



**PATENTE DE INVENCION**

(19) ES	(11) NUMERO <b>453710</b>	(10) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION	

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
<b>48616/75</b>	<b>26 de Noviembre de 1.975</b> <b>- 7 NOV. 1977</b>	<b>GRAN BRETAÑA</b>

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
<b>CON</b>	<b>B65D//A61J</b>	<b>IA</b>

(64) TITULO DE LA INVENCION

**"METODO PARA ENCAPSULAR MATERIAL DESMENUZADO FINAMENTE DIVIDIDO Y PRODUCIR MICROCAPSULAS"**

(71) SOLICITANTE (S)

**WIGGINS TEAPE LIMITED**

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

**Gateway House, Basing View, BASINGSTOKE, Hampshire, RG21 3EE  
INGLATERRA**

(72) INVENTOR (ES)

**D. David John Hasler y D. Thomas Allan McGhee**

(73) TITULAR (ES)

**el solicitante**

(74) REPRESENTANTE

**VICTOR GIL VEGA**

**POOR  
QUALITY**

Memoria Descriptiva

Esta invención se relaciona con microcápsulas y su producción.

5 Las microcápsulas ofrecen un medio conveniente de conservación de materiales reactivos o volátiles dispuestos para su subsiguiente uso. Los materiales encapsulados conservan sus propiedades hasta que se usa el artículo al que se aplican. Entre los materiales cuyo encapsulado ha sido propues  
10 to figuran aromatizantes, adhesivos, compuestos selladores, medicinas, fertilizantes y tintes.

Sin embargo, el uso más generalizado hasta ahora de microcápsulas ha sido probablemente en relación con ciertas clases de sistemas de copia  
15 sensibles a la presión. En uno de tales sistemas, ordinariamente conocido por sistema de transferencia una lámina superior se recubre en su superficie inferior con microcápsulas que contienen una solución de formador cromático incoloro, recubriéndose asimismo  
20 una lámina inferior en su superficie superior con un material correactivo de desarrollo cromático, por ejemplo una arcilla ácida, una resina fenólica o ciertas sales orgánicas. Para la mayoría de las aplicaciones, se dispone también una serie de láminas intermedias, cada una de las cuales se recubre en su superficie inferior con microcápsulas y en su superficie superior con material ácido. La presión ejercida so-

25

bre las láminas por mecanografiado o simple escritura a mano rompe las microcápsulas, liberando así la solución formadora de color sobre el material ácido dispuesto en la lámina inmediatamente inferior y dando lugar a una reacción química que desarrolla el color del formador cromático.

En otro de tales sistemas, ordinariamente conocido por sistema autónomo, se aplican microcápsulas y material correactivo de desarrollo cromático como revestimiento a la misma superficie de una lámina de papel y la escritura a mano o máquina sobre una lámina colocada encima de la hoja revestida determina la rotura de las cápsulas y la liberación del formador cromático, que reacciona entonces con el material correactivo de la lámina, produciendo un color.

Hasta ahora, el método más comúnmente usado de producción de microcápsulas ha sido mediante coacervación a partir de una solución acuosa de coloides, tales como gelatina, goma arábiga, copolímero de éster polivinilmetílico/anhídrido maleico y celulosa carboximetilica. Sin embargo, las técnicas de coacervación presentan una serie de desventajas. En primer lugar, la encapsulación sólo puede efectuarse usando una solución acuosa de bajo contenido de sólidos, porque la coacervación sólo ocurre con bajas concentraciones coloidales y porque con

elevados contenidos de sólidos la viscosidad del sistema tiende a ser intrínsecamente elevada. Por consiguiente, la encapsulación por técnicas de coacervación se ha llevado a cabo típicamente en el pasado con un contenido de sólidos del 18 al 23%. En segundo lugar, los coloides hidrofílicos tienden a ser costosos, particularmente la gelatina, que es el material más comúnmente usado. En tercer lugar, para un rendimiento óptimo, las características y pureza de los coloides usados son críticas y han de ser precisamente especificadas. Por ejemplo, no deberá haber un elevado contenido salino, pues ello inhibiría la coacervación. En cuarto lugar, como muchos de los coloides hidrofílicos usados son productos naturales o derivados de ellos, tienden a ser atacados por microorganismos. Esto limita el tiempo durante el cual pueden almacenarse los coloides, tanto como materias primas antes de la coacervación como en forma de cápsulas terminadas. En quinto lugar, las paredes coloidales de las cápsulas producidas por coacervación pueden no ser completamente impermeables, lo cual puede dar lugar en ciertos casos a un gradual lixiviado del contenido de las cápsulas. Esto puede ser a veces tan serio que impida el encapsulado de ciertos materiales. En sexto lugar, en ocasiones, ha aparecido como insegura la futura disponibilidad a un costo razonable de materia

les naturales, tales como la gelatina y la goma arábiga.

A pesar de las desventajas antes enumeradas, las técnicas de coacervación han sido amplia y satisfactoriamente empleadas para encapsular soluciones oleosas de formadores cromáticos incoloros a utilizar en papeles de copia sensibles a la presión. Sin embargo, el uso de técnicas de polimerización in situ para la producción de paredes de microcápsulas podría vencer teóricamente muchas de las desventajas de las técnicas de coacervación. Por ejemplo, son teóricamente utilizables unas concentraciones superiores de material para paredes, porque no surge el problema de inhibición de la coacervación. Además, los materiales aminoplásticos para paredes, que son inherentemente adecuados a las técnicas de polimerización in situ, son generalmente económicos en comparación con los coloides hidrófilicos hasta ahora usados. Otra ventaja es la de que probablemente continuarán siendo ampliamente disponibles y sus características no han de ser especificadas con tanta precisión como las de los coloides hidrofílicos para su empleo en técnicas de coacervación. Los materiales sintéticos para paredes son también generalmente menos susceptibles de ataque por microorganismos y las cápsulas producidas con ellos son potencialmente menos tendentes a permitir el lixiviado del conte

nido de las microcápsulas que las producidas con el uso de materiales de pared naturales, tales como ge latina.

5 Por consiguiente, no es sorprendente que se haya hecho una serie de propuestas para téc nicas de polimerización in situ. Sin embargo, aunque se han producido cápsulas a escala comercial me diante una técnica de polimerización in situ durante una serie de años, han seguido predominando las  
10 técnicas de coacervación.

Una de las primeras propuestas de téc nicas de polimerización in situ se encuentra en el Ejemplo IV de la patente estadounidense nº 3.016.308. El líquido a encapsular se dispersa en una solución  
15 acuosa de un precondensado de urea-formaldehído soluble en agua y se lleva a cabo una ulterior conden sación y subsiguiente precipitación de resina de ure a-formaldehído mediante la adición de ácido clorhídrico. Se halla presente una pequeña cantidad de ce lulosa carboximética, presumiblemente como agente  
20 emulsionador.

Otra téc nica que utiliza urea y formal dehído (o un prepolímero de urea-formaldehído) se describe en las patentes estadounidenses Nos. 3.516.846  
25 y 3.516.941. Estas patentes recalcan la importancia de un cuidadoso control de la operación de acidifica ción si han de obtenerse cápsulas dotadas de propie-

dades aceptables. Estas patentes afirman asimismo que un agente humectante, tal como celulosa carboximetilica, es incompatible con la formación de cápsulas útiles.

5 Las tres patentes estadounidenses antes mencionadas encarecen la importancia de agitar rápidamente la dispersión durante la reacción de - condensación. Si no se hace esto, la dispersión se desestabiliza, es decir, las gotas se funden entre  
10 sí. Esta tendencia a la coalescencia dificulta grandemente el control del tamaño de las gotas (y por consiguiente de las microcápsulas) e impide también la producción de microcápsulas muy pequeñas en cantidades que no sean muy reducidas. El control repro-  
15 ducible del tamaño de las gotas es muy importante para conseguir un papel de copia sensible a la presión, con capacidad de copia reproducible. Además, la necesidad de mantener la dispersión en existencia mediante rápida agitación consume grandes cantidades  
20 de energía y por consiguiente aumenta los costos de producción.

Se han hecho propuestas para vencer los problemas de una deficiente estabilidad de las dispersiones en las patentes británicas Nos. 1.156.725,  
25 1.301.052 y 1.355.124, las cuales explican el uso de agentes reactivos de acción superficial o "ténsidos". Estos son precursores polímeros, por ejemplo precur-

sores aminoplásticos, que son químicamente modifica  
dos de modo que resulten superficialmente activos.  
Ofrecen así el potencial de formar una dispersión  
más estable de gotas a encapsular. Sin embargo, la  
5 modificación química parece que habría de incremen  
tar el costo de los precursores en comparación con  
los materiales no modificados. Que sepamos, las cáps  
ulas producidas con el uso de agentes reactivos de  
acción superficial, como se describe en las patentes  
10 británicas Nos. 1.156.725, 1.301.052 y 1.355.124, no  
han sido empleadas a escala comercial.

