



406594

Int. Cl.: 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 "

El presente invento se refiere a un procedimiento para la pro
ducción de microcápsulas.

5 Con mayor detalle, el presente invento se refiere a un procedi
miento para producir microcápsulas, que comprende el modificar un
coacervado complejo depositado sobre pequeñas gotas de una solución
de aceite hidrófobo, que debe encapsularse incorporando por lo me-
nos un compuesto de poliisocianato, un compuesto de poliisotiociana
to o uno de sus prepolímeros en una solución hidrófoba de aceite,
por lo que la materia incluida queda protegida con seguridad.

10 El procedimiento para microencapsular una solución hidrófoba



406594

de aceite utilizando coacervación compleja, es bien conocido para los expertos en la técnica y como ejemplo se citan como referencia la memoria de la patente de EE.UU. número 2.800.457. Este procedimiento está dividido en cuatro etapas, a saber:

5 1) Una etapa para emulsionar un aceite incompatible con agua en una solución de un coloide hidrófilo (primer sol) que se ioniza en agua (etapa de emulsión),

 2) Una etapa que comprende mezclar la solución emulsionada de la etapa 1) arriba citada con un sol de coloide hidrófilo que se ioniza en agua y tiene carga eléctrica opuesta a la del coloide de primer sol y causando la coacervación añadiendo agua o ajustando el pH para causar la adherencia de un coloide complejo alrededor de las gotas de aceite (etapa de coacervación),

10 3) Una etapa para gelizar por refrigeración el coacervado (etapa de gelización), y

 4) Una etapa para añadir un agente endurecedor, mientras se ajusta el pH a una región alcalina (preferentemente un pH de 9 a 11) (etapa de preendurecimiento).

 Este procedimiento puede ser modificado opcionalmente. Este procedimiento se destina a cubrir la solución hidrófoba de aceite usando dos clases de sustancias coloides teniendo cargas eléctricas opuestas entre sí, por ejemplo, una combinación de una sustancia coloide teniendo una carga positiva, tal como gelatina, caseína, albúmina y fibrinógeno y una sustancia coloide teniendo una carga negativa, tal como goma arábica, carboximetilcelulosa y ftalato de celulosa y particularmente una combinación de gelatina y goma arábica.

20 Sin embargo, en este procedimiento, el coloide electrolito negativo, teniendo una carga opuesta a la gelatina depositada en la etapa 2) se sale de la solución de equilibrio efectuando el

30

406594



cambio del pH en la etapa 4). Cuando el pH es ajustado a la re-
gión alcalina, una condición en que más del 90% del coloide
electrolito negativo permanece en la solución de equilibrio y
es imposible producir cápsulas teniendo una película densa y
5 uniforme de cápsula, es decir que la porosidad de la película
de la cápsula es muy alta y la película de la cápsula es delga-
da y rugosa. Por consiguiente, existe una tendencia a que la ma-
teria encerrada no esté suficientemente protegida, porque la
materia arriba citada se deteriora o se humedece por la influen-
10 cia de la atmósfera, por ejemplo, oxígeno, gas de dióxido de
carbono y humedad en el aire. Además, donde la materia encerra-
da está compuesta de sustancias volátiles o evaporables, la ma-
teria encerrada se evapora fácilmente a través de la película
de la cápsula. Cuando la materia encerrada tiene un olor inten-
15 so, el olor pasa a través de la película de la cápsula. Por ejem-
plo, cuando en la misma está incluido un perfume, el mismo desa-
parece en un plazo de tiempo muy breve.

Por lo tanto, no es posible proteger con seguridad la mate-
ria encerrada conteniendo sustancias químicamente inestables,
20 sustancias volátiles, sustancias higroscópicas y otras sustan-
cias ante influencias externas usando el arriba descrito proce-
dimiento encapsulador, que es un defecto fatal de este procedi-
miento.

Un objeto del presente invento es procurar un procedimiento
25 para producir excelentes microcápsulas, que tienen una porosi-
dad muy baja de las que no exuda la materia encerrada.

Otro objeto del presente invento es procurar un procedimien-
to para producir microcápsulas teniendo una película de cápsula
gruesa y densa, teniendo alta resistencia.

30 Los otros objetos del presente invento resultarán claros

406594



gracias a la descripción que aparece en esta memoria.

