

433.598

Incl. Cl.:	Bol J 13/02

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 LAS PAREDES DE MICROCAPSULAS CONTE-
NIENDO ACEITE HIDROFOBO "

El presente invento se relaciona con un procedimiento mejora-
do para endurecer las paredes de microcápsulas conteniendo gotitas
de aceite hidrófobo, en que la pared comprende una película de coa-
cervado de un coloide hidrófilo. Más particularmente el presente
5 invento se refiere a un procedimiento endurecedor para impedir un
incremento rápido de viscosidad y coloración amarilla de un líquido
de cápsula debido a la reacción entre gelatina y un agente endure-
cedor de aldehído producida después de la etapa de tratamiento
previo, particularmente en la etapa de tratamiento endurecedor en
10 el caso de producir microcápsulas por el método de coacervación com

pleja usando gelatina, como por lo menos uno de los coloides hidrófilos y ceto-aldehidos como un agente endurecedor.

El término de "tratamiento previo" según se usa en el presente invento, designa un procedimiento para cambiar el pH del sistema a un pH alcalino, con el fin de acelerar la reacción entre la gelatina y un agente endurecedor de aldehido. El término de "tratamiento endurecedor" designa un procedimiento para incrementar gradualmente la temperatura del sistema con el fin de producir una película de pared resistente al calor, acelerando ulteriormente la reacción entre la gelatina y el agente endurecedor de aldehido.

Las siguientes etapas están comprendidas en la microencapsulación de una solución oleosa hidrófoba utilizando el procedimiento de coacervación compleja.

(1) Una etapa, que comprende el formar emulsión con un aceite inmisible en agua en una solución acuosa de por lo menos un coloide hidrófilo (el primer sol) y añadiendo después, a la así preparada emulsión, una solución acuosa de un coloide hidrófobo, que se ioniza en agua y exhibe una carga eléctrica opuesta a aquella del coloide del primer sol (el segundo sol) o emulsionando un aceite inmisible con agua en una solución acuosa de por lo menos dos clases de coloides hidrófilos (teniendo por lo menos uno de estos coloides una carga eléctrica opuesta a la del otro o de los otros coloides), que son ionizables en agua (etapa de emulgación).

(2) Una etapa comprendiendo el causar la coacervación añadiendo agua o ajustando el pH y haciendo que una película de coloide complejo se forme alrededor de cada gotita de aceite (etapa de coacervación).

(3) Una etapa, que comprende causar la gelación de la pared de coacervado enfriando la emulsión (etapa de gelación).

(4) Una etapa comprendiendo el ajustar el pH del sistema a un pH alcalino en presencia de un agente endurecedor o añadiendo un

agente endurecedor después de ajustar el pH del sistema a un pH alcalino, o añadiendo un agente endurecedor y ajustando el pH simultáneamente (etapa endurecedora).

5 Estos procedimientos arriba descritos son conocidos en la técnica, por ejemplo, como se expone en las patentes de EE.UU. núms. 2.800.457 y 3.687.865.

Puesto que las microcápsulas producidas por el método arriba citado son bastante inestables, el método anterior tiene el defecto fatal de que el endurecimiento debe efectuarse permitiendo que el sistema repose durante un largo periodo de tiempo bajo suaves condiciones de temperatura ambiente (por ejemplo, 20, 30° C) o menos. Sin embargo, ahora se ha suprimido el defecto arriba citado. En efecto, se ha propuesto una etapa de tratamiento endurecedor, en que el endurecimiento de la pared de cápsula conteniendo aceite, se efectúa rápida y completamente incrementando la temperatura del sistema hasta alrededor de 40 a 60° C, calentando gradualmente el sistema después de la arriba descrita etapa (4).

15 Con aldehidos, el régimen de endurecimiento es elevado y las propiedades térmicas de la película de pared obtenida son excelentes. Sin embargo, los aldehidos tienen los defectos fatales de que cuando se les deja reposar a bajas temperaturas durante un periodo de tiempo relativamente prolongado después del tratamiento previo, aumenta gradualmente la viscosidad del sistema, las cápsulas producidas se coagulan gradualmente y el color del líquido de cápsula mismo se vuelve amarillo. Si el sistema no es agitado, estos defectos se hacen cada vez más marcados. Por lo tanto, estos defectos son problemas serios, que deben resolverse en el sentido de que la estabilidad con el tiempo del lodo de microcápsulas debería ser buena.

25
30 También, los métodos convencionales son desventajosos, por-

que cuando el endurecimiento se efectúa incrementando gradualmente la temperatura del sistema con el fin de efectuar rápida y completamente el endurecimiento de las paredes de las cápsulas conteniendo aceite, la viscosidad aumenta rápidamente, las cápsulas se coagulan, formando por ello grandes aglomerados, y el líquido de la cápsula se vuelve de color amarillo.

Además, cápsulas conteniendo aceite, producidas por métodos convencionales, son desventajosas, porque cuando se usan en una hoja registradora sensible a la presión, ocurre una deterioración en el poder de resolución de las imágenes de color reveladas debido a grandes partículas de cápsulas, al copiar un número de hojas. Además, al revestir las cápsulas producidas por el método convencional, sobre un papel, usando un revestidor de cuchilla de aire, la presión de aire del revestidor tiene que incrementarse porque la viscosidad del líquido revestidor es alta e impide un incremento en la velocidad revestidora.

