

432.746

Int. Cl. B01J

MEMORIA DESCRIPTIVA

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

p o r

" PROCEDIMIENTO PARA ENDURECER MICROCAPSULAS "

El presente invento se refiere a un procedimiento para endure-
cer las paredes de cápsulas conteniendo aceite hidrófobo, en que
las paredes comprenden un coacervado complejo de coloide hidrófilo,
siendo este procedimiento "libre de polución ambiental". Más parti-
5 cularmente concierne a un procedimiento para endurecer las paredes
de cápsulas conteniendo aceite hidrófobo, usando como endurecedor
un producto de oxidación de un polisacaruro inócuo para animales
y seres humanos con el fin de mejorar las propiedades físicas de
la pared coacervada, en la producción de microcápsulas empleando
10 un procedimiento de coacervación usando por lo menos un coloide

hidrófilo, que es gelizable.

Formaldehído, glioxal y glutaraldehído son bien conocidos como endurecedores para paredes de gelatina. Sin embargo, el uso de estos aldehídos (en particular formaldehído), puede ser la causa de grave polución ambiental debido a su toxicidad, propiedad estimulativa, etc. En adición, las paredes de microcápsulas preparadas usando estos aldehídos, tienen los defectos de que su impermeabilidad es pobre, tienen poca fuerza y quedan afectadas por la humedad en gran extensión.

10 Cuando se usan para papeles registradores sensibles a la presión, las cápsulas conteniendo aceite preparadas de acuerdo con estos procedimientos, se manifiestan los siguientes defectos:

15 La pared de microcápsula es pobre en impermeabilidad según se demuestra sometiendo las microcápsulas a un ensayo de colorado por inmersión en agua, donde el grado de coloración sobre una hoja reveladora de color es demasiado alto. En el ensayo de coloración por inmersión en agua, un formador de color conteniendo una hoja de microcápsulas y una hoja de revelador de color se sumergen durante 5 segundos en agua con las superficies revestidas de las dos hojas enfrentadas entre sí, secándose en el aire y evaluando el grado de coloración sobre la hoja reveladora de color. También, puesto que la fuerza de la pared de microcápsulas es débil, las microcápsulas se rompen fácilmente por ligera presión externa, lo que reduce la manejabilidad de las microcápsulas al manipularlas para preparación e impresión. Además, como la pared de microcápsula se deteriora por la humedad, cuando los papeles registradores sensibles a la presión se almacenan a una atmósfera de elevada humedad, se degradan varias propiedades de los papeles registradores sensibles a la presión.

30 Por lo tanto, un objeto del presente invento es procurar un

procedimiento endurecedor, que permite producir microcápsulas que poseen (1) alta impermeabilidad, (2) elevada fuerza y (3) alta resistencia contra la influencia de humedad.

Otros objetos del presente invento consisten en procurar un
5 procedimiento "libre de polución ambiental" para endurecer microcápsulas.

Ahora se ha encontrado que pueden alcanzarse efectivamente los objetos arriba descritos al microencapsular gotitas de aceite hidrófobo, por coacervación compleja, usando por lo menos dos
10 coloides hidrófilos, teniendo cargas eléctricas opuestas y siendo ionizables en agua por lo menos con uno de los coloides siendo gelizables utilizando como endurecedor un producto de oxidación de un polisacaruro en la "etapa endurecedora" de la pared de coacervado, efectuada en presencia de un endurecedor y el ajuste del
15 pH hacia el lado alcalino (por ejemplo, un pH de alrededor de 7 a 13).

El procedimiento endurecedor del presente invento se describirá detalladamente más abajo.

El microencapsular gotitas de aceite hidrófobo por coacervación compleja es bien conocido como un procedimiento típico para
20 producir microcápsulas, por ejemplo, como se expone en la patente de EE.UU. nº 2.800.457.

El procedimiento convencional comprende las siguientes etapas.

25 En el presente invento, se usan como coloide formador de coacervado, por lo menos dos coloides hidrófobos, teniendo cargas eléctricas opuestas y que son ionizables en agua, siendo por lo menos uno de los coloides gelizable.

Es decir, que el procedimiento convencional comprende (1)
30 añadir agitando una solución oleosa hidrófoba, que debe ser micro

encapsulada, a una solución acuosa de por lo menos un coloide hidrófilo ionizable en agua para emulsionar y formar una emulsión del tipo de aceite en agua y mezclar, con la solución de emulsión arriba descrita, una solución acuosa de por lo menos un coloide hidrófilo, que es ionizable en agua y que tiene una carga eléctrica opuesta al arriba mencionado coloide hidrófilo; o añadir la solución oleosa a una solución acuosa de por lo menos dos coloides hidrófilos, teniendo cargas eléctricas opuestas y después agitando la mezcla para emulsionar (etapa emulsionadora), (2) causar coacervación alrededor de las gotitas de aceite emulsionadas añadiendo agua a la emulsión resultante y/o ajustando el pH (etapa de coacervación), (3) enfriar la pared de coacervado para causar su gelación, (etapa de gelación) y (4) añadir álcali (por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido potásico, etc.) en presencia de un endurecedor para ajustar el pH hacia el lado alcalino (etapa endurecedora), es decir, añadiendo el endurecedor y ajustando subsiguientemente el pH y añadiendo después el endurecedor, después de haber ajustado el pH, o añadiendo simultáneamente el endurecedor y ajustando el pH. Con el fin de hacer resistente al calor la así obtenida pared de microcápsulas, las microcápsulas se dejan reposar durante un prolongado tiempo a baja temperatura o, cuando se desee realizar esta etapa en breve tiempo las microcápsulas son calentadas, por ejemplo, hasta alrededor de 40 a 60° C (siendo este alcance de temperatura meramente ilustrativo y no limitativo).