El objeto arriba descrito y otros objetos de este invento se alcanzan modificando el coacervado complejo, depositado sobre pequeñas gotas de la solución hidrófoba de aceite añadiendo por lo menos un compuesto de poliisocianato, un compuesto de poliisotiocianato o uno de sus prepolímeros a una solución hidrófoba de aceite, que deba ser encapsulada y causar coacervación compleja.

La microencapsulación para cubrir la solución hidrófoba de aceite de acuerdo con este invento puede ser realizada por coacervación compleja, inducida por adición de agua y/o por ajuste del pH.

En efecto, la formación del coacervado complejo basada en una separación de fase de líquido-líquido se ejecuta por un tratamiento para separar una combinación de dos o varios coloides hidrófilos en una fase rica en coloides y una fase pobre en coloides, la así llamada coacervación compleja. En la coacervación compleja es indispensable que por lo menos dos coloides hidrófilos, que tienen cargas opuestas entre sí, se incluyan como coloides coacervadores. Por lo menos uno de los coloides deberá ser gelificable.

Los ejemplos de coloides hidrófilos incluyen sustancias naturales y sintéticas. Por ejemplo, existen gelatina, caseína, albúmina, fibrinógeno, alginato, goma arábiga, carboximetilcelulosa, ftalato de celulosa, carragenina, copolímero de estireno, anhídrido maléico y copolímero de metil vinil eter-anhídrido maléico, etc.

Como sustancia (solución hidrófoba de aceite) que se convierte en el núcleo de cada cápsula, existen aceites minerales, aceites animales, aceites sintéticos y aceites vegetales. Son ejemplos de aceites minerales, petróleo y sus destilados, tales como queroseno, gasolina, hafta y aceite de parafina, etc. Son ejem-

406594



plos de aceites animales, aceite de pescado y aceite de manteca. Son ejemplos de aceites vegetales, aceite de cacahuete, aceite de linaza, aceite de soja, aceite de ricino y aceite de maiz. Son ejemplos de aceites sintéticos, derivados de bifenilo (por ejemplo, alquilbifenilo, halógeno-bifenilo), derivados de ácido fosfórico, derivados de naftaleno, derivados de ácido ftálico y derivados de ácido salicílico, etc.

El compuesto de poliisocianato, el compuesto de poliisotio cianato y su prepolímero se añaden a la arriba descrita solución hidrófoba de aceite. Estos aditivos pueden ser añadidos directamente a la solución hidrófoba de aceite o pueden añadirse a la solución hidrófoba de aceite como una solución disuelta en un disolvente orgánico. No existe restricción si estos aditivos se añaden a la solución hidrófoba de aceite antes de la etapa de emulsión. Es preferible añadir un agente superficie activo aniónico, catiónico o no iónico (véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. números 3.415.649 y 3.201.252) con el fin de emulsionar o dispersar la solución hidrófoba de aceite, como sustancia de núcleo en agua a causa de prevención, según el invento, es decir, que evita la formación de una emulsión de agua en aceite. La emulsión de aceite en agua se produce emulsionando la solución hidrófoba de aceite como la sustancia del núcleo en por lo menos una solución acuosa de coloide hidrófilo, como el material formador de película.

La emulsión es diluida con agua y/o el pH es ajustado, por lo que el coacervado es depositado alrededor de las gotas de aceite emulsionadas. Después de la coacervación, el coacervado depositado en la superficie de las gotas de aceite, se solidifica por refrigeración del exterior del recipiente para gelizar la película de la cápsula a una temperatura inferior a 22 ó 23º C aproxi-

406594



socianato y hexanotrid, el producto de adición de tolilenodi
socianato y trimetilolpropano, el producto de adición de xilil
lenodiiisocianato y trimetildpropano y el producto de adición
de hexametilenodiisocianato y trimetilolpropano; y otros
5 poliisocianatos y poliisotiocianatos. De estos compuestos son
particularmente preferibles los prepolímeros. Naturalmente
que pueden usarse conjuntamente dos o varios de estos com-
puestos.

Aunque la cantidad de los poliisocianatos, poliisotio-
10 cianatos y sus prepolímeros no está limitada, se prefiere de
1/300 a 1/5 partes por peso por cada parte de peso de la so-
lución hidrófoba de aceite.

