

438.715

Ref.: USSN 480.956

Int. Cl. B01J

Nº 438.715

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE MEAD CORPORATION

RESIDENCIA: 118 West First Street, DAYTON, Ohio

45401 Estados Unidos.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER MICROCAPSU-

LAS"

Prioridad: Patente estadounidense, n.º 480.956 del 19-6-74

1

ABSTRACTO

5

10

15

20

25

30

Las microcápsulas que contienen un aceite se elaboran utilizando hidroxipropilcelulosa como material formador de cierre emulsionando un aceite que contiene un agente de entrelazamiento de la hidroxipropilcelulosa soluble en el aceite en una disolución acuosa de hidroxipropilcelulosa a una temperatura inferior a la temperatura de precipitación de la hidroxipropilcelulosa, calentando la emulsión a una temperatura por encima de la temperatura de precipitación de la hidroxipropilcelulosa y manteniendo esta temperatura hasta que las paredes de la microcápsula son insolubles en el aceite y en el agua. Los agentes de entrelazamiento de la hidroxipropilcelulosa solubles en agua se pueden añadir a la disolución acuosa antes de calentar la emulsión.

Esta invención se refiere a un procedimiento para la elaboración de microcápsulas que contienen sustancias aceitosas utilizando ciertos éteres de celulosa y a los productos así elaborados. Más particularmente, se refiere a la elaboración de microcápsulas que contienen disoluciones aceitosas de precursores del color en las que el material que forma el cierre es hidroxipropilcelulosa. Tales microcápsulas son adecuadas para planchas de transferencia sensibles a la presión del tipo descrito en la Patente Norteamericana Nº 2.730.457.

DESCRIPCION DE LA TECNICA PRECEDENTE

La elaboración de microcápsulas que contienen aceites ha sido expuesta en la Patente Norteamericana Nº 2.800.457 por Green y otros. El procedimiento según se describe en e-

1 lla supone el revestimiento de gotitas de aceite con una
superficie líquida de material coloidal de gelatina-goma a-
rábica obtenido por coacervación. A continuación la pared
líquida se endurece por tratamiento con formaldehído.

5 Desde la exposición de Green y otros, se han descrito
numerosos procedimientos para la elaboración de microcápsu-
las conteniendo aceite en la bibliografía de patentes y en
otras partes. Estos incluyen procedimientos que emplean la
polimerización interfacial, la polimerización de un monóme-
10 ro soluble en aceite y secado por pulverización, así como
perfeccionamientos en los procedimientos que utilizan coa-
cervatos.

15 Los éteres de celulosa se han utilizado en la elabo-
ración de microcápsulas de modos muy diferentes. La Patente
Norteamericana Nº 3.016.308 describe un método para obtener
microcápsulas secando por pulverización una emulsión que
contiene una sustancia formadora de película en la fase con-
tinua. La sustancia formadora de película puede ser un éter
celulósico tal como hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulo-
20 sa o metilcelulosa.

La Patente Norteamericana Nº 3.432.327 describe un
procedimiento para obtener microcápsulas mediante reacción
interfacial entre componentes de una fase dispersa añadidos
gota a gota a una fase continua. Se sugiere el uso de éte-
25 res celulósicos tales como metilcelulosa, etilcelulosa o
carboximetilcelulosa como reactivos con cloruros de diacilo.

La metilcelulosa y la carboximetilcelulosa también
han sido sugeridos como coagulantes de los coacervatos uti-
lizados en la elaboración de microcápsulas de gelatina. Una
30 utilización tal se describe en la Patente Norteamericana Nº

1 3.539.465.

