conteniendo grupo hidrófilo, tales como poliaminas, ácidos po

406186

20 SE



licarboxílicos, politioles, compuestos polihidroxi, compuestos
epoxi, etc. que son adecuados. El término de "poliisocianato",
usado en la memoria de este invento, incluye poliisocianatos y
poliisotiocianatos. Los ejemplos de adecuados poliisocianatos
5 oleófilos incluyen diisocianatos tales como m-fenilenodiisociana
to, p-fenilenodiisocianato, 2,6-tolilenodiisocianato, 2,4-tolile
nodiisocianato, naftaleno-1,4-diisocianato, difenilmetano-4,4'-
diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenildiisocianato, 3,3'-dime
tildifenilmetano-4,4'-diisocianato, xilileno-1,4-diisocianato,
10 xilileno-1,3-diisocianato, 4,4'-difenilpropanodiisocianato, tri
metilenodiisocianato, hexametilenodiisocianato, propileno-1,2-dii
socianato, butileno-1,2-diisocianato, etilidindiisocianato, ci
clohexileno-1,2-diisocianato, ciclohexileno-1,4-diisocianato, xi
lileno-1,4-diisotiocianato, etilidindiisotiocianato, hexamete
15 nodiisocianato, etc.; triisocianatos, tales como 4,4', 4"-trifenil
metanotriisocianato, tolueno-2,4,6-triisocianato, etc.; y tetrai
socianatos, tales como 4,4'-dimetildifenilmetano, 2,2', 5,5'-tetrai
socianato, etc. Los compuestos de isotiocianato también son úti
les, así como compuestos de isocianatos en el presente invento
20 en beneficio de sustancialmente sus mismas reactividades.

Son ejemplos de poliaminas adecuadas para ser añadidas a
los poliisocianatos, las poliaminas aromáticas, tales como o-feni
lenodiamina, p-fenilenodiamina, 1,5-diaminonaftaleno, etc.; polia
minas alifáticas, tales como 1,3-propilenodiamina, 1,4-butileno
25 diamina, hexametilenodiamina, etc.; y semejantes. Son ejemplos
de ácidos policarboxílicos adecuados, ácido pimélico, ácido subé
rico, ácido aceláico, ácido sebáico, ácido ftálico, ácido teref
tálico, ácido 4,4'-bifenil-dicarboxílico, ácido 4,4'-sulfonilben
zóico, etc. Son ejemplos de politioles adecuados, 1,4-dimercapto
30 butano, 3-mercaptometil-1,5-pentanoditíol y productos de reacción

406186



de tal politiol y un óxido de alquileo. Son ejemplos de adecuados compuestos polihidroxi, alcoholes alifáticos polihídricos, alcoholes aromáticos polihídricos, hidroxipoliésteres, éteres polihidroxipolialquileo. Los ejemplos específicos de tales compuestos polihidroxi incluyen, catechol, resorcinol, hidroquinona, 1,2-dihidroxi-4-metilbenceno, 1,3-dihidroxi-4-metilbenceno, 3,4-dihidroxi-1-metilbenceno, 3,5-dihidroxi-1-metilbenceno, 2,4-dihidroxi-etilbenceno, 1,3-naftalenodiol, 1,5-naftalenodiol, 2,7-naftalenodiol, 2,3-naftalenodiol, o,o'-bifenol, p,p'-bifenol, 1,1'-bi-2-naftol, bisfenol A, 2,2'-bis (4-hidroxifenil) butano, 2,2'-bis (4-hidroxifenil) isopentano, 1,1'-bis (4-hidroxifenil) ciclopentano, 1,1'-bis (4-hidroxifenil) ciclohexano, 2,2'-bis (4-hidroxifenil) ciclohexano, 2,2'-bis (4-hidroxifenil) propano, bis (2-hidroxifenil) metano, xililenodiol, etilenoglicol, 1,3-propilenoglicol, 1,4-butilenoglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-pentanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,1,1-trimetilolpropano, hexanotriol, pentaeritritol, glicerina, sorbitol y semejantes. También pueden usarse en este invento otros alcoholes polihídricos aromáticos, alcoholes alifáticos polihídricos, derivados polihídricos de fenol descritos, por ejemplo, en la obra Senryo to Yakuhin (Dyes and Chemicals); 7, 438-55 (1.962).