Un diferente intento de producción de  
cápsulas provistas de paredes obtenidas con produc  
tos de condensación de formaldehído implica el uso  
15 de resinas termoendurecibles acuosas que al diluiri  
se con agua presentan la propiedad de separar la so  
lución para formar una fase polímera. Tal operación  
de dilución ha de limitar el contenido de sólidos  
con que pueden prepararse las microcápsulas. Además,  
20 como se insiste en que la dilución es la operación  
final del proceso, no está claro en qué medida "fra  
guarán" las resinas para formar paredes impermeables  
de cápsulas, particularmente teniendo en cuenta que  
el proceso no implica evidentemente el uso de un agen  
25 te endurecedor o de ajuste del pH. Parece asimismo  
probable que una adecuada agitación de la dispersión  
antes de la adición del agua de dilución ha de resul

tar difícil, a causa de la viscosidad presumiblemente elevada de un "jarabe resinoso".

Otro intento de producción de microcápsulas de paredes sintéticas ha sido mediante las denominadas técnicas de "polimerización interfacial". Estas implican dos precursores polímeros reactivos, uno de los cuales se halla presente en gotas del material a encapsular y el otro en el medio en el que se dispersan tales gotas. Los precursores reaccionan entonces en las interfases comprendidas entre las gotas y el medio para formar las paredes de las microcápsulas. Una desventaja de tal técnica es la de que, una vez formada una película muy delgada en el contorno de la gota, los precursores se separan entre sí y se inhibe toda reacción ulterior. Esto significa que es difícil formar paredes de adecuada solidez. Se han hecho propuestas para vencer este problema, pero que sepamos no han resultado satisfactorias en grado suficiente para desplazar las técnicas de fabricación de microcápsulas hasta ahora empleadas comercialmente.

Un objeto de la presente invención es el de proporcionar un método de producción de microcápsulas que evite en parte por lo menos algunas de las desventajas de la coacervación y otras técnicas anteriormente descritas.

De acuerdo con la invención, un método para encapsular material desmenuzado finamente divi

dido, para producir microcápsulas en las que dicho material esté envuelto en vainas de material polímero, que comprende la preparación de una dispersión del material desmenuzado en un medio acuoso que con  
5 tenga un precondensado de urea-formaldehído soluble en agua, se caracteriza por las operaciones de incorporar en la dispersión un precondensado de melaminaformaldehído soluble en agua y un polímero también soluble en agua y capaz de ser transversalmente  
10 te ligado por dichos precondensados y condensar tales precondensados mediante catálisis ácida con el resultante enlace transversal del referido polímero alrededor del material desmenuzado, formándose así las mencionadas vainas de material polímero. Se  
15 considera que la acción de enlace transversal de los precondensados es principalmente el resultado de la presencia de grupos metiloles, si bien pueden intervenir otros agrupamientos.

La invención abarca también a microcápsulas producidas por el método definido en el párrafo anterior y material laminar que incluye a tales microcápsulas. Este material laminar puede ser papel y las microcápsulas pueden hallarse presentes como revestimiento o en los intersticios comprendidos entre las fibras del papel.  
20  
25

El material desmenuzado finamente dividido puede ser un sólido o gotas diminutas de un líquido

quido insoluble en agua. En este último caso, el polímero ha de ser estabilizador de dispersiones, tal como se define más adelante.

5 La expresión "líquido insoluble en agua" incluye no sólo líquidos que son absolutamente no mezclables con ella, sino también los que son en gran parte no mezclables con la misma, pero que no obstante presentan una ligera solubilidad.

10 El polímero soluble en agua contiene preferiblemente grupos alcoholes, aminas, amidas, ácidos o derivados de ácidos. Ejemplos preferidos de tales polímeros son los derivados celulósicos, por ejemplo celulosa carboximetilica y celulosa metilhidroxipropilica, almidón, un derivado de éste, 15 un poliácido, un poliéster, un copolímero polianhídrido, por ejemplo de éter polivinilmetílico/anhídrido maleico o de polietileno/anhídrido maleico, una poliacrilamida o un copolímero de acrilamida. Un polímero particularmente ventajoso es uno de acrilamida/ácido acrílico. Las cápsulas producidas 20 con el uso de tal copolímero han resultado ser particularmente resistentes al envejecimiento.

Por "polímero estabilizador de dispersiones" se entiende un polímero que, en solución, 25 es estabilizador de dispersiones por sí mismo o, si tal no es el caso, es estabilizador de dispersiones en presencia de uno por lo menos de los precondensa

dos. Un ejemplo de este último tipo de polímero es el preferido copolímero de acrilamida/ácido acrílico, que no es estabilizador de dispersiones por sí mismo, pero que al mezclarse con el precondensado de urea-formaldehído sí es capaz de estabilizar una dispersión. A fin de que el polímero sea estabilizador de dispersiones, estará deseablemente cargado y será preferiblemente aniónico.

Aunque en principio las características químicas de los precondensados no son críticas, existen ciertas limitaciones prácticas en los materiales particulares a emplear. En primer lugar, los precondensados han de ser solubles en agua. En segundo lugar, algunos precondensados impiden la formación de una dispersión estable de las gotas, incluso en presencia del polímero estabilizador de dispersiones. La elección de adecuados precondensados que eviten los problemas expuestos no presentan ninguna dificultad al técnico experto en encapsulados.

El precondensado de urea-formaldehído es preferiblemente catiónico y el precondensado de melamina-formaldehído es preferiblemente metilado. En lugar de un solo precondensado de melamina-formaldehído, puede emplearse una mezcla de dos o más de estos materiales. Análogamente, puede usarse una mezcla de dos o más precondensados de urea-formalde

hído.

Si sólo se usan polímero y precondensa  
do de urea-formaldehído, es decir, no se halla pre  
sente nada de melamina-formaldehído, pueden formar  
se también cápsulas, pero tenderán a ser demasiado  
5 débiles para resistir las operaciones de secado im  
plicadas en el revestimiento del papel. Aun cuando  
puedan resistir tales operaciones, se ha observado  
que se debilitan inaceptablemente al envejecer.

10 El presente método puede llevarse a ca  
bo de una serie de maneras. Por ejemplo, el precon  
densado de urea-formaldehído, el de melamina-formal  
dehído y el polímero soluble en agua pueden estar  
presentes en el medio acuoso antes de la adición  
15 del líquido a encapsular y el ácido destinado a e  
fectuar la condensación de los precondensados puede  
añadirse subsiguientemente. Sin embargo, como varian  
te, pueden estar presentes en el medio acuoso sola  
mente el precondensado de urea-formaldehído y el po  
20 límero soluble en agua cuando se añada el líquido a  
encapsular. Luego se agrega el precondensado de me  
lamina-formaldehído.

La etapa en la que se añade el ácido  
no es crucial. Es preferible que tal adición se efec  
25 túe una vez que el material a encapsular haya sido  
añadido, ya sea antes o después de la adición del  
precondensado de melamina-formaldehído. Naturalmen

te es importante que no se produzcan una excesiva condensación de los precondensados antes de que se añadan las gotas ni una excesiva condensación del precondensado de urea-formaldehído antes de la adición del precondensado de melamina-formaldehído, si éste último se añade después que el ácido. Las condiciones bajo las cuales se evita tal excesiva condensación son fácilmente determinadas mediante experimentación.

10 El pH óptimo para las reacciones de condensación y enlace transversal depende en cierta medida de los precondensados y del polímero soluble en agua que se utilicen. Por ejemplo, para el preferido copolímero de acrilamida/ácido acrílico es preferible un pH del orden de 3,5 a 5,0 y más preferiblemente de 4,0 a 4,5, por ejemplo 4,15. Sin embargo, para un polímero diferente, el copolímero de éter vinilmetílico/anhídrido maleico, es preferible un pH de 5,0 a 5,5. El ácido usado para el ajuste del pH no es crítico, pudiendo ser, por ejemplo, ácido acético o ácido clorhídrico. Si el polímero soluble en agua tiene una elevada acidez natural, la cantidad usada de ácido para el ajuste del pH será menor e incluso posiblemente nula. Un ejemplo de polímero dotado de una elevada acidez natural es el copolímero de etileno/anhídrido maleico.