Pueden usarse como coloide hidrófilo formador de coacervado, coloides naturales o sintéticos hidrófilos. Por ejemplo, pueden usarse, gelatina, sacaruros (es decir, agar-agar, caseína, alginato, etc.), gomas (es decir, goma arábiga, carragenina, etc.) copolímeros de anhídrido maléico, por ejemplo, con monómeros teniendo por lo menos un enlace insaturado polimerizable de adición

(por ejemplo, acrilamidas, estirenos, vinil éteres (es decir, metil vinil éter, etc.), olefinas (por ejemplo, etileno, isobutileno, etc.), compuestos de vinilo, etc.).

Es relativo si el coloide hidrófilo, que deba usarse, posee una carga positiva o negativa. Por ejemplo, donde se use gelatina, la gelatina tiene una carga positiva y el otro coloide hidrófilo (dado arriba) que se usa, tiene una carga negativa.

Ejemplos típicos de materiales adecuados para el núcleo de las microcápsulas individuales, son aceites minerales naturales, aceites animales, aceites vegetales y aceites sintéticos y semejantes. Aceites minerales adecuados son, por ejemplo, petróleo y sus fracciones, por ejemplo, queroseno, gasolina, nafta y aceites parafínicos. Son ejemplos de aceites animales, aceites de pecados y aceite de manteca. Son aceites vegetales adecuados, aceite de cacahuete, aceite de linaza, aceite de soja, aceite de ricino y aceite de maiz. Son aceites sintéticos los compuestos bifenilo (es decir, isopropilbifenilo, isocamilbifenilo, por ejemplo, como se describe en la solicitud de patente de EE.UU. 174.518 presentada el 24 de agosto de 1971), compuestos de terfenilo (por ejemplo, según se describe en la memoria de exposición de la patente alemana 2.153.635), compuestos de ácido fosfórico (por ejemplo, trifenilfosfato, etc.), compuestos de naftaleno (por ejemplo, como se describe en la memoria de exposición alemana nº2.141.194) compuestos de metano (por ejemplo, como se describe en la patente alemana y en su memoria expositiva nº 2.153.634), compuestos de ácido ftálico (es decir, dietil ftalato, dibutil ftalato, dioctil ftalato, etc.), compuestos de ácido salicílico (es decir, etil salicilato, etc.) y semejantes. Productos químicos agrícolas, medicinas, perfumes, adhesivos, cristales líquidos, alimentos, detergentes, tintes, catalizadores, enzimas, inhibidores de oxidación,

etc. pueden estar apropiadamente incorporados en estos aceites mi
nerales naturales, aceites animales y aceites sintéticos.

Con el fin de emulsionar y dispersar el líquido oleoso hidró
fobo, que se convierte en el material del núcleo en agua, se usa
5 preferentemente un agente superficie activo aniónico, catiónico o
no iónico (por ejemplo, saponina, un alquilarilsulfonato (es de-
cir, alquibencenosulfonato de sodio), como se describe en las pa-
tentes de EE.UU. núms. 2.600.831, 3.068.101, 3.415.649, 3.133.816,
etc) con preferencia para impedir una inversión de fase o la for-
10 mación de una emulsión del tipo de agua en aceite (W/o).

El producto de oxidación del polisacaruro del presente inven
to, se obtiene convirtiendo los grupos de alcohol secundario, con
tenidos en las unidades de sacaruro, que forman el polisacaruro,
en grupos de aldehído, por oxidación, usando una solución acuosa
15 de un agente oxidante tal como ácido peryódico, una sal de ácido
peryódico (por ejemplo, sales de metal de álcali (Na, K, etc.) o
un peróxido inorgánico análogo, preferentemente a temperatura am-
biente (por ejemplo, alrededor de 20 a 30° C) durante 2 a 3 días
(siendo la proporción de oxidación preferentemente no menor que
20 alrededor de 20%), seguido de separación, lavado y secado, por
ejemplo, como se describe en la patente de EE.UU. número 3.057.723
y en las patentes británicas núms. 891.221 y 928.591.

En el presente invento, el producto de oxidación del polisa-
caruro se añade en una cantidad suficiente para endurecer el coa
cervado complejo. Esta cantidad puede decidirse apropiadamente
25 usando un ensayo convencional endurecedor. En general, la canti-
dad es necesariamente no menor, que un mínimo de alrededor de 3%
de peso, basado en la cantidad de coloide gelizable usado, prefe
rentemente no menos de 5% de peso. Una cantidad adecuada del pro
ducto de oxidación del polisacaruro del presente invento puede al
30

canzar desde alrededor de 3 a 200% de peso, preferentemente de 5 a 100% de peso, más preferentemente de 10 a 80% de peso, basado en el peso del coloide gelizable, tal como gelatina.