Los hidroxipoliésteres, que pueden usarse como compuestos polihidroxi, pueden prepararse de ácidos policarboxílicos y alcoholes polihídricos. Son ejemplos de adecuados ácidos policarboxílicos para producir los hidroxipoliésteres, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido maléico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido glucónico, etc. Los arriba descritos alcoholes polihídricos también pueden ser usados como alcoholes polihídricos para preparar los hidroxipoliésteres.

Los éteres de hidroxipolialquileo, que pueden usarse como

406186



compuestos de polihidroxilo, son los productos de condensación de óxidos de alquileo de alcoholes polihídricos. Son ejemplos de adecuados óxidos de alquileo, usados para preparar los éteres de hidroxipolialquilenos, óxido de butileno y óxido de amileno. Los
5 arriba descritos alcoholes polihídricos también pueden ser empleados como los alcoholes para preparar los éteres de hidroxipolialquileo.

Son ejemplos de adecuados compuestos epoxi, éteres alifáticos de glicidilo, tales como éter de glicidilo, glicerina triglicidil éter y un polialil glicidil éter, teniendo un peso molecular
10 de 150 a 5.000, etc.; ésteres alifáticos de glicidilo, tales como los ésteres de glicidilo de ácidos linolein diméricos, etc.; éteres aromáticos de glicidilo, tales como el éter de diglicidilo de bisfenol A, el triglicidil éter de trihidroxipropano, el tetraglicidil
15 éter de tetrafenileno etano, etc.; y mezclas de glicidil éter/éster, tales como el diglicidil éter/éster de ácido 4,4-bis (4-hidroxifenil) pentanóico.

Como poliaminas, que pueden ser usadas como promotor de polimerización para fomentar la polimerización del aducto de poliisocianato teniendo un grupo isocianato libre, se ilustran poliaminas
20 aromáticas tales como o-fenilenodiamina, p-fenilenodiamina, diamina naftaleno, etc.; poliaminas alifáticas, tales como 1,3-propilendiamina, hexametilenodiamina, etc.; y los aductos de aquellas poliaminas aromáticas o alifáticas y los compuestos epoxi arriba
25 descritos. También puede ser usado un compuesto teniendo muchos grupos amino en la molécula, como un grupo amino libre teniendo un aducto de poliamina y compuesto epoxi, resina de tiourea-formalina y gelatina. Es decir que pueden usarse cualesquiera compuestos,
30 que tengan más de dos grupos amino en la molécula, como promotor de polimerización en el presente invento.

406186

20



5 El líquido aceitoso, que debe encapsularse, es un disolvente orgánico, inmiscible con agua, por ejemplo, pueden citarse como ilustración, aceites naturales, aceites sintéticos y disolventes. Son ejemplos específicos de estos materiales, aceite de parafina, aceite de semilla de algodón, aceite de soja, aceite de maiz, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de pescado, aceite de manteca, parafina clorada, difenilo clorado, dibutilftalato, dioctilftalato, tributil fosfato, tricresil fosfato, dibutil maleato, o-diclorobenceno, alquilnaftaleno, tolueno, bencil alcohol, y semejantes.

10 El líquido polar usado para formar la fase continua en el procedimiento de este invento significa líquidos, que sean inmiscibles con el antes descrito líquido aceitoso. El ejemplo más típico de tal líquido polar es agua, pero también pueden usarse otros líquidos polares, que sean inmiscibles con un líquido aceitoso, que deba ser encapsulado tales como alcoholes (por ejemplo, etilenoglicol, glicerina, butil alcohol, octil alcohol, etc. simplemente o en mezcla de agua con el mismo).

