



217

411568

301 J

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 firma 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 TENIENDO PAREDES DE  
CELULA FUERTES"

=====

El presente invento se refiere a un procedimiento para produ-  
cir microcápsulas conteniendo aceite, teniendo una pared de cápsu-  
la sintética de alto valor molecular.

Microcápsulas conteniendo aceite se han empleado desde hace  
5 tiempo ampliamente en uso práctico como papeles copiadore  
sensi-  
bles a la presión y en el futuro probablemente encontrarán uso en  
la producción de medicinas, productos químicos agrícolas, perfumes  
y semejantes.

10 Sin embargo, la pared de cápsulas de las microcápsulas cono-  
cidas conteniendo aceite no tiene una resistencia suficiente para

411568



ponerse en uso práctico amplio.

De acuerdo con esto, se han efectuado muchos estudios sobre procedimientos para producir microcápsulas conteniendo aceite.

5 Como procedimientos para producir microcápsulas conteniendo aceite, que comprenden el disolver una sustancia reactiva en un aceite y hacerla reaccionar para formar película de célula de alto peso molecular se conocen los siguientes métodos:

10 (a) Un método, que comprende el disolver un prepolímero y una resina teniendo grupos hidrófobos y grupos hidrófilos en la molécula en un aceite, emulsionando éste en un disolvente polar, de modo que moléculas polimerizables se centren sobre la cara intermedia entre agua y aceite y se efectúa la polimerización en la cara exterior de las gotas de aceite añadiendo a ello un acelerador de polimerización.

15 (b) Un procedimiento, que comprende preparar una solución de un aceite y una sustancia soluble en aceite, que forma una sustancia insoluble en aceite por polimerización, emulsionando la solución en un líquido polar y formando películas de cápsula por autopolimerización de la sustancia. (Como sustancia polimerizable se han usado aquellas que tienen un doble enlace, tal como etil acrilato, metil acrilato, metil metacrilato, etil metacrilato, vinil acetato, estireno y divinilbenceno).

20 (c) Un método, que comprende utilizar dos sustancias teniendo reactividad entre sí, añadiendo una de ellas a un aceite, que deba ser encapsulado y añadiendo la otra a un líquido polar formando una fase continua y después haciendo reaccionar ambos en la cara intermedia entre la gota de aceite y la fase continua para formar una película de cápsula.

25 Sin embargo, en los métodos arriba mencionados a), b) y c) solo existe una sustancia formadora de película de célula en el inte

30

411568



rior de las gotas de aceite. En los métodos a) y c) existe el defecto de que la película resultante de cápsula tiene resistencia inferior a la presión y fricción, porque la reacción formadora de película prosigue sólo en la superficie de las gotas de aceite.

5           Por otra parte, en el método b) en que la película de cápsula es formada de un producto de reacción insoluble en aceite, producido por auto-polimerización de un material formador de película, teniendo un doble enlace en el interior de las gotas de aceite, el producto de reacción insoluble en aceite es formado no solo en  
10           la superficie de las gotas de aceite, sino en el interior de las gotas de aceite. Por consiguiente, no pueden obtenerse microcápsulas con una superficie cubierta con productos de reacción, pero microcápsulas globulares conteniendo aceite, en que el interior de las gotas de aceite está empaquetado con el producto de reacción,  
15           pueden obtenerse.

          En tales microcápsulas, puesto que la permeabilidad de la película de cápsula es grande, el aceite encerrado pasa al exterior y es liberado hacia el exterior al calentarse y, por consiguiente, los materiales encerrados no pueden conservarse durante un periodo  
20           de tiempo prolongado.

          Además, en el caso de que tales microcápsulas se utilicen para impedir la reacción de una sustancia encerrada en la cápsula con una sustancia fuera de la cápsula, este objeto no puede ser alcanzado porque la sustancia encerrada en la cápsula reacciona con  
25           la sustancia fuera de la misma, a través de la película de cápsula, puesto que la película de cápsula es permeable. Este es un problema técnico, que debe ser mejorado, particularmente en el caso de usar las arriba mencionadas microcápsulas en un papel copiator sensible a la presión.

30           Específicamente en el caso en que una hoja superior, prepara-

411568



da disolviendo un compuesto casi incoloro, cause una reacción de color (formador de color) en un aceite, encapsulando el aceite por el anterior método microencapsulador y aplicando las cápsulas resultantes a un soporte, se coloca sobre un papel inferior, preparado aplicando una sustancia reveladora (revelador) que puede formar un producto de color reaccionado con el formador de color y humedeciéndose con agua, existe el defecto de que el formador de color en las microcápsulas migra hacia la hoja inferior, pasando a través de la película de cápsula para causar niebla de color.

Por otra parte, en el caso de usarse una hoja central, en que se aplica un revelador a una superficie de un soporte y se aplican microcápsulas a su cara intermedia, la solución de cápsula se esparce o penetra en la superficie revestida con revelador a través de pequeñas aberturas en el soporte, si se usan microcápsulas de la técnica anterior y se aplican después de la aplicación del revelador. Por consiguiente, existe el defecto de que el valor comercial del papel copiator sensible a la presión se deteriora notablemente, porque el formador de color en la cápsula reacciona con el revelador de color y causa manchas de color.

Además, en el caso de producir papel registrador sensible a la presión, en que un revelador y microcápsulas de la técnica anterior, que contienen un formador de color, se aplican a la misma superficie del soporte, existe el inconveniente de que el revelador reacciona con el formador de color en las microcápsulas a través de la película de la cápsula para causar niebla de color.

Por lo tanto, un objeto del presente invento es procurar un procedimiento para producir microcápsulas, que son muy estables a la presión, fricción y al calor y en que la pared de cápsula tiene una permeabilidad muy baja.

El objeto arriba mencionado del presente invento puede alcanzar

411568



5 se por un procedimiento, que comprende emulsionar en un líquido polar, que es un aceite de fase continua (para ser microencapsulado) que contiene un compuesto teniendo un grupo, que es capaz de reaccionar con un grupo de hidrógeno activo (al que después se  
10 hará referencia como primera sustancia formadora de película de célula o formadora de pared de cápsula) y un compuesto teniendo un grupo de hidrógeno activo y que es soluble en el líquido aceitoso, que debe ser encapsulado (mencionado a continuación como una segunda sustancia formadora de película o formadora de pared  
15 de cápsula) que forma un compuesto de alto peso molecular reaccionando con la primera sustancia formadora de pared de cápsula, y formando la pared de la célula de la cápsula, reaccionando la primera sustancia formadora de pared de cápsula con un compuesto, teniendo un grupo de hidrógeno activo y siendo soluble (por lo menos parcialmente) en el líquido polar (mencionado a continuación  
20 como una tercera sustancia formadora de película de célula o formadora de pared de cápsula) en el líquido polar en la superficie de las gotas de aceite en el mismo sistema de reacción, en que se forma la pared de la célula por la reacción de la primera sustancia formadora de película de cápsula y la segunda sustancia formadora de pared de cápsula en el interior de las gotas de aceite, la combinación de la primera, segunda y tercera sustancias formadoras de pared de cápsula, empleándose en una cantidad formadora de pared de cápsula.