5 Como ejemplos de polisacaruros, cuyos grupos secundarios de alcohol pueden oxidarse a grupos de aldehído, se ilustran: homoglicanos, tales como glucanos (por ejemplo, celulosa, carboximetil celulosa, metil celulosa, sulfato de celulosa, almidón, carboximetil almidón, almidón sulfatado, glicógeno, charonina, laminarina, dextrano, etc.), fructanos (por ejemplo, inulina, levano, 10 etc.), mananos (por ejemplo, phytelphas macrocarpa mannan, etc.) xilanos (por ejemplo, xilano de paja, etc.), galacturonanos (por ejemplo, ácido péctico, pectina, amilopectina, etc.), manuronanos (por ejemplo, ácido algínico, etc.), derivados de N-acetilglucosamina (por ejemplo, chitina, etc.), etc., heteroglicanos, 15 tales como diheteroglicanos (por ejemplo, ácido chondroitin sulfúrico, ácido hialurónico, guarano, manano de lengua del diablo, heparina, etc.), triheteroglicanos (por ejemplo, goma de mesquite, goma de ghapti, goma tragacanto, etc.), tetraheteroglicanos (por ejemplo, goma arábica, etc.) y semejantes.

20 El procedimiento para oxidar los polisacaruros a derivados de aldehído se describirá más abajo. A no ser que se indique de otro modo, todas las partes, tantos por ciento, proporciones y semejantes, son de peso.

EJEMPLO DE SINTESIS 1

25 500 ml de agua destilada y 11,5 g de ácido periódico, se colocaron en un frasco de tres gotas de un litro equipado con un agitador magnético, un termómetro y un baño refrigerante (5° C). Esta mezcla fue agitada para formar una solución uniforme y se enfrió a 20° C. Entonces, se añadieron a ello 50 g de goma arábica 30 y se agitaron para formar una solución uniforme. Después de la

reacción aumentó la temperatura de la solución a 35° C, el sistema fue refrigerado externamente a 20° C. Se continuó la reacción durante 23 horas agitando.

5 La resultante mezcla de reacción fue vertida en 5 litros de alcohol terciario de butilo. El precipitado formado fue filtrado separándose utilizando un embudo de Buchner y se lavó repetidamente con etanol hasta que se eliminó el ácido iódico. El producto lavado fue secado a 40° C durante 18 horas a presión reducida. Así se obtuvo 46 g de un polvo blanco de aldehído-goma arábica con la proporción de oxidación de 57%.

EJEMPLO DE SINTESIS 2

15 148 ml de una solución acuosa de 0,05 M de peryodato de sodio fueron añadidos a 2,1 g de amilopectina. Después de reaccionar durante 24 horas a temperatura ambiente en la oscuridad, la mezcla de reacción fue vertida en dos litros de acetona para obtener un precipitado. El producto así obtenido fue lavado con una solución mixta de acetona/agua (1:1 por volumen) hasta que se eliminó completamente yodato sódico, un producto secundario de reacción. Entonces, el producto fue secado a presión reducida para obtener 1,4 g de aldehído-amilopectina sólida con una proporción de oxidación de 49%.

EJEMPLO DE SINTESIS 3

25 158 ml de una solución acuosa 0,2 M de peryodato sódico se añadieron a 16,8 g de sulfato de celulosa. Después de reaccionar durante 24 horas a temperatura ambiente, la mezcla de reacción fue vertida en 3 litros de acetona para obtener un precipitado. El producto así formado, fue lavado con una solución mixta de acetona/agua (7 : 3 por volumen) seguido de secado a presión reducida. Así se obtuvieron 9,7 g de polvo de aldehído-sulfato de celulosa con una proporción de oxidación de 40%.

EJEMPLO DE SINTESIS 4

276 ml de una solución acuosa 0,1 M de ácido peryódico se añadieron a 20,3 g de almidón de maiz y se hicieron reaccionar entre sí durante 8 horas. Esta mezcla de reacción fue vertida en 2 litros de acetona y el producto resultante fue lavado con etanol seguido de desecación a presión reducida. Así, se obtuvieron 14,7 g de polvo blanco de aldehído-almidón, con una proporción de oxidación de 85%.

EJEMPLO DE SINTESIS 5

20 g de laminarina se suspendieron en 500 ml de agua y se añadieron a ello 25,5 g de solución acuosa al 50% de ácido peryódico, seguido de agitación durante 19 horas para reaccionar. El producto así obtenido fue separado por filtrado y se lavó bien con agua y metanol. Después de secar a presión reducida, se obtuvieron 15,3 g de polvo ligeramente amarillo de aldehído-laminarina con una proporción de oxidación de 68%.

