

17 AGO. 1974



CO85 // B. YIM

MEMORIA DESCRIPTIVA

=====

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de Inven-
ción que, por veinte años se solicita para España, a favor de la
firma FUJI PHOTO FILM CO., LTD., de nacionalidad jurídica japonesa,
residente en Kanagawa (Japón), Nº 210, Nakanuma, Minami Ashigara-
Shi - - - - -

p o r

" PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MICROCAPSULAS "

=====

El presente invento se refiere a un procedimiento para prepa-
rar microcápsulas conteniendo un líquido hidrófobo.

Las microcápsulas ya han encontrado aplicación en la produc-
ción de papeles copiadores sensibles a la presión y una gran espe-
ranza del desarrollo de su utilidad en productos farmacéuticos, pro-
5 ductos químicos agrícolas, perfumes y adhesivos que existen actual-
mente. Muchos métodos son conocidos para preparar microcápsulas y
de éstos parecen ser comparativamente importantes para el presente
invento los siguientes.

10 (a) Un método, que comprende el disolver un condensado solu-



ble en agua de aminoaldehido en una fase continua, polimerizando el condensado de aminoaldehido usando el catalizador ácido, depositando el polímero alrededor de las partículas para ser ocluido en ellas, que están dispersadas en la fase continua para encapsular por ello las partículas (según se expone en la patente de EE.UU. nº 3.516.941).

(b) Un método, que comprende el incorporar sustancias, que reaccionan entre sí para formar un polímero, que es insoluble, tanto en un líquido hidrófilo como en un líquido hidrófobo (no incluyendo sustancias que se auto-polimerizan) en cada uno de estos líquidos, emulsionando uno de los líquidos en el otro y encapsulando los líquidos por la polimerización en la cara intermedia del líquido hidrófilo con el líquido hidrófobo (un método de polimerización interfacial; según se expone en las patentes británicas 1.091.076 y 1.091.077).

(c) Un método, que comprende el disolver una sustancia conteniendo un doble enlace en un líquido hidrófobo, emulsionando la solución en agua y polimerizando la sustancia conteniendo un doble enlace, en las gotitas del líquido hidrófobo para encapsular el líquido (un método de polimerización interna; según se expone en la patente de EE.UU. nº 2.969.330).

En el método (a) arriba mencionado, el polímero, formado por polimerización en la fase continua, no se deposita sólo alrededor de las partículas, que deban ocluirse, sino que partículas, consistentes sólo en el polímero son formadas en la fase continua. Es difícil, por lo tanto, depositar toda la sustancia formadora de pared usada, alrededor de las partículas, que deban ocluirse, con buena eficacia. Como resultado, las microcápsulas obtenidas por el método (a) tienen una pared de cápsula muy venurada y en algunos casos, las partículas, que deban ser ocluidas



en sí, sin ninguna pared de cápsula (es decir, gotitas de aceite no encapsulado) permanecen. Por lo tanto, el método (a) no procura cápsulas, que tengan una elevada habilidad para retener los contenidos. Además, las cápsulas obtenidas por el método (a) tienen el defecto de baja resistencia mecánica.

De acuerdo con el método (b) una vez está formada en la cara intermedia una delgada pared de cápsulas, la reacción entre el reactivo en la fase continua y el reactivo en las gotitas líquidas, que deban ocluirse, se detienen. Por lo tanto, el método (b) tiene el defecto de que la pared de cápsula obtenida es delgada y permanecen en el sistema, reactivos sin reaccionar. Además, de acuerdo con el método (b) grandes cantidades de reactivos tienen que disolverse en los líquidos, que deban ocluirse y, por lo tanto, aquellos líquidos, que pueden ocluirse están limitados a aquellos, que tengan un elevado poder solubilizador para los reactivos y que sean inertes a los reactivos. También, a causa de las delgadas paredes de cápsulas obtenidas, existe un defecto, en que la habilidad para retener el contenido en las cápsulas es pobre y es baja la resistencia mecánica.

De acuerdo con ello, es un objeto de este invento procurar un procedimiento para preparar microcápsulas, teniendo una elevada habilidad para retener un material ocluido en las mismas y una alta estabilidad contra fuerzas externas, tales como presión o fricción.

Ahora se ha encontrado, que el objeto arriba indicado de este invento puede conseguirse por un procedimiento para encapsulación, que comprende el emulsionar un líquido hidrófobo, que deba ser encapsulado, como una fase dispersa en un líquido hidrófilo inmisible con el mismo como una fase continua, polimerizando por lo menos una sustancia formadora de pared de cápsula, presente en la fa-



se continúa del líquido hidrófilo y depositando el polímero resultante alrededor de las gotitas del líquido hidrófobo para envolver por ello las gotitas de líquido hidrófobo desde el exterior; en que una sustancia, que tiene reactividad por lo menos con una de las sustancias formadoras de pared en la fase continua y, por consiguiente, promueve la deposición del polímero resultante en la fase continua, se hace que esté presente en las gotitas del líquido hidrófobo antes de la etapa de emulsionar el líquido hidrófobo.

En los dibujos:

Las figuras 1 a 6 son curvas espectrales mostrando las densidades de color obtenidas para microcápsulas preparadas en los ejemplos, tanto de acuerdo con el invento como de acuerdo con las técnicas de la materia anterior.

El término de "por consiguiente" usado arriba, significa no sólo el caso, en que el arriba citado agente promotor de deposición actúe sobre el polímero resultante para promover la deposición del polímero, sino también el caso en que el agente promotor de deposición actúe primero sobre los reactivos para acercarlos a las gotitas del líquido hidrófobo y después permite que polimericen los reactivos. La característica de añadir una sustancia reactiva a gotitas de líquido, que deba ser ocluido y haciendo reaccionar la sustancia reactiva con un reactivo en la fase continua, se asemeja superficialmente al método (b) arriba citado, pero efectivamente los dos métodos son esencialmente diferentes. De acuerdo con el método (b) es esencial formar paredes de cápsula por la reacción de una sustancia formadora de pared en el líquido hidrófilo con una sustancia formadora de pared en el líquido hidrófobo en la cara intermedia entre estos líquidos. Por otra parte, en el presente invento, no es esencial que la sustancia contenida en las gotitas de líquido hidrófobo reaccione con el reactivo en la



fase continua para formar paredes de capsula. En la presente invencion, una parte del reactivo en la fase continua es atrapada en el interior de las gotitas del liquido hidrofobo y el primero formado en la fase continua es depositado preferentemente alrededor de las gotitas de liquido hidrofobo. Por lo tanto, la cantidad del agente promotor de deposicion, que debe añadirse al liquido hidrofobo en el presente invento, es mucho menor que aquella usada en el método de polimerización interfacial. Además, puesto que no es esencial que este agente mismo forme paredes de capsula, este agente no está limitado a sustancias teniendo por lo menos dos grupos funcionales, tal como se requiere en el método de polimerización interfacial. En el método (b) el liquido, que deba ser ocluido, debería ser aquel que pueda disolver grandes cantidades de reactivos teniendo por lo menos dos grupos funcionales y tiene que ser inerte a los reactivos. En contraste, en el procedimiento de este invento, cuando se usa una sustancia formadora de pared en la fase continua, la misma es autopolimerizada para formar paredes de polímero y cuando se usan dos o más sustancias formadoras de pared, las mismas son copolimerizadas por lo menos entre sí para formar paredes de polímero.