25 Los componentes del sistema pueden describirse brevemente como sigue:

(I) Primera sustancia formadora de pared de cápsula:

(a) Contiene por lo menos un grupo capaz de reaccionar con un compuesto conteniendo un hidrógeno activo;

30 (b) Se disuelve en el líquido aceitoso para reacción, usando

411568



un auxiliar disolvente, si fuera necesario;

(c) Puede ser, pero no necesita ser, insoluble en el líquido polar;

5 (d) Forma un producto de reacción con la tercera sustancia formadora de pared de cápsula, insoluble en líquido aceitoso y líquido polar.

(II) Segunda sustancia formadora de pared de cápsula:

(a) Contiene un hidrógeno activo;

(b) Igual que (I) (b);

10 (c) Preferentemente insoluble en líquido polar;

(d) Forma un producto de reacción con una primera sustancia formadora de pared de cápsula, insoluble en líquido aceitoso y líquido polar;

(III) Tercera sustancia formadora de pared de cápsula:

15 (a) Contiene un hidrógeno activo;

(b) Por lo menos parcialmente soluble en líquido polar;

(c) Puede ser, pero no necesita ser, insoluble en líquido polar;

(d) Véase (I) (d).

20 En explicaciones detalladas del presente invento, las arriba mencionadas sustancias formadoras de pared de cápsula, pueden añadirse al líquido polar después de emulsionarse el aceite o un aceite que contenga la primera sustancia formadora de pared de cápsula y la segunda sustancia formadora de pared de cápsula puede emulsionarse en el líquido polar, que contiene la tercera sustancia formadora de pared de cápsula.

25 El procedimiento, que comprende primeramente el hacer reaccionar la primera sustancia formadora de pared de cápsula con la segunda sustancia formadora de pared de cápsula en el aceite, que  
30 debe ser encapsulado, emulsionando este aceite y después haciendo

411568

207



5 reaccionar la tercera sustancia formadora de pared de cápsula en la superficie de la gota de aceite para formar una película de cápsula, parece similar al presente invento. Sin embargo, éste es esencialmente diferente del presente invento en la solución técnica, y la estabilidad de las cápsulas a la presión y fricción es muy inferior a aquella del presente invento.

10 No solo las microcápsulas, producidas por el procedimiento del presente invento, tienen muy buena resistencia a la presión y a la fricción y buena estabilidad al calor, sino que además la permeabilidad de la pared de la cápsula es muy baja.

Además, en el procedimiento del presente invento, la emulgación puede realizarse fácilmente y pueden obtenerse con facilidad cápsulas teniendo un tamaño uniforme.

15 Como resultará claro de lo arriba expuesto, el presente invento no podía haberse esperado de ninguna "combinación" de conocimientos sobre procedimientos anteriores conocidos para producir microcápsulas.

20 La primera y segunda sustancias formadoras de pared de cápsulas, usadas en el presente invento, son compuestos, que forman un compuesto de alto peso molecular, que es insoluble, tanto en el aceite, como en el líquido polar, reaccionando entre sí en el aceite.

25 La tercera sustancia formadora de pared de cápsula, es un compuesto, que puede ser disuelto o dispersado en el líquido polar (que es una fase continua) y puede formar una sustancia de alto peso molecular, que es insoluble, tanto en el aceite como en el líquido polar al reaccionar con la primera sustancia formadora de pared de cápsula.

30 Como ejemplos preferidos de la primera sustancia formadora de pared de cápsula, usada en el presente invento, existen los compuestos, que tienen dos o más grupos de isocianato, grupos de

411568

207



isotiocianato, grupos epoxi, grupos de cloruro ácido, grupos de cloroformato o epiclorohidrina. Como ejemplos preferidos de la segunda sustancia formadora de pared de cápsula, usada en el presente invento, existen compuestos, que tienen dos o más grupos hidroxilo, grupos carboxilo, grupos mecapto, grupos amino, etc.

Como ejemplos preferidos de la tercera sustancia formadora de pared de cápsula, existen compuestos teniendo dos o más grupos amino, grupos hidroxilo, grupos carboxilo, grupos mercapto o sales de metal de álcali de compuestos aromáticos polihidroxilo.

Ejemplos de combinaciones preferidas de estas sustancias se ilustran en la tabla 1.

Tabla 1

Sistema de combinación	Primera sustancia formadora de pared de cápsula	Segunda sustancia formadora de pared de cápsula	Tercera sustancia formadora de pared de cápsula
1	Poliisocianatos, productos de adición de poliisocianato teniendo grupos restantes de isocianato, poliisotiocianatos o los productos de adición de poliisotiocianato, teniendo grupos restantes de isotiocianato y epiclorohidrina;	Compuestos polihidroxilo, ácidos policarboxílicos, politioles (compuestos mecapto) y resinas de fenol-formaldehído;	Poliaminas o sus productos modificados, compuestos polihidroxilo, ácidos policarboxílicos y politioles.
2	Compuestos epoxi;	Poliaminas o sus productos modificados;	Poliaminas o sus productos modificados;
3	Cloruros de ácido polibásico y cloroformatos polivalentes;	Compuestos polihidroxilo de resinas de fenol-formaldehído, politioles y ácidos policarboxílicos;	Poliaminas o sus productos modificados, sales de metal de álcali de compuestos de fenol formaldehído y sales de metal de álcali de compuestos polihidroxilo aromáticos

41 1568



En el sistema de combinación, las primeras, segundas y terceras sustancias formadoras de pared de cápsulas son diferentes entre sí.

5 Las sustancias formadoras de pared de cápsula, usadas en las combinaciones arriba citadas, no deberán entenderse como limitando el invento, es decir que las sustancias formadoras de pared de cápsula, añadidas al aceite, que debe ser encapsulado, no siempre deber estar limitadas a dos clases, sino que pueden usarse más de dos clases de las mismas.

10 Por ejemplo, es posible usar una sustancia B' formadora de pared de cápsula, que sea reactiva con una sustancia A formadora de pared de cápsula, junto con dos clases de sustancias A y B formadoras de pared de cápsula, que sean reactivas entre sí. Además, pueden usarse dos clases de sustancias A' y B' formadoras de pared de cápsulas, que sean reactivas entre sí, conjuntamente con dos clases de sustancias A y B formadoras de pared de cápsulas, que sean reactivas entre sí.