15 El líquido aceitoso, que debe ser encapsulado, puede ser dispersado o emulsionado en el líquido polar usando un coloide protector o un agente superficie activo. Son coloides protectores adecuados, que pueden usarse para este propósito, por ejemplo, gelatina, goma arábica, caseína, carboximetilcelulosa, almidón, polivinil alcohol y semejantes. Son adecuados agentes superficie activos, por ejemplo, agentes superficie activos aniónicos, tales como un alquilbenceno sulfonato, un alquilnaftaleno sulfonato, un polioxietileno sulfato, aceite rojo de Turquía y agentes superficie activos no iónicos, tales como polioxietileno-alquiléter, polioxietilenoalquilfenoléter, ésteres de ácido graso de sorbita no, etc.

406186



En el procedimiento del presente invento no hay limitaciones particulares sobre condiciones para poner en práctica el procedimiento, si sólo se satisfacen los materiales y el procedimiento arriba descrito. Una baja temperatura de reacción en un procedimiento emulsionador o un procedimiento anterior a la emulsificación son preferidos. Por otra parte, después de la emulsificación, con el fin de fomentar el endurecimiento de las microcápsulas formadas en un breve periodo de tiempo, se prefiere incrementar la temperatura del sistema.

Puesto que una reacción endurecedora puede ser prevista en tanto el sistema se someta a la reacción durante un periodo suficiente de tiempo incluso a baja temperatura (por ejemplo, alrededor de 20° C) alguien experto en la técnica puede emplear una temperatura deseada en el presente invento. Por ejemplo, cuando se desee endurecer microcápsulas formadas en un breve periodo de tiempo, puede preferirse el aumentar la temperatura del sistema a un alcance desde alrededor de 50 hasta alrededor de 90° C. En el caso de incrementar una temperatura del sistema después de la emulsificación, es necesario que la temperatura sea más baja que un punto de ebullición del líquido polar, que forma una capa continua.

Los tamaños de las microcápsulas preparadas por el procedimiento de este invento son del orden desde una micra hasta alrededor de un milímetro y, más generalmente, en el alcance desde dos micras a 500 micras.

Cuando la poliamina o el aducto de poliamina teniendo un grupo amino libre se añade primero a un disolvente polar y después un líquido aceitoso conteniendo el aducto de poliisocianato se dispersa o emulsiona en el disolvente polar conteniendo un compuesto de amina, que no tenga las características de la amina

406186

20



usada en el procedimiento de este invento, es bastante difícil controlar el tamaño de las gotas de aceite formadas, varias gotas de aceite se agregan durante la emulsificación para formar grandes masas de cápsulas agregadas, y en un caso extremo se agrega toda la dispersión o sistema de emulsión. Tales masas grandes de cápsulas son bastantes inestables a la presión y a la fricción.

Por otra parte, las microcápsulas conteniendo aceite, preparadas por el procedimiento de este invento, son cápsulas mononucleares, teniendo fuertes paredes o cascos de cápsula que son menos permeables. En particular, cuando se usan en hojas copiadoras sensibles a la presión tales como se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. números 3.501.331, 3.506.471, 3.514.310, etc., se obtienen ventajas bastante excelentes. Es decir, una hoja de microcápsulas, preparada por revestimiento de un soporte con microcápsulas convencionales conteniendo en las mismas una solución en un líquido aceitoso de un compuesto sustancialmente incoloro (formador de color) teniendo reactividad de color, encuentra una dificultad en que, cuando la hoja de microcápsula convencional es superpuesta sobre una hoja teniendo revestida sobre ella un revelador, capaz de formar un producto coloreado por su reacción con el arriba descrito formador de color y después se humedecen con agua, el formador de color en las microcápsulas pasa a través de las paredes o casco de cápsula y se transfiere sobre la capa del revelador causando manchas o nieblas de color. Además, en el caso de fabricar una hoja copiadora sensible a la presión, teniendo una capa de un revelador en una de sus caras y una capa de microcápsulas convencionales, conteniendo un formador de color, en la cara opuesta, el uso de tales microcápsulas convencionales va acompañado de la siguiente dificultad. Si al aplicar una composición conteniendo microcápsulas a la hoja, que ya ten-