La cantidad del agente promotor de deposición, es, por ejemplo, de alrededor de 0,05 a 10 partes, preferentemente 0,2 a 5 partes por 30 partes de peso del liquido oleoso. También puede usarse, si se desea, cantidades mayores que 10 partes.

Así, el liquido, que deba ser ocluido, no está limitado por la solubilidad de la sustancia, que deba estar contenida en el liquido (agente promotor de deposición), y también pueden ser encapsulados líquidos teniendo actividad hacia el agente promotor de deposición. Además, de acuerdo con este invento, también pueden usarse como liquido a ser ocluido, sustancias teniendo un



grupo funcional y, por lo tanto, el líquido, que deba ser encapsulado, puede ser seleccionado entre un amplio alcance de materiales y el líquido no está limitado dependiendo del agente promotor de deposición empleado. Además, las microcápsulas preparadas por el
5 procedimiento de este invento, tiene alta estabilidad a fricción o presión y una elevada habilidad para retener el contenido y en adición, el contenido no es liberado al calentar.

La sustancia formadora de pared, que debe estar presente en la fase continua en el presente invento puede ser cualquier reacti
10 vo soluble en agua, que se autopolimere para formar polímeros insolubles en agua o aquellos que reaccionen con otro reactivo en la fase continua, para formar polímeros insolubles en agua.

El agente promotor de deposición, que debe añadirse al líquido hidrófobo, para atrapar el reactivo en la fase continua sobre
15 la superficie de las gotitas de líquido hidrófobo, puede ser cualquier compuesto, que sea soluble en el líquido hidrófobo y que reaccione por lo menos con un reactivo en la fase continua para formar un enlace.

Ejemplos típicos de los reactivos, que pueden ser usados en
20 la fase continua, están en una combinación de un compuesto conteniendo amino y un compuesto epoxi, una combinación de un compuesto amino y un compuesto de aldehído, una combinación de resina de urea y un compuesto de aldehído, una combinación de una resina de urea y un compuesto amino, una combinación de una resina de melamina y un compuesto amino y una combinación de un compuesto de me
25 lamina y un compuesto de aldehído y también compuestos, que se autopoliméricen, tales como una resina de urea o una resina de melamina.

Son ejemplos típicos de agentes promotores de deposición, que
30 pueden ser usados en el líquido hidrófobo, que deba ser ocluido,



los compuestos conteniendo grupos de isocianato, compuestos conteniendo grupos amino, compuestos conteniendo grupos de cloruro ácido, compuestos conteniendo grupos epoxi, compuestos conteniendo grupos de cloroformato y compuestos conteniendo grupos aldehído, que son todos solubles en el líquido hidrófobo.

Combinaciones típicas del promotor de deposición y del reactivo, que deba ser polimerizado en la fase continua, que pueden usarse, se ilustran en la tabla 1 de más abajo.

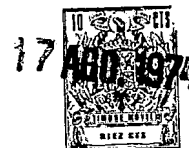
Un agente promotor de deposición puede ser el mismo compuesto o un compuesto diferente del reactivo.

TABLA 1

<u>Promotor de deposición en el líquido hidrófobo</u>	<u>Reactivos a polimerizar en la fase continua</u>
Compuesto isocianato	Compuesto amino-compuesto epoxi
Compuesto amino	Compuesto amino-compuesto aldehído
Compuesto de cloruro de ácido	Resina de urea-compuesto de aldehído
Compuesto epoxi	Resina de urea-compuesto amir
Compuesto de cloroformato	Resina de melamina-compuesto de aldehído
Compuesto de aldehído	Resina de melamina
	Resina de urea

Puede elegirse cualquier combinación de lo arriba indicado según se desee.

Ejemplos de isocianato, que pueden añadirse al líquido hidrófobo en este invento, incluyen monómeros de isocianato, tales como hexametileno isocianato; monómeros de diisocianato, tales como hexametileno diisocianato, diisocianato de xilileno, diisocianato



de tolileno, o diisocianato de difenilmetano; monómero de triisocianato, tales como trifenil metano, triisocianato o tolileno triisocianato; monómeros de tetraisocianato, tales como 4,4'-dimetil difenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato; y aductos formados entre isocianatos teniendo por lo menos dos grupos funcionales y compuestos polihidroxi, ácidos policarboxílicos, iones polivalentes, poliaminas o compuestos epoxi, etc., que contienen por lo menos un grupo isocianato libre por molécula (por ejemplo, por lo menos 2, preferentemente 3 grupos de isocianato). Polímeros de poliisocianato (por ejemplo, dímeros o trímeros, etc.) tales como polímeros de tolileno diisocianato (por ejemplo, trímeros) o polímeros de difenilmetano diisocianato (por ejemplo, trímeros).

Los compuestos amino, que pueden añadirse al líquido hidrófobo incluyen, por ejemplo, aminas solubles en el líquido hidrófobo, tales como anilina, fenilendiamina, 4,4'-diamino-bifenil o 4,4', 4''-triaminotrifenilmetano, y aductos de compuesto de poliamina-epoxi, conteniendo un grupo amino, que son solubles en el líquido hidrófobo.

Ejemplos de cloruros ácidos adecuados son cloruros de ácido aromático, tales como cloruro de benzoilo, cloruro de tereftaloilo, cloruro de ácido trimelítico o cloruros de sebacoilo y cloruros de ácidos alifáticos.

Ejemplos de compuestos epoxi, que pueden ser añadidos al líquido hidrófobo son epiclorohidrina, un producto de reacción formado entre bisfenol A y epiclorohidrina (por ejemplo, el producto de reacción de un mol de bisfenol A y uno a dos moles de epiclorohidrina), polietileno glicol glicidil éter, polipropileno glicol glicidil éter, un epóxido del tipo de fenol, obtenido haciendo reaccionar un precondensado de una resina de fenol con epiclorohidrina, un producto de reacción, formado entre un compuesto hidroxilo, tal como



etilenoglicol, propilenoglicol, gliceruro, hidroquinona, resorcinol o catechol o epiclorohidrina y ésteres de ácido aromático o alifático carboxílico de glicidilo.

5 El compuesto de cloroformato, por ejemplo, puede ser un cloroformato alifático o aromático, tal como hexametileno bis-cloroformato o fenileno bis-cloroformato.

Ejemplos de aldehidos adecuados, que pueden ser usados en el líquido hidrófobo son aldehidos aromáticos, tales como benzaldehido, isoftalaldehido, cinamil aldehido, ftalaldehido o tolualdehido y
10 aldehidos alifáticos tales como capronialdehido, caprilaldehido, nonilaldehido o tetradecildialdehido, que son solubles en el líquido hidrófobo.