15 Además, como tercera sustancia formadora de pared de cápsula, existente en el líquido polar, que es una fase continua, pueden usarse dos o más sustancias, que reaccionen por lo menos con una de las sustancias formadoras de pared de cápsula incluidas en el aceite, que deba ser encapsulado y que forman una sustancia insoluble, tanto en el aceite, como en el líquido polar.

25 Como poliisocianato y el producto de adición de poliisocianato conteniendo grupo de isocianato, pueden citarse, por ejemplo, compuestos alifáticos o aromáticos, tales como los diisocianatos y diisotiocianatos, es decir, m-fenilenodiisocianato, p-fenilenodiisocianato, 2,6-tolilenodiisocianato, 2,4-tolilenodiisocianato, naftaleno-1,4-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil-diisocianato, 3,3'-dimetildifenil-metano-4,4'-diisoc

30

411568



5 cianato, xilileno-1,4-diisocianato, xilileno-1,3-diisocianato, 4,4'-difetilpropanodiisocianato, trimetilenodiisocianato, hexametileno-diisocianato, propileno-1,2-diisocianato, butileno-1,2-diisocianato, etilidindiisocianato, ciclohexileno-1,2-diisocianato, ciclohexileno-1,4-diisocianato, xilileno-1,4-diisotiocianato, etilidindiisotiocianato y hexametileno-diisotiocianato; triisocianato, tales como 4,4',4''-trifenilmetano-triisocianato, tolueno-2,4,6-triisocianato y polimetileno-polifenilisocianato; tetraisocianatos, tales como 4,4'-dimetil-difenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianatos; y  
10 productos de adición, teniendo dos o más grupos isocianato en la molécula, que son preparados añadiendo los arriba mencionados poliisocianatos a poliaminas, ácidos policarboxílicos, polióles, compuestos polihidroxilo, compuestos epoxi, etc.

15 Como ejemplos del compuesto epoxi, existen, éteres alifáticos de glicidilo, en que los grupos alifáticos preferidos tienen de 3 a 18 átomos de carbono, tales como diglicidiléter, glicerín triglicidil-éter y polialil glicidiléter; ésteres alifáticos de glicidilo, tales como el diglicidil éster de ácido linoléico dímero; éteres aromáticos de glicidilo, tales como el diglicidil éster de bisfenol A, el éster de triglicidilo de trihidroxifenilpropano y el éster de tetraglicidilo de tetrafenilenoetano; y mezclas de glicidil éter-éster, tales como el diglicidil éster éster de ácido 4,4-bis-(4-hidroxifenil)-pentanóico.

25 Como ejemplos de cloruros de ácido polibásicos existen cloruros de ácido policarboxílico alifáticos (alcance preferido de átomos de carbono en el grupo alifático: 3-18 átomos de carbono) y aromáticos (número preferido de anillos aromáticos: 1 ó 2), es decir, cloruro de ácido adípico, cloruro de sebacoilo, cloruro de taloilo, cloruro de tereftaloilo, poliaminas hidroxiladas, etc.

30 Como ejemplos de policloroformatos existen compuestos, en que

411568



por lo menos dos grupos de cloroformato se enlazan entre sí a través de un hidrocarburo alifático o aromático, tal como el hexa metileno-bis-(cloroformato), p-fenileno-bis-(cloroformato),  $\text{ClOCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCCl}$ , etc.

5            Como ejemplos de compuestos polihidroxi, existen alcoholes polihídricos alifáticos y aromáticos, hidroxipoliésteres e hidroxipolialquileno éteres, etc. Por ejemplo, alcoholes polihídricos aromáticos y alifáticos, tales como catechol, resorcinol, hidroquinona, 1,2-dihidroxi-4-metilbenceno, 1,3-dihidroxi-5-metilbenceno, 10            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, bis-fenol A, 2,2'-bis-(4-hidroxifenil) butano, 2,2'-bis-(4-hidroxifenil) isopentano, 1,1'-bis-(4-hidroxifenil)-15            ciclopentano, 1,1'-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-propano, bis-(2-hidroxifenil)-metano, xilenodiol, etileno glicol, 1,3-propileno glicol, 1,4-butileno glicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-heptanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,1,1-trimetilolpropano, hexanotriol, pentaeritritol, 20            glicerina y sorbitol, pueden utilizarse.

          Como ejemplos de poliéster hidroxilado, existen aquellos producidos de ácidos policarboxílicos y alcoholes polihídricos. Como ácido policarboxílico para producir los hidroxipoliésteres, existen, por ejemplo, poliácidos alifáticos, tales como ácido málico, 25            ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico, ácido pimélico, ácido maléico, etc., o poliácidos aromáticos, tales como, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Como alcohol polihídrico pueden usarse aquellos mencionados hasta ahora.

          Como hidroxipolialquileno éter, existen por ejemplo, productos de condensación de óxidos de alquileno y alcoholes polihídri-



411568

cos. Como óxido de alquileno, usado para producir los hidroxipolialquileno éteres, existen óxido de butileno, óxido de amileno, óxido de propileno y óxido de etileno. Como alcohol polihídrico, pueden usarse los compuestos hasta ahora mencionados (es decir, 5 aductos de sorbitol o trimetilol con óxido de propileno u óxido de etileno, tal como ACTCOL XS-550 B (nombre comercial, aducto de sorbitol con óxido de propileno, fabricado por Takeda Chemical Industries Ltd., valor OH 550, viscosidad 5.500 cps) y NEWPOL GEP 10 2.800 (nombre comercial, aducto de trimetilol con óxido de etileno y óxido de propileno, peso molecular medio 2.800).

Existen como ácidos policarboxílicos, por ejemplo, ácidos policarboxílicos alifáticos, tales como ácido pimélico, ácido su 15 bérico, ácido aceláico y ácido sebácico; ácidos policarboxílicos aromáticos, tales como ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido 4,4'-bifenil-bicarboxílico y ácido 4,4'-sulfonil-dibenzóico.

Como ejemplos de politioles pueden citarse los productos de condensación de tioglicol y productos de reacción de alcoholes polihídricos y adecuados glicoles de tioéter.