5 La Patente Norteamericana N^o 3.567.650 describe procedimientos para la obtención de microcápsulas mediante el establecimiento de un sistema de tres fases agitado que incluye la obtención de una fase formadora de cierre líquida por coacervación. El sistema consta de una fase de vehículo líquida continua, una fase núcleo sólida o líquida discontinua y la fase formadora de cierre líquida discontinua. La fase formadora del cierre consta de una disolución de
10 un material polímero formador de películas que tiene la propiedad de disminuir la solubilidad en el vehículo líquido con el aumento de la temperatura. Tales materiales son metilcelulosa y etilhidroxiethylcelulosa.

15 La Patente Norteamericana N^o 3.779.941 describe la obtención de microcápsulas de opacidad que contienen un aceite volátil por reacción interfacial entre resinas termoplásticas, tales como alcohol polivinílico, metilcelulosa y una sal del ácido estireno-maleico en la fase acuosa y una resina de alquil melamina-formaldehído soluble en el
20 aceite en la fase aceitosa. Las microcápsulas se hacen opacas por calentamiento para conducir el aceite del núcleo volátil a través de la pared de la microcápsula permeable.

25 La Patente Norteamericana N^o 3.779.942 describe la elaboración de microcápsulas utilizando el aparato y procedimiento especiales descritos en la Patente Norteamericana N^o 3.423.489. La cubierta se puede obtener utilizando disoluciones acuosas de un polímero soluble en agua incluyendo la hidroxipropilcelulosa y la metilcelulosa. La disolución acuosa tiene que contener una cierta cantidad de un tensoactivo rebajador de la tensión superficial. En ausencia del
30

1 tensoactivo, no se producen cápsulas utilizando hidroxipropilcelulosa.

5 Todos los procedimientos anteriormente descritos que utilizan éteres de celulosa tienen una o más de las desventajas siguientes, particularmente si se desea una producción comercial de microcápsulas que se puedan utilizar directamente en composiciones de revestimiento acuosas. O bien el procedimiento requiere de una serie de etapas complicadas que supone aparatos especiales o una etapa de concervación, o no produce microcápsulas que se puedan utilizar fácilmente en composiciones de revestimiento acuosas. En algunos de los procedimientos de la técnica precedente, tales como los que implican una polimerización interfacial, el espesor de las paredes está limitado por la necesidad de difusión de por lo menos uno de los reactivos a través de la pared de la microcápsula.

15 El procedimiento de esta invención tiene una serie de ventajas no encontradas en los métodos de la técnica precedente. Los materiales utilizados son relativamente baratos y comercialmente utilizables. El procedimiento no requiere etapas complicadas, simplemente la emulsificación de la fase aceitosa deseada en la disolución acuosa del formador de cierre y a continuación calentamiento para precipitar el formador de cierre y endurecer las paredes de la cápsula.

20 Debido a la naturaleza no pegajosa del polímero de hidroxipropilcelulosa formador del cierre, el microencapsulado de gotitas singulares de aceite se puede conseguir fácilmente. El espesor de las paredes no está limitado como en algunos procedimientos de técnicas precedentes puesto que la cubierta se forma inicialmente por precipitación del polímero de

25

30

1 hidroxipropilcelulosa. El espesor de las paredes se puede controlar mediante el tamaño de las gotitas de aceite y las cantidades relativas de polímero formador de cierre y aceite que se encapsula.

5 Mediante el procedimiento de esta invención, se han producido dispersiones acuosas de microcápsulas de hasta el 50 % en comparación con el 25 % obtenido por métodos de técnicas precedentes que implican coacervación. De este modo, las dispersiones de microcápsulas se pueden utilizar
10 sin deshidratación en composiciones de revestimiento en las que son descables sólidos grandes.