Por lo tanto, un objeto del presente invento es eliminar los defectos arriba descritos.

También un objeto del presente invento es procurar un procedimiento para producir microcápsulas, que están libres de aumentos de viscosidad con el tiempo, que no se coagulan y que no forman un color amarillo aún cuando se usen ceto-aldehidos como un agente de cura.

Otro objeto del presente invento es procurar un procedimiento para producir microcápsulas, que están libres de un repentino incremento de viscosidad debido al tratamiento endurecedor de calor, no se coagulan en grandes aglomerados y no forman color amarillo aún cuando se usen ceto-aldehidos como un agente endurecedor.

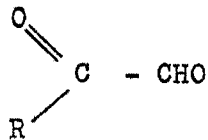
Otro objeto del presente invento consiste en procurar un procedimiento para producir microcápsulas, que hace posible un incre

mento en la velocidad del revestimiento y un acortamiento de la etapa de secado.

Estos y otros objetos del presente invento resultarán evidentes de la siguiente descripción del invento:

5 Se ha hallado que los objetos arriba descritos y otros se alcanzan en un procedimiento para producir microcápsulas usando coacervación compleja, en que el ajuste del pH hacia un pH alcalino, subsiguiente a la gelización de la pared de coacervado, se conduce en presencia de formaldehído y un ceto-aldehído representado por la fórmula:

10



15 en que R es un grupo alquilo inferior, por ejemplo, teniendo de 1 a 4 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo, n-butilo, iso-butilo y semejantes.

Son ejemplos adecuados de ceto-aldehídos de la arriba citada fórmula general, y que pueden usarse, metil glioxal y etil glioxal.

20 En el presente invento, la microencapsulación de un líquido oleoso hidrófobo se efectúa por coacervación compleja, que es causada por dilución de agua y ajuste del pH. En efecto, la producción de un coacervado complejo, basado en la separación de líquido-fase líquida, se efectúa por un procedimiento, que
25 comprende el separar un sistema, que comprende por lo menos dos clases de soles coloidales hidrófilos, en una fase rica en coloide y una fase pobre en coloide. En este tiempo, por lo menos, dos clases de coloides hidrófilos teniendo cargas eléctricas opuestas entre sí, tienen que estar presentes como un coloide
30 coacervado, y por lo menos uno de estos coloides tiene que ser

gelizable.

En el procedimiento, al que puede aplicarse el presente invento, la primera etapa es una fase de emulgación. En esta fase, un aceite, inmisible con agua, se emulsiona en una solución acuosa de por lo menos un coloide hidrófilo, que es ionizable en agua (el primer sol) y después, la emulsión, así preparada, es mezclada con una solución acuosa de un coloide hidrófilo, teniendo la carga eléctrica opuesta a aquella del primer sol (el segundo sol). Alternativamente, un aceite inmisible con agua, se emulsiona en una solución acuosa de por lo menos dos clases de coloides hidrófilos, que son ionizables en agua y por lo menos uno de los cuales tiene una carga eléctrica opuesta al otro o a los otros coloides. La temperatura durante la emulgación y formación de gotitas de aceite, no es importante, pero debería mantenerse por encima del punto de gelización de la gelatina, es decir, alrededor de 20 a 100° C, preferentemente en la vecindad alrededor de 45 a 60° C, y un tamaño adecuado de gotita alcanza desde alrededor de 10 a 50 μ . El tamaño de las gotitas de aceite formadas en esta etapa, no es crítico. También, la cantidad de coloide hidrófilo puede elegirse libremente, puesto que su solución es diluida con agua añadida en la etapa de coacervación según se describirá posteriormente. El periodo, en que se mezclan el primer sol y el segundo sol, puede variarse libremente. También puede variarse apropiadamente la proporción de los coloides hidrófilos usados, pero deseablemente la proporción de peso (sobre una base de sólidos) del primer coloide hidrófilo respecto al segundo coloide hidrófilo teniendo la carga eléctrica opuesta, es de alrededor de 1:1.

En la etapa siguiente se añade agua o el pH es ajustado con objeto de causar coacervación. Se añade agua en una cantidad suficiente para causar coacervación y la cantidad puede ser deter-

minada apropiadamente por un experto en la materia (por ejemplo, basándose en lo expuesto en la patente de EE.UU. número 2.800.457). Después, la temperatura del sistema debería mantenerse por encima del punto de gel de la gelatina, aunque la temperatura no está restringida particularmente. También, deseablemente la temperatura del sistema es mantenida sustancialmente constante hasta que se complete la coacervación.

En el caso en que se ajuste el pH, el pH inicial de sistema y la variación del pH, no están restringidos, pero el pH inicial del sistema, no debería ser superior al punto isoeléctrico de gelatina. Un pH preferido es desde alrededor de 7 a 2 y, por ejemplo, alrededor de 4. Son adecuados agentes ajustadores del pH los ácidos orgánicos, tales como ácidos succínico, ácido acético y semejantes y ácidos minerales, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y semejantes.

