

26 APR



412923

PATENTE DE INVENCION

Ref: O.Z. 29 072.

Int. Cl.<sup>2</sup>: C08J, B01J//B41M

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la obtención de microcápsulas.

=====

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

=====

La invención se refiere a un procedimiento para preparar microcápsulas que como material de núcleo contienen bencenos mono- o polialquil-sustituídos y colorantes.

5. Ya se conoce el empleo de microcápsulas, que con-



5. tienen colorantes, para los papeles de calco, donde por lo general, por la presión de la escritura se destruyen las microcápsulas y el colorante así liberado se transfiere a una capa receptora y, si se trata de un compuesto leuco, se revela sobre la capa receptora al colorante propiamente dicho.

En la formación del colorante sobre la capa receptora se necesita un así llamado líquido revelador ya que, por lo general, los colorantes solamente pueden ser absorbidos por el receptor en forma disuelta.

10. Los líquidos reveladores descritos para los colorantes que simultaneamente son disolventes para los colorantes y materiales de nucleo para las microcápsulas son, por ejemplo, los hidrocarburos tales como las bencinas, los xilenos, los difenilos y/o los compuestos clorados.

15. Según el estado de la técnica actual se emplea casi exclusivamente una mezcla de hidrocarburos clorados, especialmente una mezcla de difenilos clorados. Estos compuestos clorados presentan aquí una serie de desventajas. Debido a su elevado peso específico, las dispersiones de las microcápsulas se sedimentan con relativa facilidad y pueden formar conglomerados, dificultándose así la manipulación de las dispersiones de cápsulas durante el almacenamiento, dosificación o ulterior elaboración a la masa para aplicar sobre papel.

25. Los difenilos clorados tienen, además, la desventaja de que, en su presencia, el revelado del color se desarrolla con relativa lentitud. Además, es conocido que, especialmente los difenilos clorados, tienen una cierta toxicidad, no son disociables ni química- ni microbiológicamente y se pueden acumular en determinados órganos de las series vivientes.

30.



- Los residuos solamente se pueden eliminar totalmente por combustión, formándose el molesto gas clorhídrico. Al volver a emplear los papelés como papel viejo está dado el peligro de que estos productos puedan llegar a los alimentos a través de los materiales de embalaje. Además se destacan por un olor desagradable.
5. Existe por lo tanto una necesidad hacia nuevos disolventes, o bién líquidos reveladores, como materiales de núcleo para las microcápsulas que contienen colorante.
10. Se ha descubierto ahora que no muestran las desventajas mencionadas las microcápsulas que, como material de núcleo, contienen un líquido no miscible con agua y como mínimo un colorante, y en los cuales el líquido no miscible con agua se compone esencialmente de uno o varios bencenos mono- o polialquil-sustituídos, pudiendo los restos alquilo ser de cadena recta o ramificada y contener 1 a 18 átomos de carbono, en total, sin embargo, como mínimo 5 átomos de carbono.
15. Como restos alquilo entran, por ejemplo, en consideración: hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo. De los restos alquilo ramificados son de mencionar, por ejemplo: neopentilo (= 2,2-dimetil-propilo), i-hexilo (= 2-etil-butilo), sec.butilo, terc.butilo, i-propilo. En los monoalquibencenos son especialmente convenientes los restos alquilo con 10 ó más átomos de carbono.
20. Los bencenos varias veces alquil-sustituídos pueden contener también restos alquilo inferior, tales como grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-, iso-, sec-butilo o amilo, pudiendo encontrarse los restos en los bencenos disustituídos en la posición orto-, meta- o para; en los bencenos trisusti-
- 25.
- 30.



- 4 - 412923

- tuídos, en forma simétrica, asimétrica o vecinal; y en los bencenos tetrasustituídos, en las posiciones 1,2,4,5 ó 1,2,3,4 ó 1,2,3,5. La suma de los átomos de carbono de todos los restos alquilo deberá ser siempre superior/igual a 5. En
5. los bencenos varias veces alquil-sustituídos pueden encontrarse, además, junto con uno o varios restos alquilo de cadena larga, uno o varios restos alquilo inferior. Aquí, se entienden bajo restos alquilo de cadena más larga, aquellos con 8 - 18 átomos de carbono, y bajo los restos alquilo inferior, aquellos que contienen 1 - 7 átomos de carbono.
- 10.
- Los bencenos mono- o polialquil-sustituídos tienen propiedades ventajosas como líquidos reveladores o bien disolventes para los colorantes de reacción. Tienen unos puntos de ebullición relativamente altos y, especialmente como
15. mezcla, unos puntos de solidificación inferiores a  $-50^{\circ}\text{C}$ . Son líquidos en un amplio margen de temperaturas y permiten una buena transmisión del colorante sobre la capa receptora. El colorante se puede revelar totalmente también con el receptor en estado aún húmedo por el disolvente ya que la apolaridad de los bencenos alquil-sustituídos no influencia la
20. absorción y reacción del colorante con los pigmentos ácidos de la capa receptora.
- Es sorprendente que una "solución" al 6 % en peso de, por ejemplo, una mezcla de 3 partes de lactona violeta de
25. cristal y 1 parte de azul n-benzoil-leucometileno en diisopropilbenceno, que solamente contiene disuelto un 1,76 % en peso, o en n-dodecylbenceno, que solamente disuelve un 0,85% en peso, de mezcla formadora de color, estando en cada caso sin disolver el resto del formador de color, conduzca a una
30. misma intensidad de color como una solución al 6 % de la men-