RESUMEN DE LA INVENCION

El procedimiento de esta invención incluye las etapas de preparación de una disolución acuosa de hidroxipropilcelulosa, preparación de una disolución aceitosa de un agente de entrelazamiento de la hidroxipropilcelulosa, emulsio-
15 nado de la disolución de aceite en la disolución acuosa; calentamiento de la emulsión a una temperatura por encima de la temperatura de precipitación de la hidroxipropilcelulosa, y mantenimiento a una temperatura por encima de la temperatura de precipitación hasta que las paredes de la microcápsula son insolubles en el aceite y en el agua. En una forma preferida de la invención, un agente de entrelazamiento soluble en el agua se puede añadir a la fase acuosa antes de calentar la emulsión a una temperatura por encima de la temperatura de precipitación de la hidroxipropilcelulosa.
20
25

DESCRIPCION DE LA INVENCION

30 La hidroxipropilcelulosa es un polímero de éter celulósico formador de películas soluble en agua fría, pero in-

1 soluble en agua caliente. Los polímeros disponibles en el
mercado tienen una sustitución molar (S.M.) de aproximada-
mente tres a cinco unidades hidroxipropilo por cada unidad
de celulosa. Un grupo especial de hidroxipropilcelulosas es
5 fabricado por Hercules, Inc. y vendido por ellos con el
nombre comercial de Klucel. Estos polímeros precipitan de
una disolución acuosa a una temperatura de aproximadamente
45°C o mayor en forma de precipitado sólido finamente divi-
dido. Existen polímeros en una diversidad de tipos de vis-
10 cosidad. Los tipos de viscosidad inferior, G, J, L y E son
preferidos para utilizar en esta invención. De éstos, el
tipo L tiene un peso molecular de aproximadamente 75.000 y
una S.M. de aproximadamente tres y se encuentra que es es-
pecialmente útil.

15 Una disolución acuosa de la hidroxipropilcelulosa se
puede preparar disolviendo la hidroxipropilcelulosa en agua
a una temperatura por debajo de 40°C, preferiblemente a 10-
30°C. Para facilitar la preparación, la hidroxipropilcelulo-
sa se puede dispersar en el agua a 45°C o mas antes de dis-
20 minuir la temperatura de la dispersión por debajo de 40°C
para disolver el polímero. La concentración del polímero
no es crítica, pero debe depender de la relación de fase a-
cuosa al aceite que se encapsula, el tamaño de la gotita de
aceite y el espesor de las paredes de la microcápsula desea-
do. Se pueden utilizar disoluciones acuosas que contienen
25 0,2 a 6 %, preferiblemente 1,5 a 4 % del polímero.

La disolución aceitosa se puede preparar añadiendo y
agitando en el aceite el agente de entrelazamiento soluble
en el aceite mientras se enfría la mezcla, preferiblemente
30 por debajo de 15°C. La elección del aceite depende en gran

1 medida de la utilización final de las microcápsulas. Si,
por ejemplo, las microcápsulas se han de utilizar en la ob-
tención de papeles sensibles a la presión, los aceites pue-
den ser monoisopropilbifenilo, los bifenilos clorados, los
5 alquilnaftalenos, kerosén, y nafta de petróleo o mezclas
de éstos.

Los agentes de entrelazamiento solubles en aceite uti-
lizados en esta invención son los que contienen mas que un
grupo capaz de reaccionar con grupos hidroxilo proporcionan-
do de este modo la unión entrecruzada. Tienen que ser solu-
bles en la fase aceitosa y no reaccionar con el aceite o in-
terferir con la función deseada de cualquier componente de
10 la fase aceitosa. Por ejemplo, si se desea que sea encapsu-
lada y revestida sobre papel una disolución aceitosa de un
precursor de color, el agente de entrecruzamiento no debe
interferir con la función productora del color del papel
resultante. En general se pueden utilizar isocianatos poli-
15 funcionales, cloruros de acilo, cloruros de fosforilo y clo-
ruros de sulfonilo y biscloroformatos de alquileo y mez-
clas de éstos. Si se desean microcápsulas para utilizar en
la obtención de papeles sensibles a la presión, son preferi-
bles los diisocianatos o prepolímeros que contienen mas que
un grupo isocianato reactivo. La concentración del agente
de entrelazamiento soluble en el aceite en la fase aceitosa
20 no es crítica. La cuantía de entrelazamiento deseado depen-
de de la utilización de las microcápsulas. Por ejemplo, si
las microcápsulas se han de incorporar a una composición de
revestimiento acuosa, tiene que haber suficientes grupos
reactivos para reaccionar con los grupos hidroxilo de la
25 hidroxipropilcelulosa disponibles para hacer la hidroxipro-
30

1 pilcelulosa insoluble en el agua.