El orden en que se añaden los materia-

les para las paredes de las cápsulas influye en la producción de éstas. Por lo menos ciertos precondensados de melamina-formaldehído tienden a desestabilizar una dispersión del material a encapsular, lo cual da lugar a la fusión de pequeñas gotas para formar otras mayores. Así, si la adición de melamina-formaldehído se demora algún tiempo después de la acidificación, se produce menos fusión de gotas. El efecto inductor de tal fusión ejercido por el precondensado de melamina-formaldehído ofrece cierto grado de control sobre el tamaño de gotas de las cápsulas. Por ejemplo, es posible añadir el precondensado de melamina-formaldehído en pequeñas cargas durante un período de tiempo, por ejemplo de una hora. Cuanto mayor sea el número de adiciones separadas, mayor será el grado de fusión observado.

Para reducir al mínimo la fusión, puede enfriarse la dispersión antes de la adición del precondensado de melamina-formaldehído y del ácido para llevar a cabo la condensación. El enfriamiento será preferiblemente inferior a 20°C, por ejemplo a 15°C. Sin embargo, un enfriamiento a cualquier temperatura inferior a 30°C ha producido cierto efecto.

La acidificación puede seguirse manteniendo la mezcla en estado caliente, por ejemplo a 55°C, durante dos horas. Si el precondensado de melamina-formaldehído se añade después de la adición

del material a encapsular, sin ninguna operación de enfriamiento, es preferible ajustar el pH de la dispersión antes de la adición de dicho precondensado y mantener luego la dispersión a 55°C durante las  
5 dos horas posteriores a la adición de aquel precondensado. El ajuste puede efectuarse en dos etapas, una anterior y otra posterior a la citada adición.

Si se usa una temperatura inferior a 55°C, pueden obtenerse también cápsulas, pero su  
10 producción requiere más tiempo. Por ejemplo, si la mezcla se mantiene a 35°C en lugar de a 55°C, el tiempo invertido en la producción de cápsulas equivalentes puede ser de hasta quince horas. Pueden usarse temperaturas superiores a 55°C, por ejemplo  
15 de hasta 85°C, pero tales cápsulas han resultado ser, hasta ahora, algo más susceptibles a una rotura prematura una vez aplicadas a una hoja de papel.

Una vez efectuados la condensación y enlace transversal de los materiales para las paredes de las cápsulas, puede elevarse el pH de la  
20 dispersión a un valor alcalino para detener toda reacción ulterior de dichos materiales.

El tamaño de las cápsulas es determinado dentro de ciertos límites, por el tamaño de las  
25 gotas encapsuladas y así, el tamaño de aquéllas puede variarse moliendo adecuadamente una mezcla del contenido de las mismas y una solución de uno o más

de los materiales para las paredes de ellas.

5 El presente método puede producir cápsulas individuales o grupos de cápsulas, dependiendo en grado considerable de los materiales y condiciones usados. Por ejemplo, en tanto que el preferido copolímero de acrilamida/ácido acrílico produjo predominantemente cápsulas individuales, el uso de copolímero de éter polivinilmetílico/anhídrido maleico dió lugar sobre todo a grupos de cápsulas.

10 Tanto las cápsulas individuales como los grupos de ellas son bien conocidos en la técnica de microencapsulado y por consiguiente no se describirán aquí detalladamente.

15 La medida en que se agite la dispersión de materiales a encapsular influye también en el tipo de cápsula producido. En general, una mayor agitación tiene por resultado la producción de una mayor proporción de cápsulas individuales.

20 Las proporciones relativas de los precondensados y el polímero pueden variarse muy considerablemente sin que dejen de obtenerse cápsulas, si bien las propiedades funcionales de éstas resultan afectadas. Seguidamente se describe un ejemplo que ilustra el uso de diferentes proporciones relativas de los precondensados y el polímero.

25

La relación de fases empleada es en general de 6:1 aproximadamente si se requieren cápsu-

las para un sistema de transferencia sensible a la presión, pero esto no es crítico (la relación de fases es la relación en peso de gotitas de aceite y material para paredes de cápsulas en la solución acuosa). Puede emplearse una relación de fases superior si se desea encapsular con un mayor contenido de sólidos. Si se pretende producir cápsulas más fuertes, por ejemplo para su empleo en un sistema de copia autónomo y sensible a la presión, en el que aquéllas deben ser más sólidas, deberán usarse una relación de fases inferior.

El presente método ha permitido producir hasta ahora cápsulas con unos contenidos de sólidos del 50% por lo menos si se usan los polímeros solubles en agua y los precondensados más preferidos.

Se comprenderá lo que antecede que la presente invención implica una serie de variables, tanto en los materiales para pared usados como en la selección de los parámetros del proceso, es decir, las condiciones experimentales y la secuencia en que se llevan a cabo las diversas operaciones del proceso, Por consiguiente, para cualquier combinación particular de materiales de paredes, es necesario experimentar para hallar la forma óptima de poner en práctica la invención a fin de obtener cápsulas dotadas de buenas propiedades. Esta expe-

rimentación se refiere a la adquisición de experiencia y conocimiento y ofrecerá pocas dificultades al técnico experto en encapsulado.

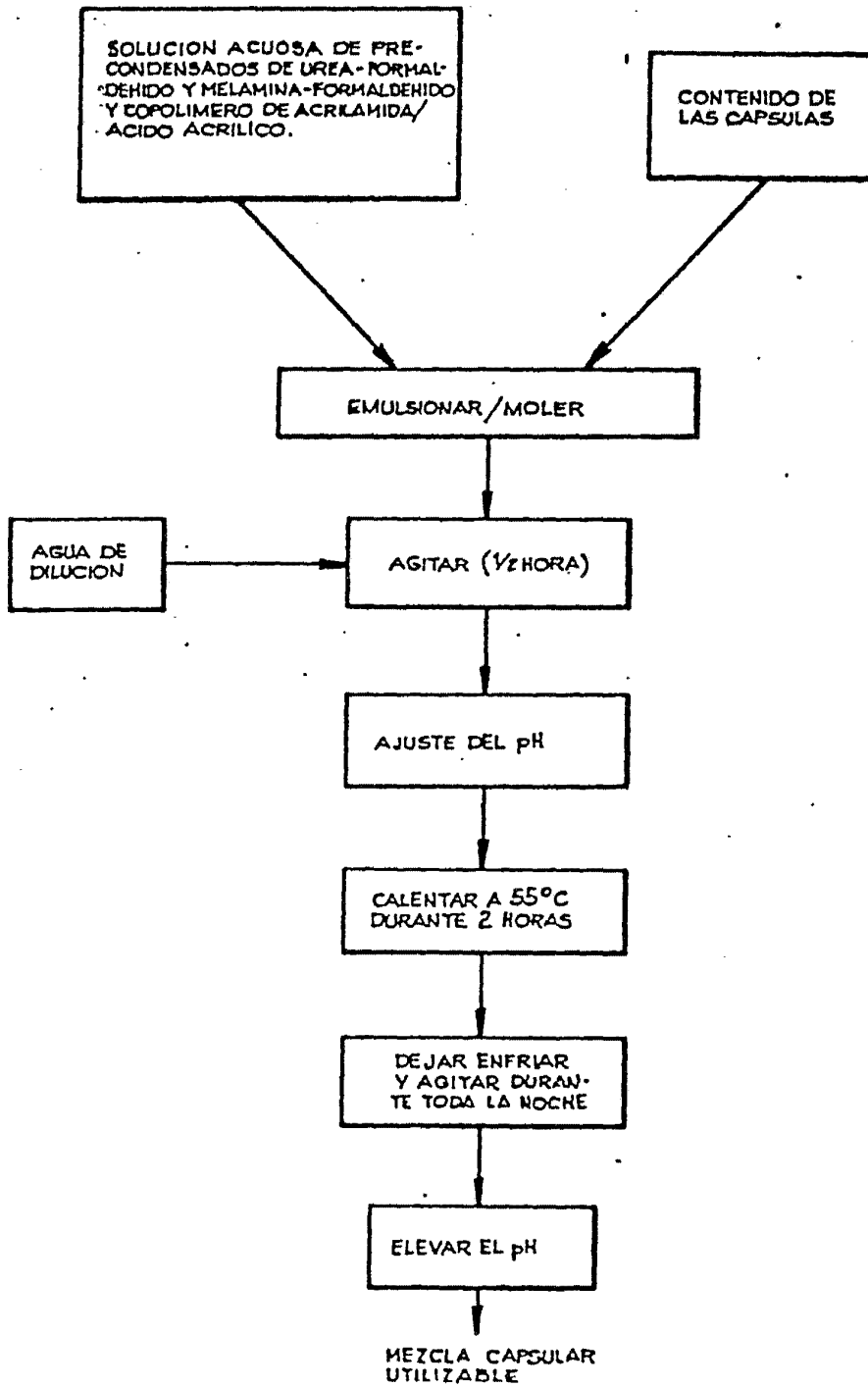
5 Para ilustrar la producción de microcápsulas por el presente método, se hará referencia ahora a los esquemas A, B y C que figuran a continuación.