412923



- 5 -

5. cionada mezcla formadora de color en difenilo clorado. En los círculos de los especialistas existía hasta ahora el prejuicio de que, entre otros, solamente aquellos disolventes que poseen una excelente solubilidad para los formadores de color y con ello garantizan una disolución total, son los que garantizan también un buen revelado del color.

10. Como a pesar de la solubilidad relativamente mala para los colorantes de reacción con los bencenos mono- o polialquil sustituidos como material de nucleo para las microcápsulas que contienen colorantes, se logra un revelado de colorante sorprendentemente bueno, por ejemplo, en los papeles de calco por reacción, se empleará a continuación preferencia a la expresión líquido revelador sobre la expresión disolvente. La función del líquido revelador consiste en el transporte del formador de color disuelto o no disuelto al lugar del revelado del color.

15. Por la patente US 3.627.581, ya es conocido el agregarle a un disolvente para colorantes de reacción, compuestos de difenilos e isopropildifenilos, hasta  $2/3$ , referido al peso total de mono- $C_{10}$  a  $C_{15}$ -alquilbencenos. Es sin embargo sorprendente y el mérito de la invención, que se pueda demostrar que los bencenos mono- o polialquil-sustituidos, a pesar de su capacidad de disolución relativamente mala para los colorantes de reacción, son líquidos reveladores excelentes para los formadores de color en los papeles de calco por reacción.

20. En DT-OS 2.130.846 se describen en la página 12 para determinados colorantes de fluorano, que son adecuados para papeles copiadorens sensibles a la presión, los alquilbencenos superiores, tales como dodecil-, decil- y octilbenceno.



De la descripción (página 3), se desprende que solo con muy buena solubilidad del formador del colorante, es decir, con su completa disolución en el disolvente aromático empleado, se pueden fabricar papeles copiadorez satisfactorios.

5. Otra ventaja de los bencenos alquil-sustituídos, en comparación con el diclorodifenilo, consiste en que, en comparación con los materiales de pared de cápsula polímeros, prácticamente no poseen ninguna propiedad disolvente o plastificante, de manera que, a pesar de puntos de ebullición más bajos, en comparación con el clorodifenileno, las paredes de la cápsula se mantienen herméticas.

10. De esta manera se pueden fabricar, por ejemplo, papeles de copia con mejor estabilidad al almacenamiento. Los alquilbencenos empleados son, además, prácticamente no tóxicos y se pueden disociar biológicamente casi en su totalidad, ante todo cuando existe una cadena de alquilo más larga sin ramificar. Son, por lo tanto, mucho menos hostiles al ambiente que los líquidos reveladores hasta ahora empleados. Otra ventaja de los disolventes consiste en que su peso específico es solo poco inferior a 1. Se obtienen por lo tanto dispersiones de cápsulas acuosas desde un principio estables que son más sencillas de almacenar y más fáciles de elaborar ulteriormente. Al mismo tiempo son buenos disolventes para los absorbentes de ultravioleta usuales, tales como, por ejemplo, "Tinuvin P", de manera que es, sin más, posible estabilizar a la luz los formadores de color encapsulados.

15. No es necesario emplear los alquilbencenos como sustancias puras. Igualmente se pueden emplear mezclas de alquilbencenos, tal y como se forman, por ejemplo, en las alquilaciones industriales. Las mezclas se destacan, en comparación
- 20.
- 25.
- 30.



con las sustancias puras, por ventajosos puntos de solidificación más bajos.

Ejemplos de los alquilbencenos monosustituídos son: pentil-benceno, hexil-benceno, heptil-benceno, octil-benceno, decil-benceno, dodecil-benceno, neopentil-benceno, (2-etil-butyl)-benceno, tridecil-benceno, tetradecil-benceno.

5.

Ejemplos de alquilbencenos disustituídos son: 1-metil-2-butyl-benceno, 1-metil-2-hexil-benceno, 1-metil-3-butyl-benceno, 1-metil-4-(1,1-dimetil-propil)-benceno, 1,4-di-sec-butyl-benceno, 1-metil-4-tetradecil-benceno, 1,2-/1,3/1,4-di-isopropilbenceno, dioctilbenceno, 1-metil-4-terc.butyl-benceno.

10.