5 El emulsionamiento de la fase aceitosa en la fase acuosa se puede conseguir añadiendo la fase aceitosa a la fase acuosa mezclando vigorosamente. El mezclado puede ser por agitación, vibración o batido. Durante esta operación, la temperatura de la mezcla se tiene que mantener por debajo de la temperatura a la cual precipita el polímero de la celulosa. Se puede añadir a la fase acuosa antes del mezclado una pequeña cantidad de un agente emulsionante, tal como 10 aproximadamente 0,25%, en peso, de aceite Rojo Turco. Sin embargo, la hidroxipropilcelulosa actúa como un dispersante e igualmente se ha obtenido buena dispersión de las gotitas sin añadir agente emulsionante. Se pueden obtener tamaños de gotitas de 1-100 micras.

15 Después que se obtiene el tamaño de gotitas deseado, la mezcla se calienta con agitación suave a una temperatura por encima de la temperatura de precipitación del polímero celulósico con lo cual precipita el polímero sobre las gotitas para formar las paredes de la microcápsula sólidas. 20 El aumento de la temperatura inicia el entrelazamiento del polímero por el agente de entrelazamiento y se puede mantener la temperatura con agitación continua de la mezcla durante un periodo de tiempo normalmente de aproximadamente 3 a 16 horas, preferiblemente 6 a 16 horas, si se desean 25 microcápsulas de baja permeabilidad. No obstante, periodos mas largos no parece que sean perjudiciales. La temperatura exacta no parece que sea crítica mientras se alcance la temperatura de precipitación del polímero celulósico. Se pueden obtener microcápsulas satisfactorias utilizando hidroxipropilcelulosa como formador de cierre cuando se pueda man- 30

1 tener una temperatura de por lo menos 45°C, preferiblemente 50 a 70°C, durante un periodo de 3 a 16 horas.

5 En una forma preferida de esta invención, una cantidad minoritaria, 0 a 25 %, en base al peso de hidroxipropilcelulosa, preferiblemente aproximadamente 10 %, de un agente de entrelazamiento soluble en agua se puede añadir a la fase acuosa antes, durante o después de la etapa de emulsificación. Los agentes de entrelazamiento solubles en agua pueden ser dimetilolurea, una aziridina polifuncional, complejo de cloruro de estearatocromilo, metoximetilmelamina, 10 prepolímeros de resina de melaminaformaldehído y prepolímeros de resina de urea-formaldehído.

15 Las microcápsulas obtenidas de esta manera, con y sin adición de un agente de entrelazamiento soluble en agua a la disolución acuosa de hidroxipropilcelulosa se han utilizado en la obtención de papeles de calcar sensibles a la presión.

20 Tales papeles se pueden utilizar en combinación con papeles receptores sensibles a la presión que contienen resinas fenólicas, tales como los papeles fabricados por los métodos de las Patentes Norteamericanas Nos. 3.455.721 y 3.653.945.

25 Los ejemplos siguientes ilustran la invención aplicada a la elaboración de microcápsulas que contienen disoluciones aceitosas de precursores de color adecuadas para utilizar en papeles sensibles a la presión. Es evidente que el método se puede aplicar a la elaboración de microcápsulas que contienen otras sustancias aceitosas en las que la función del aceite no es dañada por los componentes de la 30 emulsión.