En la tercer etapa se enfría el coacervado, por ejemplo, por encima de alrededor de 0, a 15° C, y ocurre la gelación. La temperatura al comienzo de la etapa refrigeradora es sustancialmente la misma, que se ha usado en la etapa de coacervación. La temperatura del final de la etapa refrigeradora debería mantenerse por debajo del punto de gel de la gelatina y no inferior al punto de congelación del agua, por ejemplo, alrededor de 5° C, usualmente alrededor de 10° C. El régimen de refrigeración no debe preocupar particularmente y este régimen depende del volumen, que deba refrigerarse. Puede efectuarse refrigeración rápida. Cuando el coacervado está gelizado, el pH del sistema es ajustado a un pH alcalino. Un pH preferido después del ajuste del pH, es desde alrededor de 7,5 a 12. En general, el pH final es de alrededor de 10. No es crítica la temperatura para el periodo durante el cual se ajusta el pH a un pH alcalino, pero debería controlarse, de modo que la temperatura no aumente por encima

del punto de gel de la gelatina. Un alcance adecuado de temperatura es de alrededor de 0 a 20° C. El ajuste del pH puede efectuarse usando un álcali tal como hidróxido sódico, hidróxido potásico y semejantes.

5 Después de las etapas arriba descritas, con el fin de endurecer más eficazmente la pared coacervada, puede incrementarse la temperatura del sistema, por ejemplo, a un alcance de alrededor de 20 a 100° C como una etapa opcional. Estas etapas según se han descrito arriba son generalmente bien conocidas en la técnica.

10

Ejemplos de los coloides hidrófilos adecuados, que tienen una carga opuesta a la gelatina, son compuestos naturales o sintéticos conteniendo amino ácido; sacaruros, tales como goma arábiga, caragenina y semejantes; copolímeros, tales como copolímero de estireno-anhídrido maléico, un copolímero de metil vinil éter-anhídrido maléico y semejantes; compuestos de celulosa, tales como carboximetil celulosa, celulosa sulfonada y semejantes; almidones, tales como almidón sulfonado y semejantes; etc.

15

Son materiales hidrófobos, que se convierten en el núcleo de cada cápsula, aceites minerales naturales, aceites animales, aceites vegetales, aceites sintéticos y semejantes. Son ejemplos típicos de aceites minerales, los aceites de petróleo y sus fracciones, tales como queroseno, gasolina, nafta y aceite de parafina. Son ejemplos típicos de aceites animales, aceite de pescado, aceite de manteca y semejantes. Son ejemplos típicos de aceites vegetales, aceite de linaza, aceite de soja, aceite de ricino, aceite de maiz y semejantes. Son ejemplos típicos de aceites sintéticos los derivados de bifenilo, tales como bifenilos alquilizados, por ejemplo, bifenilo metil sustituido, etil sustituido o isopropil sustituido y semejantes, ésteres de ácido

20

25

30

fosfórico, derivados de naftaleno, derivados de ácidos ftálico, derivados de ácido salicílico y semejantes.

La formación de una emulsión del tipo de aceite en agua, puede obtenerse emulsionando un líquido oleoso hidrófobo, que se
5 convierte en el material de núcleo, en una solución acuosa de por lo menos una clase de coloide hidrófobo, que se convierte en material de pared. El uso de un agente superficie activo anió*ni*co, catiónico o no iónico, para emulsionar y dispersar en agua una solución oleosa hidrófoba que se convierte en material de nú-
10 cléo, es deseable porque puede impedirse la inversión, es decir, la formación de una emulsión del tipo de agua en aceite. Cuando la emulsión es diluida con agua, y se ajusta el pH, se deposita un coacervado alrededor de las gotitas de aceite emulsionadas. Después del procedimiento de coacervación, el coacervado, deposi-
15 tado sobre la superficie de las gotitas de aceite, es refrigerado desde el exterior del recipiente para solidificación, para gelizar por ello la película de pared. Con el fin de endurecer la película de pared se añaden ceto-aldehidos y después el pH del sis-
20 tema es ajustado a un pH alcalino o bien el pH del sistema es ajustado a un pH alcalino y después se añaden los ceto-aldehidos. Puede añadirse formaldehido antes de la operación endurecedora, durante la operación endurecedora o después de la misma, puesto que el efecto es el mismo.

Con el fin de hacer que la película de pared sea resistente
25 al calor, se dejan reposar las cápsulas a bajas temperaturas (por ejemplo, temperatura ambiente) durante un largo periodo de tiempo (por ejemplo, un día) o cuando se desee acabar este procedimiento en un breve periodo de tiempo, el sistema preferentemente se calienta a alrededor de 40 a 60° C.