Un efecto del presente invento se ilustra en la siguiente
te tabla, en que se usa un producto de adición de tolilenodi
15 socianato y trimetilolpropano. Un ejemplo de coacervación
compleja de gelatina-goma arábica se compara con el procedi-
miento para encapsular, descrito en la patente de EE.UU. núm.
2.800.457 en que se combinan dilución con agua y control del
pH.

20 Seis partes de peso de gelatina y 6 partes de peso de
goma arábica se usaron como el coloide hidrófilo. 2 partes
de peso de un producto de adición de tolilenodiisocianato y
trimetilolpropano se añaden a 30 partes de peso de difenilo
clorado para preparar una solución hidrófoba de aceite. La
25 encapsulación fue realizada usando 230 partes de peso de
agua de coacervación a un pH de coacervación de 4,4. Las
cantidades depositadas de (1) antes de la etapa de conver-
sión de pH y (2) a la conclusión de la encapsulación después
de la conversión del pH, se comparan y se ilustran en la tabla
30 siguiente.

406594



	Procedimiento de este invento	Procedimiento descrito en la patente de EE.UU. nº 2.800.457			
5	(Producto de adición de tolileno diisocianato y trimetilolpropano; 2 partes (1/15 partes de peso de solución hidrófoba de aceite))	(Ninguna adición de producto de adición de tolileno diisocianato y trimetilolpropano)			
	(1) Antes de la etapa de conversión de pH.	(1) Antes de la etapa de conversión de pH.			
	(2) A la conclusión de la encapsulación después de conversión de pH.	(2) A la conclusión de la encapsulación después de conversión de pH.			
10					
	Cantidad de gelatina depositada (% de peso)	85	85	85	86
15	Cantidad de goma arábica depositada (% de peso)	80	72	80	9

Está claro de los resultados contenidos en la tabla de arriba que la cantidad de gelatina depositada de (1) no es diferente de aquella de (2) en el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. núm. 2.800.457 en que el producto de adición de tolileno diisocianato y trimetilolpropano no se añade, pero la cantidad de goma arábica depositada disminuye grandemente para llegar a ser alrededor de 1/9, es decir que la goma arábica se deposita en la cantidad de 80% en (1) pero se convierte en 9% en (2). Por el contrario, en el procedimiento del presente invento, en que se añade el producto de adición de tolileno diisocianato y trimetilolpropano, la cantidad de gelatina depositada en (1) y aquella en (2) son esencialmente las mismas y la cantidad de goma arábica depositada disminuye ligeramente solo desde 80% en (1) a 72% en (2).

Está claro de los resultados arriba citados que por los defectos causados por la disminución en la cantidad de goma arábica depositada

406594

20



en la etapa de conversión del pH, es decir que la película de cápsula formada es delgada, resulta que aumenta la porosidad y exuda la materia cerrada, mejorándose estos defectos con éxito por el procedimiento según el presente invento.

5 Se ha determinado que se obtiene un efecto muy elevado en la prevención de coloración sumergiendo en agua. Cuando se combinan microcápsulas conteniendo un formador de color preparado por el procedimiento de este invento, con los reveladores sintéticos para papel registrador sensible a la presión, según se ha descrito en
10 nuestra solicitud de patente de EE.UU. serie núm. 192.594/71, las sales metálicas de ácidos carboxílicos aromáticos. Aquí, la coloración por inmersión en agua, significa el fenómeno, en que una superficie revestida se colorea cuando la superficie revestida de la hoja de microcápsulas conteniendo formador de color se sumerge en
15 agua durante 5 segundos mientras está en contacto con una superficie revestida de una hoja reveladora y se seca en el aire.

 Además, se ha encontrado una gran ventaja en que si las microcápsulas preparadas por el procedimiento del presente invento se usan para preparar un papel registrado sensible a la presión,
20 aplicando a la misma superficie del papel las microcápsulas conteniendo formador de color y un revelador, que colorea al ponerse en contacto con el formador de color, se suprime completamente la niebla, que es un defecto fatal en el procedimiento anterior.

 Los defectos del procedimiento encapsulador utilizando coacervación consisten en que, cápsulas con una pluralidad de gotas de
25 aceite son formadas y en que es necesario endurecer la película de cápsula durante largo tiempo (por ejemplo, es necesario más de un día en presencia de un endurecedor). Es útil combinar el procedimiento del presente invento con un procedimiento descrito en la
30 solicitud de patente de EE.UU. serie núm. 848.411/69 ó 43.868/70,

406594



5 en que se mejoran los defectos arriba descritos. Efectivamente, es posible producir, no solo cápsulas mononucleares, consistentes en una sola gotita, sino cápsulas polinucleares consistentes en una pluralidad de partículas, que pueden ser endurecidas en un tiempo breve.