1 La siguiente es una lista de propietarios de agentes de entrelazamiento utilizados en los ejemplos.

	<u>Marca de fábrica y origen</u>	<u>Descripción química</u>
5	Coronate HL-Nippon Polyurethane Co.	Disolución al 75% en acetato de etilo de prepolímero de hexametileno diisocianato-trimetilolpropano en la relación molar de 3 a 1
	Conap CP-6242-Conap, Inc.	Disolución al 80% en acetato de etilo de un prepolímero de toliendiisocianato-dipropileno glicol en la relación molar de 2 a 1.
10	Desmodur N-100-Mobay Chemical Co.	Un biuret líquido obtenido por reacción de hexametileno diisocianato con agua en la relación molar de 3 a 1.
	Mondur CB-75-Mobay Chemical Co.	Disolución al 75% en acetato de etilo de un prepolímero de tolieno diisocianato y trimetilolpropano.
15	Mondur MRS-Mobay Chemical Co.	Un polimetileno polifenilisocianato.
	<u>Solubles en agua</u>	
	Cymel 301-American Cyanamid Co.	Hexametoximetilmelamina.
	Cymel 370-American Cyanamid Co.	Una resina de melamina metilada.
20	Uformite LM-83-Rohm & Haas Co	Una resina de metoximetilmelamina.
	Ionac PPAZ-300-Ionac Chemical Co.	Una aziridina polifuncional.

EJEMPLO 1

25 Se disuelven 10 gramos de lactona de violeta cristal en 190 ml de monoisopropilbifenilo (MIPB) calentando a 85°C. A continuación esta disolución se enfria a 15°C. Se disuelven 30 gramos de Klucel tipo L en 450 ml de agua a la temperatura ambiente. Se añaden 20 g de Coronate HL a la disolución de monoisopropilbifenilo. Se añade 1 gramo de Aceite

30

1 Rojo Turco (aceite de ricino sulfonado) a la disolución de Klucel y a continuación se emulsiona la fase aceitosa en la disolución de Klucel con una mezcladora Sunbeam. El tamaño de partículas medio es de aproximadamente 5 micras.

5 Se añade la emulsión a 500 ml de agua y la mezcla se calienta con agitación a 65°C. Después de 16 horas a esta temperatura, las microcápsulas se revisten en un trozo de papel. La hoja así recubierta actúa bien como hoja CB de un sistema de papel de copia sin carbón.

10

EJEMPLO 2

15

20

25

30

Se obtiene una fase aceitosa (disolución de MIPB) disolviendo 7 gramos de lactona de violeta cristal, 0,9 gramos de 3,3-bis-(1'-etil-2'-metilindol-3-il)-ftalida, 1,8 gramos de 3,N,N-dietilamino-7-(N,N-dibencilamino)-fluorano, y 2,9 gramos de 3,N,N-dietilamino-6,8-dimetilfluorano en 190 ml de MIPB a 85°C. A continuación se enfría esta disolución a 15°C. Se disuelven 11 gramos de Klucel L en 400 ml de agua a la temperatura ambiente. A continuación se añade 1 gramo de Cymel 301 y se ajusta el pH de la disolución a 4 con ClH al 10%. La disolución de Klucel se transfiere a una mezcladora Sunbeam y se añade a la disolución 1 gramo de Aceite Rojo Turco. A la disolución de MIPB se añaden 10 gramos de Coronate HL y 20 gramos de Conap DP-6242. Con la velocidad de la mezcladora en 6 se añade la disolución de MIPB a la disolución de Klucel y el emulsionamiento se continúa durante 3 minutos. El tamaño de partículas medio es de aproximadamente 7 micras. La emulsión resultante se calienta con agitación suave a 60°C y se mantiene a esta temperatura durante 16 horas. Las microcápsulas así obtenidas tienen una permeabilidad de 3,7%.