10 El esquema A ilustra un proceso en el que el líquido a encapsular se añade a una solución no acidificada de precondensado de urea-formaldehído, precondensado de melamina-formaldehído y copolímero de acrilamida/ácido acrílico.

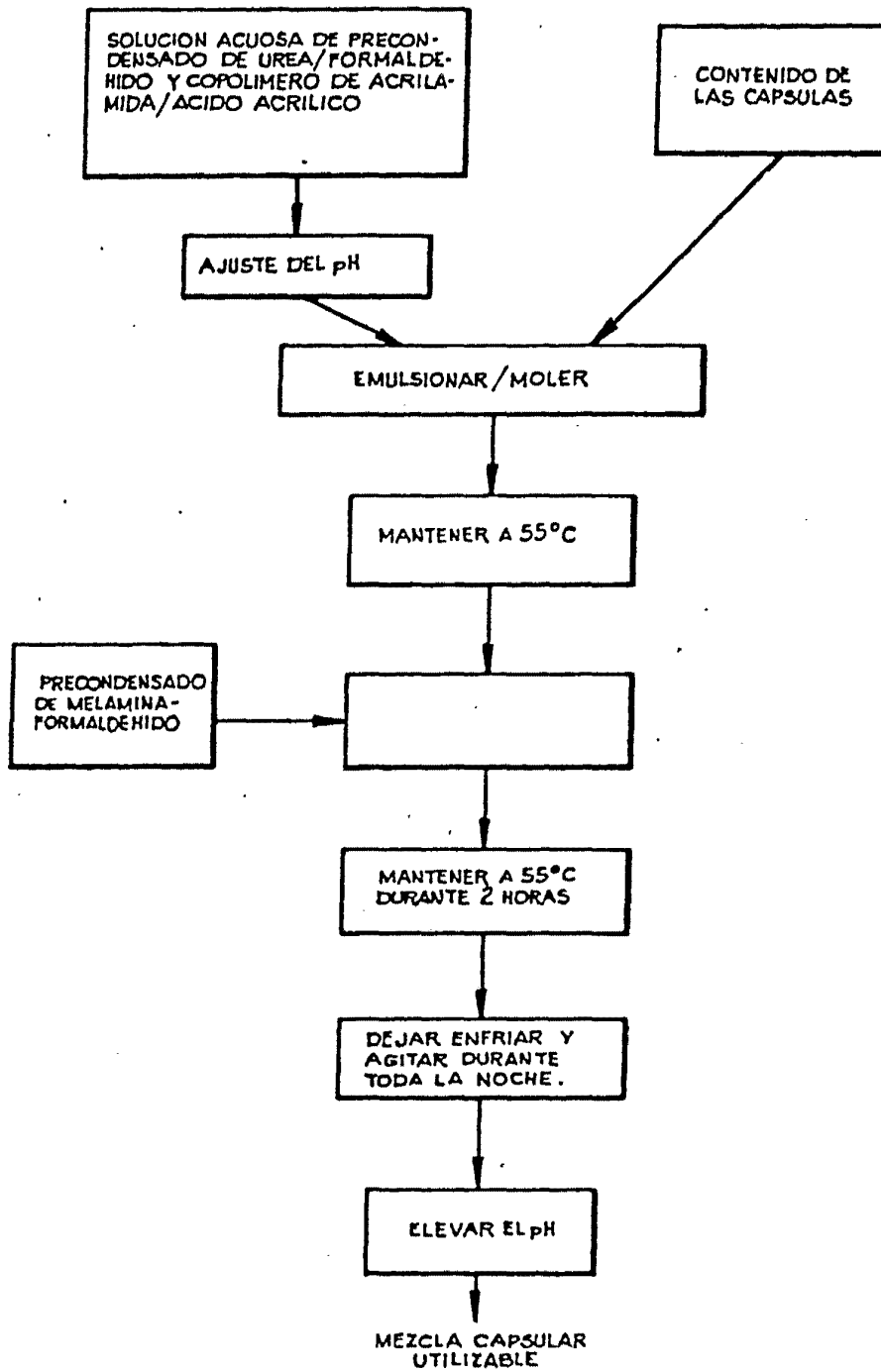
15 El esquema B ilustra un proceso en el que el líquido a encapsular se añade a una solución acidificada de precondensado de urea-formaldehído y copolímero de acrilamina/ácido acrílico; y

20 El esquema C ilustra un proceso en el que el líquido a encapsular se añade a una solución no acidificada de precondensado de urea-formaldehído y copolímero de acrilamida/ácido acrílico y la resultante mezcla se enfría antes de la adición de precondensado de melamina-formaldehído y subsiguiente acidificación.

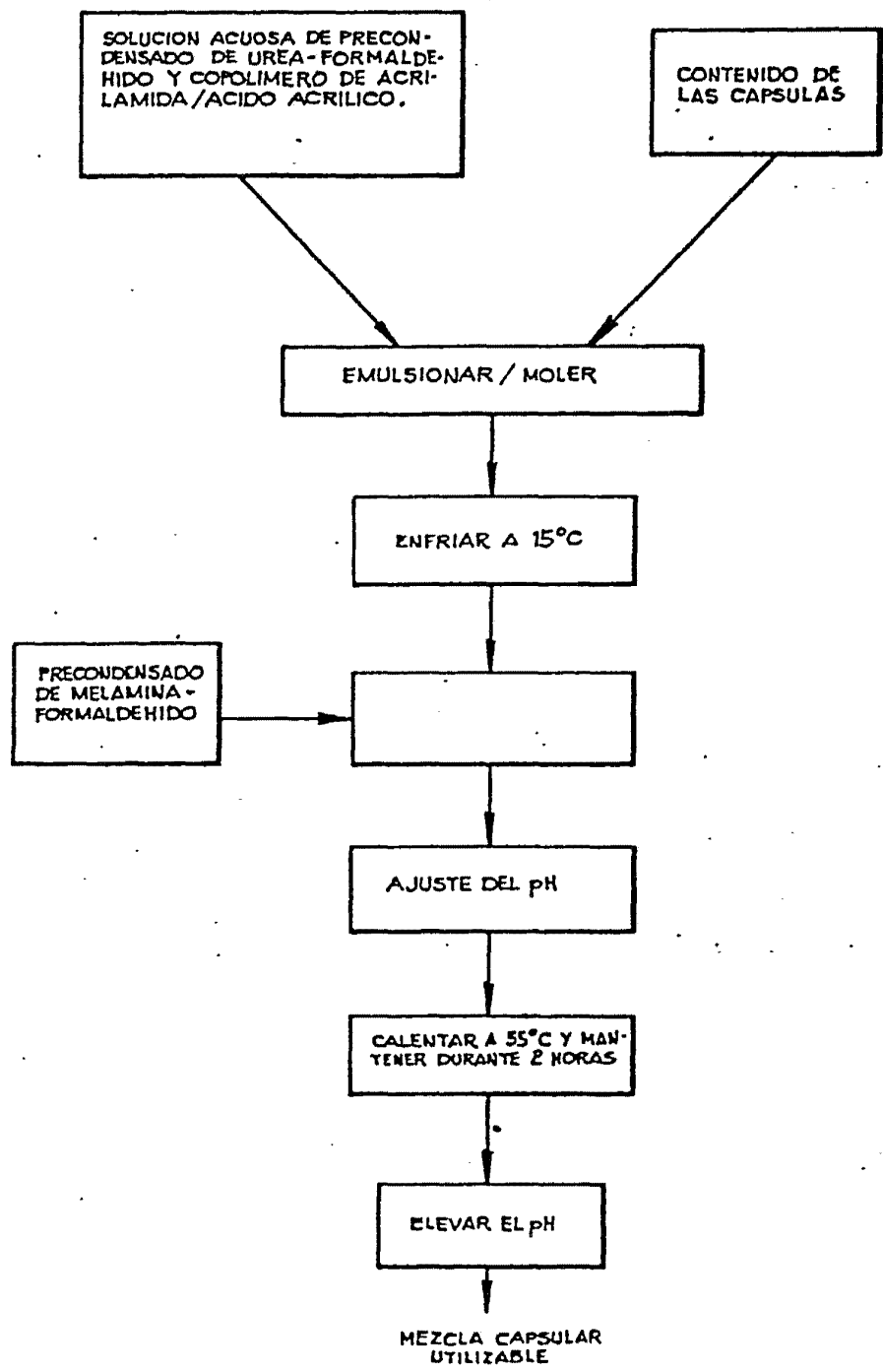
ESQUEMA A



ESQUEMA B



ESQUEMA C



Con referencia en primer lugar a la figura 1, se prepara primeramente una solución acuosa de precondensado de urea-formaldehído, precondensado de melamina formaldehído y copolímero de acrilamida/ácido acrílico y luego se muele con material a encapsular - hasta que se consigue el tamaño deseado de gotitas, por ejemplo de 2 a 3  $\mu\text{m}$ . Luego se diluye la dispersión con más agua y se agita durante un período de media hora, por ejemplo. Seguidamente se acidifica la dispersión con ácido acético a un pH de 4,7 aproximadamente, se eleva a una temperatura de 55°C aproximadamente y se mantiene a esta temperatura durante unas 2 horas. Luego se deja enfriar la dispersión y se mantiene en agitación durante toda la noche, después de lo cual se observa la presencia de cápsulas utilizables. Luego se elevó el pH a 8,5 aproximadamente con solución de hidróxido sódico.