30 El formaldehido, usado en combinación con ceto-aldehidos uti

lizados como agente endurecedor, se añade en una cantidad suficiente para mejorar la estabilidad del sistema con el tiempo después del tratamiento previo, y la cantidad varia dependiendo de la cantidad de ceto-aldehidos. Según se va incrementando la cantidad de ceto-aldehidos, se disminuye la cantidad mínima de formaldehido que debe añadirse en combinación con los ceto-aldehidos y cuando la cantidad de los ceto-aldehidos sobrepasa cierto importe, se fija la cantidad mínima de formaldehido. Por ejemplo, cuando se use en 0,6 partes de metilglioxal por 100 partes de gelatina, la cantidad mínima de formaldehido usado es de 1,0 parte. Después, cuando se usen 1,3 partes de metilglioxal, la cantidad mínima de formaldehido usado es de 0,6 partes. Cuando se usen 2,5 partes de metilglioxal, la cantidad mínima de formaldehido usado es de 0,25 partes. Cuando la cantidad de metilglioxal usado se aumente a 5 partes, la cantidad mínima de formaldehido usado se disminuye a 0,07 partes. Aún cuando la cantidad de metilglioxal usado se aumente más allá de aquel valor, la cantidad mínima de formaldehido usado es todavía de 0,07 partes.

El efecto del formaldehido usado en combinación con el ceto-aldehido, se describirá más abajo. 100 partes de gelatina y 75 partes de goma arábica se mezclan con 5.000 partes de agua y el pH del sistema es ajustado a 4,5, para causar por ello coacervación compleja. Después de enfriar se añaden 12,5 partes de una solución acuosa al 40% de peso de metilglioxal y después se añaden gotas álcali para ajustar por ello el pH a 10. En este tiempo la viscosidad del líquido es de 75 cps. y cuando el líquido se deja reposar a bajas temperaturas durante alrededor de 24 horas, la viscosidad del líquido aumenta a 181 cps y el líquido se vuelve amarillo y se coagula. Si el líquido no es agitado, la viscosidad del líquido aumenta más vigorosamente a 672 cps.

Si el líquido es calentado a 50° C en lugar de dejarle reposar a bajas temperaturas durante 24 horas con el fin de endurecer la película de pared de cápsula en un breve periodo de tiempo, la viscosidad aumenta a 227 cps. y el líquido se vuelve amarillo.

5 Cuando se use 0,3 partes de una solución acuosa de 37% de peso de formaldehído en combinación con 12,5 partes de una solución acuosa al 40% de peso de metilglicoxal, la viscosidad a un pH de 10, después de la adición del álcali, es de 65 cps. Cuando el sistema se deja reposar a bajas temperaturas durante 24 horas, la viscosidad del líquido disminuye a 36 cps y no ocurre coloración amarilla ni coagulación. Aún cuando la temperatura de líquido se aumente a 50° C y se efectúe el tratamiento de endurecimiento al calor, la viscosidad del líquido disminuye marcadamente a 12 cps.

10 Como se ha descrito arriba, por la adición simultánea de formaldehído y un ceto-aldehído de acuerdo con el presente invento, pueden obtenerse microcápsulas, que tienen excelente estabilidad con el tiempo después del tratamiento previo.

15 La encapsulación usando coacervación compleja tiene el defecto de que se requiere un prolongado periodo de tiempo en la etapa de tratamiento previo y es útil emplear el método de la patente de EE.UU. nº 3.687.865 que ha eliminado el defecto arriba citado, en combinación con el método del presente invento. La adición de un "agente antichoque" en el paso de tratamiento previo, en presencia de un aldehído como agente endurecedor para gelatina, hace posible convertir más rápidamente a un pH alcalino.

20 El término de "choque" significa, según se describe en la patente de EE.UU. nº 3.687.865 que la viscosidad repentinamente aumenta cuando el pH del sistema está en la vecindad del punto isoeléctrico de la gelatina al efectuar el tratamiento previo de la coacervación del líquido de cápsula conteniendo gelatina.

25 El término de "agente antichoque" designa una solución para evi-

30

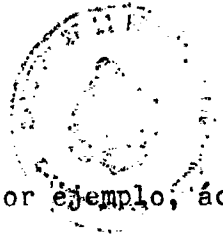


tar tal choque.

Son agentes antichoques, que pueden ser utilizados en el presente invento, electrolitos polímeros conteniendo un grupo funcional aniónico. Estos electrolitos polímeros incluyen celulosas modificadas aniónicas, almidones aniónicos, polisacaruros ácidos, un producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico y formaldehido, hidroxietil celulosas, copolímeros de ácido vinilbenceno sulfónico, copolímeros de ácido acrílico, copolímero de anhídrido maleico y semejantes.

10 Como celulosas modificadas pueden usarse, por ejemplo, polisacaruros teniendo enlaces de α -1,4-glucosuro de glucosa y un grupo funcional aniónico. Una parte o todos los grupos hidroxilo contenidos en la celulosa, pueden ser eterificados o esterificados. Son ejemplos de los éteres de celulosa, carboximetil celulo
15 sa, carboxietil celulosa y sus sales metálicas. Son ejemplos de los ésteres de celulosa, la celulosa sulfatada, celulosa fosfatada y sus sales metálicas. Los derivados de almidón aniónico están compuestos, por ejemplo, de una amilosa de polisacaruro lineal enlazada sólo por los enlaces α -1,4 de glucosa-D y una amilopectina
20 de polisacaruro ramificado enlazada principalmente por los enlaces α -1,4 de glucosa-D y en que algunas de las cadenas laterales están enlazadas por enlaces α -1,6.