Como hidroxipoliamina pueden citarse, por ejemplo, aductos 20 de una poliamina con un óxido de alquileno, tal como ACTCOL IR 45 (nombre de comercio, aducto de etilamina con óxido de propileno, fabricado por Takeda Chemical Industries Ltd., valor OH 500, viscosidad 5.500 cps) y ACTCOL XGR 48 B (nombre comercial, aducto de amina aromática con óxido de propileno, fabricado por Takeda Chemical Industries Ltd., valor OH 360, viscosidad 30.000 cps). 25

Como poliamina o producto modificado de la misma pueden citarse, por ejemplo, poliaminas aromáticas, tales como o-fenileno 30 diamina, p-fenilenodiamina y diaminonaftaleno, poliaminas alifáticas, tales como 1,3-propilenodiamina, dietilenotriamina y 1,6-hexametilenodiamina y productos de adición de poliaminas aromáticas y

411568



alifáticas y compuestos epoxi. También pueden usarse compuestos  
teniendo un gran número de grupos amino en la molécula, tales  
como gelatina. Más específicamente, si un compuesto tiene dos o  
más grupos amino en la molécula, puede usarse como la poliamina  
5 o producto modificado de poliamina en el presente invento. Como  
sales del metal de álcali de los compuestos polihidroxi aromáti-  
cos pueden citarse, por ejemplo, la sal de sodio de bisfenol A,  
la sal de potasio de un condensado de fenol-fomalina, sales de  
álcali de 2,2'-bis(4-hidroxifenilpropano), sales de álcali de  
10 1,5-dihidroxinaftaleno y sales de álcali de fenolftaleina.

La tercera sustancia formadora de pared de cápsula puede  
añadirse después de emulsionarse el aceite, que debe encapsular-  
se, conteniendo la primera y segunda sustancias formadoras de pa-  
red de cápsula en el líquido polar o añadirse en el líquido polar  
15 antes de emulsionar. Sin embargo, se prefiere añadir después de  
emulsionar, porque la emulgación puede realizarse fácilmente y  
pueden obtenerse fácilmente cápsulas teniendo un tamaño uniforme  
de gota, puesto que las gotas de aceite no se agregan en la emul-  
gación y la viscosidad de la emulsión no se incrementa rápidamen-  
20 te. Los aceites útiles en el presente invento son líquidos inmisi-  
cibles con agua, tales como aceites vegetales, aceites animales,  
aceites minerales y aceites sintéticos. Cualquier aceite, que  
cumpla con este criterio, puede emplearse generalmente sin limi-  
tación por las otras propiedades y/o clases de los mismos. Los  
25 ejemplos específicos de tales aceites incluyen aceite de parafi-  
na, aceite de semilla de algodón, aceite de soja, aceite de  
maiz, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de pescado, man-  
teca, parafinas cloradas, difenilos clorados, dibutil ftalato,  
diocetil ftalato, tributil fosfato, tricresil fosfato,  
30 dibutil maleato, o-diclorobenceno, alquilnaftaleno, tolueno y

411568



alcohol de bencilo.

El ejemplo más típico del líquido polar, que forma una fase  
continua es, agua, butetileno glicol, glicerina, butil alcohol,  
octil alcohol, etc. que pueden usarse. El líquido polar, usado  
5 en el presente invento, es inmisible con el aceite, que debe ser  
encapsulado.

Con el fin de emulsionar el aceite arriba mencionado en el  
líquido polar, pueden usarse coloides protectores o agentes super-  
ficie activos en una cantidad preferentemente desde 2 a 20% de pe-  
10 so y desde 0,05 a 1% de peso, basado en el líquido polar empleado,  
respectivamente. Como coloide protector pueden citarse, por ejem-  
plo, sustancias naturales y sintéticas hidrófilas de alto peso mo-  
lecular, tales como gelatina, goma arábica, caseina, carboximetil  
celulosa, almidón, polivinil alcohol, etc. Como agente superficie  
15 activo, pueden citarse, por ejemplo, agentes superficie activos  
aniónicos, tales como alquilbenceno sulfonatos, alquilnaftaleno  
sulfonato, polioxietileno sulfatos y aceite rojo de Turquía y  
agentes superficie activos no iónicos, tales como polioxietileno  
alquil éter, polioxietileno alquilfenol éter y éster de ácido  
20 graso de sorbitano.

Con el fin de acelerar la reacción entre las sustancias forma-  
doras de pared de cápsula pueden usarse catalizadores.

El catalizador puede añadirse en una pequeña cantidad (es de  
cir, en una cantidad catalítica, usada convencionalmente) bien sea  
25 al aceite, que deba encapsularse o al líquido polar, que forma  
una fase continua. Por el uso del catalizador, la reacción, que  
forma la pared de la cápsula, prosigue más eficazmente y es posi-  
ble rebajar ulteriormente la permeabilidad/la pared de la cápsula  
para abreviar el tiempo requerido para la formación de la pared  
30 de la cápsula. Además, resulta posible encapsular a temperatura

411568

20000



más baja cuando es usado un catalizador.

Como ejemplos del catalizador, pueden usarse catalizadores que causan una reacción de adición con un grupo de isocianatos, tal como aminas, compuestos de metal orgánicos, sales de metal de ácidos orgánicos y fosfina terciaria, que se utilizan preferente-  
5 mente en el caso de emplear poliisocianatos o grupos de isocianatos conteniendo productos de adición de poliisocianato, como primera sustancia formadora de pared de cápsula.

Como amina, usada como catalizador en el presente invento,  
10 pueden citarse, por ejemplo, trialquilaminas, tales como trietil amina, tetraalquildiamina, tales como N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, aminoalcoholes, tales como dimetiletanolamina, etoxilamina, etoxildiamina, aminas de éster, tales como bis-(diethyl-  
etanolamina) adipato, trietilenodiamina, derivados de N,N-dimetil  
15 ciclohexilamina, derivados de morfolina, tales como N-metilmorfo lina y derivados de piperacina tales como N,N'-diethyl-2-metil-piperacina y N,N'-bis-(2-hidroxi-propil)-2-metilpiperacina.

Los ejemplos de compuestos orgánicos de metal incluyen compuestos orgánicos complejos, conteniendo estaño, plomo, cadmio, co  
20 balto, aluminio, potasio, cromo o zinc como metal central.

Los más típicos compuestos complejos orgánicos de estaño son, por ejemplo, dibutil estaño laurato y dibutil estaño-(2-etilhexoato)

Como sales de metal de ácidos orgánicos pueden citarse, por ejemplo, sales de metal, tales como sales de estaño, de plomo, de  
25 cadmio, de cobalto, de aluminio, de potasio, de cromo y de zinc, de ácido oléico, ácido nafténico, ácido caprónico y ácido octílico.

Entre estos compuestos los ejemplos de sales de estaño de ácidos orgánicos incluyen, oleato estannoso, estaño 2-etilcaproa  
to, naftenato de estaño y octilato de estaño.