EJEMPLO DE SINTESIS 6

23,7 g de ácido algínico se dispersaron en 700 ml de agua y mientras se mantenía la temperatura a un nivel no superior a 15° C se añadieron gradualmente a gotas 125 g de una solución acuosa al 25% de ácido peryódico, seguido de agitación durante 90 horas a 20° C. El sólido así obtenido, fue separado por decantación y lavado con agua para eliminar el ión de yodo. Finalmente, el sólido fue lavado con etanol y secado a presión reducida para obtener 13,3 g de polvo blanco de aldehído-ácido algínico, con una proporción de oxidación de 35%.

El procedimiento de microencapsulación utilizando coacervación completa tiene el defecto de que debe conducirse una etapa de elaboración de endurecimiento previo (la etapa, que debe realizarse después de completar la gelización y antes de completar la

adición del endurecedor y el ajuste del pH hacia el lado alcali-
no) lo que requiere un tiempo prolongado. Esto es así porque la
viscosidad del sistema, que contiene un endurecedor, de otro mo
do aumentaría agudamente cuando el pH del sistema se acerca alre
5 dedor del punto isoeléctrico de la gelatina después de ajustar el
pH hacia el lado alcalino, dando por resultado una aglomeración
(denominándose tal fenómeno como "choque"). Es útil combinar el
presente invento con el procedimiento descrito en la patente de
EE.UU. núm. 3.687.865, en las patentes alemanas publicadas núms.
2.133.052 y 2.138.842, etc. suprimiendo el defecto. Es decir, el
10 ajuste del pH hacia el lado alcalino puede efectuarse en un tiem
po más breve añadiendo un endurecedor para gelatina (un producto
de oxidación de sacaruro) y un agente preventivo de choque en la
etapa de elaboración de endurecimiento previo.

También el presente invento puede ser combinado con la adi-
15 ción de un "agente causante de coacervación" (es decir, como se
describe en las memorias publicadas de patentes alemanas núms.
2.135.680, y 2.210.367 y patentes de EE.UU. núm. 3.840.467, etc.).
Así puede producirse microcápsulas, cuyas paredes son gruesas y
tienen baja permeabilidad. Las microcápsulas obtenidas por tal
20 procedimiento son particularmente adecuadas, como microcápsulas
para papeles sensibles a la presión.

Como se ha descrito, el presente invento es extremadamente
útil para la producción de microcápsulas.

Como resultado de usar un producto de oxidación de un poli
25 sacaruro del presente invento, como endurecedor para un coacerva
do complejo, depositado alrededor de finas gotitas de aceite de
una solución oleosa hidrófoba, teniendo las microcápsulas eleva
da impermeabilidad, gran elasticidad y elevada resistencia con-
tra humedad.

30 El presente invento se ilustrará ahora con mayor detalle ha

ciendo referencia a los siguientes Ejemplos que, sin embargo, no deben entenderse como limitando el presente invento de ningún modo

En el presente invento la resistencia al calor de las microcápsulas fue evaluada como sigue. En efecto, un formador de color para un papel copiator sensible a la presión, fue disuelto en un aceite, que fue microencapsulado y, después de revestir las microcápsulas formadas sobre un papel, la muestra fue colocada en una caja secadora de aire caliente para ensayar la resistencia al calor. Después, la muestra en contacto con un papel revestido de arcilla como revelador para el formador de color, fue examinado para saber si la superficie revestida del papel, revestido con arcilla, estaba o no coloreada, cuando se superpuso a la superficie revestida con microcápsulas.

El papel revestido con arcilla fue preparado como sigue.

100 partes de arcilla ácida activada elaborada con ácido sulfúrico, se dispersaron en 300 partes de agua conteniendo 6 partes de una solución acuosa de 40% de peso de hidróxido sódico y 0,5 parte de hexametafosfato de sodio, usando un molino de Kody. A esto se añadieron 4 partes de Aron 20LL (nombre de comercio de poliacrilato de sodio, producido por Toa Gosei Chemical Industri, Co. Ltd. y se mezclaron. Entonces se añadieron además a ello 35 partes de Dow Latex 636 (nombre de comercio para un látex de estireno-butadieno producido por Dow Chemical Co).

Esta solución fue revestida con cuchilla de aire sobre un papel de 50 g/m² en una cantidad de 8,0 g/m² (sobre una base de sólido) y se supercalandró con el fin de aumentar la lisura de la superficie. Así se obtuvo un papel revestido con arcilla teniendo una lisura de 120 segundos (medido usando un medidor de lisura de Beck).

6 partes de gelatina de piel de cerdo elaborada con ácido, teniendo un punto isoeléctrico de 8,2 y 6 partes de goma arábiga, se disolvieron en 30 partes de agua caliente a 40° C y se añadieron 0,2 partes de sodio nonilbencenosulfonato, como emulgante.