El compuesto amino, usado en el líquido hidrófobo para formar una fase continua, por ejemplo, puede ser de aquellos compuestos
15 amino, que son solubles o dispersibles en agua. Son ejemplos específicos de compuestos amino aquellos, que incluyen aminas alifáticas, tales como hexametileno diamina, octil diamina, y aminononano o hexametileno triamina, diaminas heterocíclicas, tales como 3,9-bis-aminopropil-2,4,8,10-tetraoxaspiro- [5,5] undecano, y polietileno
20 imina. También pueden usarse productos de adición de estas aminas con compuestos epoxi o acrilonitrilo, que contienen un grupo amino libre. En particular, los productos de adición, formados entre diaminas heterocíclicas y acrilonitrilo o butilglicidiléter son útiles. Ejemplos específicos de estos productos de adición incluyen 3,9-bis-
25 aminopropil-2,4,8,10-tetraoxaspiro- [5,5] undecano-acrilonitrilo en aducto y 3,9-bis-aminopropil-2,4,8,10-tetraoxaspiro- [5,5] undecano-
aducto de butil glicidil éter.

El compuesto de aldehido, usado en la fase continua, por ejemplo, puede ser formaldehido, glutaldehido, glioxal, propionaldehido
30 o almidón de aldehido.



Son ejemplos de compuestos epoxi, usados en la fase conti-
nua, aquellos compuestos epoxi obtenidos haciendo reaccionar
polioles solubles en agua con epiclorohidrina y que son solu-
bles o dispersibles en agua. Ejemplos específicos de estos com-
5 puestos epoxi incluyen polietileno glicol diglicidil éter, gli-
cerina diglicidil éter, trimetilolpropano, triglicidil éter y
propileno glicol diglicidil éter.

La resina de urea, usada en la fase continua, es un produc-
to de reacción de urea con un aldehído y son ejemplos específi-
10 cos de estas resinas un producto de reacción de urea/formaldehído,
un producto de reacción de urea/glioxal y un producto de
reacción de urea/glutaldehído. Puesto que la resina de urea se
autopolimeriza al calentar o con un ajuste del pH para formar
un polímero insoluble en agua, pueden usarse unas resinas de
15 urea incluso solas en la fase continua. Además, puede usarse una
resina de urea en combinación con un compuesto de aldehído o un
compuesto amino, puesto que una resina de urea reacciona con tal
compuesto para formar un polímero insoluble en agua.

La resina de melamina, usada en la fase continua, es un pro-
20 ducto de reacción formado entre melamina y un aldehído y ejem-
plos específicos de estas resinas incluyen un producto de reac-
ción de melamina/formaldehído, un producto de reacción de mela-
mina/glioxal y un producto de reacción de melamina-glutaldehído.
Puesto que una resina de melamina se autopolimeriza al calentar
25 o en el ajuste del pH, para formar un polímero insoluble en agua,
puede usarse una resina de melamina en la fase continua aún so-
la. Una resina de melamina también reacciona con un compuesto
de aldehído en un compuesto amino y puede usarse en combinación
con tal compuesto.

30 Los reactivos, usados en la fase continua, pueden añadirse

17 AGO 1974



a la fase continua antes de la emulgación del líquido hidrófobo en una fase continua o después de la emulgación. El promotor de deposición usado en el líquido hidrófobo, debería ser disuelto en el líquido hidrófobo antes de la emulgación. Una cantidad adecuada de los reactivos en el líquido hidrófilo puede alcanzar desde
5 alrededor de 0,1 a 20, preferentemente de 0,2 a 10, partes de peso, por 30 partes de peso del líquido hidrófilo. Para preparar las microcápsulas se añade un líquido oleoso incluyendo un promotor de deposición, dentro de la fase continua conteniendo opcionalmente un reactivo, y se emulsiona. Alternativamente, después
10 de la emulgación puede añadirse un reactivo a la fase continua.

La temperatura, a la que se realiza la microencapsulación, no está limitada en particular. Generalmente un alcance preferido es desde aproximadamente la temperatura ambiente (por ejemplo, alrededor de 20 a 30°C) hasta alrededor de 95°C. Pueden emplearse
15 temperaturas por debajo de la temperatura ambiente, pero puede dar por resultado que se necesiten más prolongados tiempos de reacción. Cuando el promotor de deposición, usado en el líquido hidrófobo, es un compuesto altamente reactivo, tal como un compuesto de isocianato, un compuesto de cloruro ácido, o un compuesto de
20 cloroformato, es decir, cuando los reactivos reaccionan vigorosamente, es deseable mantener la temperatura del sistema a un punto por debajo de la temperatura ambiente (alrededor de 20 a 30°C) al tiempo de la emulgación. Si los reactivos, que deban añadirse
25 a la fase continua, son altamente reactivos, los reactivos en la fase continua reaccionan rápidamente entre sí para dar una masa floculada de varias gotitas del líquido hidrófobo y, en el caso extremo, se geliza el sistema entero. En tal caso, puede impedirse una rápida polimerización añadiendo los reactivos a una temperatura
30 por debajo de la temperatura ambiente o añadiéndoles gradualmen



te, por lo que se obtienen cápsulas mononucleares, cada una de las cuales contiene una gotita del líquido hidrófobo.

5 Cuando los reactivos tienen baja polimerizabilidad, y la reacción no prosigue en una extensión suficiente, puede promoverse la reacción de polimerización calentando el sistema.

10 El líquido hidrófobo, que debe ser encapsulado, es un disolvente orgánico, que es inmisible con agua. Ejemplos específicos incluyen aceites sintéticos, tales como alquilnaftalenos, difenilos alquilizados, difenilalcanos alquilizados, hexahidroterfenilo, triaril dimetanol, parafinas cloradas, dietilftalato, dibutil ftalato, dioctil ftalato, dibutil maleato, tolueno, diclorobenceno o bencil alcohol, y aceites naturales, tales como aceite de semilla de algodón, aceite de soja, aceite de maiz, aceite de ricino, aceite de pescado o manteca.

15 Además, es posible usar el promotor de deposición mismo como el líquido hidrófobo y encapsular el promotor de deposición como líquido hidrófobo.

20 Con el fin de emulsionar y dispersar el líquido hidrófobo en un líquido acuoso, puede usarse un coloide protector o un agente superficie activo. Ejemplos de coloides protectores son sustancias naturales o sintéticas polímeras, solubles en agua, tales como gela tina, goma arábica, caseina, carboximetil celulosa, almidón o poli vinil alcohol. Una cantidad adecuada del coloide protector puede alcanzar desde alrededor de 0,5 a 30% de peso, preferentemente de 25 2 a 20% de peso.

30 Son ejemplos de agentes superficie activos, los surfactantes aniónicos, tales como sales de ácido alquilbencenosulfónico, sales de ácido alquil naftalenosulfónico, sales de ácido polioxietileno sulfúrico o aceite rojo de Turquía; surfactantes no iónicos, tales como polioxietileno alquil éteres, polioxietilenos o ésteres de



ácido sorbitano graso; surfactantes catiónicos, tales como sales de alquilamina, sales cuaternarias de amonio o polioxietileno alquil aminas; y surfactantes anfotéricos, tales como alquilbetainas. Una cantidad adecuada del agente superficie activo puede alcanzar desde alrededor de 0,02 a 1% de peso, preferentemente de 0,05 a 0,5% de peso en la fase continua.