Como ejemplos de fosfinas terciarias pueden citarse trialquil  
30 fosfinas y dialquibencil fosfinas (como ejemplos del grupo alqui

411568



lo, grupos de alquilo inferiores, tales como etilo y butilo son preferidos). Estos catalizadores pueden usarse solos, pero pueden usarse conjuntamente varias clases de catalizadores. Especialmente se obtienen buenos resultados usando aminas conjuntamente con  
5 compuestos orgánicos de metal o sales de metal de ácidos orgánicos.

Con el fin de acelerar la reacción entre la primera sustancia formadora de pared de cápsula y la segunda sustancia formadora de pared de cápsula y la reacción entre la primera sustancia formadora de pared de cápsula y la tercera sustancia formadora de pared de cápsula, el sistema puede ser calentado, pero es necesario que la temperatura del sistema sea inferior, bien sea al punto de ebullición del líquido polar, que es de fase continua o al punto de ebullición del aceite, que deba encapsularse. Puede  
10 usarse generalmente una temperatura desde la temperatura ambiente hasta justo por debajo del punto de ebullición del líquido.

El tiempo y la presión de reacción pueden variar grandemente en el régimen de temperatura arriba citado, es decir, que la temperatura es usualmente la atmosférica, como en el caso de los ejemplos, puesto que no hay necesidad de presiones subatmosféricas o superatmosféricas, y la reacción se continúa meramente durante un tiempo suficiente para completar la reacción, por ejemplo, desde unos pocos segundos hasta llegar a un día, dependiendo de los reactivos y de la temperatura seleccionada.

Microcápsulas conteniendo aceite, producidas por el procedimiento del presente invento, tienen paredes de cápsula de muy elevada resistencia y baja permeabilidad. Por lo tanto, muestran buenos resultados cuando se utilizan en un papel copiator sensible a la presión.

30 Las microcápsulas producidas por el presente invento, tie-

411568<sup>28723</sup>



nen la ventaja de que no se causa niebla de color, si el revelador se pone en contacto con una solución de cápsula durante la producción de un papel copiadador sensible a la presión, porque la permeabilidad de la película de la cápsula es muy baja. Tales mi  
5 crocápsulas tienen la ventaja de que, productos teniendo un valor muy alto, pueden producirse de ello porque no se causa niebla de color durante la producción de un papel central o de un papel registrador sensible a la presión, en que las microcápsulas, conteniendo el formador de color y el revelador, se apliquen a la misma superficie.  
10

En el caso de que se añada un aceite de perfume en las microcápsulas, producidas en el presente invento, el componente de perfume no pasará a través de las paredes de la cápsula y se retiene durante un largo periodo de tiempo.

15 En el caso de que la primera y segunda sustancias formadoras de pared de cápsula sean insolubles en el aceite, que deba ser encapsulado, pueden añadirse al aceite disolventes, tales como acetona, tetrahidrofurano, metil etil cetona y etil acetato, como un disolvente auxiliar, que disuelve las sustancias  
20 formadoras de pared de cápsulas y es miscible con el líquido aceitoso, que deba ser encapsulado. Puede emplearse el auxiliar disolvente en una cantidad de menos de 50% de peso pero más de 0% de peso, basado en el aceite (usualmente menos de 10%).

Varios ejemplos del presente invento se indicarán ahora.  
25 Sin embargo, el presente invento no debe ser limitado a estos ejemplos.

Ejemplo 1

7 g de KOLONATE HL (producto de adición de hexametileno diisocianatotrimetilolpropano (proporción molar 3:1) conteniendo  
30 grupos de isocianato, producido por Nippon Polyurethane Indus

411568



try Co. Ltd.) como primera sustancia formadora de pared de cápsu  
la y 1 g de ACTCOL 51-530 (polioxipropilenopoliol., viscosidad:  
28.000, producido por Takeda Chemical Industries, Ltd.) como se-  
gunda sustancia formadora de pared de cápsula, se añadieron a 30 g  
5 de dipropilnaftaleno, que fue el aceite que debía encapsularse.  
Después de disolver se añadió a ello 1 g de dibutil estaño laurato

Este aceite fue añadido a 60 g de agua a 20° C, que contenía  
2 g de carboximetil celulosa (viscosidad: 10-20 cp a 25° C (2%  
de peso); valor de eterificación: alrededor de 0,7) y 2 g de polivi  
10 nil alcohol (polimerización media: 550; saponificación: 88 moles  
%), con agitación, para formar gotas de aceite, teniendo un diá-  
metro de 4-10 micras. El sistema entonces fue diluido añadiendo  
80 g de agua. Como tercera sustancia formadora de pared de cápsu-  
la, se empleó 6 g de agente de cura Epon (EPIGURE U) (producto de  
15 compuesto de adición de poliamina alifática-epoxi (compuesto  
poliamino), viscosidad: 60-120 Gardner-Holdt (23° C), nitrógeno  
de amina: 18-21%, producido por Shell Chemical Co.) añadiéndose  
al agua que formó la fase continua.

La tempera del sistema se mantuvo para que no pasara por  
20 encima de 20° C durante la operación arriba mencionada. La tempe-  
ratura del sistema entonces fue elevada a 85° C durante 6 horas con  
el fin de acelerar la reacción entre la primera sustancia forma-  
dora de pared de cápsula y la segunda sustancia formadora de pa-  
red de cápsula y la reacción entre la primera sustancia formadora  
25 de pared de cápsula y la tercera sustancia formadora de pared de  
cápsula, para completar la encapsulación. Por lo tanto, se obtu-  
vieron microcápsulas conteniendo dipropilnaftaleno, cubiertas  
con una pared de cápsula.

Siguiendo los procedimientos arriba citados, también se obtu  
30 vieron microcápsulas según el presente invento empleando ACTCOL

411568



IR 45 (producto de adición de etilenodiaminapropilenoóxido, valor OH = 500. Viscosidad = 5.500 cps, producido por Takeda Chemical Industries, Ltd.) para ACTCOL 51-530.

5 Por otra parte, para fines de comparación, la primera sustancia formadora de pared de cápsula y la segunda sustancia formadora de pared de cápsula, arriba mencionadas, se disolvieron en dipropilnaftaleno. Después de añadir dibutil estaño laurato, como catalizador, la solución fue calentada a 65° C durante 3 horas, para hacer reaccionar la primera sustancia formadora de pared de cápsula  
10 con la segunda sustancia formadora de pared de cápsula. En este caso, la viscosidad del aceite de dipropilnaftaleno, que debe encapsularse, aumentó notablemente, y el aceite se semisolidificó. Este aceite fue emulsionado en agua, conteniendo carboximetil celulosa y polivinil alcohol, como en el primer lote. En este caso, fue im  
15 posible la emulgación, porque una sustancia que era insoluble en el aceite ya se había formado en el aceite por la reacción de la primera sustancia formadora de pared de cápsula y la segunda sustancia formadora de pared de cápsula.