5 Entonces se añadieron a la arriba descrita solución coloide 30 partes de diisopropilnaftaleno conteniendo disuelta 2,5% de lactona violeta cristal y 2,0% de peso de azul de benzoil leucometileno con vigorosa agitación para emulgación, con el fin de formar una emulsión del tipo de aceite en agua. La agitación se interrumpió cuando el tamaño de las gotitas de aceite alcanzó de 6 a 10 μ . 10 200 partes de agua caliente a 40° C, se añadieron a ello. Una solución acuosa al 20% de ácido acético se añadió a ello a gotas, continuando la agitación para ajustar el pH a 4,4. La pared coloidal acumulada alrededor de las gotitas de aceite fue gelizada enfriando desde el exterior del recipiente mientras se continuaba la 15 agitación. 20 partes de una solución acuosa al 5% del endurecedor obtenido en el Ejemplo de síntesis 1, se añadieron mediante agitación cuando la temperatura del líquido alcanzó 10° C. Además se añadieron 20 partes de una solución acuosa (7% de peso) de la sal 20 sódica de carboximetil celulosa (grado de esterificación: 0,75), como agente preventivo de choque. Entonces se añadió a gotas, solución acuosa al 10% de peso de hidróxido sódico hasta que el sistema alcanzó un pH de 10, y la temperatura del sistema se incrementó desde el exterior del recipiente y se mantuvo durante una hora a 40° C para obtener microcápsulas conteniendo formador de color. 25

Las microcápsulas obtenidas en este Ejemplo son útiles como microcápsulas para papeles copidores sensibles a la presión. Por ejemplo, fue preparado un papel revestido añadiendo 10 partes de una solución acuosa al 10% de PVA-210 (nombre de comercio de poli 30 vinil alcohol, fabricado por Kuray) y 3 partes de almidón de maiz

a 100 partes de la pasta de cápsulas resultante y revistiendo sobre un papel de 50 g/m² en una cantidad de 5,5 g/m² seguido de agitación. Por otra parte, se preparó un papel revestido para comparación (ejemplo comparativo 1) añadiendo 10 partes de una solución al 10% de PVA-210 y 300 partes de almidón de maíz a 100 partes de un lodo de cápsulas (obtenido de la misma manera que se ha descrito arriba, excepto que se usaron 2,0 partes de una solución de formaldehído a 37% en lugar del compuesto en el Ejemplo de síntesis 1) y revistiendo sobre un papel de 50 g/m² en una cantidad de 5,5 g/m². Se compararon las características de los dos papeles para obtener los resultados dados en la tabla 1.

Puede verse de estos resultados, que la fuerza de la pared de cápsula, impermeabilidad y resistencia a la humedad, se mejoran marcadamente.

15

TABLA 1

Datos comparativos sobre característica de pared de cápsula

		<u>Densidad de Color</u>	
		<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo Comparativo 1</u>
20	Solidez de la pared de cápsula:		
	Resistencia de presión	0,13	0,15
	Resistencia de fricción	0,09	0,12
	Resistencia de humedad	0,33	0,40
	Permeabilidad de pared:		
25	1	0,15	0,28
	2	0,17	0,29

Cuanto menor sea la densidad de color, tanto mejor.

Método de ensayo

Resistencia a la presión:

30

El lado revestido con microcápsulas del papel revestido con

microcápsulas y la superficie revestida con arcilla del papel revestido con arcilla, se enfrentaron entre sí y se aplicó una carga de 40 kg/cm^2 al conjunto durante 30 segundos para medir la densidad de color sobre la superficie revestida de arcilla, usando un espectrofotómetro del tipo de reflexión (longitud de onda de medición: 605μ).

Resistencia a la fricción:

La cara revestida con microcápsulas del papel revestido con microcápsulas y la superficie revestida de arcilla del papel revestido de arcilla se enfrentaron entre sí y la superficie revestida con arcilla se hizo girar a un régimen de rotación de 30 rpm a una velocidad lineal de 1 m/min. aplicando una carga de 200 g/cm^2 y se midió la densidad de la marca coloreada formada usando un espectrofotómetro.

Resistencia a la humedad:

La cara revestida de microcápsulas del papel revestido de microcápsulas y la cara revestida de arcilla del papel revestido de arcilla se enfrentaron entre sí y se dejaron durante 24 horas a 50° C y 100% de RH, mientras se aplicaba una carga de 200 g/cm^2 . Después se midió la densidad de color, formado sobre la cara revestida de arcilla, usando un espectrofotómetro.

Permeabilidad de la pared de cápsula:

1. La cara revestida de microcápsulas del papel revestido de microcápsulas y la cara revestida de arcilla del papel revestido de arcilla se enfrentaron entre sí y superpusieron una sobre otra, con agua entre medias y, después de secar a temperatura ambiente, se midió la densidad de color sobre la superficie revestida de arcilla usando un espectrofotómetro.

2. Un lodo de arcilla fue revestido sobre la cara revestida de microcápsulas del papel revestido de microcápsulas y se midió

la densidad de niebla después de secar, usando un espectrofotómetro.

EJEMPLO 2

5 6 partes de piel de cerdo elaborada al ácido teniendo un punto isoelectrico de 9,2, se disolvieron en 25 partes de agua a 40° C. A esto se añadieron continuamente 45 partes de un aceite formador de color teniendo la siguiente formulación, con agitación, para preparar una emulsión de aceite en agua conteniendo gotitas emulsionadas de un tamaño de partícula de 10 a 12 μ .