406186

20



ga una capa del revelador en la cara opuesta, la composición de microcápsulas se esparce o pasa a través de los finos agujeros del soporte y llega a la capa del revelador revestido en la cara opuesta de la hoja, ocurre una reacción de color entre el revelador y el formador de color en las cápsulas a través de las paredes o cascos de cápsula para causar manchas de color. Esto reduce grandemente el valor comercial de la hoja copiadora sensible a la presión. Además, al fabricar una hoja copiadora sensible a la presión, teniendo en el mismo lado de un soporte, una capa de un revelador y una capa de microcápsulas, conteniendo un formador de color, siendo posible el registro por el uso de una sola hoja de esta lámina copiadora, el formador de color en las microcápsulas reacciona con el revelador a través de las paredes o cascos de las microcápsulas para formar manchas o nieblas de color.

Por otra parte, las microcápsulas fabricadas, por el procedimiento de este invento tienen la ventaja, debido a las paredes o cascos menos permeables de las cápsulas, de que, si la cápsula conteniendo la composición, se pone en contacto con el revelador durante la fabricación de las hojas copadoras sensibles a la presión, no se forman manchas o nieblas de color. Por lo tanto, las microcápsulas preparadas por el procedimiento de este invento tienen también la ventaja de que, por no formarse manchas o nieblas de color en el caso de fabricar una hoja copiadora sensible a la presión, teniendo en la misma cara de un soporte una capa de un revelador y una capa de las microcápsulas, pueden fabricarse artículos teniendo un muy elevado valor comercial.

Además, cuando se encapsula un perfume por el procedimiento de este invento, el perfume puede ser conservado durante un largo periodo de tiempo sin emitirse a través de las paredes o cascos de cápsula.

406186 20



5 Cuando, por otra parte, se emplea un monómero de poliisocianato tal como tolilendiisocianato, hexametilendiisocianato, xililendiisocianato, no se obtienen fuertes paredes de cápsula y también las paredes formadas tienen una alta permeabilidad y por ello exudarán de las mismas los contenidos de las microcápsulas. También, cuando se utilizan microcápsulas convencionales, conteniendo un formador de color para hojas copadoras sensibles a la presión, las mismas poseen marcadamente nieblas de color y así es imposible fabricar hojas sensibles a la presión, comercialmente valiosas del tipo, en que las microcápsulas conteniendo un formador de color y un revelador se aplican en capas a la misma cara del soporte.

15 Sin embargo, en el caso de este invento, en que el producto de admisión inicial de poliisocianato, teniendo un grupo de isocianato libre, se utiliza, se obtienen paredes o cascos de cápsula muy fuerte, y la pared o casco de las microcápsulas tienen una permeabilidad bastante baja, siendo ambas características muy importantes para fabricar hojas copadoras sensibles a la presión.

20 Cuando el aducto de poliisocianato, teniendo un grupo isocianato libre, es insoluble o debilmente soluble en el líquido aceitoso, que deba ser encapsulado, puede añadirse un disolvente subsidiario al líquido aceitoso para incrementar la solubilidad del aducto. El disolvente subsidiario es un material miscible con el líquido aceitoso y teniendo la acción de solubilizar el aducto de poliisocianato teniendo un grupo isocianato libre. Son ejemplos adecuados de tales disolventes subsidiarios, compuestos de carbonilo, tales como acetona, metil etil cetona, metil acetato, etil acetato, butil acetato, tetrahidrofurano, 25 dioxano, dimetil-formamida, difenilsulfóxido, etc.

406186

20 SEP



Los siguientes ejemplos se indican para ilustrar este invento con mayor detalle, pero no para limitar el invento de ningún modo.