Las microcápsulas producidas por el procedimiento de este invento, tienen una habilidad muy alta para retener los contenidos de las cápsulas y una resistencia mecánica muy elevada. Por lo tanto, estas ventajas son especialmente significativas cuando las microcápsulas obtenidas por el procedimiento de este invento son utilizadas en papeles copiadores sensibles a la presión. Una hoja superior de un papel copiador sensible a la presión, obtenida por revestimiento de una hoja de base con una solución de microcápsulas, obtenida encapsulando un líquido hidrófobo, teniendo disuelto en el mismo un formador de color, para un papel copiador sensible a la presión, de acuerdo con el método encapsulador de este invento, no libera su contenido durante el almacenaje en periodos de tiempo prolongados o al calentar y, por lo tanto, su habilidad formadora de color no es reducida durante^{el} almacenaje en prolongados periodos de tiempo o a elevadas temperaturas. Además, las microcápsulas, obtenidas por el procedimiento de este invento, son muy resistentes a la presión o a fuerzas, tales como fricción. Así, cuando tal hoja superior es manipulada junto con una hoja inferior para un papel copiador sensible a la presión, la hoja inferior no es contaminada por el color causado por ligera presión o fricción y es posible obtener productos teniendo un valor comercial extremadamente elevado.

Cuando un aceite de perfume es incluido en las microcápsulas producidas por el procedimiento de este invento, el ingre-



diente de perfume puede ser mantenido durante muy largos periodos de tiempo.

Los siguientes ejemplos ilustran el presente invento con mayor detalle. A no ser que se indique de otro modo, todas las partes, tantos por ciento, proporciones y semejantes son de peso.

EJEMPLO 1

Un gramo de lactona violeta cristal (un formador de color para papel copiator sensible a la presión y usado como un indicador para determinar la habilidad de las cápsulas para retener el contenido) fue disuelto en 30 g de isopropil naftaleno (un líquido hidrófobo, que debe ser ocluido). En la solución resultante se disolvió 0,5 g de trimero de tolieno diisocianato como promotor de deposición. El líquido hidrófobo obtenido, fue añadido, con vigorosa agitación, a 50 g de agua a 15° C, conteniendo 2 g de carboximetil celulosa y 2 g de polivinil alcohol disuelto en el mismo, para formar por ello gotitas del líquido hidrófobo, teniendo cada una un diámetro de alrededor de 5 a 10 micras, y después se añadieron 100 g de agua. Al sistema resultante se añadieron, como reactivos a agregar a la fase continua, 3 g de Epomate N-001 (un aducto de un mol de 3,9-bis-aminopropil-2,4,8,10-tetraoxaspiro- [5,5] undecano y un mol de poliamina de acrilonitrilo-a. hidrógeno activo equivalente a 110, valor de amina 340) y 3 g de una solución acuosa de formaldehido (47% de peso) gradualmente. En este tiempo, el Epomate N-001 se polimerizó con el formaldehido en la fase acuosa para formar un polímero insoluble en agua. El polímero se ha depositado alrededor de las gotitas de líquido hidrófobo preferentemente debido a la acción del agente promotor de depósito, presente en el líquido hidrófobo, y formaron las paredes de la cápsula. Las etapas, arriba indicadas, fueron realizadas todas a 15° C. Después de agitar este sistema continuamente



durante 4 horas a esta temperatura, el sistema fue calentado a 40^o C para completar la reacción y se completó la encapsulación. Microcápsulas, conteniendo la solución de lactona violeta cristal en isopropil naftaleno, envueltas con una pared de cápsulas de un polímero, formado entre la poliamina y formaldehído, fueron obtenidas. Las microcápsulas, así obtenidas, tuvieron una habilidad muy superior para retener el contenido y fueron estables a presión o fricción. Con el fin de comparar estas microcápsulas con microcápsulas producidas usando los métodos (a) y (b), descritas aquí anteriormente, se prepararon microcápsulas por los siguientes dos métodos y se compararon con las microcápsulas obtenidas por el procedimiento de este invento.

(1) Encapsulación por el método (a):

La encapsulación fue ejecutada sólo por una polimerización de reactivos en la fase continua, sin usar un promotor de deposición en el líquido hidrófobo, que debía ocluirse. En otras palabras, se repitió el Ejemplo 1 excepto que no se usó el promotor de deposición.

(2) Encapsulación por el método (b):

La encapsulación se ejecutó solo por la polimerización interfacial del reactivo en el líquido hidrófobo a ocluir con el reactivo en la fase continua. Es decir, el Ejemplo 1 fue repetido, excepto que no se añadió el formaldehído a la fase continua. En este caso, el polímero de tolileno diisocianato en las gotitas de líquido hidrófobo y el Epomate N-001 (poliamina) en la fase continua fueron reactivos para formar las paredes por polimerización interfacial. Efectivamente, sin embargo, no se formaron cápsulas en este caso.

Cada una de estas tres soluciones de cápsulas (la solución de cápsulas, obtenida por el procedimiento de este invento, la solu-



ción de cápsula obtenida por el método (a) y la solución de cápsu-
la obtenida por el método (b) se revistió sobre una hoja de papel,
usando una barra revestidora y se secó a una temperatura de 100 a
150° C para formar una hoja revestida con cápsulas. Puesto que es-
5 tas cápsulas contenían lactona violeta cristal como formador de
color para un papel copiator sensible a la presión, la hoja resul-
tante podía ser usada como hoja superior de un papel copiator sen-
sible a la presión. La hoja superior, inmediatamente después de
revestir, fue superpuesta a una hoja inferior de un papel copiator
10 sensible a la presión. La hoja inferior se había obtenido añadiendo
8 cc de una solución acuosa al 20% de peso de hidróxido sódico
como un agente dispersante, y 100 g de arcilla ácida a 300 g de
agua, agitando la mezcla vigorosamente, para formar una dispersión,
añadiendo después 40g de un látex de estireno/butadieno como aglu-
15 tinante, para formar una solución reveladora de color, revistiendo
la solución reveladora de color sobre una hoja de papel usando una
barra revestidora y secándola. Una presión de 600 kg/cm² fue apli-
cada al conjunto superpuesto para romper todas las microcápsulas,
después de lo cual se obtuvieron marcas azules sobre la hoja infe-
20 rior del papel copiator sensible a la presión.

Quando la hoja superior, revestida con cada una de las solucio-
nes de cápsulas, primeramente fue calentada a 80° C durante 24 ho-
ras y después se aplicó presión a un conjunto de la hoja superior
y de la hoja inferior, no se observó ninguna reducción en la habili-
25 dad formadora de color con la hoja superior revestida con la solu-
ción de cápsulas, obtenida por el método de encapsulación de este
invento. Sin embargo, puesto que las hojas superiores, revestidas
con las soluciones de cápsulas obtenidas usando el método (a) y el
método (b) ya habían soltado su líquido ocluido debido a la acción
30 de calor, no se formó ningún color en absoluto. Así puede observar-

17 APO 1974

se que con los métodos (a) y (b) esencialmente no se formaron cápsulas, sino que solo resultó una emulsión del líquido hidrófobo. Los colores, formados sobre tales hojas superiores, fueron medidos usando un espectrofotómetro. Los resultados obtenidos se ilustran en las figuras 1 a 3, que respectivamente ilustran curvas espectrales mostrando las densidades de formación de color de las cápsulas obtenidas respectivamente por el método de este invento, por el método (a) y por el método (b). En estas figuras, -1- muestra la medición inmediatamente después del revestimiento, y -2- muestra las mediciones después de calentar a 80° C durante 24 horas.