10 Como resultado, es posible ajustar inmediatamente el pH a una condición alcalina aún en una condición de coacervación insuficiente para producir cápsulas monucleares añadiendo un agente preventivo de "choque" en presencia de aldehidos como agente endurecedor para gelatina en la etapa de preendurecimiento.

15 Aquí, el término "choque" significa el fenómeno en que la viscosidad se incrementa rápidamente a un pH cercano al punto isoeléctrico de la gelatina en el caso de realizar un tratamiento de preendurecimiento de la solución de cápsula coacervada conteniendo gelatina. El término de "agente preventivo de choque" significa una solución que impide el choque.

20 El procedimiento del presente invento es muy útil en la solución de microcápsulas como se describe arriba. En los siguientes ejemplos, se explicará con mayor detalle el procedimiento del presente invento, pero no está destinado a ser limitado por los mismos. En los ejemplos del presente invento se determina la resistencia al calor usando un método, que comprende el disolver 2% de peso basado en el peso del aceite, de un tinte básico incoloro en las gotas de aceite, el aplicar las cápsulas producidas a un papel, ejecutando un ensayo de resistencia al calor en una
25 caja secadora de aire caliente y poniendo en contacto la superficie revestida de cápsulas con una superficie de papel de arcilla. Se hizo la evaluación por el hecho de si la superficie del papel de arcilla se colorea o no se colorea.

30 El papel de arcilla fue preparado del modo siguiente:

406594



Después de dispersar 100 partes de peso de arcilla activada (producida por Mizusawa Chemical Co.) en 300 partes de peso de agua conteniendo 5 partes de una solución al 40% de hidróxido de sodio, usando un homogeneizador, se añadieron a la dispersión 40 partes de peso de Dow Latex 636 (nombre de comercio de Latex de copolímero de estireno-butadieno, producido por Dow Chemical Co). La mezcla fue aplicada a un papel de base usando un revestidor de cuchilla de aire con contenido de sólidos de 12 g/m^2 .

Como un ejemplo de las sales metálicas de ácidos carboxílicos aromáticos, se muestra en lo que sigue la preparación de salicilato de zinc p-terciario-butilo.

30 partes de peso de hidróxido de sodio se disolvieron en 300 partes de peso de agua y se añadieron agitando 100 partes de peso de ácido salicílico p-terciario-butilo. Cuando el ácido salicílico p-terciario-butilo se había disuelto completamente, la solución fue secada por evaporación a sequedad, por lo que se produjo salicilato de sodio p-terciario-butilo. 0,3 gramo-equivalentes de este salicilato de sodio p-terciario-butilo y 10 partes de peso de goma arábica se disolvieron en 150 partes de peso de agua caliente a una temperatura de más de 30°C aproximadamente, con preferencia alrededor de 40°C . A esta solución se añadieron con agitación una solución, preparada disolviendo 0,3 gramo-equivalentes del cloruro de zinc en 150 partes de peso de agua caliente. Continuando la agitación la solución se hizo opaca debido a una precipitación de cristales finos, es decir salicilato de zinc p-terciario-butilo. La así resultante solución de revestimiento fue aplicada a un papel de base $\frac{\text{de } 50}{\text{gramos/m}^2}$ para tener un contenido sólido de 3 gramos/m^2 usando un revestidor de rodillo para producir una hoja reveladora.

En los ejemplos siguientes todas las partes y tantos por cien

406594



to son de peso.