10 Composición del aceite formador de color:

Lactona violeta cristal	0,25 partes
3-metil-2,2'-spiro-bi(benzo- [f] cromeno	0,5 "
7-N,N-dietilamino-3-(N,N-dietilamino) fluorano	7,5 "
Rodamina-B-(p-nitroanilino)-lactamo	0,5 "
15 7-dietilamino-2,3-dimetilfluorano	2,5 "
Azul de benzoil leucometileno	2,0 "
Monoisopropilbifenilo	70 "
Queroseno	16 "

20 Después, la emulsión se dispersó en 150 partes de agua caliente a 40° C con agitación. Las siguientes etapas de encapsulación se realizaron todas con agitación efectiva. A esta dispersión se añadieron 35 partes de una solución acuosa al 10% de goma arábiga y 10 partes de una solución acuosa al 5% de sal de sodio de copolímero de estireno-anhídrido maléico (nombre de comercio: 25 Scripset 500, fabricado por Monsanto Chemical Co). Entonces, el pH del sistema fue ajustado a 4,5 añadiendo a gotas una solución acuosa al 10% de ácido cítrico y el sistema fue enfriado desde el exterior del recipiente para causar formación y gelación de la pared de cápsula. Después de enfriar el líquido a 8° C se añadieron a ello 4,5 partes de una solución acuosa al 10% del endurece 30

5 dor obtenido en el Ejemplo de síntesis 2. Después de mezclar du-
rante 2 minutos se añadió a ello una mezcla de una parte de solu-
ción acuosa al 20% de ácido poliacrílico, 6 partes de una solu-
ción acuosa al 20% de sal de sodio de condensado de ácido metil
10 naftalenosulfónico-formaldehído y 12 partes de una solución al
10% de carboximetil almidón (grado de esterificación: 0,5).Enton-
ces se añadió a ello una solución acuosa al 10% de hidróxido sódico
para ajustar el pH a 9,6 y el sistema fue tratado desde el ex-
terior del recipiente a 40° C y se mantuvo a la misma temperatura
15 durante 30 minutos. Así, se obtuvieron microcápsulas conteniendo
formador de color.

15 Las así obtenidas microcápsulas son útiles para papeles co-
piadores sensibles a la presión. Por ejemplo, 10 partes de una so-
lución acuosa al 20% de almidón acetilado, 4 partes de almidón
de trigo (promedio de tamaño de partícula: 18 μ) y 4 partes de
Avicel (nombre de comercio de celulosa cristalina fina, produci-
da por Asahi Chemical Industry, Co. Ltd.) se añadieron a 100 par-
tes del lodo de cápsula resultante y se revistieron sobre un pa-
pel de 50 g/m² en una cantidad de 5,5 g/m².

20 Este papel, revestido con microcápsulas, formó un color ne-
gro cuando se usó con un papel revestido de arcilla.

25 Además, a un lodo de cápsulas obtenido usando una mezcla de
0,5 partes de glioxal al 40% y 0,5 partes de formaldehído al 37%
en lugar del compuesto del Ejemplo de síntesis 2, se añadieron
los aditivos arriba descritos en las mismas proporciones y se re-
vistió sobre un papel de 50 g/m² en una cantidad de 5,5 g/m² se-
guido de secado. Así se obtuvo un papel comparativo revestido
(Ejemplo comparativo 2).

30 Las características de ambos papeles se ilustran en la ta-
bla 2.

TABLA 2

Datos sobre características de pared de cápsula

		<u>Densidad de color</u>	
		<u>Ejemplo 2</u>	<u>Ejemplo comparativo 2</u>
5	Solidez de pared de cápsula:		
	Resistencia de presión	0,12	0,14
	Resistencia de fricción	0,08	0,10
	Resistencia de humedad	0,30	0,38
	Permeabilidad de pared de cápsula:		
10	1	0,12	0,25
	2	0,14	0,26

De los resultados arriba indicados puede verse que el presente invento puede procurar microcápsulas excelentes en resistencia de pared de cápsula, impermeabilidad y resistencia a la humedad.

15

EJEMPLO 3

Una solución oleosa hidrófoba, preparada disolviendo una parte de lactona violeta cristal en 40 partes de fenilciclohexano se añadieron a una solución acuosa comprendiendo 10 partes de goma arábiga y 60 partes de agua caliente para preparar una emulsión del tipo de aceite en agua conteniendo gotitas de aceite de un tamaño de 8 a 11 μ . Después se añadió a ello una solución acuosa preparada disolviendo 10 partes de gelatina elaborada con ácido teniendo un punto isoeléctrico de 8,0 en 80 partes de agua caliente a 40° C y se añadió e ello una solución acuosa al 50% de ácido acético con constante agitación para ajustar el pH a 4,5. Después se añadieron a ello 250 partes de agua caliente a 40° C para causar la coacervación. El sistema fue enfriado desde el exterior del recipiente mientras se continuaba la agitación para solidificar el coloide depositado alrededor de las gotitas de aceite. Cuando la temperatura del líquido alcanzó 10° C, se añadieron 40 partes de una

20

25

30

solución acuosa al 10% de sal de sodio, de carboximetil celulosa y después se añadió a ello una solución acuosa al 10% de hidróxido sódico para ajustar el pH a 11. Después de ello, 24 partes de una solución acuosa al 5% del compuesto obtenido en el ejemplo de síntesis 3 se añadieron a gotas a ello. Con el fin de completar el endurecimiento de la pared de cápsula y obtener microcápsulas excelentes en resistencia al calor, se continuó la agitación durante 2 días durante los cuales se dejó aumentar naturalmente la temperatura del líquido a 25° C.