Ejemplos de dialquilbencenos trisustituídos son: 1,2-dimetil-4-isopropil-benceno, polietilbenceno, como mínimo con 3 grupos etilo, tal como 1,3,5-trietil-benceno, 1-metil-dipropil-benceno, con posición arbitraria de los grupos propilo, 1,3-dimetil-5-isopropil-benceno, 1,2,4-triisopropil-benceno, 1,2-dimetil-3-butyl-benceno, 1,3-dimetil-5-(1,1-dimetilpropil)-benceno.

15.

Ejemplos de alquilbencenos tetrasustituídos son: 1,2,4,5-tetraetil-benceno, 1,4-dimetil-2,5-diisopropil-benceno, 1,2,4-trimetil-5-isopropil-benceno, 1,3,5-trimetil-2-etil-benceno. Los bencenos tetraalquil sustituídos se pueden emplear en forma especialmente favorable en mezcla con los alquilbencenos arriba mencionados cuando el punto de solidificación de las mezclas es inferior a  $-20^{\circ}\text{C}$ .

25.

Entre los alquilbencenos preferentes se encuentran los diisopropilbencenos, triisopropilbencenos, polietilbencenos, con tres grupos etilo como mínimo, y especialmente dodecilbenceno que se obtiene en el mercado bajo los más distintos nom-

30.



bres comerciales (por ejemplo: Marlikan, Korenyl, Dobane y otros).

5. En ulteriores formas de ejecución preferentes se emplean los bencenos alquil-sustituídos, a emplear según la presente invención, ventajosamente en mezclas entre sí. Como mezclas convenientes entran en consideración diisopropilbenceno/n-dodecilbenceno, triisopropilbenceno/n-dodecilbenceno, hexiltolueno/triisopropilbenceno, polietilbenceno/n-dodecilbenceno en proporciones de mezcla de 1 : 5 a 5 : 1, especialmente 1 : 3 a 3 : 1.
10. Como mezclas con más de dos componentes sean mencionadas, por ejemplo, las mezclas de octilbenceno/decilbenceno/dodecilbenceno/tetradecilbenceno. Son especialmente ventajosas las mezclas de, especialmente, monoalquilbencenos con un resto alquilo de 8 a 14 átomos de carbono que de cada alquilbenceno individual contienen en cada caso cantidades de un 0-35%, especialmente de un 5 a 35 % en peso.
15. Los bencenos mono- o polialquil-sustituídos se pueden emplear naturalmente también en mezcla, hasta un 50 %, con otros disolventes, que se han descrito como disolventes para colorantes de reacción, tales como difenilbencenos (terfenilos), dialquiltalatos, dicitclohexilbencenos o indanos, en caso dado sustituídos, y tetralinas.
20. Tales compuestos, por ejemplo, los indanos, y las tetralinas alquiladas, pueden estar ya presentes en los alquilbencenos empleados como productos secundarios provenientes de su obtención industrial. Tienen preferencia las mezclas que solo contienen hasta un 25 % de otros disolventes, es decir, como mínimo un 75 % de bencenos mono- o polialquil-sustituídos.
- 25.
- 30.



Mayores cantidades de disolventes adicionales son frecuentemente menos ventajosas, ya que pueden aumentar demasiado la viscosidad del líquido revelador, lo que puede influenciar el revelado del color.

5. Ejemplos de mezclas con otros disolventes son las mezclas de diisopropilbencenos con difenilbencenos, de diisopropilbenceno con dioctilftalato, de diisopropilbenceno con dodecilftalato, de n-dodecilbenceno con p-, m-, o-di-fenilbencenos o de dodecilbenceno con dihexilftalato.
10. Como componentes de mezcla para los bencenos alquil-sustituídos son también adecuados los hidrocarburos alifáticos, tales como las bencinas de punto de ebullición más alto y los aromatos polinucleares, que, en caso dado, pueden estar alquilados, por ejemplo, las alquilnaftalinas.
15. Como colorantes entran aquellos en consideración que, por lo general, son como mínimo solubles en un 0,1 % en peso en el líquido revelador. En las concentraciones de formador de colorante más elevadas puede una parte del formador de color estar presente en forma no disuelta en el líquido revelador.
20. Especialmente son estos los colorantes de reacción conocidos y usuales para los papeles de calco, tales como la lactona violeta de cristal, el azul N-benzoil-leucometilénico, el 3-metil-bis-baftoespiropirano, la lactona verde malaquita, rodamin B-lactona, o-hidroxibenzalacetoacetonona o fluoranos. Tales colorantes o bien su empleo para los papeles de calco se describen, por ejemplo, en la patente alemana 671.604, en la publicación de la solicitud de patente alemana 1.183.918, en las patentes US 3.179.600, 2.505.470, 2.505.472, 2.505.480
30. ó, por ejemplo, en la solicitud de patente japonesa 25.657/1970.