Pueden usarse como derivados de almidón, por ejemplo, carboximetil almidón, carboxietil almidón, almidón de ácido sulfúrico, almidón de ácido fosfórico, y almidón de ácido xantogénico. Estos
25 almidones pueden ser obtenidos eterificando o esterificando almidón de maiz, almidón de trigo, almidón de arroz, almidón de patata, almidón de patata dulce y almidón de tapioca (los arriba mencionados almidones naturales pueden extraerse de semillas y raíces de plantas en altos rendimientos).
30

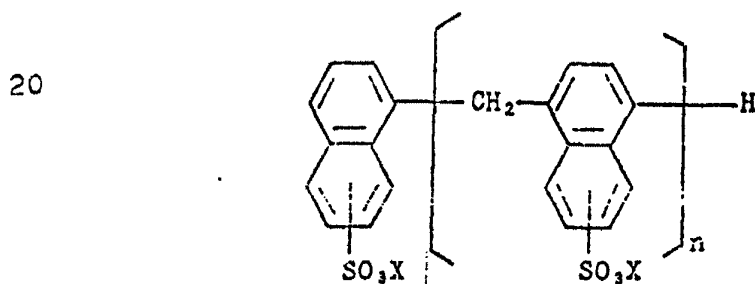


Pueden usarse como polisacaruros ácidos, por ejemplo, ácido poligalacturónico o una sal del mismo, que se produce por policondensación de ácido D-galacturónico en una forma lineal enlazado solo con enlaces de α -1,4. Más específicamente, puede usarse
5 pectina, ácido pectínico y semejantes. Estos compuestos son materiales fundamentales de la pectina presente en todas las plantas superiores. En general, se definen como sigue:

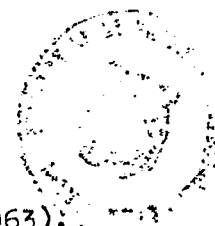
Acido pectínico: ácido poligalacturónico coloidal, que contiene un grupo de metiléster en una proporción despreciable o
10 más elevada. Pectina: ácido pectínico soluble en agua, en que son variables el contenido de grupo de metiléster y el grado de neutralización. Acido péctico; ácido poligalacturónico coloidal que prácticamente no contiene ningún grupo de metiléster.

La separación y preparación de estos compuestos se efectúan
15 generalmente por extracción con un ácido.

Los productos de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído pueden representarse por la siguiente fórmula:



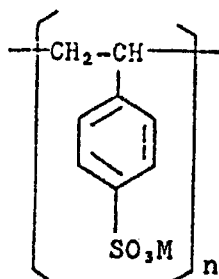
25 en que X es un átomo de hidrógeno, un átomo de metal de álcali o un grupo amonio y n es un número entero positivo. La capacidad de impedir choque por estos compuestos se influye por el grado de polimerización y así se prefiere que n alcance desde 5 hasta
30 9 aproximadamente. En general, según aumenta el valor de n, aumenta la solubilidad y viscosidad. Estos compuestos se describen



en Kogyo Kagaku Zasshi 66 (1), páginas 55 a 69 (1963).

Ejemplos de derivados de hidroxietil celulosa, son un carboxi-
metil éter de hidroxietil celulosa, un éster de ácido sulfúrico de
hidroxietil celulosa, un éster de ácido fosfórico de hidroxietil ce-
lulosa y semejantes.

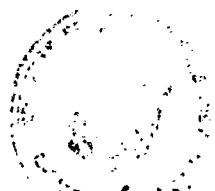
Los copolímeros de ácido vinilbenceno sulfónico, (o una de sus
sales) por ejemplo, incluyen un copolímero de ácido vinilbenceno
sulfónico (o una de sus sales) y acrilomorfolina, un copolímero
de ácido vinilbenceno sulfónico (o una de sus sales) y morfolino-
metiacrilamida, un copolímero de ácido vinilbenceno sulfónico (o
una de sus sales) y acrilamida, un copolímero de ácido vinilbenceno
sulfónico (o una de sus sales) y vinil pirrolidona, un copolímero
de ácido vinilbenceno sulfónico (o una de sus sales) y metoxiacri-
lamida y semejantes. Estos copolímeros tienen la siguiente unidad
en la molécula.



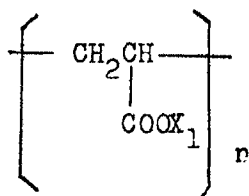
en que M es un átomo de metal de álcali y n es un número entero po-
sitivo.

La cantidad de ácido vinilbenceno sulfónico o de sal conteni-
da en el copolímero, es preferentemente desde alrededor de 45 a 95
moles % y más preferentemente desde 60 a 85 moles %. Además, se de-
sea para el objeto del presente invento que los copolímeros usados
tengan un peso molecular desde alrededor de 10.000 a 3.000.000 y
preferentemente de 100.000 a 1.000.000.