Ejemplo 1

5 En 30 g. de dipropilnaftaleno (líquido aceitoso) conteniendo 0,6 g de lactona violeta cristal y 0,5 g de azul de leucometileno de benzoilo, como formadores de color para hojas copiadoras sensibles a la presión, se disolvieron 6 g de Coronate HL (nombre comercial de un aducto de trimetilolpropano de hexametileno diisocianato teniendo un grupo isocianato libre, fabricado por Nippon Polyurethane Industry Co.) como material formador de pared. El líquido aceitoso, así preparado, fue añadido a 55 g de agua a 20° C, teniendo disuelta en la misma 3 g de carboximetilcelulosa y 3 g de polivinil alcohol, con vigorosa agitación, para formar gotitas de aceite, teniendo diámetros de 4-10 micras y después la dispersión fue diluida añadiendo 100 g de agua. Después 40 g de agua, conteniendo 6 g de Epikure U (nombre comercial de un aducto, teniendo un grupo amino de poliamina alifática y glicidil éter; viscosidad de 60 a 120 poises (a 25° C) hecho por Shell Chemical Co.) se añadió a la dispersión diluida. Durante el procedimiento arriba citado, la temperatura del sistema fue mantenida por debajo de 25° C.

15 Para fomentar el endurecimiento del aducto de poliisocianato arriba descrito, la temperatura del sistema fue incrementada a 60° C calentando para acabar la formación de las cápsulas, por lo que el producto de adición inicial de poliisocianato fue endurecido alrededor de las gotitas de aceite conteniendo lactona violeta cristal y azul de leucometileno de benzoilo y se formaron por ello cascos bastante fuertes y menos permeables. La composición conteniendo cápsulas fue aplicada a papel y se secó para dar una hoja de microcápsulas para hojas copiadoras sensi-



bles a la presión. Cuando la hoja de cápsulas así preparada, fue calentada a 100° C durante 10 horas, nada del contenido exudó desde las microcápsulas y no se observó ninguna reducción en la habilidad coloreadora de la hoja de cápsulas con una hoja reveladora.

5

Además, una composición reveladora consistente en 300 partes de agua, 100 partes de arcilla ácida y 20 partes de un látex de goma de estireno-butadieno se aplicó a las microcápsulas para formar una hoja copiadora sensible a la presión, autoregistrable.

10

No se observaron ninguna clase de manchas o nieblas de color en la hoja copiadora sensible a la presión (cuando la niebla de color de la hoja fue medida usando un espectrofotómetro, la densidad de la niebla fue de 0,05 a 600 m μ). Cuando las hojas fueron prensadas en áreas localizadas, se obtuvieron marcas coloreadas.

15

Por otra parte, cuando se usó un monómero, tal como hexametileno-diisocianato (por ejemplo, no conteniendo un grupo isocianato libre) en lugar de Coronate HL en el procedimiento arriba citado, el sistema se agregó y así no se obtuvieron microcápsulas y además cuando se usaron otros monómeros de diisocianato, tales como tolueno-2,4,6-triisocianato, toluileno-diisocianato, xilileno-diisocianato y difenilmetano-diisocianato respectivamente en lugar de Coronate HL, solo se obtuvieron microcápsulas, que tenían paredes imperfectas y altamente permeables. Es decir, cuando el papel de cápsulas preparado por aplicar cada una de estas últimas microcápsulas y después de secar fue calentado a 100° C durante 10 horas, la densidad de color de las marcas formadas sobre una hoja reveladora por aplicar una presión localizada a la laminación de la hoja de cápsula y a la hoja reveladora, fue bastante baja. También, cuando una composición reveladora, consistente en 300 partes de agua, 100 partes de arcilla ácida

20

25

30

406186

20 SE



5 y 20 partes de látex de goma de estireno-butadieno se aplicó a la capa de microcápsulas, seguido de desecación, lactona violeta cristal y azul de leucometileno de benzoilo en las microcápsulas, exudó desde las microcápsulas para causar una reacción con la arcilla ácida, por lo que aparecieron nieblas azules en toda la superficie de la hoja reveladora (cuando fue medida la densidad de la niebla, como en el caso arriba indicado, la densidad de niebla fue de 0,60, donde fue usado xilenodiisocianato, 0,14 don se se usó difenilmetanodiisocianato, y 0,21 donde se usó tolile nodiisocianato).