EJEMPLO 1

5 6 partes de una gelatina tratada con ácido, teniendo un punto isoelectrico de 7,8 y 6 partes de goma arábica se disolvieron en 30 partes de agua de 40° C y después se añadieron como emul-
gante 0,5 partes de aceite rojo de Turquía. Una solución de acei-
te que fue preparada añadiendo dos partes de tolileno diisociana-
to modificado (nombre de comercio: NACCONATE 4.040 producido por
Takeda Chem. Ind. Ltd.) a 30 partes de diclorodifenilo conteni-
10 do 2% de lactona violeta cristal (CVL) se emulsionó en la arriba
descrita solución de coloide con vigorosa agitación para prepa-
rar una emulsión de aceite en agua. Se detuvo la agitación cuan-
do el tamaño de partícula de las gotas de aceite fue de 6 - 10 µ.
Entonces la emulsión arriba citada fue añadida a 450 partes de
15 agua caliente de 35° C y se agitó durante 5 minutos. El pH fue
ajustado a 4,4 añadiendo 50% de ácido acético a gotas mientras
se agitaba. El coloide depositado alrededor de las gotas de
aceite fue solidificado enfriando el exterior del recipiente
mientras se agitaba. Cuando la temperatura de la solución alcan-
20 zó 8° C, se añadieron agitando, 3 partes de una solución al 37%
de formalina. Entonces se añadieron a gotas, mientras se ajusta-
ba una solución al 10% de hidróxido sódico, con el fin de ajus-
tar el pH de la solución a una condición alcalina para hacer el
pH de 10,5 durante 5 minutos. La temperatura de la solución fue
25 aumentada a 40° C a través de un periodo de 20 minutos por lo que
se obtuvieron cápsulas teniendo una alta resistencia al calor y
conteniendo en las mismas diclorodifenilo con CVL disuelto en el
mismo.

30 Estas cápsulas fueron aplicadas a un papel de base de 40
g/m² en una cantidad de 5 g/m² para producir un papel revestido.

406594



Una combinación de este papel revestido y un papel de arcilla fue utilizado como papel copiator sensible a la presión.

En la comparación del papel revestido usando microcápsulas, preparadas por el presente invento (I) y un papel revestido usando microcápsulas preparadas sin añadir el NACCONATE 4040(II) la habilidad coloreadora en contacto con el papel de arcilla de (II) se perdió completamente por exposición a luz solar durante 30 minutos pero la habilidad coloreadora de (I) no cambió durante la exposición durante 3 horas.

10 Cuando las microcápsulas obtenidas sin añadir el NACCONATE 4040 fueron aplicadas al papel de arcilla, se observó un azul profundo. Por el contrario, cuando se aplicaron las microcápsulas obtenidas en este ejemplo con el NACCONATE 4040 añadido, al papel de arcilla, no se observó en absoluto ninguna niebla. Se encontró que eran útiles como microcápsulas para un papel registrador de hoja simple.

15 Además, cuando la superficie revestida de (II) fue sumergida en agua durante 5 segundos en contacto con una superficie revestida de un papel revestido de salicilato de zinc p-terciario-butilo y se secó en el aire, la superficie revestida de (II) fue coloreada en azul profundo, mientras que cuando se usó papel revestido de (I) no se observó ningún color en absoluto.

EJEMPLO 2

25 1 parte de CVL y 0,7 partes de azul de leuco metileno de benzoilo se disolvió en una mezcla de 40 partes de diisopropilbifenilo y 10 partes de n-parafina clorada, teniendo 14 átomos de carbono (grado de cloración: 20% de peso), y 1,2 partes de un prepolímero de metilenodisocianato (nombre de comercio: MILLIONATE MR, Nippon Polyurethane Ind. Co.) se añadieron a ello. Esta solución de aceite fue añadida a una solución acuosa, consistente en

30

406594



7 partes de goma arábica y 60 partes de agua caliente a 40° C para preparar una emulsión de aceite en agua. Entonces se añadió a ello una solución acuosa, preparada disolviendo 10 partes de gelatina tratada al ácido, teniendo un punto isoeléctrico de 7,8, en 80 partes de agua caliente a 40° C. El pH de la solución fue ajustado a 4,3 añadiendo 50% de ácido acético mientras se agitaba a una velocidad definida. 250 partes de agua caliente a 40° C se añadieron después a ello para causar coacervación. Con la agitación, el coloide depositado alrededor de las gotas de aceite, fue solidificado enfriando el exterior del recipiente. Cuando la temperatura de la solución llegó a 10° C, se añadieron 4 partes de solución al 37% de formalina y después se añadieron a ello 40 partes de una solución acuosa al 10% de carboximetilcelulosa-sal de sodio (describiéndose a continuación como solución CMC) (grado de eterificación: 0,75, viscosidad a 2% de solución acuosa a 25° C : 160 cp). Además se añadió a gotas una solución acuosa al 10% de sosa cáustica con el fin de promover el efecto de endurecimiento para hacer el pH 10. Además, la temperatura de la solución fue elevada a 50° C.