Las microcápsulas así obtenidas son útiles para papeles copiadores sensibles a la presión. Por ejemplo, 6 partes de almidón de trigo (tamaño de partícula: 15 μ) y 40 partes de solución acuosa al 10% de almidón oxidado, se añadieron a 100 partes del lodo resultante de cápsulas y se revistió sobre un papel de 50 g/m² en una cantidad de 6,0 g/m² seguido de secado.

Además, a una solución de cápsulas, obtenida usando 3,0 partes de glutaraldehído al 25% en lugar del compuesto obtenido en el Ejemplo de síntesis 3, se añadieron los aditivos arriba descritos en las mismas proporciones y se revistió sobre un papel de 50 g/m² en una cantidad de 6,0 g/m², seguido de secado. (Ejemplo comparativo 3).

Los resultados obtenidos al evaluar los papeles producidos, se ilustran en la tabla 3 siguiente.

TABLA 3

		<u>Densidad de color</u>	
		<u>Ejemplo 3</u>	<u>Ejemplo Comparativo 3</u>
25	Solidez de pared de cápsula:		
	Resistencia de presión	0,13	0,16
	Resistencia de fricción	0,09	0,14
	Resistencia de humedad	0,30	0,42
	Permeabilidad de pared de cápsula:		
	1	0,13	0,27
30	2	0,15	0,30

De estos resultados puede observarse que el papel revestido con cápsulas del invento fue superior a aquél del Ejemplo comparativo 4.

EJEMPLO 4

5 Una solución oleosa hidrófoba preparada mezclando 40 partes de diisopropilbifenilo con 5 partes de Emerald Jasmine Y-1514E (nombre de comercio para un aceite esencial fabricado por Ogawa Koryo C.K) se añadieron a una solución acuosa comprendiendo 8 partes de goma arábiga y 60 partes de agua caliente para preparar
10 una emulsión del tipo de aceite en agua conteniendo gotitas de aceite de un tamaño de 20 a 25 μ . Entonces se añadió una solución acuosa, preparada disolviendo 10 partes de gelatina elaborada con ácido teniendo un punto isoelectrico de 8,2 en 80 partes de agua caliente a 40° C y se añadió a ello una solución acuosa al 40%
15 de ácido acético con constante agitación para ajustar el pH a 4,4. Entonces la solución fué añadida a 220 partes de agua caliente a 40° C para causar coacervación. El sistema fue enfriado desde el exterior del recipiente mientras se continuaba la agitación, para solidificar el coloide depositado alrededor de las gotitas de acei
20 te. Cuando la temperatura del líquido alcanzó 10° C se añadieron 10 partes de una solución acuosa al 10% del endurecedor obtenido en el Ejemplo de síntesis 4 y después se añadieron a ello 40 partes de una solución acuosa al 10% de carboximetil almidón. Enton
25 ces, para incrementar el efecto endurecedor, se añadió a ello, a gotas, una solución acuosa al 10% de hidróxido sódico para ajustar el pH a 10. Además, la temperatura del líquido se incrementó a 50° C.

Las así obtenidas microcápsulas conteniendo aceite de perfume se revistieron sobre un papel y se dejaron durante 2 meses en una
30 habitación. Cuando se rompieron las microcápsulas y se examinó el

olor, oían justamente igual que antes del almacenaje. Así, se confirmó que las microcápsulas tenían excelente impermeabilidad.

EJEMPLO 5

5 6 partes de gelatina de ballena elaborada al ácido teniendo un punto isoeléctrico de 8,8, 4 partes de goma arábiga y 0,5 partes de carboximetil almidón (almidón de patata; grado de esterificación: 0,4) se disolvieron en 30 partes de agua caliente a 40° C. En esto se emulsionó una composición de cristal líquido comprendiendo 3 partes de metoxibenzilideno-p-n-butylanilina, 5 partes
10 de cloruro de colesterilo, 30 partes de nonilato de colesterilo y 4 partes de cinamato de colesterilo utilizando un hommezclador de tubería para preparar por ello una emulsión de aceite en agua de un tamaño de gotas de aceite de 6 a 25 μ . A esto se añadieron 175 partes de agua caliente a 35° C y además una parte de resina
15 de fenol del tipo de resol (resina de condensado de resorcina-fenol modificado-formaldehído) bajo agitación. Además, se añadió a gotas una solución acuosa al 10% de ácido adípico para ajustar el pH a 4,5. El sistema fue enfriado a 8° C desde el exterior del recipiente para acelerar la deposición del coloide y la gelación.
20 Se continuó la agitación.