10 Por otra parte, 40 g de agua conteniendo 6 g de Epikure U se añadió a 55 g de agua teniendo disuelta en la misma 3 g de carboximetilcelulosa y 3 g de polivinil alcohol mientras se agitaba la mezcla, se añadieron a la mezcla 30 g de dipropilnaftale no conteniendo 0,6 g de lactona violeta cristal, 0,5 g de azul de leucometileno de benzoilo y 6 g de Coronate, por lo que la viscosidad de todo el sistema aumentó grandemente, todo el sistema fue agregado y así no se obtuvieron las microcápsulas deseables.

Ejemplo 2

20 A 20 g de tolueno se añadieron 6 g de Takenate D-103 (nombre comercial del aducto de tolilendiisocianato y trimetilolpropano, teniendo un grupo isocianato libre, fabricado por Takeda Yakuhin K.K.) y después se añadieron 6 g de acetona a la mezcla, para disolver el Takenate D-103 en el tolueno. El líquido aceito-
25 so, así preparado, fue añadido a 30 g de agua conteniendo 3 g de almidón y 3 gotas de aceite rojo de Turquía con vigorosa agitación para formar gotitas de aceite teniendo diámetros de 10-15 micras, y la dispersión fue diluida añadiendo a la misma 150 g de agua. Después se añadieron 6 g de Epikure U a la dispersión,
30 y el sistema fue agitado durante 10 horas a temperatura ambiente.

406186



5 Por ello el aducto de tolilendiisocianato y trimetilolpropano se endureció alrededor de las gotitas de aceite para terminar la encapsulación. Por este procedimiento se formaron microcápsulas conteniendo tolueno, cubiertas por películas o paredes bastante fuertes y menos permeables.

Quando las microcápsulas fueron calentadas a 100° C durante 10 horas, no se observó ninguna pérdida de tolueno.

10 Por otra parte, cuando microcápsulas conteniendo tolueno, preparadas de la misma manera que se ha descrito arriba, usando tolilendiisocianato en lugar del Takenate D-103, se calentaron a 100° C. durante 10 horas, casi todo el tolueno se exudó de las mismas. También cuando los mismos procedimientos de arriba fueron seguidos sin añadir 20 g de tolueno conteniendo 6 g de Takenate D-103 y 6 g de acetona al sistema después de 15 la adición de 6 g de Epikure U a 30 g de agua conteniendo 3 g de almidón y 3 gotas de aceite rojo de Turquía, todo el sistema fue agregado y así no se obtuvo la composición conteniendo microcápsulas.

Ejemplo 3

20 10 g de un aceite de perfume, Emerald Jasmin (fabricado por Ogawa Koryo K.K.) se añadieron a 20 g de un líquido aceitoso, triclorodifenilo y después 6 g de Coronate HL se añadieron como material formador de pared al líquido aceitoso. El líquido aceitoso, así preparado, fue añadido a 55 g de agua, conteniendo 25 2 g de carboximetilcelulosa y 2 g de goma arábiga con vigorosa agitación, para formar gotitas de aceite teniendo diámetros de 20-30 micras. Después, a la dispersión se añadieron 90 g de agua, 50 g de agua conteniendo 3 g de Epikure U y 0,5 g de hexametilendiamina a la dispersión diluida con agitación, 30 y después la temperatura del sistema fue aumentada a 70° C pa-

406186



5 ra acabar la encapsulación, por lo que se obtuvo microcápsulas
conteniendo aceite de perfume, teniendo cascos bastante fuertes.
La así obtenida composición conteniendo cápsulas fue aplicada a
un papel y secada. Cuando se dejó reposar el papel de microcápsu-
las durante 3 meses a temperatura ambiente, no se evaporó ningún
aceite de perfume desde las microcápsulas y sólo cuando las micro
cápsulas fueron rotas a presión, dieron libertad a un dulce olor
de Emerald Jasmin.