- Las microcápsulas que contienen como material de núcleo a los colorantes y los bencenos alquilados, o bien sus mezclas, se pueden obtener según los más distintos procedimientos y con los más distintos materiales de papel, tal y como se conoce por el actual estado de la técnica. Por ejemplo, las microcápsulas se pueden obtener por coacervación compleja, tal y como se describe en la publicación de la solicitud de patente alemana 1.122.495, o por polimerización en superficies límite, tal y como se describe en la publicación de la solicitud de patente alemana 1.444.415, o con productos de policondensación de úrea-formaldehído, según la publicación de la solicitud de patente alemana 1.290.799. Un procedimiento de pulverización para la obtención de microcápsulas se describe en la publicación de patente alemana 1.294.932, un procedimiento de gelificación de gotitas de emulsión en la publicación de la solicitud de patente alemana 1.619.808 y un procedimiento de inversión de fases en la publicación de la solicitud de patente alemana 1.912.323.

- En un procedimiento preferente para la obtención de microcápsulas se dispersa una mezcla, que contiene disueltos en material de pared, el colorante de reacción y la mezcla bencénica alquilada en un disolvente orgánico volátil, en un vehículo soporte acuoso y el material de pared de cápsula se precipita por evaporación del disolvente en la superficie límite de fases de la fase dispersada.

- Como material de pared para este procedimiento es conveniente un copolímero obtenido por polimerización en solución de un 20 a 70 % en peso de metilmetacrilato, un 20 a 70 % en peso de acetilacetato de mono(met)-acrilatos de dioles alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono, tales como butan-



5. diol-1-acrilato-4-acetilacetato, y 0 a 30 % en peso de acrilamida, o a 30 % en peso de ácido acrílico y/o metacrílico, 0 a 30 % en peso de vinilpirrolidona, 0 a 3 % en peso de ácido vinilsulfónico o de sus sales y 0 a 3 % en peso de 2-sulfo-etilmetacrilato o de sus sales, por regla general con un valor K de 10 a 70, medido según H. Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1932), página 58 y siguientes.

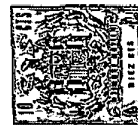
10. Este copolímero reticulable es, según se desprende de los ejemplos de ejecución, excelentemente adecuado como material de pared para las microcápsulas que contienen bencenos mono- o polialquil-sustituidos, o sus mezclas, y colorantes de reacción.

15. Como disolvente volátil para el material de pared y de núcleo son convenientes en este procedimiento los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como el cloroformo o el cloruro metilénico, en caso dado bajo adición de un alcohol alifático inferior tal como etanol, propanol o isopropanol.

20. Según otros procedimientos de obtención son ventajosos materiales de pared, por ejemplo, la gelatina, el alcohol polivinílico, las resinas de úrea-melamina, o de fenol-formaldehído, las poliamidas o los poliuretanos.

25. Las microcápsulas obtenidas se aplican, por regla general, para la obtención de papeles de calco en forma de dispersiones de microcápsulas sobre un material soporte, tales como láminas de papel o de material sintético, y se secan. Se pueden encamar también, por ejemplo, en la masa de papel o en las masas similares compuestas de otros polímeros. Debido a su elevada densidad se pueden aplicar también directamente sobre las capas receptoras usuales. Como capas receptoras entran en consideración, por ejemplo, la caolina, la atapulgina-

30.



ta, la bentonita, el dióxido de silicio coloidal ácido, la zeolita, o las resinas ácidas orgánicas, tales como las resinas fenólicas.

Las partes indicadas en los ejemplos son partes en peso.

5.

Ejemplo 1

Preparación del copolímero para el material de pared:

10.

En un matraz, provisto de agitador, con baño de calentamiento se presentan 500 partes de una mezcla de 400 partes de butanodiolmonoacrilatoacetilacetato, 395 partes de metilmetacrilato, 200 partes de acrilamida y 5 partes de sal sódica de 2-sulfoetilmetacrilato, que previamente se habían neutralizado con lejía sódica al 10 % a un pH de 4, 7,5 partes de azo-bis-isobutironitrilo y 1.000 partes de isopropanol y esto se calienta a 80°C. 15 minutos después de iniciarse la

15.

polimerización se introduce el resto de la mezcla, en el transcurso de una hora, a 80 a 85°C, en la mezcla de reacción. Se polimeriza durante 3 horas a esta temperatura, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y la solución de polímero se diluye con 500 partes de cloroformo de manera que se obtenga una solución de polímero al 37,7 % en peso. Una solución al 1 % en peso en cloroformo da para el polímero un valor K de 36,3.

20.

Preparación de la dispersión de la microcápsula:

25.

60 partes de la solución así obtenida del material de pared se disuelven bajo agitación a una solución homogénea junto con 67 partes de p-diisopropilbenceno de p.f. -17°C, 116 partes de cloroformo, 0,5 partes de tributilamina, 1 parte de azul N-benzoil-leucometilénico, 3 partes de 3,3-bis-(dimetilamino)-6-dimetilaminoftalida (lactona violeta de cristal)

30.



y 6 partes de isopropanol.