15 partes de solución de sal sódica al 10% de carboximetil celulosa, (grado de esterificación: 0,78) se vertieron en ello y se añadieron 30 partes de una solución acuosa al 5% del endurecedor obtenido en el Ejemplo de síntesis 5, seguido de la adición
25 a gotas de una solución al 10% de hidróxido sódico para ajustar el pH a 10. Entonces se incrementó la temperatura del líquido a 40° C para obtener microcápsulas conteniendo cristal líquido.

EJEMPLO 6

30 Una solución oleosa preparada disolviendo 2 partes de lactona violeta cristal en 30 partes de diisopropilnaftaleno, se emul



5 sionó en una solución coloide comprendiendo 4 partes de goma arábiga y 25 partes de agua caliente para preparar una emulsión de aceite en agua. Se interrumpió la agitación cuando el tamaño máximo de la gotita de aceite alcanzó 8μ . Entonces esto se añadió a una solución acuosa de gelatina comprendiendo 6 partes de gelatina elaborada con ácido, teniendo un punto isoeléctrico de 7,8 y 170 partes de agua caliente a 45° C. Una solución acuosa al 50% de ácido acético se añadió agitando para ajustar el pH a 4,5. Mientras se continuaba la lenta agitación, el sistema fue refrigerado desde el exterior del recipiente para gelizar y solidificar la pared del coacervado. A 10° C se añadieron 8 partes de una solución acuosa al 10% del endurecedor obtenido en el Ejemplo de síntesis 6 y 30 partes de una solución acuosa al 5% de una sal de sodio de carboximetil celulosa. Entonces se añadió a gotas una solución acuosa al 10% de hidróxido sódico para ajustar el pH de la solución a 10, seguido de aumento de temperatura hasta 50° C para completar la microencapsulación.

20 Las así obtenidas microcápsulas poseen una resistencia al calor de 98% y tuvieron excelente resistencia. Son útiles para papeles copiadorens sensibles a la presión.

25 Mientras que el invento ha sido descrito en detalle y con referencia a sus ejecuciones específicas, resultará evidente para alguien experto en la técnica, que pueden introducirse varios cambios y modificaciones sin apartarse de la idea y del alcance del mismo.

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:

30 1ª.- Procedimiento para endurecer microcápsulas, como mejora



para la obtención de microcápsulas comprendiendo el micro-
encapsular gotitas de aceite hidrófobo por coacervación com-
pleja, usando por lo menos dos coloides hidrófilos teniendo
cargas eléctricas opuestas y siendo ionizables en agua con
5 por lo menos uno de los coloides siendo gelizable, caracte-
rizado porque para producir microcápsulas se emulsiona un -
aceite hidrófobo en una solución acuosa de por lo menos un
primer coloide hidrófilo, ionizable en agua, para formar --
una emulsión del tipo de aceite en agua y mezclando a ello
10 una solución acuosa de por lo menos un segundo coloide hi--
drófilo, que es ionizable en agua y que tiene una carga eléc-
trica opuesta a dicho primer coloide hidrófilo o emulsionan-
do dicha solución oleosa hidrófoba en una solución acuosa -
de por lo menos dos coloides hidrófilos teniendo cargas eléc-
15 tricas opuestas para formar una emulsión del tipo de aceite
en agua; haciendo que dichos coloides hidrófilos se coacer-
ven alrededor de las gotitas de aceite emulsionadas añadien-
do agua a la emulsión de aceite en agua y/o ajustando el pH
de dicha emulsión de aceite en agua; enfriando dicha emul-
20 sión de aceite en agua para causar la gelación de la pared
de coacervado, y endureciendo dicha pared de coacervado --
ajustando el pH hacia el lado alcalino en presencia de un
producto de oxidación de un polisacaruro como un agente en-
durecedor.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracte-
rizado porque dicho producto de oxidación de dicho polisaca-
ruro es el producto de reacción obtenido oxidando por lo me-
nos alrededor del 20% de los grupos de alcohol secundario -
en dicho polisacaruro a grupos aldehído.

30 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracte



rizado porque dicho producto de oxidación de polisacaruro es un glucano, un fructano, un manano, un xilano, un galacturonano, un manuronano, un derivado de N-acetilglucosamina, un heteroglicano, un triheteroglicano o un tetraheteroglicano.

5 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque dicho polisacaruro es goma arábiga, amilopectina, sulfato de celulosa, almidón, laminarina o ácido algínico.

10 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho producto de oxidación de dicho polisacaruro está presente en una cantidad de por lo menos alrededor de 3% de peso, basado en el peso de dicho coloide, que es gelizable.

15 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dichos coloides hidrófilos teniendo cargas eléctricas opuestas, son gelatina, sacaruros, gomas o copolímeros de anhídrido maléico.

7ª.- 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,-- -- -- -- --

20 p o r

" PROCEDIMIENTO PARA ENDURECER MICROCAPSULAS "

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

25 Madrid, 10 de Diciembre de 1.974.

P.A.,

PEDRO FELIX MARRAS
P. A.