Las microcápsulas obtenidas por el método de encapsulación de este invento, tienen una excelente habilidad para retener el líquido hidrófobo ocluido, en comparación con los métodos (a) y (b).

Además, la hoja superior inmediatamente después del revestimiento, se superpuso a la hoja inferior y las cápsulas se rompieron con una presión relativamente débil de 40 kg/cm². Entonces, la densidad de contaminación de color sobre la hoja inferior, se midió para comparación. Se encontró que, cuando el papel superior revestido con las microcápsulas obtenidas por el procedimiento de este invento fue usado, la densidad de contaminación de color fue mucho más baja que en el caso de usar las soluciones de cápsulas obtenidas con los métodos (a) y (b). Esto demostró que las microcápsulas, obtenidas por el procedimiento de este invento, son muy resistentes a ligeras presiones. Por lo tanto, cuando se utilizaron en un papel copiator sensible a la presión, las microcápsulas de acuerdo con el procedimiento de este invento, tuvieron la ventaja de dar productos de un alto valor comercial, porque no se forma color debido a débiles presiones, que se encuentran durante la manipulación. De acuerdo con los métodos (a) y (b) no se formaron en absoluto paredes de cápsulas y se expuso la emulsión del líquido hidrófobo. Por consiguiente, incluso por mero contacto con la hoja inferior, se



formó color sobre la hoja inferior.

Como se ha descrito arriba, las microcápsulas obtenidas por el método de este invento, fueron muy superiores a las obtenidas con los métodos (a) y (b) respecto a la habilidad para retener el líquido ocluido y resistencia mecánica.

EJEMPLO 2

Un gramo de un promotor de deposición (un aducto de un mol de trimetilol propano y 3 moles de hexametileno diisocianato) se disolvió en 20 g de Print Aoma Orange (aceite de perfume) como un líquido hidrófobo a ocluir. La solución resultante fue emulsionada en agua conteniendo 3 g de un polímero de polietileno imina (teniendo un grado de polimerización de alrededor de 1.000) como un reactivo en la fase continua, y 0,5 g de aceite rojo de Turquía como agente emulgante, para formar gotitas del líquido hidrófobo, teniendo un diámetro de no más de alrededor de 50 micras, 60 g de agua fueron añadidos para diluir el sistema, y entonces, con el fin de polimerizar el polímero de polietileno imina, se añadieron gradualmente, con agitación continuada, 5 g de una solución al 30% acuosa de glioxal. Todo el procedimiento arriba indicado fue conducido a temperatura ambiente.

En este tiempo, el polímero de polietileno imina y glioxal formado, se depositó selectivamente en la superficie de las gotitas del líquido hidrófobo, debido a la acción del promotor de deposición en las gotitas de líquido hidrófobo, para formar paredes de cápsula. La encapsulación fue completada después de continuar la agitación durante 5 horas para formar una solución de microcápsulas. Para comparación se prepararon cápsulas usando los métodos (a) y (b).

(1) Encapsulación por el método (a):

La encapsulación se ejecutó sólo por polimerización de los



reactivos en la fase continua. Es decir, se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, excepto que no se usó el promotor de deposición.

(2) Encapsulación por el método (b):

5 La encapsulación se ejecutó por la polimerización interfacial de polietileno imina en la fase continua con un aducto de 3 moles de hexametileno diisocianato y 1 mol de trimetilol propano. Es decir, el procedimiento del Ejemplo 2 fue repetido, excepto que no se usó el glioxal.

10 Cada una de estas tres soluciones de cápsulas obtenidas, fue revestida sobre una hoja de papel, usando una barra revestidora y se secó, para formar una hoja, teniendo revestida sobre ella una solución de microcápsulas, conteniendo el aceite de perfume.

15 Cuando se usaron las cápsulas de este invento, el olor del aceite de perfume apenas pudo discernirse y solo cuando las cápsulas se rompieron frotando la superficie de la hoja, se descubrió un fuerte olor de naranja. Aún después de almacenaje durante 30 días, no se perdió la habilidad de retención de perfume. Por otra parte, con las soluciones de cápsulas obtenidas por los métodos (a) y (b), no se formaron suficientes paredes de cápsula. Por lo tanto, el com
20 ponente de aceite de perfume fue liberado aún cuando la superficie de la hoja frotada inmediatamente después de revestir aún cuando las cápsulas no llegaron a romperse y se difundió un fuerte olor de naranja. Además, cuando estas hojas fueron almacenadas durante 30 días y se frotaron sus superficies, no se percibió ningún olor a
25 naranja.

En el método (b), la cantidad de reactivo se incrementó para formar gruesas paredes de cápsulas con el fin de mejorar la habili
dad de retención de olor. Es decir, se realizó la encapsulación por polimerización interfacial usando 20 g de un aducto de 3 moles
30 de hexametileno diisocianato y un mol de tolileno diisocianato (el



importe de 20 g es una cantidad suficiente para encapsulación por polimerización interfacial, si el líquido hidrófobo es un líquido hidrófobo inerte ordinario). La resultante solución de cápsulas fué revestida sobre una hoja. Aún cuando las cápsulas se rompieron inmediatamente después de revestir, no se observó ningún olor del aceite de perfume. Esto es porque el reactivo para formar la pared de cápsula, reacciona con el componente de perfume en el aceite. Por lo tanto, de acuerdo con el método (b) de polimerización interfacial, aún cuando se haga un intento para incrementar la cantidad del reactivo y para fomentar la habilidad a retener el líquido ocluido, los componentes activos con el reactivo reaccionan con el mismo, haciendo imposible la microencapsulación.

EJEMPLO 3

Un gramo de ftalaldehido como un promotor de deposición, fué disuelto en 30 g de un líquido hidrófobo (dietil difenil etano). La solución fue emulsionada en 50 g de agua teniendo disuelta en la misma 4 g de polivinil alcohol para formar gotitas de líquido hidrófobo. El sistema fue diluido añadiendo 80 g de agua. A la fase continua se añadieron 10 g de Uramina P-5200 (una epoxi poliurea poliamida de resina cocondensada: concentración de resina 25%, peso específico 1,08/20°C, viscosidad 0,35 poises a 20°C). Con agitación, se añadieron 3 g del arriba mencionado Epomate N-001. En este tiempo, la Uramina P-5.200 se polimerizó con el Epomate N-001 en la fase continua. El polímero fue depositado alrededor de las gotitas de líquido hidrófobo, por la acción del promotor de deposición. Todo el procedimiento arriba señalado fue conducido a temperatura ambiente. La agitación fue continuada durante 2 horas para completar la encapsulación. Como resultado, se obtuvieron micro cápsulas conteniendo dietil difenil etano.



Tres g de fenileno diamina como un promotor de deposición, se disolvieron en 20 g de un líquido hidrófobo (tolueno) que debía ser ocluido. La solución resultante fue emulsionada con vigorosa agitación en 50 g de una solución acuosa de 30% de peso de una resina soluble en agua de melamina-formaldehido. El procedimiento, arriba señalado, fue conducido a temperatura ambiente. Después de añadir 80 g de agua a la fase continua, la emulsión fue calentada a 60° C. En este tiempo, la resina de melamina-formaldehido fue polimerizada en la fase continua para formar un polímero insoluble en agua. Este polímero fue depositado alrededor de las gotitas de tolueno, debido a la acción del promotor de deposición, disuelto en el tolueno, para formar paredes de cápsula. La agitación fue continuada a 60° C durante 4 horas para completar la encapsulación. Se obtuvieron microcápsulas conteniendo tolueno.