10 Por otra parte, cuando la composición de cápsulas fue prepa-
rada de la misma manera, que se ha descrito arriba, usando monóme-
ros de poliisocianatos, tales como hexametilendiisocianato, dife-
nil metanodiisocianato, etc., en lugar de Coronate HL y se aplica-
ron a papeles, el aceite de perfume fue evaporado durante la dese-
cación, debido a las imperfectas paredes de cápsulas, para dar el
15 olor de Emerald Jasmin en todos los casos. Cuando estos papeles
revestidos se dejaron reposar durante 3 meses a temperatura am-
biente, casi ningún componente del perfume permaneció en las mi-
crocápsulas y cuando las microcápsulas fueron rotas por presión,
casi no liberaron ningún olor a perfume.

20 Ejemplo 4

6 g de Takenate D-110-N (nombre comercial del aducto inicial
de xililendiisocianato teniendo un grupo isocianato libre, fabri-
cado por Takeda/^{Yakuhin}Kogyo K.K.) se añadieron como un material forma-
dor de pared a 35 g de triclorodifenilo teniendo disuelto en el
25 mismo 1 g de lactona violeta cristal y 1 g de azul de leucometile-
no de benzoilo como formadores de color para hojas copadoras sen-
sibles a la presión y después se añadieron a la mezcla 6 g de te-
trahidrofurano, como disolvente subsidiario para fomentar la reso-
lución de Takenate D-110-N. El líquido aceitoso, así preparado,
30 fue añadido a 40 g de agua, teniendo disuelta en la misma 2 g de

406186

20



carboximetilcelulosa y 2 g de polivinil alcohol con vigorosa agita
ción, para formar una emulsión conteniendo gotitas de aceite, te-
niendo diámetros de 4-6 micras. Después la emulsión fue diluida con
100 g de agua. 40 g de agua conteniendo un agente endurecedor,
5 Epikure Z (nombre comercial, metafenilenodiamina y 4,4'-diaminodife-
nilmetano, fabricado por Shell Chemical Co.) y 3 g de Epikure U se
añadieron a la emulsión arriba preparada para endurecer el aducto
de poliisocianato. Además, para completar el endurecimiento del
aducto, el sistema fue calentado a 80° C. Por el procedimiento arri-
10 ba citado, se obtuvieron microcápsulas conteniendo el líquido acei-
toso de lactona violeta cristal y azul de leucomtileno de benzoilo,
como formadores de color, para hojas copiadoras sensibles a la pre-
sión y teniendo paredes de cápsula bastante fuertes y menos permea-
bles. Aplicando la composición de cápsulas a un papel y secando,
15 se obtuvo una hoja de microcápsulas para hojas copiadoras sensi-
bles a la presión. Cuando la hoja de cápsulas, así preparada, fue
superpuesta sobre una hoja de revelador y se dejaron reposar en
condiciones húmedas, los formadores de color de las microcápsulas
no fueron transferidos sobre la hoja de revelador y no se observa-
20 ron ninguna clase de manchas de color sobre la hoja reveladora.

Además, una hoja copidora sensible a la presión del tipo au-
toregistrable fue preparada aplicando la composición de cápsulas,
preparada por el procedimiento arriba descrito de este invento, a
un papel, seguido de desecación y después aplicando una composi-
25 ción de revelador, consistente en 300 partes de agua, 100 partes
de arcilla ácida y 20 partes de látex de goma de estireno-butadie-
no a la capa de microcápsulas, seguido de desecación. La hoja co-
piadora sensible a la presión no mostró manchas de color y sólo
cuando la hoja copidora fue presionada en área localizada, se for-
30 maron marcas azules. Por otra parte, las microcápsulas, preparadas

406186

20



de la misma manera arriba descrita, usando monómeros de xililenodii
socioanato en lugar de Takenate D-110-N tuvieron paredes de cápsu-
la bastante imperfectas. Es decir, cuando una hoja copiadora sen-
sible a la presión, preparada revistiendo la composición de cápsu-
5 las sobre un papel, fue superpuesta sobre una hoja teniendo un re-
velador conteniendo una capa y después se dejaron reposar en una
condición húmeda, los formadores de color en las cápsulas fueron
transferidas sobre la hoja reveladora formando manchas de color so-
bre la última.