Son ejemplos de copolímeros de ácido acrílico, un copolímero



de ácido acrílico y acrililmorfolina, un copolímero de ácido acrílico y morfolinometilacrilamida, un copolímero de ácido acrílico y acrilamida, un copolímero de ácido acrílico y vinil pirrolidona, un copolímero de ácido acrílico y metoximetilacrilamida y semejantes. Estos copolímeros tienen la siguiente unidad en la molécula.



en que X_1 es un átomo de hidrógeno o un átomo de metal de álcali y n es un número entero positivo.

La cantidad de ácido acrílico contenida en estos copolímeros es preferentemente desde alrededor de 40 a 95% moles % y más preferentemente desde 50 a 85 moles %. Además, se desea para los objetos del presente invento que los copolímeros tengan un peso molecular de alrededor de 6.000 a 2.000.000 y preferentemente de 50.000 a 1.000.000.

Son ejemplos de copolímeros de anhídrido maléico los copolímeros de anhídrido maléico y compuestos insaturados conteniendo un doble enlace activo, tales como etileno, estireno, metil vinil éter y vinil acetato; sus sales, tales como sales de metal de álcali, por ejemplo, la sal potásica y la sal sódica y la sal amoniacal; semi-ésteres de estos copolímeros, tales como los alquil ésteres, por ejemplo, metil éster, etil éster y semejantes, etc.

También es útil que el presente invento se use en combinación con los métodos descritos en la memoria de la patente alemana expuesta nº 2.133.052, memoria expuesta de patente alemana número 2.138.842 y solicitud de patente de EE.UU. nº 354.050 presentada en 1.973, etc. También, el presente invento puede ser usado en combinación con los métodos descritos por ejemplo, en la memoria expuesta de patente alemana nº 2.120.922, 2.213.568, 2.210.367, etc,



en que se añade un "agente inductor de coacervado" en la etapa anterior a la etapa en que se completa la gelación.

Utilizando estos métodos pueden producirse cápsulas, que tienen una gruesa película de pared y baja permeabilidad. Así, se producen cápsulas por estos métodos que son adecuadas particularmente como cápsulas para un papel copiator sensible a la presión.

El método del presente invento, según se describe arriba, es muy útil para producir microcápsulas. El presente invento se explicará con mayor detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos aunque no se intenta que el presente invento se considere limitado por estos ejemplos. Al no ser que se indique de otro modo, todas las partes, tantos por ciento, proporciones y semejanzas son de peso.

Se produjo un papel de arcilla como sigue: 100 partes de arcilla ácida tratada con ácido sulfúrico se dispersaron en 300 partes de agua conteniendo 6 partes de una solución acuosa al 40% de hidróxido sódico utilizando un homogeneizador y después se añadieron 40 partes de Dow Latex 636 (nombre de comercio de un látex de estireno-butadieno producido por Dow Chemical Co., Ltd.). El líquido resultante fue revestido sobre un papel original de un peso de 50 g/m² de una cantidad sólida de 12 g/m² usando una varilla revestidora.

EJEMPLO 1

En 30 partes de agua a 40° C se disolvieron 6 partes de gelatina tratada al ácido teniendo un punto isoeléctrico de 7,8 y 6 partes de goma arábica. A la solución resultante se añadió 0,5 partes de aceite rojo de Turquía como agente emulgante. 30 partes de diisopropilo bifenilo conteniendo 2% de lactona violeta cristal (CVL) se añadieron a la solución coloidal mientras se agitaba vigorosamente y se emulsionaba para producir por ello una

emulsión de aceite en agua. Cuando el tamaño de las gotitas de aceite alcanzó de 6 a 10μ se interrumpió la agitación. Se añadieron 250 partes de agua caliente a 45° C. Después se añadió solución acuosa al 50% de ácido acético, mientras se continuaba la agitación para ajustar por ello el pH a 4,5. Después de mantener el sistema a esta temperatura mientras se agitaba durante 15 minutos, el líquido fue enfriado desde el exterior del recipiente para gelizar y fijar por ello la pared coloidal depositada. 10 partes de una solución acuosa al 40% de metil glixal, y 0,2 partes de una solución acuosa al 37% de formaldehído, se añadieron simultáneamente, mientras se continuaba la agitación cuando la temperatura del líquido era de 15° C. Cuando la temperatura del líquido llegó a 10° C se añadió a gotas una solución acuosa al 10% de hidróxido sódico y el pH finalmente se ajustó a 10. Después de dejar reposar el líquido durante 30 minutos se incrementó la temperatura del líquido a 50° C en un periodo de 20 minutos y así se obtuvieron cápsulas conteniendo diisopropilo bifenilo, en que se había disuelto CVL, que no se volvieron amarillas y tenían elevada resistencia al calor. La viscosidad del líquido de cápsula fue de 65 cps a un pH de 10, y 14 cps cuando la temperatura se aumentó a 50° C.

En el caso en que no se utilizó formaldehído simultáneamente la viscosidad del líquido fue de 78 cps a un pH de 10 y 206 cps cuando la temperatura se aumentó a 50° y ocurrieron problemas bastante serios, tales como coloración amarilla y formación de grandes cápsulas aglomeradas.