1 Se prepara una formulación que consta de lo siguiente al 49,7% de sólidos en agua.

53,4% de microcápsulas

31,3% de almidón de arrurruz

5 15,3% de Elvanol 51-05 (alcohol polivinílico vendido por du Pont)

Esta formulación se recubre sobre valores en bruto de pagarés en molde de 13 # (resma de 500 de 17 x 22). El papel se recubre con tres cargas de cápsulas diferentes y los resultados de los ensayos de intensidad del mecanógrafo para los papeles se resume a continuación

	1	2	3
Carga de la cápsula por resma de 500 de 25x38	0,77 Kg	0,64 Kg	1,32 Kg
Intensidad del mecanógrafo	65	72	58

15

Como se demuestra por los resultados del ensayo, todos los papeles obtenidos según este ejemplo son completamente satisfactorios para utilizar como la parte CB de un sistema de papel de copia sin carbón.

20

EJEMPLO 3

Se prepara una disolución de MIPB como en el Ejemplo 2, excepto que se utilizan 5 gramos de lactona de violeta cristal en vez de 7. Se añaden 11 gramos de Klucel L a 400 ml de agua a la temperatura ambiente. Después de la disolución del Klucel, se añade 1 gramo de Uformite MM-83 y se ajusta el pH a 4 con ácido acético al 15%. La disolución de Klucel se transfiere a una mezcladora Sunbeam y se añade a la disolución 1 gramo de Aceite Rojo Turco. A la disolución de MIPB se añaden 4,5 gramos de Dcsmodur N-100 y 20 gramos de Conap DP-6242. Esta disolución se añade a la di-

25

30

1 solución de Klucel en la mezcladora. El emulsionamiento se
continua hasta que el tamaño de las partículas es de apro-
ximadamente siete micras de diámetro. La emulsión resultan-
te se calienta con agitación a 60°C y se mantiene a esta
5 temperatura durante 16 horas. A continuación se ajusta el
pH a 7 con disolución de OHNa. Las microcápsulas obtenidas
por el procedimiento anterior son adecuadas para utilizar
en la fabricación de papel de copia sin carbón.

EJEMPLO 4

10 Cinco gramos de lactona de violeta cristal se disuel-
ven en 200 ml de MIPB y a continuación la disolución se en-
fría a 15°C. Se añaden 12 gramos de Klucel L a 400 ml de
agua a la temperatura ambiente. Después que la disolución
es completa, se disuelven en la disolución de Klucel 2 gra-
15 mos de Cymel 301 y 1 gramo de Aceite Rojo Turco y se ajusta
el pH a 4 con ácido clorhídrico al 10%. A la disolución de
MIPB fría se añaden 20 gramos de Desmodur N-100 y 10 gramos
de Mondur CB-75. La disolución de MIPB se añade lentamente
a la disolución de Klucel en una mezcladora Sunbeam. Des-
20 pués de 3 minutos de emulsionamiento, la mezcla se calienta
a 60°C y se agita durante 16 horas. Las microcápsulas se
recubren sobre papel y el papel funciona bien como la parte
CB de un sistema de papel de copia sin carbón.

EJEMPLO 5

25 Se prepara una disolución de MIPB como en el Ejemplo
2. Se disuelven 11 gramos de Klucel L en 400 ml de agua a
la temperatura ambiente y a continuación se añaden a la di-
solución 1 gramo de Cymel 301 y 1 gramo de Aceite Rojo Tur-
co y se ajusta el pH a 4 con ácido acético al 16%. A la di-
30 solución de MIPB enfriada a 15°C, se añaden 7,5 gramos de

1 Desmodur N-100 y 6 gramos de Mondur MRS. Esta disolución a
su vez se añade a la disolución de Klucel en una mezcladora
Sunbeam. El emulsionamiento se continua durante 3 minutos
y la mezcla se agita a continuación durante 16 horas a 50°C.
5 A continuación se ajusta el pH a 7 con OHNa al 10%. Las mi-
crocápsulas así preparadas se recubren sobre papel y el pa-
pel se utiliza como la parte CB de un sistema de papel de
copia sin carbón.