Con referencia ahora al esquema A, se prepara una solución acuosa de precondensado de urea-formaldehído y copolímero de acrilamida/ácido acrílico y se ajusta su pH en 4,4 aproximadamente. Después de agitar durante un corto período, por ejemplo de 5 minutos, se añade el material a encapsular y la dispersión así obtenida se muele hasta el tamaño deseado de gotitas, por ejemplo de 2 a 3  $\mu\text{m}$ . Se eleva luego la temperatura de la dispersión a unos 55°C y se mantiene a este valor durante un período de media a tres

horas aproximadamente. Seguidamente se agrega precondensado de melamina-formaldehído y se mantiene la dispersión a 55°C durante dos horas más. Luego se deja enfriar y permanece en agitación durante toda la noche, tras lo cual se observa la presencia de cápsulas utilizables. Finalmente, se eleva el pH de la dispersión a 8,5 aproximadamente, con solución de hidróxido sódico.

Con referencia al esquema B se prepara una solución acuosa de precondensado de urea-formaldehído y copolímero de acrilamida/ácido acrílico. Después de agitar durante un corto período, por ejemplo de cinco minutos, se añade el líquido a encapsular y la dispersión así obtenida se muele hasta el tamaño deseado de gotitas, por ejemplo de 2 a 3  $\mu$ m. Luego se enfría la dispersión a una temperatura de unos 15°C y se añade precondensado de melamina-formaldehído. Después de ajustar el pH a 4,2 aproximadamente, se calienta la dispersión a unos 55°C y se mantiene a esta temperatura durante unas 2 horas. Seguidamente se eleva el pH a 8,5 aproximadamente con solución de hidróxido sódico y se deja enfriar.

Aunque se hace referencia anteriormente a unos valores de pH de 4,7, 4,4, y 4,2 pueden emplearse las mismas técnicas para valores de pH del orden de 3,5 a 5,5.

En el caso en que se desprendan humos de formaldehído de la dispersión de cápsulas como -

resultado de la anterior presencia de formalina en los precondensados, aquélla puede templarse mediante la adición de un compuesto amónico u otro material que consuma el formaldehído.

5                   La presente invención permite la formación de una dispersión estable de líquido a encapsular, sin necesidad de una continua agitación para impedir la fusión de gotitas, Esto facilita el control preciso del tamaño de éstas y permite también  
10 la producción de pequeñas cápsulas. Pueden usarse materias primas relativamente económicas en el proceso y éste último puede acortarse relativamente en comparación con muchos otros anteriormente usados. El hecho de que los materiales para las paredes  
15 sean sintéticos significa que no son muy susceptibles al ataque de microorganismos y la pureza y características químicas de los materiales no son tan críticas como las empleadas en los sistemas de coacervación, por ejemplo; otra ventaja de la presente invención es la de que las cápsulas pueden hacerse  
20 más sólidas y menos permeables que las resultantes de los sistemas de coacervación. Esto significa la posibilidad de encapsular materiales altamente polares, que en general son difíciles o imposibles de encapsular satisfactoriamente por medio de  
25 sistemas de coacervación. Ejemplos de tales materiales altamente polares son ésteres, por ejemplo ftal-

latos. Otra ventaja del presente método es la de que no es preciso que el pH de la dispersión sea inferior a 4,0 aproximadamente, que no es suficientemente bajo para producir un notable desarrollo de formador cromático prematuro en el caso de microcápsulas a emplear en sistemas de copia sensibles a la presión.

El material a encapsular puede ser cualquier líquido o sólido que pueda dispersarse en un medio acuoso y que sea sustancialmente inerte a tal medio, Tal como queda dicho, el presente método es particularmente adecuado para el encapsulado de materiales a utilizar en sistemas de copia sensibles a la presión. Estos materiales comprenden generalmente una solución de uno o más formadores cromáticos derivados de leucotintes en un disolvente oleoso. Ejemplos de tales disolventes son los terfenilos parcialmente hidrogenados, parafinas, cloradas, derivados bifenilos, naftalenos alquílicos, derivados dieril-metanos y derivados dibencilbencénicos. Ejemplos de formadores cromáticos adecuados derivados de leucotintes son los derivados ftaluros, por ejemplo la lactona violeta cristal, los derivados fluoranos, los derivados difenilaminos, los derivados espiropiranos y los derivados ftalimidinos. Tales disolventes y formadores cromáticos son bien conocidos en la técnica de los pape

les de copia sensibles a la presión y por consiguiente no se describirán aquí más detalladamente.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

5

Ejemplo I

Se mezcló primoramente lo siguiente:

(a) 95 g de precondensado catiónico de urea-formaldehído BC 77, de un contenido en resina reactiva del 45% aproximadamente y un contenido aproximado en sólidos del 35% (el BC 77 es suministrado por British Industrial Plastics Limited);

(b) 60 g de precondensado de malamina-formaldehído metilado, de un contenido aproximado en resina reactiva del 76% y un contenido en sólidos del 71% aproximadamente (el BC 336 es suministrado también por dicha firma);

(c) 240 g de copolímero R1144 (solución al 20% de un copolímero de acrilamida/ ácido acrílico suministrada por Allied Colloids Limited y que tiene un peso molecular medio en viscosidad de 400.000 y un contenido de ácido acrílico del 42%); y

(d) 850 g de agua desionizada.

Luego se añadieron 200 g de agua desionizada a 800 g de la mezcla anteriormente descrita y se molió ésta con 800 g de material a encapsular, hasta que se alcanzó un tamaño medio de gotitas de

2 a 3  $\mu\text{m}$ .

El material a encapsular, al que en adelante se hará referencia por "fase interna", era una solución formadora de color. El disolvente para esta solución era una mezcla 4:1 p/p de queroseno y HB40, siendo esto último una mezcla de terfenilos parcialmente hidrogenados, vendida por Monsanto Limited (el HB40 es conocido también por Santasol 340). Los formadores de color fueron lactona violeta cristal y azul de benzoin-leucometileno, presentes en las proporciones de 1,7 p/p y 1,4 p/p, respectivamente.

Luego se añadió el resto de la mezcla, seguido de 1405 g de agua desionizada como diluyente. La resultante composición fue agitada durante 30 minutos, después de lo cual se redujo su pH a 4,7 mediante adición de ácido acético. Luego se continuó la agitación durante otros 30 minutos. Seguidamente se elevó la temperatura a 55°C usando un baño de agua y se agitó la mezcla durante 2 horas a esa temperatura, después de lo cual se dejó enfriar la composición y se mantuvo en agitación durante toda la noche. A la mañana siguiente se observó la formación de cápsulas y se elevó el pH a 10,0. Las cápsulas obtenidas fueron subsiguientemente aplicadas como revestimiento de papel usando un revestidor de barra Meyer de laboratorio. Al colocarse la hoja sobre otra

reveladora de color y escribirse sobre ella, se formó una copia azul claro sobre la citada hoja reveladora de color.

### Ejemplo II

5

Este ejemplo ilustra el uso de polímeros distintos al copolímero de acrilamida/ácido acrílico empleado en el Ejemplo I e igualmente el uso de un copolímero de acrilamida catiónicamente modificado.

10

Primera mente se mezcló lo siguiente:

a) 105 g de BC 77, precondensado catiónico de urea-formaldehído;

15

b) 50 g de BC 336, precondensado metilado de melamina-formaldehído; y

c) 650 g de agua desionizada.

20

La citada mezcla, que tenía un pH de 7,8, fue luego emulsionada con 800 ml de la fase interna usada en el Ejemplo I y la emulsión obtenida se diluyó con 1605 g de agua desionizada. Fué necesario agitar la mezcla vigorosamente para impedir la desestabilización de la emulsión.