Ejemplo 2

20 Microcápsulas conteniendo una solución formadora de color para papel registrador sensible a la presión, que estuvieron cubiertas con una película de célula muy fuerte, con una propiedad impermeable se produjeron de la misma manera que en el ejemplo 1, pero usando 32 g de dipropilnaftaleno en solución conteniendo 1,5 g de  
25 lactona violeta cristal y 0,5 g de azul de leucometileno de benzoi lo disueltos en ello como formador de color, en lugar de 30 g de dipropilnaftaleno.

Esta solución de cápsula fue aplicada a un papel y se secó para producir una hoja superior registradora sensible a la presión.

30 En esta hoja superior no se causó permeación del contenido en

411568



absoluto después de calentar a 100° C durante 10 horas y no se observó en absoluto deterioración de la habilidad coloreadora a una presión común del registro sensible a la presión en la hoja inferior.

5            Además, una solución reveladora, compuesta de 30 partes de agua, 100 partes de arcilla ácida y 20 partes de látex SBR se aplicó a esta hoja superior y se secó para producir una hoja registradora sensible a la presión, que pudo ser auto-registrada. Esta hoja, que era blanca, no se coloreó. No se observó niebla  
10 de color, cuando la superficie fue frotada con papel, etc., pero se obtuvieron imágenes azules claras al escribir encima. Se obtuvieron resultados similares empleando ACTCOL IR 45 en lugar de ACTCOL 51-530. Se ejecutaron ensayos de comparación (A) y (B) como sigue:

15            (A): Se realizó encapsulación usando solamente una reacción formadora de pared de cápsula en el interior de la gota de aceite con COLONATE HL, como primera sustancia formadora de pared de cápsula y ACTCOL 51-530 como segunda sustancia formadora de pared de cápsula. No se usó el agente de cura epon Epicure U como  
20 tercera sustancia formadora de pared de cápsula en este ejemplo. Más específicamente, se añadieron 7 g de COLONATE HL y 1 g de ACTCOL 51-530, a 32 g de solución de dipropilnaftaleno, conteniendo 1,5 g de lactona violeta cristal y 0,5 g de azul de leucometileno de benzoilo, como formador de color del papel registrador sensible a la presión. Después de disolver 1 g de dibutil  
25 estaño laurato, se añadió como catalizador.

          Este líquido aceitoso fue añadido a 60 g de agua, conteniendo 2 g de carboximetil celulosa y 2 g de polivinil alcohol a 20° C con vigorosa agitación. Después de la formación de gotas de aceite teniendo un diámetro de 4-10 micras, la solución  
30

411568



fue diluida añadiendo 80 g de agua. La temperatura del sistema fue mantenida para no superar 20<sup>o</sup> C durante la operación arriba mencionada. Con el fin de acelerar la reacción, la temperatura del sistema fue elevada a 85<sup>o</sup> C y se concluyó la encapsulación.

5           La pared de cápsula de las microcápsulas, así resultantes, obtuvo una permeabilidad muy alta, es decir, con una hoja superior registradora sensible a la presión, producida aplicando esta solución de cápsula a un papel y secando, los contenidos de cápsula salieron de las cápsulas y se perdió la habilidad coloreadora de la hoja superior con una hoja inferior registradora sensible a la presión común.

10           Además, la arriba mencionada solución reveladora fue aplicada a una hoja superior registradora sensible a la presión, revestida con esta solución de cápsula y se secó para producir una hoja registradora sensible a la presión, que pudo ser auto-registrada. Esta hoja se coloreó en azul con el paso del tiempo aún sin escribir y, por consiguiente, no pudo usarse prácticamente.

15           (B): La encapsulación fue realizada usando solo una reacción formadora de pared de cápsula en el exterior de la gota de aceite usando COLONATE HL como primera sustancia formadora de pared de cápsula y agente de cura U Epon como tercera sustancia formadora de pared de cápsula, es decir, sin usar la segunda sustancia formadora de pared de cápsula en el ejemplo 2.

20           Más específicamente, se añadieron 7 g de COLONATE HL a 32 g de una solución de dipropilnaftaleno conteniendo 1,5 g de lactona violeta cristal y 0,5 g de azul de leuco metileno de benzoilo como formador de color para papel registrador sensible a la presión. Entonces la solución fue añadida a 60 g de agua conteniendo 2 g de carboximetil celulosa y 2 g de polivinil alcohol disuelto en el mismo a 20<sup>o</sup> C con vigorosa agitación. Después de formación de go-

411568



tas de aceite teniendo un diámetro de 4-10 micras, el sistema fue diluido añadiendo 80 g de agua al mismo, agregando 6 g de agente de cura U Epon al agua, que tenia fase continua. La temperatura del sistema fue mantenida para que no fuera superior a 20° C durante esta operación. Con el fin de acelerar la reacción formadora de pared de cápsula, la temperatura del sistema fue elevada a 85° C para concluir la encapsulación. Las microcápsulas resultantes mostraron débil resistencia a la presión y fricción. Específicamente, una hoja superior registradora sensible a la presión, producida aplicando esta solución de cápsula a papel y secando, fue colocada debajo de una hoja reveladora, preparada aplicando la arriba mencionada solución reveladora y secando para poner en contacto la capa reveladora con la capa de cápsula. Entonces, la hoja reveladora fue movida 15 cm. bajo una presión de 100 g/cm<sup>2</sup>, por lo que se causaron manchas de color azul, debidas a la fricción sobre la hoja reveladora. El grado de mancha de color fue notablemente elevado en comparación con la mancha de color causada de la misma manera usando una hoja superior registradora sensible a la presión, obtenida por el procedimiento de este invento según el ejemplo 2.

Además, la arriba mencionada solución reveladora fue aplicada a esta hoja superior y secada para producir una hoja registradora sensible a la presión, que pudo auto-registrarse. Se causó una niebla azul/sobre esta hoja, no solo escribiendo a presión, sino también frotando su superficie con papel, etc. y por consiguiente era difícil de manipular.

### Ejemplo 3

A 20 g de dimetildifenilmetano como aceite, 5 g de TAKENATE D-103 (tolilendiisocianato-trimetilolpropano producto de adición (proporción molar = 3:1) teniendo grupos isocianatos restantes

411568

28 FEB 1968



y 25% de etil acetato, producido por Takeda Chemical Industry, Ltd.) se añadió como sustancias formadoras de pared de cápsula. Con el fin de disolver completamente las sustancias formadoras de pared de cápsula en el aceite, se añadió a ello 7 g de acetona.