EJEMPLO 6

10 Se prepara una disolución de MIPB como en el Ejemplo
2 utilizando 150 ml de MIPB en vez de 190 ml. Se disuelven
11 gramos de Klucel L en 400 ml de agua a la temperatura
ambiente y a continuación se añaden a la disolución 2 gra-
mos de Ionac PFAZ-300 y 1 gramo de Aceite Rojo Turco. A la
15 disolución de MIPB enfriada a 15°C, se añaden 10 gramos de
Desmodur N-100 y 3,5 gramos de Mondur MRS. Esta disolución
a su vez se añade a la disolución de Klucel en una mezcla-
dora Sunbeam. Se continua el emulsionamiento durante 3 minu-
tos y la mezcla se agita a continuación durante 16 horas a
20 50°C. A continuación se ajusta el pH a 7 con OHNa al 10%.
Las microcápsulas así preparadas se recubren sobre papel y
el papel funciona bien como la parte CB de un sistema de
papel de copia sin carbón.

EJEMPLO 7

25 10 gramos de lactona de violeta cristal se disuelven
en 150 ml de MIPB que se ha calentado a 85°C. Se disuelven
11 gramos de Klucel en 585 ml de agua y a continuación se
añaden a la disolución de Klucel 1,25 gramos de Cymel 370
y 3 gramos de Aceite Rojo Turco. A la disolución de MIPB en-
30 friada a 15°C se añaden 6 gramos de dicloruro de fenilfosfó-

1 nico (Aldrich Chemical Co.). A su vez esta disolución se
añade a la disolución de Klucel en una mezcladora Sunbeam.
El emulsionamiento se continua durante 6 minutos y a conti-
nuación la mezcla se calienta a 50°C. A continuación se a-
5 justa lentamente el pH con OHNa al 15% hasta que es de apro-
ximadamente 8. Las cápsulas se agitan a 50°C durante 16 ho-
ras para favorecer el entrecruzamiento de las paredes. Las
microcápsulas así elaboradas se recubren sobre papel y el
papel resulta satisfactorio como la parte CB de un molde
10 de papel de copia sin carbón.

EJEMPLO 8

Se repite el Ejemplo 7 con los cambios siguientes. Se
añaden a la disolución de MIPB 4,9 gramos de cloruro de suc-
cinoilo (Polysciences, Inc.) en vez de dicloruro de fenil-
15 fosfónico como agente de entrecruzamiento. Se utilizan 485
ml de agua para disolver el Klucel y se utiliza 1 gramo de
Aceite Rojo Turco. Los resultados son comparables a los
del Ejemplo 7.

EJEMPLO 9

20 Se prepara una disolución de MIPB como en el Ejemplo
2. Se disuelven 11 gramos de Klucel L en 285 ml de agua a
la temperatura ambiente y se añaden 1,25 gramos de Cymel
370. A la disolución de MIPB enfriada a 15°C se añaden 10
gramos de Desmodur N-100, 0,2 gramos de catalizador (octoa-
25 to estannoso) y 3,5 gramos de Mondur MRS. A continuación la
fase aceitosa se añade a la disolución de Klucel en una mez-
cladora Sunbeam a la velocidad de 6. El emulsionamiento se
continua durante 3 minutos y la mezcla se calienta a 50°C
y se agita a esta temperatura durante 16 horas. Las micro-
30 cápsulas así preparadas se recubre sobre papel y el papel

1 funciona bien como la parte CB de un sistema de copia sin carbón.