La hoja obtenida aplicando estas cápsulas a un papel de base, fue utilizada como hoja superior del papel copiator sensible a la presión, que presentó buenos resultados en la exposición a la luz en el ensayo descrito en el ejemplo 1 y tiene excelentes propiedades para un papel copiator sensible a la presión, como no pudo obtenerse hasta ahora.

EJEMPLO 3

5 partes de un aceite perfumado (nombre de comercio: Emerald Jasmine Y-1514E, producido por Ogawa Koryo K.K.) y 40 partes de diisopropilbifenilo fueron mezcladas y 0,3 partes de una solución al 75% de etil acetato de triisocianato, preparada haciendo reac

406594



5 cionar 3 moles de tolilendiisocianato y 1 mol de trimetilpropa
no (nombre de comercio: COLONATE L, producido por Nippon Polyure
thane Ind. Co.) se añadieron a ello. La resultante solución hidró
foba de aceite fue añadida a una solución acuosa, consistente
10 en 10 partes de goma arábica y 60 partes de agua caliente a 40° C
para producir una emulsión de aceite en agua teniendo un tamaño
de gota de 20-25 μ . Una solución acuosa preparada disolviendo 10
partes de gelatina tratada al ácido, teniendo un punto isoeléc-
trico de 8,0, en 80 partes de agua caliente a 40° C, se añadió a
15 la emulsión. El pH de la emulsión fue ajustado a 4,5 añadiendo
50% de ácido acético con agitación a una velocidad definida. En-
tonces, la emulsión fue añadida a 250 partes de agua caliente a
40° C para causar coacervación. El coloide depositado alrededor
de las gotas de aceite fue solidificado enfriando el exterior
20 del recipiente con agitación. Cuando la temperatura de la solu-
ción llegó a 10° C se añadió una solución al 37% de formalina y
después se añadieron a ello 40 partes de una solución al 10% de
CMC. Con el fin de promover el efecto endurecedor, se añadió a
gotas una solución acuosa al 10% de hidróxido sódico para ajus-
tar el pH a 10. Además, la temperatura de la solución fue incre-
mentada a 50° C.

25 Las resultantes cápsulas conteniendo aceite de perfume,
fueron aplicadas a un papel de base. Cuando se rompieron las
cápsulas después de dejarlas reposar durante 5 meses a tempera-
tura ambiente, el olor no cambió en absoluto debido al transcur-
so del tiempo, lo que demostró que el aceite de perfume no había
exudado.

30 Por otra parte, cápsulas conteniendo aceite de perfume, pre-
paradas sin añadir el COLONATE L, fueron aplicadas a un papel
de base. Cuando el papel revestido fue dejado reposar a tempera-

406594

203



tura ambiente durante 1 mes, casi todo el perfume desapareció, lo que significaba que el aceite de perfume había exudado.

EJEMPLO 4

5 6 partes de gelatina tratada al ácido, teniendo un punto isoe
léctrico de 7,9 y 6 partes de goma arábiga se disolvieron en 30
partes de agua a 40° C y después se añadieron 0,5 partes de aceite
rojo de Turquía, como emulgante.

10 Una solución de aceite, preparada añadiendo 0,4 partes de to
lilendiisocianato (nombre de comercio: Desmodur T, producido por
Bayer A.G.) a 30 partes de benceno, se añadieron a la arriba des-
crita solución de coloide, mientras se agitaba vigorosamente, para
producir una emulsión de aceite en agua. La agitación fue detenida
cuando el tamaño de la gota de aceite llegó a ser de 15 μ . Enton-
ces la arriba descrita emulsión fue añadida a 415 partes de agua
15 caliente a 35° C y se agitó durante 5 minutos. El pH fue ajustado
a 4,5% añadiendo 50% de ácido acético a gotas con agitación. En-
tonces el coloide depositado alrededor de las gotas de aceite fue
solidificado enfriando el exterior del recipiente mientras se agi-
taba. Cuando la temperatura de la solución llegó a ser de 8° C,
20 se añadieron agitando 3 partes de una solución al 37% de formali-
na. Se añadió a gotas agitando una solución acuosa al 10% de hidró-
xido sódico con el fin de ajustar el pH de la solución a alcalini-
dad por lo que el pH fue ajustado a 10 después de 5 minutos. Ade-
más, la solución de cápsula fue calentada a 50° C para producir
25 cápsulas conteniendo benceno.