5. En un recipiente con una capacidad de 800 partes, en la que se sumerge un Ultraturrax T45 (fabricante firma Jahnke & Kunkel) se presentan, a una velocidad de 10.000 r.p.m., 200 partes de agua y 50 partes de una solución al 10 % de polivinilpirrolidona del valor K 90. Después se agrega la solución en el plazo de unos 5 minutos, y se dispersa hasta que el tamaño de partícula medio ascienda de 10 a 12  $\mu$ . La temperatura aumenta así a unos 45°C. De esta manera se obtiene una emulsión estable durante largo tiempo.

10. En un matraz, con una capacidad de 2.000 partes, provisto de agitador de paletas (120 rpm) y refrigerador ascendente dispuesto encima, se presentan 250 partes de agua y, bajo agitación, se agrega la emulsión obtenida. De la emulsión así diluida se separa el cloroformo por destilación en el plazo de 1 1/4 hora. En la dispersión calentada aquí a 80°C se agregan, para el endurecimiento, 7 partes de solución al 40 % de formaldehído y la mezcla se mantiene aún durante aproximadamente 1 hora a 70°C.

15. Después de enfriar se obtiene, en un rendimiento superior al 98 %, una dispersión de cápsulas estables que contiene cápsulas con un diámetro medio de 10 a 15  $\mu$ . Las cápsulas de libre fluidez se pueden obtener con facilidad mediante separación por filtración, repetidos lavados con agua para retirar el coloide protector y ulterior secado. La forma más sencilla es obtenerla por toberización bajo secado simultaneo.

20. Comprobación de la hermeticidad de las cápsulas:

25. La dispersión de cápsulas obtenida se aplica con un pincel de pelo fino sobre un papel, tensado en húmedo y después secado, con un peso de 5,5 g/m<sup>2</sup> y se seca a temperatura
- 30.



ambiente. El recubrimiento asciende a  $6 \text{ g/m}^2$  de cápsulas. Los papeles están libres de olor. Del papel recubierto se almacena una parte a temperatura ambiente, una parte a  $80^\circ\text{C}$  y una parte a  $95^\circ\text{C}$ , en cada caso durante 16 horas.

5. Después del almacenamiento se colocan los papeles así recubiertos, en cada caso con el lado recubierto sobre un papel cuya superficie se ha recubierto en la forma usual de una bentonita ácida como receptor para el colorante. Las capas de papel se colocan en una máquina de escribir eléctrica y se escribe sobre ellas con la fuerza de pulsación 2.

10. A continuación se enjuicia la capacidad de copia del recubrimiento empleándose las siguientes notas:

- 5 intensamente azul, escritura muy exacta, muy buena lectura  
 4 fuertemente azul, muy buena lectura  
 15. 3 azul, aún buena lectura  
 2 azulado, justamente aún legible  
 1 ningún color, ninguna copia, no se puede leer.

El papel recubierto, almacenado a temperatura ambiente, da inmediatamente una copia azul (nota 5). El papel almacenado a temperatura ambiente, da inmediatamente una copia azul (nota 5). El papel almacenado a  $80^\circ$  o bien  $95^\circ\text{C}$  suministra asimismo una copia de igual intensidad (nota 5). El ensayo demuestra que la pared de las cápsulas era tan impermeable que, a pesar de almacenamiento bajo calor, la capacidad copiadora de papel se mantuvo invariable, por lo que con estas cápsulas se puede fabricar un papel de copia almacenable durante largo tiempo a temperatura ambiente.

25. Ejemplo comparativo 1a

30. Para la obtención de las cápsulas se procede como descrito en el ejemplo 1, solo que en lugar de 67 partes de p-di



isopropilbenceno se emplean 90 partes de diclodifenilo y 10 partes de bencina (límites de ebullición entre 155° a 180°C). La cantidad del cloroformo se reduce a 180 partes y se suprime el isopropanol.

5. Se forma, con un rendimiento superior al 97 %, una dispersión que sedimenta muy rápidamente y da un sedimento sólido con cápsulas de un diámetro medio de 7 a 10  $\mu$ .

10. Un papel preparado en igual forma, con un recubrimiento de cápsulas de 7 a 8 g/m<sup>2</sup>, da en el ensayo de copiado en la máquina de escribir una copia con la densidad de escritura (nota 5) tanto en las muestras almacenadas a temperatura ambiente como también en las almacenadas a 85° y 95°C.

15. En los papeles almacenados en pilas más grandes se aprecia, al retirar una parte de los papeles, claramente el olor del diclorodifenilo.

Ejemplo comparativo 1b

Para la obtención de las cápsulas se procede como el ejemplo comparativo 1a, solo que en lugar de diclorofenilo y bencina se emplean 67 partes de xileno.

20. Se forma, con un rendimiento superior al 98 %, una dispersión estable con cápsulas del diámetro de 7 a 8  $\mu$ .

25. Un papel recubierto en igual forma con 6 g/m<sup>2</sup> de cápsulas suministra, después de almacenar a temperatura ambiente, en la máquina de escribir una copia azul con la nota de intensidad 3. Ni el papel almacenado a 80°C ni tampoco el almacenado a 95°C suministran copia alguna (nota 1). En el almacenamiento se ha presentado una pérdida tan grande de xileno que el formador de color ya no se pudo transmitir sobre la base.