25

Luego se elevó el pH a 2,7 añadiendo solución de hidróxido sódico, con el resultado de la formación de grupos de fase interna de un diámetro medio de 10 a 15  $\mu$ m.

Luego se dividió la emulsión en cinco

partes y se realizó una adición a cada parte como sigue:

Parte (i): nada;

5 Parte (ii): 50 g de una solución al 20% de un copolímero de acrilamida catiónicamente modificado (R1148, suministrado por Allied Colloids Limited como solución al 20%);

Parte (iii): 50 g de una solución al 20% de copolímero R1144 (como control);

10 Parte (iv): 200 g de copolímero de anhídrido maleico/éster polivinilmetílico al 5%;

Parte (v): 200 g de solución de celulosa carboximotílica sódica al 5% (B10, suministrado por I.C.I. Limited).

15 Cada mezcla fue agitada luego durante una hora a temperatura ambiente, después de lo cual se redujo el pH a 4,5 mediante adición de ácido acético, seguida de ulterior agitación durante 1 hora. Seguidamente se elevó la temperatura de cada mezcla a 55°C y se mantuvo a tal temperatura durante hora y media con agitación. Luego se aplicó la mezcla como revestimiento sobre papel, tal como se describe en el Ejemplo I.

20

La mezcla (i) produjo una hoja aceitosa, indicando que no se habían formado cápsulas. Las restantes hojas presentaban un aspecto satisfactorio y al superponerse a una hoja reveladora de color y

25

escribiere sobre ella, se formó una copia azul clara sobre esta última hoja.

Ejemplo III

5                    Este ejemplo ilustra el uso de diferentes proporciones relativas de los precondensados y el polímero, al tiempo que se mantiene constante el peso total de los mismos.

10                    En cada caso el procedimiento de encapsulado fue como se describe en el Ejemplo I, con la excepción de que el pH de la mezcla se ajustó primeramente a 6,7 y luego se redujo a 4,5 en lugar de a 4,7. Las cantidades de material usadas se muestran a continuación:

15

<u>Peso de BC 77</u> <u>(seco) (g)</u>	<u>Peso de BC 336</u> <u>(seco) (g)</u>	<u>Peso de R1144</u> <u>(seco) (g)</u>
47	38	50
28.5	46	60.5
60	32.5	42.5
20 55	22	58
41	50	44
57.5	46.5	31
39.5	32	63.5

25

Cada una de las resultantes mezclas se aplicó sobre papel como se describe en el Ejemplo I. Al superponerse cada una de las hojas revestidas a

una hoja reveladora de color y escribirse sobre ella, se formó una copia azul claro sobre esta última hoja.

Ejemplo IV

5                    Se repitió el Ejemplo I, con la excepción de emplearse diferentes valores de pH en las reacciones, concretamente de 5,5; 5,0; 4,5; 4,0; 3,5; 5,2; 5,0; 4,0; 4,6 y 4,4. Cada una de las resultantes mezclas se aplicó sobre papel tal como queda descrito en dicho ejemplo. Al superponerse cada hoja revestida a una hoja de revelado cromático y escribirse sobre ella, se formó una copia azul claro sobre esta última hoja.

10

Ejemplo V

15                    Se repitió al Ejemplo I, con la excepción de emplearse, en lugar del copolímero R1144, la misma cantidad de cada uno de los siguientes polímeros:

- 20                    a) Almidón catiónico (Krystal Kote, vendido por Leing National Ltd.)
- b) Sispex H49 (polímero que contiene poliácrilato, vendido por Allied Colloid Ltd.);
- c) Almidón de revestimiento;
- 25                    d) Celulosa hidroxipropil-metilica (Gethofas PH, vendido por ICI Ltd.);
- e) Versicol X13 (polielectrolito no iónico)

co, vendido por Allied Colloids Ltd.).

Cada una de las resultantes mezclas se aplicó sobre papel como se describe en el Ejemplo I. Al superponerse cada una de las hojas revestidas a una hoja reveladora de color y escribirse sobre ella, se formó una copia azul claro sobre esta última hoja.

#### Ejemplo VI

Este ejemplo ilustra el hecho de que la adición de precondensado metilado de melamina-formaldehído puede efectuarse después de la formación de una dispersión de fase interna.

Primera mente se mezcló lo siguiente:

- a) 19 g de EC 77, precondensado catiónico de urea-formaldehído;
- b) 42 g de copolímero R1144;
- c) 183 g de agua desionizada.

Se agregaron 154 g de fase interna y se redujo el pH a 4,4. Después de 5 minutos de agitación, se molió la mezcla hasta dar un tamaño medio de gotitas de 4  $\mu$ m. Luego se dividió la dispersión en cinco partes y se añadieron 12 g de resina metilada de melamina-formaldehído EC 336 a cada parte, como sigue:

Parte 1 - inmediatamente;

Parte 2 - después de calentar a 55°C (baño de agua) durante  $\frac{1}{2}$  hora;

Parte 3 - después de calentar a 55°C  
(baño de agua) durante 1 hora;

Parte 4 - después de calentar a 55°C  
(baño de agua) durante 2 horas;

5 Parte 5 - después de calentar a 55°C  
(baño de agua) durante 3 horas.

Luego se mantuvo cada parte a 55°C du-  
rante otras dos horas y se dejó enfriar durante to-  
da la noche, con agitación. A la mañana siguiente  
10 se elevó el pH a 8,5 con solución de hidróxido só-  
dico.

Entonces se diluyeron las mezclas has-  
ta un contenido en sólidos del 40% y se aplicaron  
sobre papel usando un revestidor de barra Meyer de  
15 laboratorio. La viscosidad y contenido de sólidos  
de las mezclas antes de su dilución se indican se-  
guidamente:

Parte nº	Contenido en sólidos (antes de la dilución) %	Viscosidad, * cp
20 1	47	476
2	41	842
3	43	572
4	49	540
5	45	616

25 \* Medida con el uso del viscosímetro Brookfield,  
Modelo RVT, con eje 2 a 10 rpm.

La viscosidad era baja en comparación con la observada en mezclas capsulares convencionales a base de gelatina, de comparable contenido en sólidos.

5 Al superponerse cada una de las hojas revestidas a una hoja reveladora de color y escribirse sobre ella, se formó una imagen azul claro en esta última hoja.

10 Ejemplo VII

Este ejemplo ilustra una técnica destinada a conseguir rápidamente una dispersión estable de un tamaño de gotitas de 4  $\mu$ m aproximadamente o inferior.

15 Se mezcló primeramente lo siguiente:

a) 19 g de precondensado catiónico de urea-formaldehído RC 77;

b) 42 g de copolímero R1144;

c) 160 g de agua desionizada.

20 Se calentó esta mezcla durante media hora con agitación constante a una temperatura de 55°C, tras lo cual se añadió:

d) 12 g de precondensado modificado de melamina-formaldehído DC336.

25 Se redujo el pH de esta mezcla a 4,4 mediante adición de solución de ácido acético al 14,7% y se agitó durante otros 5 minutos, después

de lo cual se agregó:

e) 154 g de fase interna.

Se molió la resultante mezcla hasta conseguirse un tamaño de gotitas de 4  $\mu$ m (el tiempo de molido por este método se redujo desde 2 minutos, como en el Ejemplo VI, a 10 segundos). Después del molido, se redujo la temperatura de la dispersión a 35°C y se agitó a temperatura constante durante 1 hora, después de lo cual se elevó a aquélla a 55°C y se mantuvo durante 2 horas. Manteniendo la agitación constante, se dejó enfriar durante toda la noche la dispersión de cápsulas que se había formado y se ajustó el pH a un valor del orden de 8,0 a 10,0.

Si se desea, puede añadirse una cantidad extra de precondensado metilado de melamina-formaldehído después de dispersarse la fase interna y de haber descendido la temperatura a 35°C. Esto proporciona la ventaja de producir cápsulas más resistentes, pero al precio de requerir la adición de agua de dilución extra y por consiguiente una disminución en el contenido de sólidos y en la relación de fases.

Luego se repitió el anterior procedimiento, usando diferentes relaciones de fases, concretamente 5,9:1, 4,0:1 y 2,6:1. La mezcla con relación de fases 5,9:1 (43,1 de contenido en sólidos)

se produjo como se describe anteriormente, sin la adición final de precondensado y agua de dilución extras. Las mezclas con relaciones de fases de 4,8:1 y 2,6:1 (40% y 25% de contenidos en sólidos respectivamente) se produjeron mediante una adición final de 8,0 g y 44,0 g respectivamente de precondensado y de 30 g y 420 g de agua desionizada, respectivamente.