Las cápsulas fueron separadas del agua. Cuando las cápsulas
fueron dejadas reposar durante 4 meses a 70° C en una atmósfera
de 55% de humedad relativa, el benceno encerrado en las cápsulas
fue protegido de una manera estable y sin evaporación.

30 Por otra parte, cápsulas preparadas sin añadir el Desmodur

406594



Fueron separadas del agua de una manera similar. Cuando las cápsulas fueron dejadas reposar a 70° C en una atmósfera de humedad relativa del 55%, todo el benceno se evaporó en el plazo de una semana.

5

EJEMPLO 5

6 partes de una gelatina modificada al ácido, teniendo un punto isoeléctrico de 7,5 y 4 partes de goma arábiga se disolvieron en 30 partes de agua a 40° C y 0,5 partes de aceite rojo de Turquía se añadieron a ello como emulgante. Una solución de aceite producida añadiendo 3,2 partes de un producto de adición de hexametilendiisocianato y trimetilolpropano (nombre de comercio COLONATE HL, producido por Nippon Polyurethane Ind. Co.) a una mezcla de 25 partes de 2,4-dimetildifenilmetano conteniendo 2% de GVL y 5 partes de dibutil ftalato se añadieron a la solución de coloide arriba descrita con vigorosa agitación para producir una emulsión de aceite en agua. La agitación fue detenida cuando el tamaño de la gota llegó a tener 6-10 μ . Entonces, la emulsión fue añadida a 165 partes de agua a 35° C y se agitó durante 5 minutos. El pH fue ajustado a 4,25 añadiendo 50% de ácido acético a gotas mientras se agitaba. El coloide depositado alrededor de las gotas de aceite fue solidificado enfriando el exterior del recipiente mientras se agitaba. Cuando la temperatura de la solución llegó a 8° C, se añadieron agitando, 3 partes de una solución al 37% de formalina. Después de añadir 30 partes de una solución al 5% de carboximetil celulosa y de dispersar durante 3 minutos, se añadió a gotas una solución acuosa al 10% de hidróxido sódico, mientras se agitaba, con el fin de ajustar el pH de la solución a una condición alcalina, para ajustar el pH a 10 en el plazo de 5 minutos. La temperatura de la solución fue incrementada a 40° C en un periodo de 20 minutos, por lo que se obtuvieron cápsulas teniendo alta resistencia al calor.



406594

Una combinación de un papel revestido, producido aplicando las cápsulas arriba citadas a un papel de 40 g/m² para tener un nivel de sólidos de 4,5 g/m² y se utilizó un papel de arcilla como papel copiadore sensible a la presión.

5 Cuando una solución de arcilla fue aplicada a una superficie de un papel revestido con microcápsulas, preparado sin añadir el HL, el mismo formó niebla de un azul profundo. Sin embargo, no se observó ninguna niebla en absoluto, cuando la solución de arcilla fue aplicada a una superficie del papel revestido con microcápsu-
10 las preparado según este ejemplo del invento. Se comprendió que és te era muy eficaz como microcápsulas para el tipo de hoja simple de papel registrador.

Además, cuando la superficie revestida del papel, revestido con microcápsulas, preparado según este ejemplo, fue sumergido
15 en agua durante 5 segundos estando en contacto con una superficie revestida de un papel revestido con salicilato de zinc p-terciario-butilo y se secó al aire después, no resultó coloración, por lo que se comprendió que existía un gran efecto preventivo de coloración al sumergir en agua.

20 Mientras que el invento ha sido descrito en detalles con referencia a ejecuciones específicas del mismo, resultará aparente que pueden introducirse varios cambios y modificaciones sin apartarse de la idea y del alcance del mismo.