30. Ejemplo 2 - a) Con los copolímeros obtenidos en el ejemplo 1,



- como material de pared, se encapsula un material de núcleo compuesto de 67 partes de polietilbenceno, tal y como se obtiene en la alquilación de benceno a etilbenceno como producto secundario, 3 partes de lactona de violeta de cristal y 1 parte de azul N-benzoil-leucometilénico según el ejemplo 1, efectuándose solamente una adición de 180 partes de cloroformo y ninguna adición de isopropanol.
5. Se forma, en un rendimiento superior al 98 %, una dispersión con cápsulas del diámetro medio de 6 a 7  $\mu$ .
10. Se preparan con ello papeles según el ejemplo 1 y después de almacenarlos a diferentes temperaturas se comprueba su capacidad de copia. El papel almacenado a temperatura ambiente da una intensidad de escritura de la nota 4, el almacenado durante 16 horas a 80° o bien 95°C da intensidades de la nota 3. La letra es en todos los casos aún bien legible.
15. b) En lugar del polietilbenceno del ejemplo 2 a) se emplea como líquido revelador 67 partes de isopropilbenceno y se encapsula. Se forma, en un rendimiento superior al 98 %, una dispersión estable con un diámetro de cápsula medio de 5 a 7  $\mu$ .
20. El papel con el preparado, almacenado a temperatura ambiente, tiene una intensidad de copia de la nota 5. En la prueba efectuada a 80° o bien 95°C bajó la intensidad de la copia a la nota 2. La lectura era justamente aún legible. Sustituyendo 40 partes del isopropilbenceno por n-dodecilbenceno no varía la copia a la temperatura ambiente. En la muestra a 80° o bien a 95°C se eleva a la nota 5 y 4. El ensayo demuestra que un alquilbenceno con 3 átomos de carbono por sí solo no es adecuado para la preparación de un papel de calco apto para su almacenamiento.
25. En los siguientes ejemplos se preparó un copolímero de
- 30.



- 47,5 partes de butandiolmonoacrilatoacetilacetato, 38 partes de metilmetacrilato, 14 partes de acrilamida y 0,25 partes de 2-sulfoetilmecrilato. El valor K, medido según Fikentscher en solución de cloroformo al 1 %, asciende a 40,3.
5. c) En lugar del polietileno en el ejemplo 2 a) se empleó como líquido revelador, para el formador de color, un n-dodecilo benceno. Se trata aquí de un n-dodecilo benceno obtenido industrialmente por alquilación de benceno, tal y como se utiliza, por ejemplo, para la obtención de n-dodecilo benceno-sulfonatos y compuestos de una mezcla de isómeros con constituyentes alquilos de 10 a 14, preferentemente 11 a 13 átomos de carbono, así como un contenido de aproximadamente un 14 % de indanos alquilados y tetralinas y con un punto de solidificación de  $-70^{\circ}\text{C}$ .
10. Para la obtención de la solución se agregan 198 partes de cloroformo y 1,2 partes de isopropanol. Se forma, en un rendimiento superior al 98 %, una dispersión estable con cápsulas del diámetro medio de 6 a 8  $\mu$ .
15. El papel recubierto con las cápsulas obtenidas sigue totalmente inodoro después de un largo almacenamiento en forma apilada. Los papeles reivindicados dan, al almacenar a temperatura ambiente, una copia con la intensidad de la nota 5. La intensidad no varía después de un almacenamiento durante 16 horas a 80 o bien  $95^{\circ}\text{C}$ .
20. d) El ejemplo 2 c) se modifica en el sentido de que como formador de color solamente se emplean 1,5 partes de lactona de violeta de cristal y 0,5 partes de azul de N-benzilo-leucometileno. Se forma una dispersión estable con un diámetro de cápsula medio de 7 a 8  $\mu$ .
25. Las copias obtenidas, independientemente de la temperatura
- 30.



ra, tienen una intensidad de escritura de la nota 4.

e) Se varía el ejemplo 2 c) empleando en lugar del dodecilbenceno 67 partes de 1,3,5-triisopropilbenceno como líquido revelador. Adicionalmente se agregan para la estabilización de la luz, 2 partes de Tinuvin P.

5.

Se forma una dispersión estable con un diámetro de cápsula de 8 a 10  $\mu$ .

La copia da, para el papel almacenado a temperatura ambiente, la nota 5, para el papel almacenado a 80° o bien 95°C la nota 4.

10.

### Ejemplo 3

Según el ejemplo 1 se encapsula un líquido revelador compuesto de 40 partes de n-dodecilbenceno y 27 partes de una mezcla de isómeros de diisopropilbencenos con 3 partes de lactona de violeta de cristal y 1 parte de azul de N-benzoil-Jeycometileno.

15.