Mientras que el invento ha sido descrito en detalle y con referencia a sus ejecuciones específicas, resultará evidente para al guien experto en la técnica, que pueden hacerse varios cambios y modificaciones sin apartarse de su idea y alcance.

N O T A

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

1ª.- Procedimiento para preparar microcápsulas, que comprende la operación de emulsionar un líquido hidrófobo, como gotitas del mismo, en un líquido hidrófilo, inmisible con aquel, como una fase continua, polimerizar por lo menos una sustancia formadora de pared de cápsula, presente en la fase continua, y depositar el polímero resultante alrededor de las gotitas del líquido hidrófobo para envolver por ello desde el exterior, las gotitas de líquido hidrófobo, caracterizado porque antes de la emulgación se hace que

30/12



el líquido hidrófobo contenga un agente que es reactivo por lo menos con una de dichas sustancias formadoras de pared en la fase continua y, por consiguiente, promueve la deposición del polímero resultante en la fase continua.


5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho líquido hidrófobo contiene dicho agente en una cantidad de alrededor de 0,05 a 10 partes por 30 partes de peso de dicho líquido hidrófobo.

10 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha sustancia formadora de pared comprende una combinación de un compuesto conteniendo amino y un compuesto epoxi; una combinación de un compuesto amino y un compuesto de aldehído; una combinación de una resina de urea y un compuesto de aldehído; una combinación de una resina de urea y un compuesto amino; una combinación de una resina de melamina y un compuesto amino; una combinación de un compuesto de melamina y un compuesto de aldehído; una resina de urea autopolimerizable; o una resina de melamina auto-polimerizable.

15 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho agente es un compuesto de isocianato soluble en líquido hidrófobo, un compuesto amino, soluble en líquido hidrófobo, un cloruro ácido, soluble en líquido hidrófobo, un compuesto epoxi, soluble en líquido hidrófobo, un compuesto de grupos de cloroformato, soluble en líquido hidrófobo, o un compuesto de aldehído, soluble en líquido hidrófobo.

20 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho líquido hidrófobo es aceite natural o un aceite sintético.

25 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque dicho aceite natural es aceite de semilla de algodón, aceite



17 AGO 1974

de soja, aceite de maiz, aceite de ricino, aceite de pescado o mante
teca y porque dicho aceite sintético es un alquilnaftaleno, un dife
nilo alquilizado, un difenilalcano alquilizado, un hexahidroterfeni
lo, un triarildimetano, una parafina clorada, dietil ftalato, dibu
5 til ftalato, dioctil ftalato, dibutil maleato, tolueno, dicloroben-
ceno o bencil alcohol.

7^a.- 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, - - - - -

10

p o r

" PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MICROCAPSULAS "

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

Madrid, 17 AGO. 1974

P.A.
PEDRO FELIX MAÑA
D.E.

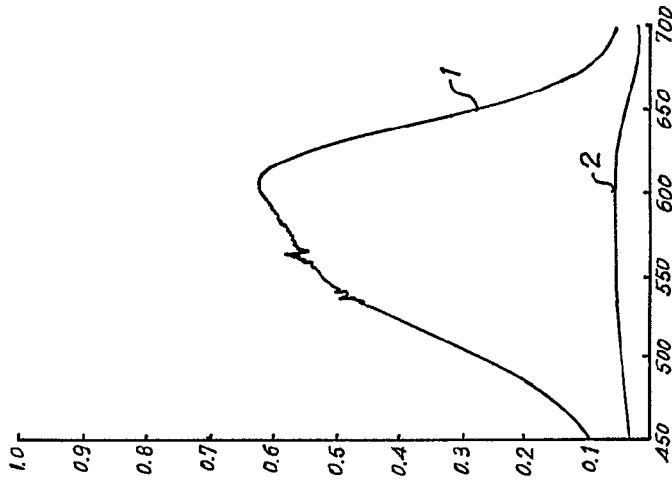


FIG. 1

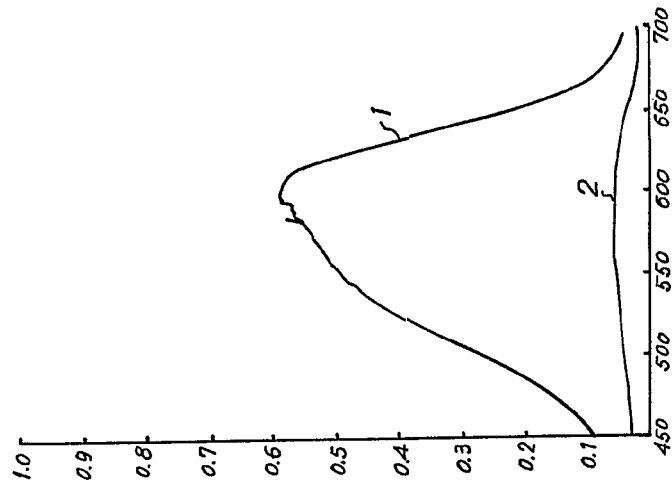


FIG. 2

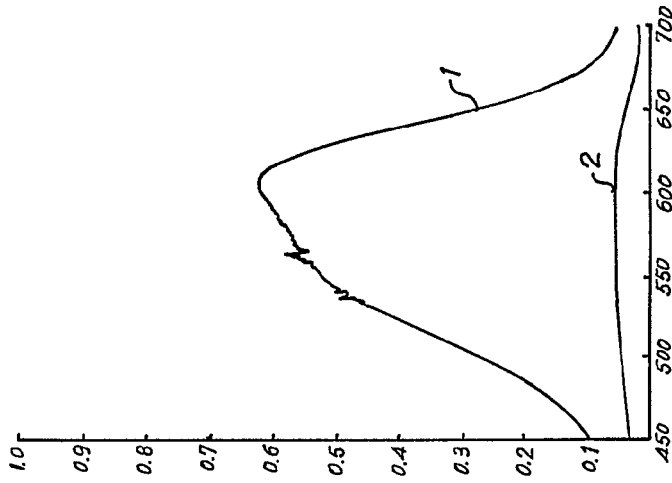


FIG. 3

Madrid, 17 AGO. 1974
P. A.