10 Además, cuando la composición de cápsulas fue aplicada a un
papel, seguido de desecación y después la composición reveladora
antes citada fue aplicada a la capa de las microcápsulas seguido
de desecación, para formar una hoja copiadora sensible a la pre-
sión del tipo autoregistrable, los formadores de color en las mi-
15 crocápsulas exudaron para causar una reacción con el revelador y,
por lo tanto, aparecieron manchas de color azul sobre ^{toda} la superfi-
cie de la hoja.

Ejemplo 5

20 Siguiendo el mismo procedimiento, que fue descrito en el
ejemplo 3, excepto que se emplearon 6 g de gelatina en lugar de 3
g de Epikure U y 0,5 g de hexametilendiamina en el ejemplo 3, se
obtuvieron casi los mismos resultados obtenidos en el ejemplo 3.

25 Mientras que el invento ha sido descrito en detalle y con re-
ferencia a sus ejecuciones específicas, resultará evidente que pue-
de introducirse en el mismo varios cambios y modificaciones sin
apartarse de la idea y alcance del mismo.

N O T A

30 EN RESUMEN: la presente Patente de Invención que por veinte
años se solicita para España, ha de recaer sobre las siguientes
reivindicaciones:



4 0 6 1 8 6

5 1a.- Procedimiento para producir microcápsulas finas conteniendo aceite, teniendo fuertes cascos protectores, caracterizado porque comprende las operaciones de disolver en un líquido aceitoso, un aducto de poliisocianato, teniendo un grupo libre de isocianato, teniendo dicho aducto, tanto un grupo oleófilo, como un grupo hidrófilo, de dispersar o emulsionar dicho líquido aceitoso conteniendo dicho aducto de poliisocianato en un disolvente polar, de añadir una poliamina o un aducto de poliamina teniendo un grupo amino libre, y de polimerizar el aducto de poliisocianato en dicho líquido aceitoso.

10 2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque dicho aducto de poliisocianato teniendo un grupo isocianato libre es un aducto de un poliisocianato oleófilo y un compuesto teniendo un grupo hidrófilo.

15 3a.- Procedimiento según la reivindicación 2a, caracterizado porque dicho compuesto, teniendo un grupo hidrófilo, es una poliamina, un ácido policarboxílico, un politol, un compuesto polihidroxilo o un compuesto epoxi.

20 4a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque dicho aducto de poliisocianato es un aducto de hexametilendiiisocianato y trimetilolpropano, un aducto de toliilendiisocianato y trimetilol propano, o un aducto de xilileno diisocianato.

25 5a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque dicho promotor de polimerización es o-fenilendiamina, m-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, p-fenilendiamina, diaminonaftaleno, 1,3-propileno diamina, o hexametilendiamina.

6a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque dicho promotor de polimerización es un aducto de una poliamina aromática o alifática y un compuesto epoxi.

30 7a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque dicho promotor de polimerización es gelatina.

406186



8a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque dicho disolvente polar es agua.

5 9a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque dicho disolvente polar es etileno glicol, glicerina, butil alcohol u octil alcohol, o una mezcla de agua y dicho alcohol.

10 10a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque la temperatura del sistema de capsulación es aumentada para polimerizar a temperaturas más bajas que el punto de ebullición del disolvente polar.

11a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque se añade a dicho líquido aceitoso un disolvente adicional, miscible con dicho líquido aceitoso y capaz de solubilizar dicho aducto de poliisocianato.

15 12a.- Procedimiento según la reivindicación 11a, caracterizado porque dicho disolvente adicional es acetona, metil etil cetona, metil acetato, etil acetato, butil acetato, tetrahidrofurano, dioxano, dimetilformamida, difenilsulfóxido.

20 13a.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita registrar para España, - - - - -

p o r

"PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR MICROCAPSULAS FINAS CONTENIENDO ACEITE, TENIENDO FUERTES CASCOS PROTECTORES"

25 Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descriptiva que consta de veintitres hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

MADRID, 20 SET. 1972

P.A.,

FEDRO FELIX MANA
P.A.