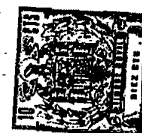
Para la encapsulación se emplean 150 partes de cloroforno y diferentes copolímeros como material de pared. Los copolímeros empleados, los diámetros de cápsula obtenidos y las intensidades de copia se aprecian en la tabla 1 a continuación. En estos ensayos se refuerza el ensayo de almacenamiento elevando el tiempo de almacenamiento de 16 a 24 horas a 95°C. Los diámetros de cápsula se determinan en cada caso microscópicamente.

20.

T A B L A 1

Material de pared			SEM	Diámetro de cápsula $\mu$	Intensidad de la copia (Notas 5 a 1) Temperatura ambiente	24 horas a 95°C
BMAA	MMA	AM	(Na)			
30	58	12	0,5	4-5x)	5	2
36	52	12	0,5	4-5x)	5	3

412923



- 19 -

TABLA 1 (Continuación)

Material de pared				Diámetro de cápsula /μ	Intensidad de la copia (Notas 5 a 1)	
BMAA	MMA	AM	SEM(Na)		Temperatura ambiente	24 horas a 95°C
44	44	12	0,5	6-7 <sup>x</sup> )	5	4
58	39	12	0,5	6-8 <sup>x</sup> )	5	5
Como comparación: diclorodifenil como disolvente (Cantidad como en el ejemplo 1 mezclado 9:1 bencina)						
44	44	12	0,5	8-10 <sup>x</sup> )	5	1

x) Rendimiento superior al 98 %

El rendimiento se determina filtrando la dispersión a través de un tamiz con un ancho de mallas de 160 μ. La cantidad de colorante y material de núcleo que queda en la dispersión se determina gravimétricamente y se compara con el residuo en el tamiz.

5.

Observaciones:

BMAA butandiolmonoacrilatoacetilacetato

MMA metilmetacrilato

AN acrilamida

10.

SEM (Na) metacrilato sulfoetílico de sodio.

Con una mezcla de clorodifenilo y bencina (9 : 1) se obtiene una capacidad de almacehamiento solamente moderada.

#### Ejemplo 4

15.

Según el ejemplo 3 se emplean otros copolímeros como materiales de pared para encapsular los disolventes y los formadores de color empleados.

La cantidad de cloroformo se aumenta en cada caso a 180 o bién 198 partes y en caso dado se emplean 3 partes de isopropanol cuando la insolubilidad del copolímero es insu-



ficiente en la mezcla de disolvente. En la tabla 2 se indican los resultados obtenidos.

T A B L A 2

Copolímero como material de pared, en partes			Partes de material de pared de 40 %	Diámetro de cápsula $\mu$	Intensidad de la copia (Notas 5a1) Temperatura ambiente 24 horas a 95°C		
EMAA	MMA	AM					
42	42	16	-	60	7-8	5	4-5
41	41	18	0,25 SEM(Na)	"	7-8	5	4-5
42	42	16	0,5 MAS-Na	"	6-8	5	4-5
41	41	18	0,5 AS	"	7-8	4-5	4-5
42	42	16	0,5 VS	"	6-8	5	5
42	42	16	0,25 SEM(Na)	75	7-10	4-5	4-5
42	42	16	0,25 "	90	7-10	5	5
42	42	16	0,25 "	110	10-14	5	5

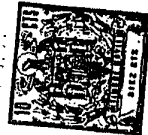
## Observaciones:

MAS-Na Sal sódica de ácido metilacrílico

AS Acido acrílico

VS Acido vinilsulfónico

5. a) Según el ejemplo 1 se encapsulan, en lugar de p-diisopropilbenceno, una mezcla de 27 partes de dietilhexilftalato y 40 partes de p-diisopropilbenceno. En lugar de polivinilpirrolidona se adiciona al medio de dispersión la sal sódica de un ácido poliacrílico (valor K 210 en solución acuosa al 1 %, con un pH de 7,0). Se forma, en un rendimiento superior al 98 %, una dispersión estable con un diámetro de cápsula de 7 a 8  $\mu$ . Los papeles recubiertos con éste son almacenables, en el ensayo, durante 16 horas sin pérdida del rendimiento copiator hasta un 95°C y suministran una intensidad
- 10.



de escritura de 4 a 5.

5. b) En lugar del p-diisopropilbenceno del ejemplo 1 se encapsula una mezcla de 15 partes de un terfenilo (mezclas de distintos difenilbencenos sustituidos) y 52 partes de p-diisopropilbencenos como líquido revelador para el formador del color.

Se forma una dispersión estable con cápsulas del diámetro de 5 a 7  $\mu$ .

10. Los papeles con ellos recubiertos se mantienen almacenables, sin variación alguna, en el ensayo de 16 horas a 95 °C y suministran una intensidad de escritura de copia de 4 a 5.