[Handwritten signature]

Escala variable

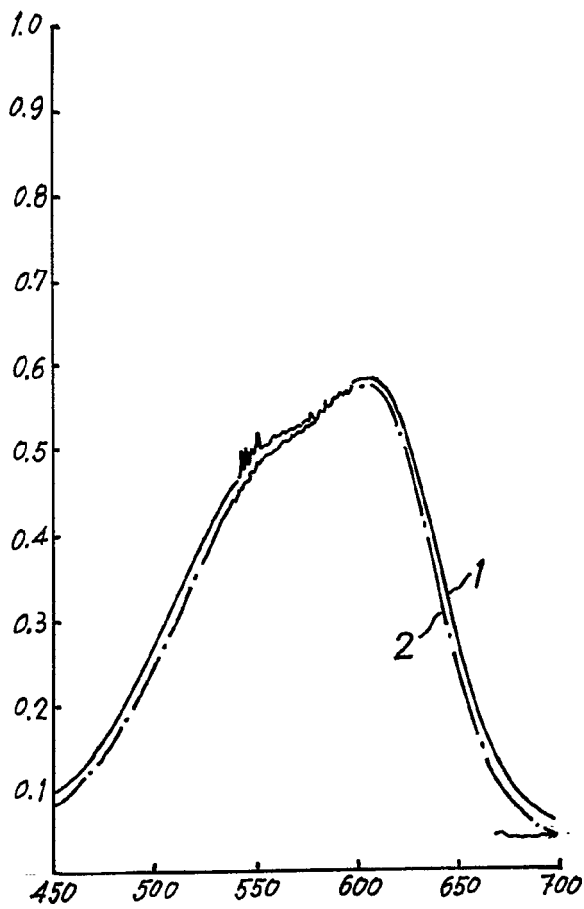


FIG. 1

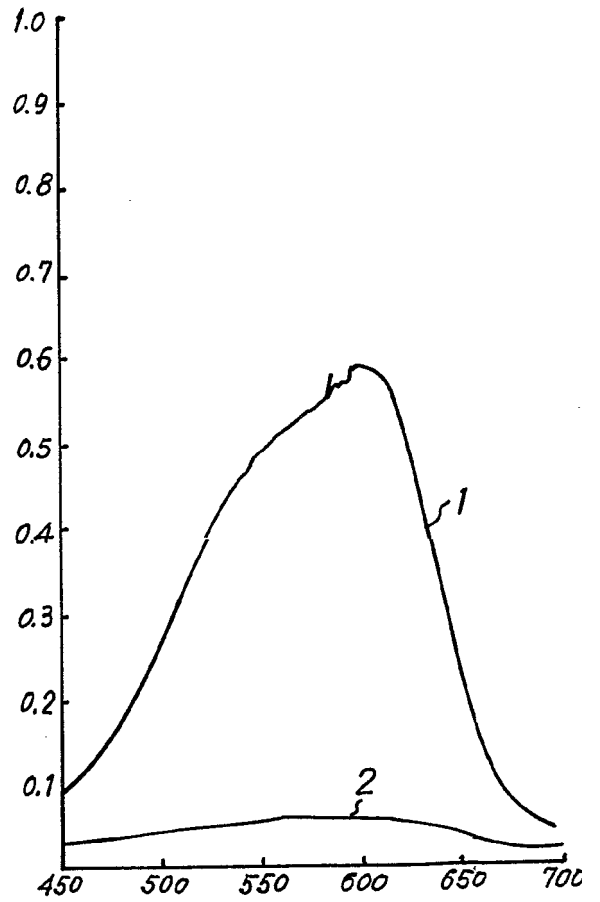
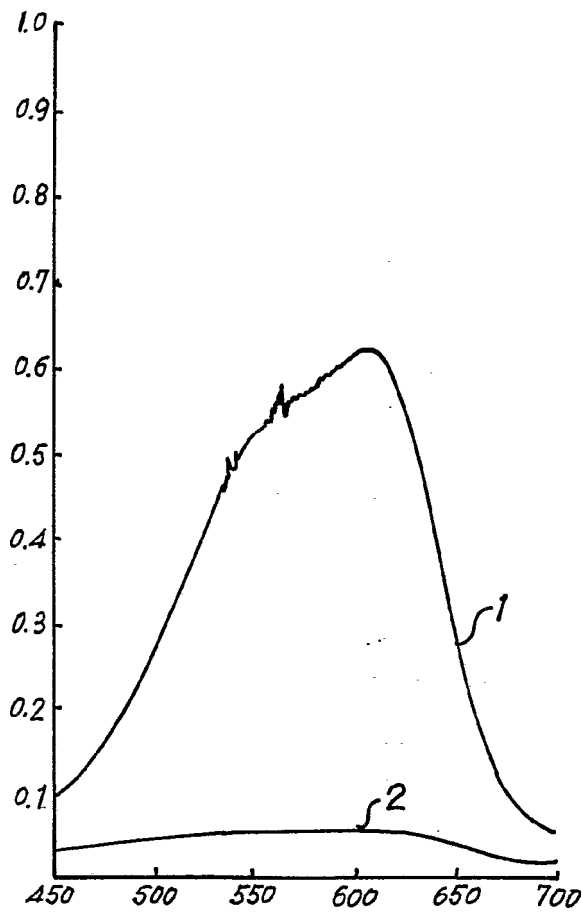
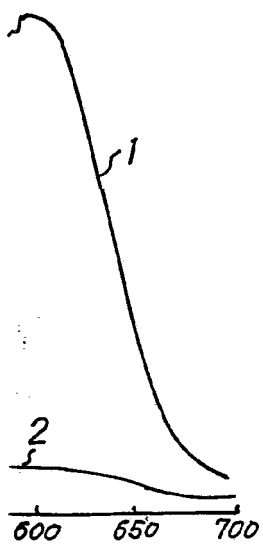


FIG. 2

Escala variable



2

FIG. 3

Madrid, 17 AGO. 1974
P. R.