N O T A

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

30 1ª.- Procedimiento para producir microcápsulas de una solución hidrófoba de aceite por coacervación compleja de por lo menos dos coloides hidrófilos moleculares superiores alrededor

406594



de gotitas de dicha solución hidrófoba de aceite, caracterizado porque comprende la mejora de añadir por lo menos un compuesto de poliisocianato, un compuesto de poliisotiocianato o un prepolímero de los mismos a dicha solución hidrófoba de aceite.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha coacervación compleja comprende la refrigeración de una dispersión de coacervado comprendiendo por lo menos dos de dichos coloides, teniendo una carga eléctrica opuesta entre sí, depositada alrededor de gotitas de dicha solución hidrófoba de aceite, añadiendo agua, ajustando el pH o por una combinación de añadir agua y ajustar el pH para causar la gelación de dicha pared de coacervado y subsiguientemente endurecer dicha pared de coacervado por una combinación de añadir un agente endurecedor y ajustar el pH a una condición alcalina, y porque dicha adición del citado compuesto de poliisocianato, compuesto de poliisotiocianato o uno de sus prepolímeros es anterior a dicha coacervación.

10

15

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la combinación de dichos coloides es seleccionada de un miembro consistente en gelatina, caseína, albúmina, alginato, fibrinógeno, goma arábiga, carboximetil-celulosa, ftalato de celulosa, copolímero de estireno-anhídrido-maléico, copolímero de metil-viniléter-anhídrido-maléico y carragenina.

20

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque uno de dichos coloides es gelatina.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho aceite hidrófobo es un aceite mineral, un aceite animal, aceite sintético, o un aceite vegetal.

25

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque dicho aceite mineral es petróleo o sus destilados, porque dicho aceite vegetal es aceite de cacahuete, aceite de linaza, acei

30

406594



5 te de soja, aceite de ricino o aceite de maíz, porque dicho aceite animal es aceite de pescado o aceite de manteca y porque dicho aceite sintético es un derivado de bifenilo, un derivado de ácido fosfórico, un derivado de naftaleno, un derivado de ácido ftálico, o un derivado de ácido ~~ác~~íclico.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque dicho aceite mineral es queroseno, gasolina, nafta o aceite de parafina.

10 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha solución de aceite hidrófobo contiene adicionalmente un agente superficie-activo aniónico, catiónico o no iónico.

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dichos poliisocianatos o poliisotiocianatos son diisocianatos diisotiocianatos, triisocianatos o triisotiocianatos.

15 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho poliisocianato, dicho poliisotiocianato, o sus citados prepolímeros son m-fenileno diisocianato, p-fenilenodii
socioanato, 2,6-tolilenediisocianato, 2,4-tolilenediisocianato, naftaleno-1,4-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato,
20 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenildiisocianato, 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato, xilileno-1,4-diisocianato, xilileno-1,3-diisocianato, 4,4'-difenilpropanodiisocianato, trimetilenodii
socioanato, hexametilenodiisocianato, propileno-1,2-diisocianato, butileno-1,2-diisocianato, etilidindiisocianato, ciclohexileno-
25 1,2-diisocianato, ciclohexileno-1,4-diisocianato, p-fenilenodii
sotiocianato, xilileno-1,4-diisotiocianato, etilidindiisocianato, 4,4',4''-trifenilmetanotriisocianato, tolueno-2,4,6-triisocianato, polimetilenopolifenil-triisocianato, 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato, el producto de adición de hexametileno-
30 lenodiisocianato y hexanotriol, el producto de adición de 2,4-tolilenediisocianato y hexanotriol,

406594



5 lilenodiisocianato y brencatehina, el producto de adición de tolilenodiisocianato y hexanotriol, el producto de adición de tolilenodiisocianato y trimetilolpropano, el producto de adición de xililenodiisocianato y trimetilolpropano, o el producto de adición de hexametenodiisocianato y trimetilolpropano.

10 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho compuesto de poliisocianato, compuesto de poliisotiocianato o su prepolímero está presente en una cantidad que alcanza desde alrededor de 1/300 a 1/5 partes de peso por cada parte de peso de dicha solución de aceite hidrófobo.

15 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se añade un agente preventivo de choque al sistema después de dicha gelación y antes del endurecimiento.

20 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho agente preventivo de choque está seleccionado entre compuestos enumerados en la memoria de la solicitud de patente de Estados Unidos serie No. 848.411/69 o 43.868/70.

25 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª, caracterizado porque dicho agente preventivo de choque comprende carboximetilcelulosa o carboximetilalmidón.

30 15ª.- 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, - - - - -



406594

" PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR MICROCAPSULAS "

Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descrip-
tiva que consta de veintidos hojas foliadas y escritas a máquina
por una sola cara.

MADRID, 20 SET. 1972

P.A.,
PEDRO FELIX MANA
P.R.