EJEMPLO 2

En 40 partes de diisopropilo bifenilo y 10 partes de parafina normal clorada (grado de cloración: 20% de peso; número de átomos de carbono: 14), 1 parte de CVL y 0,7 partes de azul de

benzoilo leuco metileno se disolvieron. El líquido oleoso resultante fue añadido a una solución acuosa comprendiendo 7 partes de goma arábica y 60 partes de agua caliente a 40° C para producir por ello una emulsión del tipo de aceite en agua, teniendo un tamaño de gotitas de aceite de 6 a 10 μ . Después se añadió una solución acuosa producida disolviendo 10 partes de una gelatina tratada al ácido en 80 partes de agua caliente a 40° C y se añadió una solución acuosa al 50% de ácido acético con constante agitación para ajustar por ello el pH a 4,3. Después se añadieron 250 partes de agua caliente y así se causó coacervación. Enfriando desde el exterior del recipiente mientras se continuaba la agitación, se solidificó el coloide depositado alrededor de las gotitas de aceite. Cuando la temperatura del líquido fue de 10° C se añadió 0,7 partes de una solución acuosa al 40% de metilglicoxal. En este tiempo, se añadió una solución acuosa al 10% de carboximetilcelulosa en su sal sódica (a que se hará referencia a continuación como solución CMC; grado de eterificación: 0,75; viscosidad de solución al 2% a 25° C: 16 cps) y con el fin de aumentar el efecto del endurecimiento de la película, se añadió a gotas una solución acuosa al 10% de hidróxido sódico para ajustar por ello el pH a 10. Después se añadió 1,0 partes de una solución acuosa al 37% de formaldehído y la temperatura del líquido se incrementó a 50° C. En este punto, la viscosidad del líquido fue de 15 cps. La forma de la cápsula fue normal y no se observó ninguna coloración amarilla del líquido de la cápsula.

El así preparado líquido de cápsula fue revestido sobre un papel original en una cantidad de 5 g/m² y se ensayó su resistencia al calor en un horno secador a 150° C. El así preparado papel de cápsula fue colocado sobre una superficie de arcilla y se efectuó el copiado usando un bolígrafo. Se produjo una clara marca

de color sobre la superficie de la arcilla.

En el caso en que no se añadió formaldehído después de haber se ajustado el pH a 10, se obtuvieron resultados indeseables, porque la viscosidad fue grandemente incrementada cuando se aumentó la temperatura a 50° C y el líquido de la cápsula se volvió amarillo.

EJEMPLO 3

A una solución acuosa comprendiendo 10 partes de goma arábiga y 60 partes de agua caliente, se añadió un líquido oleoso hidrófobo producido disolviendo una parte de CVL en 40 partes de fenilciclohexano para producir por ello una emulsión del tipo de aceite en agua teniendo un tamaño de gotita de 8 a 11 μ . Después se añadió una solución acuosa producida disolviendo 10 partes de gelatina tratada al ácido teniendo un punto isoeléctrico de 8,0, en 80 partes de agua caliente a 40° C y se añadió una solución acuosa al 50% de ácido acético con constante agitación para ajustar por ello el pH a 4,5. Añadiendo 250 partes de agua caliente a 40° C, se causó la coacervación. El coloide depositado alrededor de las gotitas de aceite, fue solidificado por refrigeración desde el exterior del recipiente mientras se continuaba la agitación. Cuando la temperatura del líquido fue de 10° C, se añadieron 40 partes de una solución acuosa al 10% de CMC y después se añadió una solución acuosa al 10% de hidróxido sódico para ajustar por ello el pH a 11. Una solución mixta de 0,15 partes de una solución acuosa al 40% de metil glioxal y 0,4 partes de una solución acuosa al 37% de formaldehído se añadió a gotas. La viscosidad fue de 43 cps cuando se completó la adición. Con el fin de endurecer completamente la película de pared de cápsula para obtener cápsula, que tuvieron excelente resistencia al calor, el líquido fue agitado durante 2 días y se dejó aumentar la tempera-

tura naturalmente a 25° C. La forma y el color de las cápsulas fueron normales y la viscosidad fue de 18 cps.

En el caso en que no se usó formaldehído, es decir que se añadió metilglioxal solo, en la misma cantidad arriba descrita, la viscosidad del líquido de cápsula fue de 107 cps cuando se completó la adición y después de agitar durante 2 días, la viscosidad aumentó marcadamente a 572 cps y el tamaño de cápsula no fue uniforme, siendo las mayores de 2 a 3 mm. Además, el líquido de cápsula fue coloreado en amarillo.