5 A este líquido aceitoso se añadieron 2 g de TAKELAC U-25 (poliéster-poliol) como segunda sustancia formadora de pared de cápsula. Este líquido aceitoso fue añadido a 60 g de agua, conteniendo 3 gotas de aceite rojo de Turquía, 3 g de goma arábiga y 2 g de polivinil alcohol disuelto en ello, a 18° C, con vigorosa agita-

10 ción. Después de formación de gotas de aceite teniendo un diámetro de 50-20 micras, el sistema fue diluido añadiendo 100 g de agua, 3 g de agente U curador Epon, como tercera sustancia formadora de pared de cápsula y 2 g de EPOMATE QX-3 (agente endurecedor para resinas epoxi (producto modificado de poliamina) viscosidad: 20 poises (20° C), equivalente de hidrógeno activo: 85,

15 producido por Ajinomoto Co., Ltd.) se añadieron al agua. La temperatura del sistema se mantuvo para no pasar de 20° C durante las operaciones arriba mencionadas. El sistema fue agitado durante un día y una noche a temperatura ambiente para concluir la encapsu-

20 lación. Como resultado, se obtuvieron microcápsulas incluyendo dimetildifenilmetano encerrado en una fuerte pared de cápsula.

#### Ejemplo 4

Una gota de aceite rojo de Turquía, 1 g de carboximetil celulosa se usó en el ejemplo 1 y se usaron 2 g de polivinil alcohol como en el ejemplo 1 y se disolvieron en 80 g de agua. Además, se añadieron 2 g de EPOMATE N 002 (agente endurecedor para resinas epoxi (producto modificado de poliamina), viscosidad: 20 poises (20° C), equivalente de hidrógeno activo: 85, producido por Ajinomoto Co., Ltd.) como tercera sustancia formadora de pared de cápsula y se disolvió en el sistema. A esta solución acu-

25

30

411568 28 FEB 1971



sa se añadieron 35 g de dipropilnaftaleno (como aceite) conteniendo 7 g de TAKENATE D-120 N (producto de adición de bi-ciclohexil metano, diisocianato-trimetilol propano (proporción molar = 3:1) teniendo grupos isocianatos restantes, contenido de grupo isocianato: 11,3%, producido por Takeda Chemical Industry, Ltd.) como primera sustancia formadora de pared de cápsula, 2 g de agente de cura Epon 828 (compuesto epoxi, viscosidad: 120-150 poises (25°C), equivalente epoxi: 184-194, peso molecular: 380, producido por Shell Chem. Co.) y 10 g de aceite de perfume AROMA ORANGE (producido por Ogawa Kogyo Co.) se añadieron con vigorosa agitación para formar gotas de aceite teniendo un diámetro de 20-50 micras. La temperatura del sistema se mantuvo para no superar 20°C durante las operaciones arriba mencionadas. 100 g de agua de 20°C se añadieron al sistema. La temperatura del sistema fue elevada a 50°C y el sistema fue agitado durante 3 horas para concluir la encapsulación. Así se obtuvieron microcápsulas conteniendo aceite de perfume.

La solución de cápsula resultante fue aplicada a papel y se secó. Cuando se dejó reposar el papel revestido durante 6 meses a temperatura ambiente, el contenido de AROMA ORANGE no se evaporó de la cápsula y las mismas emitieron un fuerte olor, semejante a las naranjas, cuando se destruyeron a presión.

Ejemplo 5

6 g de aceite de cura Epon 828 (resina epoxi para revestimientos, producida por Shell Chem. Co.) se disolvieron como primera sustancia formadora de pared de cápsula, en 20 g de tolueno. Se añadieron 2 g de o-fenileno-diamina a esta solución de tolueno, como segunda sustancia formadora de pared de cápsula.

Este líquido aceitoso fue añadido a 50 g de agua conteniendo 2 gramos de gelatina y 3 g de polivinil alcohol, disuelto en la

411568 28773



5 misma, con vigorosa agitación, para formar gotas de aceite, teniendo un diámetro de 60-100 micras. La arriba mencionada operación fue realizada a una temperatura no superior a 15° C. A esta fase continua se añadieron 6 g de dietilenotriamina como tercera sustancia formadora de pared de cápsula. Con el fin de acelerar la reacción y formar la pared de cápsula, la temperatura del sistema fue elevada a 85° C. El sistema fue agitado durante todo un día y una noche para concluir la encapsulación. Así se consiguieron microcápsulas conteniendo tolueno.

10 Las microcápsulas fueron separadas por filtración y secadas, dejando reposar entonces a temperatura ambiente. Las paredes de cápsula de las microcápsulas tenían resistencia mecánica muy elevada y las cápsulas no fueron destruidas durante la filtración.

15 Además, las cápsulas tuvieron excelente resistencia térmica y el tolueno encerrado difícilmente salió, aún durante el calentamiento a 100° C durante 10 horas.

#### Ejemplo 6

20 7 g de tolilenediisocianato y 1 g de cloruro de ácido tereftálico se añadieron como primera sustancia formadora de pared de cápsula a 25 g de xileno como aceite para ser encapsulado. A este líquido aceitoso se añadieron 2 g de ácido 4,4'-bifenildicarboxílico, como segunda sustancia formadora de pared de cápsula. Con el fin de disolver completamente estas sustancias formadoras de pared de cápsula, se añadieron 7 g de tetrahidrofurano a este líquido aceitoso con agitación. La operación, arriba mencionada, fue realizada a una temperatura no mayor de 10° C. Este líquido aceitoso fue añadido a 60 g de agua conteniendo 2 g de polivinil alcohol y 2 g de carboxidimetil celulosa a una temperatura por debajo de 10° C con vigorosa agitación para emulsionar el sistema.

30 Después de añadir 100 g de agua, a 10° C, a este sistema, se

411568

2070



añadieron 4 g de tioglicol y 3 g de la sal de sodio y un producto de pre-aición de fenol-formalina, como tercera sustancia formadora de pared de cápsula.

5 La temperatura del sistema fue elevada a 80° C. Esta temperatura fue mantenida durante todo un dia y una noche con agitación para concluir la encapsulación. Así se obtuvo una solución de microcápsula conteniendo xileno.