5 Tal y como se usa aquí, la intensidad de mecanógrafo es una relación de contraste y es igual a 100 veces la relación de la reflectancia de un carácter impreso dividida por la reflectancia de fondo. Un valor de intensidad de mecanógrafo de 100 indica impresión no perceptible y un valor mas bajo indica una impresión mas intensa. Específicamente, un papel objeto de ensayo de recubrimiento y una hoja resistente patrón hecha de acuerdo con la Patente Norteamericana 10 3.653.945 se colocan juntos con las caras recubiertas unidas y se imprimen sobre el papel objeto de ensayo una serie de caracteres con espaciado apretado. A continuación se efectúan las lecturas de reflectancia del fondo y también 15 de los caracteres impresos transferidos a la hoja resistente y se calcula la relación de contraste.

La permeabilidad tal y como se utiliza aquí se expresa en tanto por cien y es realmente 100 veces la relación de la cantidad de tinte obtenida mediante extracción de las 20 cápsulas con aceite de la fase interna a la cantidad total de tinte obtenida por esta extracción mas la obtenida por extracción de las microcápsulas con un material que destruye la pared de la cápsula. En cada caso, el color del tinte se desarrolla mediante cloruro estánnico y la cantidad de 25 tinte se determina espectrofotométricamente.

En resumen, la Patente de invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

30 1. Un procedimiento para obtener microcápsulas que contienen un aceite que consta de las etapas de

M. G.

1 (a) Preparación de una disolución acuosa de hidroxipropilcelulosa, conteniendo dicha hidroxipropilcelulosa grupos hidroxilo reactivos y teniendo la propiedad de disminuir la solubilidad en disolución acuosa con el aumento de la temperatura,

5 (b) preparación de una disolución aceitosa de un agente de entrecruzamiento soluble en el aceite para dicha hidroxipropilcelulosa en un aceite para ser encapsulada,

10 (c) emulsión de (b) en (a) para obtener una emulsión de gotitas de dicha disolución aceitosa en la citada disolución acuosa de hidroxipropilcelulosa,

15 (d) calentamiento de dicha emulsión a una temperatura por encima de la temperatura de precipitación de la citada hidroxipropilcelulosa con lo que la hidroxipropilcelulosa precipita fuera de dichas gotitas para formar las paredes de la microcápsula sólidas, y

20 (e) mantenimiento de dicha emulsión calentada a una temperatura por encima de la temperatura de precipitación de la hidroxipropilcelulosa hasta que las paredes de la microcápsula son insolubles en el aceite y en el agua.

25 2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el agente de entrecruzamiento soluble en el aceite se elige del grupo que consta de isocianatos polifuncionales, cloruros de acilo, cloruros de fosforilo y cloruros de sulfonilo y biscloroformatos de alquileo y mezclas de estos.

3. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el agente de entrecruzamiento soluble en el aceite es un isocianato polifuncional.

30 4. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el agente de entrecruzamiento soluble en el agua de dicha

mfe

1 hidroxipropilcelulosa se añade a dicha disolución acuosa antes de calentar la emulsión.

5 5. El procedimiento de la reivindicación 4 en el que el agente de entrecruzamiento soluble en el agua se elige del grupo que consta de dimetilolurea, aziridinas polifuncionales, complejos de cloruro de estearatocromilo, metoximetilmelamina, prepolímeros de resina de melamina-formaldehído y prepolímeros de resina de urea-formaldehído.

10 6. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el agente de entrecruzamiento soluble en el agua es metoximetilmelamina.

7. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el agente de entrecruzamiento soluble en el agua es un prepolímero de resina melamina-formaldehído.

15 8. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el aceite es un aceite de coloración que contiene un precursor del color.

20 9. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que la emulsión se calienta a por lo menos 45°C y se mantiene a esta temperatura durante por lo menos seis horas.

10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER MICROCAPSULAS.

25

30

ME

1

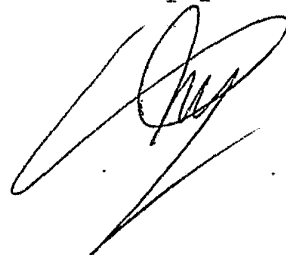
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinte páginas mecanografiadas.

5

Madrid 19 junio 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30