PETRO FILLI MARL
D-F

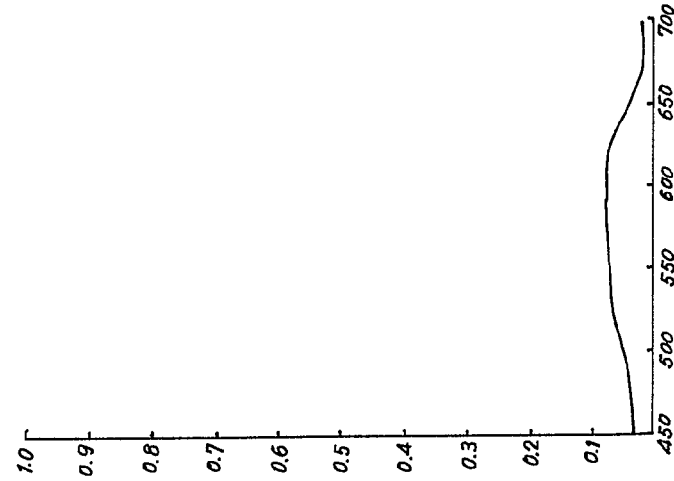


FIG. 4

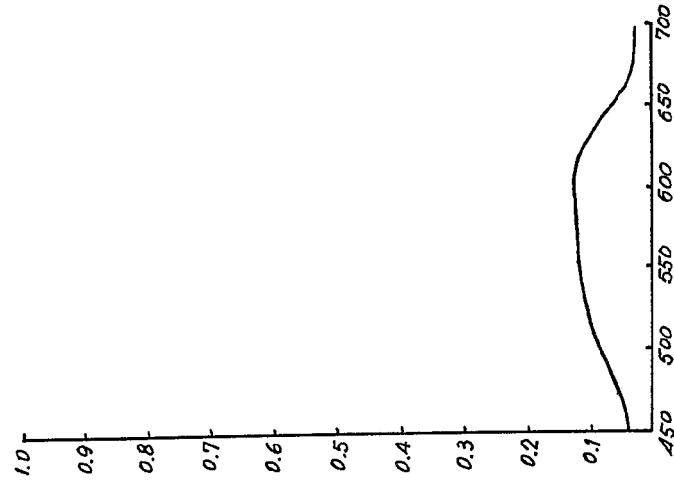


FIG. 5

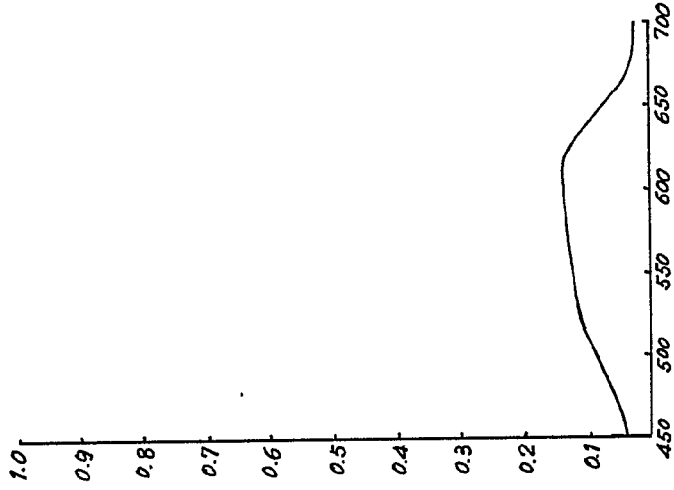


FIG. 6

Madrid, 17 AGO. 1974
P. A. *[Signature]*

Escala variable

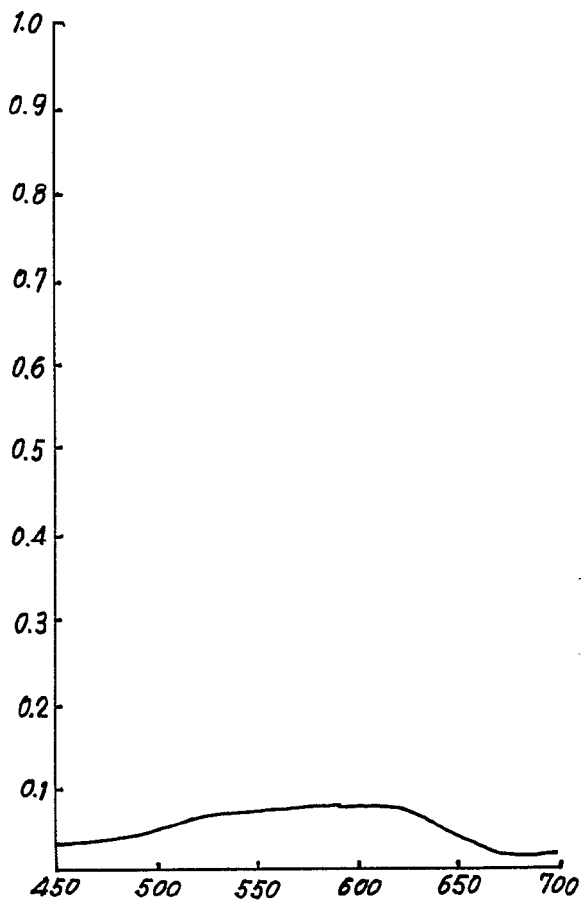


FIG. 4

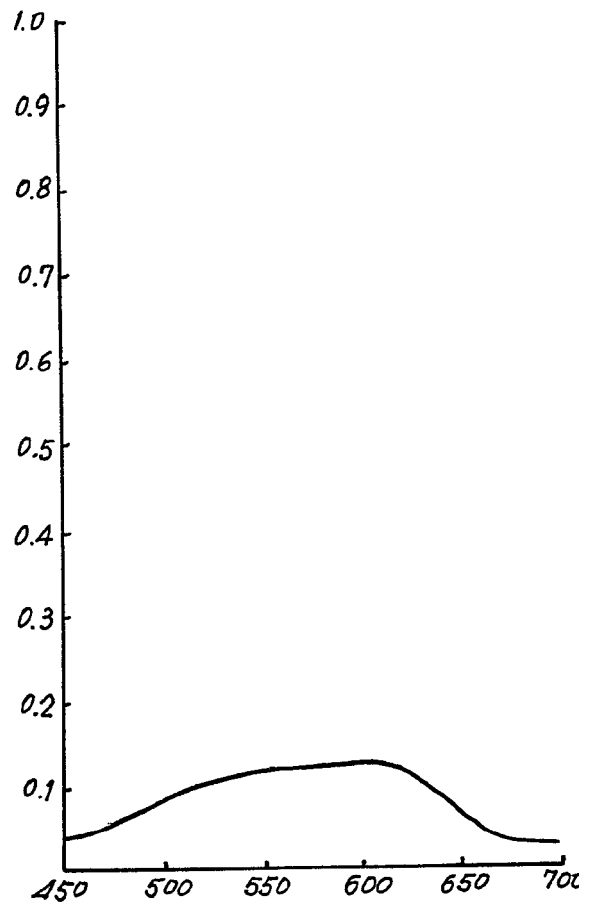
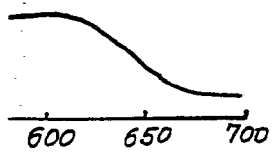


FIG. 5

Escala variable



5

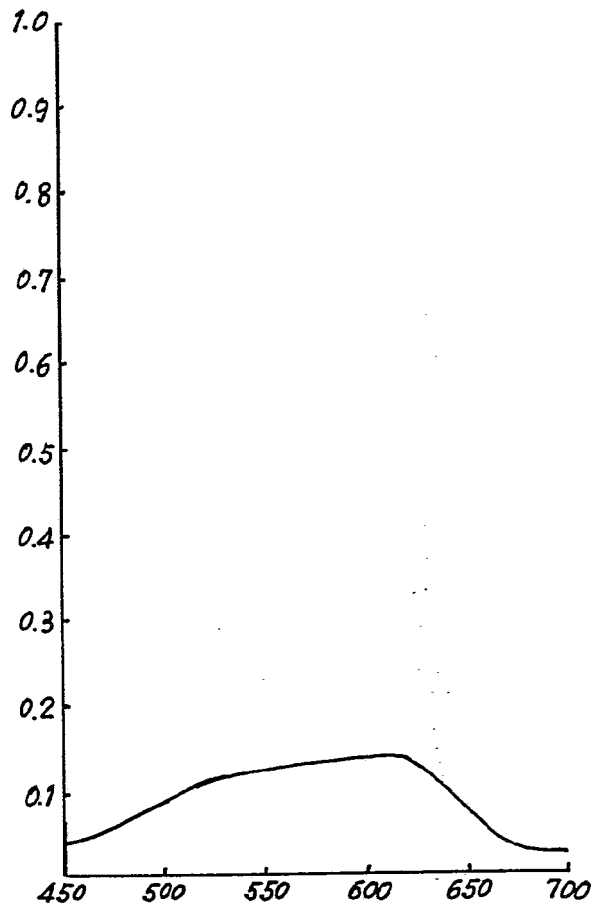


FIG. 6

Madrid, 17 AGO, 1974
P. A. [illegible]
[Handwritten signature]