Ejemplo 7

10 3 g de Epicote 828, 3 g de ACTCOL 51-530 y 6 g de TAKEMATE D-103 (compuesto de adición tolilendiisocianato-trimetilolpropa no (proporción molar = 3:1)) se añadieron, como sustancias formadoras de pared de cápsula, a 30 g de dipropilnaftaleno, como aceite (conteniendo 10 g de aceite de perfume de rosa, producido por Ogawa Kogyo Co.) para ser encapsulado. Con el fin de disolver com  
15 pletamente estas sustancias formadoras de pared de cápsula, se añadieron 7 g de acetona. En este caso, las combinaciones de las sustancias formando la pared de cápsula fueron D-103 y Epicote 828 y D-103 y ACTCOL 51-530 que reaccionaron en el interior de la gota de aceite. Este líquido aceitoso fue añadido a 50 g de agua  
20 conteniendo 3 g de polivinil alcohol y 2 g de carboximetil celulosa con vigorosa agitación. Después de formar gotas de aceite teniendo un diámetro de 5-10 $\mu$ , el sistema fue diluido añadiéndose 1 g de agua. A este sistema acuoso se añadieron 4 g de agente de cura U Epon y 3 g de ACTCOL 51-530, como tercera sustancia for  
25 madora de pared de cápsula. En este caso, ACTCOL 51-530 reaccionó con D-103 y el agente de cura U Epon reaccionó con Epicote 828 y D-103 en la superficie de las gotas de aceite para formar las películas de célula.

30 Las operaciones arriba citadas fueron realizadas a una temperatura por debajo de 20° C. Con el fin de acelerar la reacción

411568



entre las sustancias formadoras de pared de cápsula, el sistema entonces fue calentado a 70<sup>o</sup> C y agitado durante 3 horas para concluir la encapsulación. Así, se obtuvo una solución de microcápsula conteniendo aceite de perfume.

5 De acuerdo con el procedimiento arriba citado, también se emplearon microcápsulas empleando ACTCOL IR-45 en lugar de ACTCOL 51-530.

Esta solución de cápsula fue aplicada a papel y secada para producir una hoja cubierta con las microcápsulas conteniendo aceite de perfume. Esta hoja de cápsula fue muy estable a la presión y a la fricción y el olor de perfume apenas fue notado durante la manipulación porque las cápsulas no fueron destruidas. Cuando esta hoja fue calentada a 100<sup>o</sup> C durante 10 horas o dejada reposar durante 12 meses a temperatura ambiente, el perfume encerrado no se permeó a través de las paredes de la cápsula. Fue cedido, un fuerte olor semejante a rosas cuando las cápsulas fueron rotas, aplicando una adecuada presión o fricción a las mismas.

Aunque el invento ha sido descrito en detalle y con referencia a ejecuciones específicas del mismo, resultará evidente para alguien experto en la técnica, que pueden introducirse varios cambios y modificaciones sin apartarse de la idea y 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 1<sup>a</sup>.- Procedimiento para producir microcápsulas teniendo paredes de célula fuertes, caracterizado porque comprende las etapas de emulsionar un aceite, que ha de ser microencapsulado, que contiene una primera sustancia formadora de pared de cápsula y una

*M/G*

411568



5 segunda sustancia formadora de pared de cápsula, que forma un compuesto de alto valor molecular, reaccionando con la primera sustancia formadora de pared de cápsula en un líquido polar, que es una fase continua, y formando las microcápsulas haciendo reaccionar la primera sustancia formadora de pared con una tercera sustancia formadora de pared de cápsula en un líquido polar, en la superficie de las gotas de aceite, en el mismo sistema de reacción, en que se forman las paredes de cápsula por la reacción de la primera sustancia formadora de pared de cápsula con la segunda sustancia formadora de pared de cápsula en el interior de las gotas de aceite, por lo que una pared de cápsula, estable, de baja permeabilidad se obtiene para contenidos encapsulados.

10  
15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el producto de reacción de la primera y segunda sustancias formadoras de pared de cápsula y la primera y tercera sustancias formadoras de pared de cápsula son insolubles en el aceite y en el líquido polar.

20 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la primera sustancia formadora de pared de cápsula contiene por lo menos un grupo capaz de reaccionar con un compuesto conteniendo hidrógeno activo, a las condiciones de reacción del procedimiento; la segunda sustancia formadora de pared de cápsula contiene hidrógeno activo; y la tercera sustancia formadora de pared de cápsula contiene hidrógeno activo.

25 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la primera sustancia formadora de pared de cápsula es un compuesto conteniendo dos o más grupos de isocianato, isotiocianato, epoxi, cloruro ácido, cloroformato o epiclorohidrina; la segunda sustancia formadora de pared de cápsula es un compuesto conteniendo dos o más grupos de hidroxilo, grupo de carboxilo, grupos mercapto  
30 o grupos amino; y la tercera sustancia formadora de pared es un com

ME

411568



puesto conteniendo dos o más grupos amino, grupos hidroxilo, grupos carboxilo o grupos mercapto o es una sal de metal de álcali de un compuesto polihidroxi aromático.

5 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado por que la primera, segunda y tercera sustancias formadoras de pared de cápsula son diferentes entre sí.

10 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado por que la primera, segunda y tercera sustancias formadoras de pared de cápsula están seleccionadas de los siguientes grupos y sistemas de reacción que pertenecen a los subgrupos 1, 2 y 3:

Sistema de combinación	Primera sustancia formadora de pared de cápsula	Segunda sustancia formadora de pared de cápsula	Tercera sustancia formadora de pared de cápsula
15 1	Poliisocianatos, productos de adición de poliisocianato teniendo grupos restantes de isocianato, poliisocianatos o productos de adición de poliisocianato teniendo productos restantes de isotiocianato y epiclorohidrina;	Compuestos polihidroxi, compuestos epoxi, ácidos policarboxílicos, politioles (compuestos mercapto) y resinas de fenol-formaldehido;	Poliaminas o sus productos modificados, compuestos polihidroxi, ácidos policarboxílicos y politioles
20 2	Compuestos epoxi;	Poliaminas o sus productos modificados;	Poliaminas o sus productos modificados;
25 3	Cloruros de ácido polibásico y cloroformatos polivalentes;	Resinas de fenol-formaldehido compuestos polihidroxi, politioles y ácidos policarboxílicos;	Poliaminas o sus productos modificados, sales de metal de álcali de condensados de formaldehido de fenol y sales de metal de álcali de compuestos polihidroxi aromáticos

30 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado por que una cantidad efectiva de un catalizador se añade al sistema de

*Handwritten signature or initials.*



411568

reacción.

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado por que la reacción se efectúa desde temperatura ambiente a una temperatura inferior al punto de ebullición del líquido polar o aceite.

5 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque la emulgación se completa antes de la reacción.

10 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en que el producto de reacción de la primera y segunda sustancias formadoras de pared de cápsula reacciona con la tercera sustancia formadora de pared de cápsula en la superficie del líquido polar/gota de aceite.

11ª.- 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

15 "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR MICROCAPSULAS TENIENDO PAREDES DE CELULA FUERTES"

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

Madrid, 22 FEB. 1973

P.A.,

RECIBO DE DEPÓSITO  
E. P.

016