10

EJEMPLO 4

Una solución oleosa hidrófoba, producida disolviendo una parte de CVL en 30 partes de diisopropil naftaleno se emulsionó en un sol coloide comprendiendo 0,5 partes de metil celulosa, 4 partes de goma arábica y 25 partes de agua caliente, para producir por ello una emulsión de aceite en agua. Cuando el tamaño de gotita fue de 10μ , se interrumpió la agitación. El líquido así obtenido, fue añadido a una solución acuosa de gelatina comprendiendo 6 partes de una gelatina tratada al ácido teniendo un punto isoeléctrico de 7,9, y 170 partes de agua caliente a 45° C. Una solución acuosa al 5,0% de ácido succínico se añadió con agitación para ajustar por ello el pH a 4,2. La película de pared de coacervado fue gelizada y fijada por refrigeración desde el exterior del recipiente agitando suavemente. A 10° C se añadieron simultáneamente 3,0 partes de una solución acuosa al 40% de metil glioxal y 0,3 partes de una solución acuosa al 37% de formaldehído, y se añadieron 30 partes de una solución acuosa al 5% de CMC. Una solución acuosa al 10% de hidróxido sódico se añadió para ajustar por ello el pH a 10,5. En este tiempo la viscosidad fue de 67 cps. El líquido de cápsula fue calentado a 50° C y así se obtuvieron cápsulas endurecidas, que estuvieron completamente

30

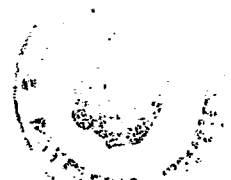
libres de coloración amarilla. En este punto, la viscosidad fue de 15 cps.

En el caso, en que no se había usado simultáneamente formaldehído, la viscosidad fue de 78 cps a un pH de 10,5 y cuando la temperatura se incrementó a 50° C la viscosidad fue de 292 cps y el líquido de cápsula se coloreó de amarillo y se produjeron cápsulas en una forma de gran aglomeración.

EJEMPLO 5

En 35 partes de agua caliente a 40° C se disolvieron 6 partes de gelatina tratada al ácido teniendo un punto isoeléctrico de 7,8 y 6 partes de goma arábiga. Se añadió 0,3 partes de alquilbenceno sulfonato de sodio como agente emulgante y otras 35 partes de xililfeniletano, en que se habían disuelto 2% de CVL, se emulsionó para producir por ello una emulsión de aceite en agua. El tamaño de la gotita de aceite fue de 8 a 12 μ . La así obtenida emulsión fue vertida en 200 partes de una solución acuosa a 45° C, que contenía 0,08% de sulfato sódico y se añadió a gotas una solución acuosa al 50% de ácido acético con agitación para ajustar por ello el pH a 4,3. Después se añadió simultáneamente 0,2 partes de una solución acuosa al 40% de metilglioxal y 1,5 partes de una solución acuosa al 37% de formaldehído y después la temperatura del líquido se ajustó a 8° C enfriando desde el exterior del recipiente. Después se añadieron 25 partes de una solución acuosa al 7% de CMC y se añadió a gotas una solución acuosa al 10% de hidróxido sódico para ajustar por ello el pH a 9,5. En este punto, la viscosidad fue de 42 cps. La temperatura del líquido se aumentó a 50° C calentando. En este punto, la viscosidad fue de 13 cps y no se observó coloración amarilla del líquido de cápsula y la forma de la cápsula fue normal.

En el caso, en que no se utilizó formaldehído simultáneamen-



te, la viscosidad fue de 88 cps a un pH de 9,5 y cuando se aumentó la temperatura a 50° C la viscosidad se aumentó marcadamente a 1.184 cps y el líquido de cápsula estuvo coloreado de amarillo y se formaron cápsulas en una forma grande aglomerada.

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

N O T A

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

15 1ª.- Procedimiento para endurecer las paredes de microcápsulas conteniendo aceite hidrófobo y para microencapsular gotitas de aceite hidrófobo por coacervación compleja de un coloide hidrófilo, caracterizado por la mejora que comprende ajustar el pH del sistema hacia un pH alcalino en presencia de por lo menos un ceto-aldehído, representado por la fórmula



donde R es un grupo de alquilo inferior, y formaldehído en el endurecimiento de las microcápsulas.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el coloide hidrófilo está seleccionado del grupo consistente en compuestos conteniendo amino ácido, sacaruros, copolímeros de estireno-anhídrido maléico, copolímeros de metil vinil éter-anhídrido maléico, compuestos de celulosa y almidón.

30 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el aceite hidrófilo se selecciona del grupo consistente en

aceites minerales, aceites animales, aceites vegetales y aceites sintéticos.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el grupo de alquilo inferior es un grupo metilo.

5 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el grupo de alquilo inferior es un grupo etilo.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se agrega un agente anti-choque durante el ajuste del pH.

10 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque el agente anti-choque se selecciona del grupo consistente en celulosas modificadas aniónicas, almidón aniónico, polisacaruros ácidos, un producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico y formaldehído, hidroxietil celulosas, copolímeros de vinilbenceno-ácido sulfónico, copolímeros de ácido acrílico
15 y copolímeros de anhídrido maléico.

8ª.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita registrar para España, - - - - -

p o r

20 " PROCEDIMIENTO PARA ENDURECER LAS PAREDES DE MICROCAPSULAS CONTIENIENDO ACEITE HIDROFOBO "

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

Madrid,
P.A.,

14 ENE. 1975

PEDRO FELIX MARIN
P-P/