Las cuatro mezclas fueron aplicadas sobre papel como se describe en el Ejemplo I. Al superponerse cada una de las resultantes hojas a otra reveladora de color y escribirse sobre ella, se formó una copia azul claro en la última de tales hojas.

#### Ejemplo VIII

Este ejemplo ilustra la producción de cápsulas mediante un proceso continuo en lugar de los procesos por cargas hasta ahora descritos. Tal proceso se expondrá con referencia a la figura 1, que es una vista lateral esquemática de un aparato de encapsulación continua.

Se preparó una dispersión de fase interna en una solución acuosa de los materiales para paredes como se describe en el Ejemplo I y, tras el ajuste de su pH, se introdujo en una tolva A. Luego se dejó gotear a un ritmo constante en un primer tanque B, que fué calentado mediante una camisa de

agua C a una temperatura constante de 55°C. Se dispuso una tubería de rebosamiento P en el tanque B, de manera que cuando el nivel de dispersión alcanza se dicha tubería P fluyese a un segundo tanque D, también calentado por una camisa de agua E que mantenía la dispersión a 55°C. En este tanque D se dispuso una tubería de rebosamiento Q para llevar igualmente la dispersión a un tercer tanque F, calentado a 55°C por la camisa de agua G. En este tanque F había también una tubería de rebosamiento R para llevar la dispersión a una vasija receptora H. Se observó la presencia de cápsulas en esta vasija y se ajustó el pH a 10,0 con hidróxido sódico, almacenándose la mezcla capsular.

Una vez llenos los tres tanques, se ajustó el ritmo de tratamiento de tal modo que la dispersión invirtiese un promedio de 2 horas en atravesar el sistema. Completando continuamente el tanque A, se produjeron cápsulas durante un periodo de 3 horas tras haberse conseguido una estabilidad.

Se retiraron muestras una, dos y tres horas después de que el sistema hubo alcanzado un estado de equilibrio, cuyas muestras se aplicaron sobre papel como queda descrito en el Ejemplo I. Al superponerse cada una de las resultantes hojas a otra reveladora de color y escribirse sobre ellas,

se formó una copia azul claro sobre esta última hoja.

Ejemplo IX

5 Este ejemplo ilustra un procedimiento de encapsulado en el que se efectúa una operación de enfriamiento antes de la adición de precondensado de melamina-formaldehído.

10 Se disolvieron 84 g de copolímero R1144 en 400 g de agua desionizada y se calentó la solución a 55°C. Se agregaron 38 g de precondensado catiónico de urea-formaldehído BC 77 y se agitó la mezcla durante 40 minutos a 55°C. Luego se molió con 189 g de fase interna, como se describe en el Ejemplo I.

15 Se enfrió la resultante emulsión a 15°C y se añadieron 45 g de precondensado de melamina-formaldehído BC 336. Luego se descendió el pH a 4,15 mediante adición de ácido acético al 14,7% y se dejó en reposo la emulsión durante una hora, con 20 agitación. Luego se elevó la temperatura a 55°C y se continuó la agitación a esta temperatura durante dos horas. Luego se dejó enfriar la emulsión a temperatura ambiente, tras lo cual se elevó el pH a 10 con solución de hidróxido sódico.

25 Las cápsulas obtenidas se aplicaron como revestimiento sobre papel como se describe en el Ejemplo I. Al superponerse la resultante hoja reves

tida a otra hoja reveladora de color y al escribirse sobre ella, se formó una imagen azul claro en esta última hoja.

5 La operación de enfriamiento antes mencionada ayuda a impedir la fusión de las gotitas y la formación de cápsulas indeseablemente grandes, que pueden dar lugar a la formación de manchas azules al emplearse en un sistema de copia sensible a la presión. Es preferible enfriar a una temperatura  
10 del orden de 15 a 30°C, en especial de 15°C aproximadamente.

#### Ejemplo X

15 Se disolvieron 84 g de copolímero R1144 de ácido acrílico/acrilamida en 550 g de agua desionizada. Se añadieron 38 g de precondensado catiónico de urea-formaldehído BC 77 y se removió la mezcla durante 5 minutos. Luego se molió con 189 g de fase interna, como se describe en el Ejemplo I, hasta un tamaño de gotitas de 4 µm.  
20

Se enfrió la resultante emulsión a 15°C y se dividió en dos partes iguales. A una mitad se añadieron 40 g de BC 315, un precondensado metilado de melamina-formaldehído que posee un contenido de  
25 resina reactiva del 76%, y a la otra mitad se añadieron 34 g de BC 309, un precondensado metilado de melamina-formaldehído que presenta un contenido de re-

resina reactiva del 90% (tanto el BC 355 como el BC 309 son suministrados por British Industrial Plastics Limited).

5 Se redujo el pH de ambas emulsiones a 4,15 con la adición de ácido acético al 14,7% y se mantuvo durante 1 hora antes de calentar a 55°C. Esta temperatura se mantuvo durante 2 horas, después de lo cual se elevó el pH a 8,5 con sosa cáustica al 25%.

10 Cada carga de cápsulas obtenida se aplicó sobre papel como se describe en el Ejemplo I. Al superponerse cada una de las resultantes hojas revestidas a una hoja de formación de color y escribirse sobre ellas, se obtuvo una copia azul claro en esta última hoja.

#### Ejemplo XI

20 Se disolvieron 42 g de copolímero de ácido acrílico/acrilamida R1144 en 275 g de agua desionizada. Se añadieron 19 g de BC 55, un precondensado catiónico de urea-formaldehído que posee un contenido de resina reactiva del 45%, y se removió la mezcla durante 5 minutos (el BC 55 es suministrado por British Industrial Plastics Limited). Luego  
25 se molió la mezcla con 109 g de fase interna como se describe en el Ejemplo I, hasta un tamaño de gotitas de 4 µm.

Se enfrió la resultante emulsión a 15°C y se añadieron 40 g de precondensado metilado de melamina-formaldehído BC 336. Se redujo el pH a 4,15 mediante adición de ácido acético al 14,7%. Después de mantenerla durante 1 hora, se calentó a 55°C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Se elevó el pH a 8,5 con sosa cáustica al 25%.

Se aplicó la mezcla capsular así obtenida sobre papel como se describe en el Ejemplo I. Al superponerse el resultante papel revestido a una hoja reveladora de color y escribirse sobre aquél, se formó una copia azul claro en esta hoja última.

15

#### Ejemplo XII

Este ejemplo ilustra el uso de otros polímeros solubles en agua.

(a) Se mezclaron 84 g de una solución de gelatina al 10% con 233 g de agua desionizada y se mantuvo la solución a 40°C. Se añadieron 19 g de precondensado catiónico de urea-formaldehído BC 77 y se removió la mezcla durante 5 minutos. Luego se molió con 169 g de fase interna como se describe en el Ejemplo I, hasta un tamaño de gotitas de 8 µm. Se agregaron 40 g de precondensado metilado de melamina-formaldehído BC 336 y se redujo el pH

25

a 4,15 con ácido acético al 14,7%. Después de calen-  
tar durante 2 horas a 55°C, se elevó el pH a 8,5  
con sosa cáustica al 25%, tras lo cual se habían -  
producido cápsulas utilizables.

5 (b) Se mezclaron 8,4 g de un copolíme-  
ro de polietileno/anhidrido maleico con 100 g de  
agua desionizada y se calentó la mezcla a 90°C (el  
copolímero usado fue EMA 31, suministrado por Mon-  
santo Ltd.). Después de enfriar a 20°C, se mezcló  
10 la solución con 250 g de agua desionizada y 19 g  
de precondensado catiónico de urea-formaldehído BC  
77. Después de 5 minutos de remoción, se molió es-  
ta mezcla con 189 g de fase interna, como se descri-  
be en el Ejemplo I, hasta un tamaño de gotitas de  
15 4 µm. Se añadieron 40 g de precondensado metilado  
de melamina-formaldehído BC 336 y se descendió el  
pH a 4,15 con ácido acético al 14,7%. Después de ca-  
lentar a 55°C durante 2 horas, se elevó el pH a 8,5  
con sosa cáustica al 25%, tras lo cual se habían  
20 producido cápsulas utilizables. Las mezclas de cáps-  
ulas de (a) y (b) se aplicaron, cada una de ellas,  
sobre papel como se describe en el Ejemplo I. Al su-  
perponerse los resultantes papeles revestidos a una  
hoja de revelado cromático y al escribirse sobre a-  
25 quéllos, se formó una copia azul claro sobre la ho-  
ja últimamente citada en cada caso.

Ejemplo XIII

Este ejemplo muestra el encapsulado de un éster fosfato, que es un líquido altamente polar y que resulta difícil o imposible de encapsular mediante técnicas de conservación convencionales usando coloides hidrofílicos, tales como gelatina.