#### Ejemplo 5

15. En una copa de vidrio de 800 partes de capacidad se prepara una solución de 19 partes de gelatina en 90 partes de agua con un pH de 5,5, a 55°C. Mezclando con un agitador rápido dotado de un disco agitador se emulsiona con una suspensión de 2,4 partes de lactona de violeta de cristal y 0,8 partes de azul de N-benzoilleucometileno en 30 partes de n-dodecibenceno industrial y 23 partes de diisopropilbenceno a 20. 55°C, hasta que se haya formado un tamaño de gotita de 8 a 10  $\mu$ . En el plazo de 6 minutos se agrega entonces una solución de 19 partes de goma arábiga en 80 partes de agua a 55°C (pH 4,7).

25. La dispersión se vierte en una copa de vidrio con una capacidad de 1.000 partes y bajo agitación se ajusta con NaOH 1-n a un pH de 5,35. Se vierten entonces, a 55°C, 300 partes de agua de 55°C en el plazo de 20 minutos, la emulsión se ajusta con ácido acético 1/10-n en unos 15 minutos a un 30. pH de 4,5 y se sigue agitando aún durante 20 minutos. Después



5. de gotear 3,6 partes de solución de formaldehído (al 37 %) se enfría en 50 minutos a 5°C y se ajusta entonces con NaOH 1/5-n a un pH de 9,5. Después de 6 horas se han endurecido las paredes de las cápsulas. La dispersión tiene aproximadamente un 19 % y no sedimenta. Las cápsulas tienen un diámetro de unos 8  $\mu$ .

10. Para un papel recubierto con la dispersión suministra, bajo las condiciones arriba indicadas, una copia con la nota 5 tanto a temperatura ambiente como también en las pruebas almacenadas a 80 y 95°C después de 16 horas.

#### Ejemplo 6

15. Según el ejemplo 1 se encapsula un material de núcleo compuesto de 37 partes de n-dodecílbenzeno y 30 partes de p,-diisopropilbenzeno con 3 partes de 3-metil-bis-naftoespiropirano. La intensidad de la copia y el almacenamiento bajo temperatura se determinó según el ejemplo 1.

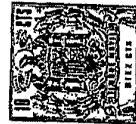
20. La estabilidad a la luz del papel escrito se determinó empleando una lámpara de cuarzo ultravioleta (de la firma HANAU) modelo Q 500 con un mechero de 840 vatios, ultravioleta. La separación hacia el mechero ascendió a 20 cm. Después de una exposición durante 5 minutos el papel obtenido según el ejemplo 6 prácticamente no muestra ninguna decoloración, mientras que en un papel en el que la mezcla de disolvente n-dodecílbenzeno/diisopropilbenzeno había sido sustituida por diclorodifenilo mostraba una clara descoloración. Los ensayos de copia efectuados después de la exposición dieron para el ejemplo 6 la nota 5. Para el ejemplo con diclorodifenilo la nota 2.

#### - N O T A -

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento,



- asi como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 22 de marzo de 1972, bajo el número P 22 13 755.9, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MICROCAPSULAS; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1ª.- Procedimiento para la obtención de microcápsulas, que, como material de núcleo, contienen un líquido inmisible con agua y como mínimo un colorante, caracterizado porque como líquido inmisible con agua se emplea uno o varios alquilbencenos mono- o polisustituídos, pudiendo los restos alquilo ser de cadena recta o ramificada y contener 1 a 18 átomos de carbono, pero en total, sin embargo, como mínimo 5 átomos de carbono.
  - 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como líquido inmisible con agua se emplea un monoalquilbenceno con 10 - 18 átomos de carbono.
  - 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como líquido inmisible con agua se emplea dodecibenceno puro o industrial.
  - 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como líquido inmisible con agua se emplea un diisopropilbenceno, triisopropilbenceno o polietilbenceno con tres grupos etilo como mínimo.



5. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como líquido inmiscible con agua se emplea una mezcla de diisopropilbenceno/dodecilbenceno, triisopropilbenceno/dodecilbenceno, triisopropilbenceno/polietilbenceno, como mínimo con tres grupos etilo, en una proporción de 1 : 5 a 5 : 1.

10. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como líquido inmiscible con agua se emplean mezclas de monoalquilbencenos con un resto alquilo de 8 - 14 átomos de carbono, conteniendo una cantidad de alquilbenceno individual de un 0 a 35 % en peso.

15. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque a los bencenos alquilados se les agrega adicionalmente un disolvente en cantidades de hasta un 25 % en peso.

20. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque como disolvente adicional se emplean hidrocarburos alifáticos de punto de ebullición más alto, difenilbencenos, di- o terfenilos, ésteres de ácido ftálico, indanos, tetralinas o aromatos polinucleares, en caso dado alquilados.

25. 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque como material de pared para las microcápsulas se emplea un copolímero de un 20 a 70 % en peso de metilmetacrilato, 20 a 70 % en peso de un acetato de acetilo de mono(met)acrilatos de dioles alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono, 0 a 30 % en peso de acrilamida, 0 a 30 % en peso de ácido acrílico y/o metacrílico, 0 a 30 % en peso de vinilpirrolidona, 0 a 30 % en peso de ácido vinilsulfónico o de sus sales y 0 a 30 % en peso de 2-sulfoetilmacrilato o de sus sales.

30.