Se disolvieron 42 g de copolímero de ácido acrílico/acrilamida R1144 en 170 g de agua desionizada y se calentó a 50°C. Se añadieron 19 g de precondensado catiónico de urea-formaldehído BC 77 y se mantuvo la temperatura a 50°C durante 40 minutos. Se agitaron en la solución 105 g de agua desionizada fría y se molió la mezcla con 189 g de fase interna hasta un tamaño de gotitas de 4 µm. La fase interna constaba de formadores cromáticos como se detalla en el Ejemplo I, disueltos en una mezcla 1:1 de queroseno y éster fosfato.

Se enfrió la resultante emulsión a 15°C y se añadieron 40 g de precondensado metilado de melamina-formaldehído BC 336. Se redujo el pH a 4,15 mediante la adición de ácido acético al 14,7%. Después de mantenerla durante 1 hora, se calentó la mezcla a 55°C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Se elevó el pH a 8,5 con sosa cáustica al 25, y se obtuvieron cápsulas utilizables, las cuales se aplicaron sobre papel tal como se describe en

el Ejemplo I. Al superponerse la hoja revestida a una hoja de revelado cromático y escribirse sobre aquélla, se formó en la última hoja una copia azul claro.

5

Los términos en que se ha redactado esta memoria deberán ser tomados siempre en sentido amplio, no limitativo.

REIVINDICACIONES

Se reivindica como de propia y nueva invención a favor de WIGGINS TEAPE LIMITED, domiciliada en Gateway House, Basing View, BASINGSTOKE, Hampshire RG 21 3EE (Inglaterra) lo especificado en las siguientes reivindicaciones:

1.- Método para encapsular material desmenuzado finamente dividido y producir microcápsulas, en las que dicho material desmenuzado queda rodeado por vainas polímeras, que comprende la preparación de una dispersión de ese material desmenuzado en un medio acuoso que contenga un precondensado de urea-formaldehído soluble en agua, caracterizado por las operaciones de incorporar en la dispersión un precondensado de melamina-formaldehído soluble en agua y un polímero también soluble en agua y capaz de ser transversalmente enlazado por tales precondensados; y condensar estos precondensados mediante catalizadores ácidos, con el resultado enlace transversal de dicho polímero alrededor del material desmenuzado, formándose así las mencionadas vainas polímeras.

2.- Método para encapsular material desmenuzado finamente dividido y producir microcápsulas según la reivindicación 1, caracterizado en que dicho material desmenuzado comprende gotitas diminutas de un líquido insoluble en agua y el re

ferido polímero soluble en agua es estabilizador de dispersiones, tal como más adelante se define.

5                   3.- Método para encapsular material desmenuzado finamente dividido y producir microcápsulas según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado en que el citado polímero contiene grupos alcoholes, aminas, amidas, ácidos o derivados de ácidos.

10                   4.- Método para encapsular material desmenuzado finamente dividido y producir microcápsulas según la reivindicación 3, caracterizado en que dicho polímero es un derivado celulósico, almidón, un derivado de almidón, un poliácido, un poliéster, un copolímero polienhídrico, una poliacrilamida o un copolímero de poliacrilamida.

15                   5.- Método para encapsular material desmenuzado finamente dividido y producir microcápsulas según la reivindicación 4, caracterizado en que dicho polímero es un copolímero de acrilamida/ácido acrílico.

20                   6.- Método para encapsular material desmenuzado finamente dividido y producir microcápsulas según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado en que dicho polímero es iónico.

25                   7.- Método para encapsular material desmenuzado finamente dividido y producir microcápsulas según la reivindicación 6, caracterizado en que el citado polímero es aniónico.

8.- Método para encapsular material des  
menuzado finamente dividido y producir microcápsulas  
según cualquiera de las anteriores reivindicaciones,  
caracterizado en que el referido precondensado de  
5 urea-formaldehído es catiónico.

9.- Método para encapsular material des  
menuzado finamente dividido y producir microcápsulas  
según cualquiera de las anteriores reivindicaciones,  
caracterizado en que dicho precondensado de melamina  
10 formaldehído es metilado.

10.- Método para encapsular material des  
menuzado finamente dividido y producir microcápsulas  
según cualquiera de las anteriores reivindicaciones,  
caracterizado en que el referido precondensado de  
15 urea-formaldehído, el de melamina-formaldehído y el  
mencionado polímero soluble en agua se hallan presen-  
tes en dicho medio acuoso antes de la adición del lí-  
quido a encapsular para formar la citada dispersión,  
y en que se añade ácido para efectuar la condensación  
20 de los precondensados después de la formación de di-  
cha dispersión.

11.- Método para encapsular material des  
menuzado finamente dividido y producir microcápsulas  
según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, carac-  
25 terizado en que sólo se hallan presentes el precon-  
densado de urea-formaldehído y el polímero soluble en  
agua en dicho medio acuoso antes de la adición del -

líquido a encapsular, y en que el precondensado de melamina-formaldehído se añade subsiguientemente para formar la citada dispersión.

5           12.- Método para encapsular material desmenuzado finamente dividido y producir microcápsulas según la reivindicación 10, caracterizado en que el precondensado de melamina-formaldehído se añade por cargas.

10           13.- Método para encapsular material desmenuzado finamente dividido y producir microcápsulas según las reivindicaciones 10 y 11, caracterizado en que se añade ácido para efectuar la condensación de dichos precondensados al referido medio acuoso antes de la adición del precondensado de  
15           melamina-formaldehído.

          14.- Método para encapsular material desmenuzado finamente dividido y producir microcápsulas según las reivindicaciones 10 u 11, caracterizado en que el citado medio acuoso se enfría después  
20           de la adición del líquido a encapsular y antes de la adición del precondensado de melamina-formaldehído.

          15.- Método para encapsular material desmenuzado finamente dividido y producir microcápsulas según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado en que se suministra calor para  
25           acelerar la condensación de los precondensados.

          16.- Método para encapsular material

desmenuzado finamente dividido y producir microcápsulas, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado en que después de la formación de las microcápsulas, se alcaliniza el medio acuoso.

17.- "METODO PARA ENCAPSULAR MATERIAL DESMENUZADO FINAMENTE DIVIDIDO Y PRODUCIR MICROCAPSULAS".

Tal y como se deja descrito en la memoria precedente, que consta de cuarenta y nueve hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y planos de forma y tamaño reglamentarios.

Madrid, 26 de Noviembre de 1976

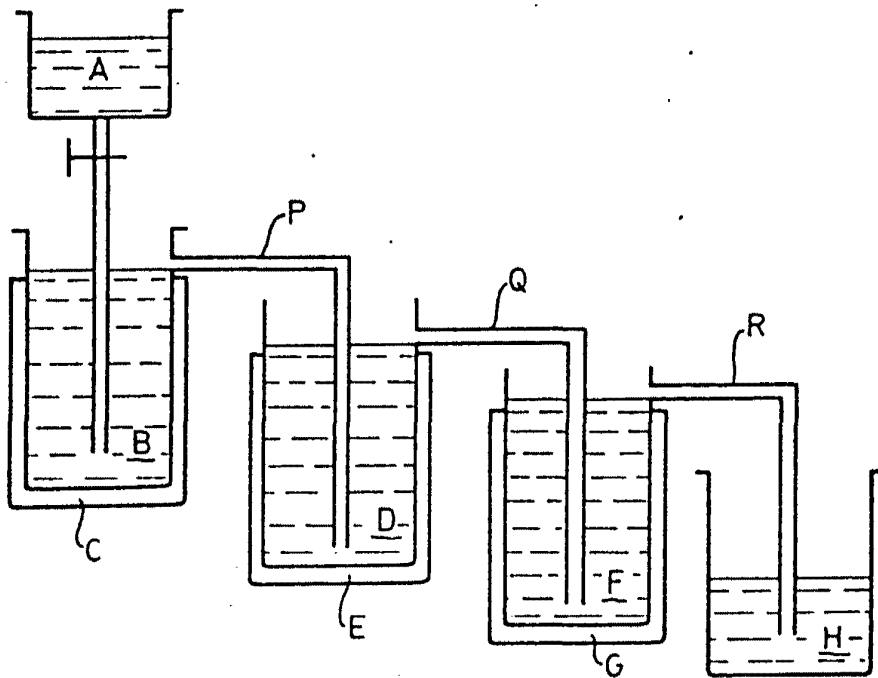
P.A. de WIGGINS TEAPE LIMITED.

15

Victor Gil Vega:



FIG. 1.



ESCALA VARIABLE

Madrid,