



ESPAÑA
S.S.

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria conjunta.

| | | |
|----------------------------|----------------|----------|
| (10) ES | (11) NUMERO | (10) A 1 |
| (21) | 472115 | |
| (22) FECHA DE PRESENTACION | 27 julio 1.978 | |

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|---|----------------------------------|--|
| (30) PRIORIDADES: | | |
| (31) NUMERO | (32) FECHA | (33) PAIS |
| 52/90148/II | 27 julio 1.977 | Japón |
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (51) CLASIFICACION INTERNACIONAL | (62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | C08G | |
| (64) TITULO DE LA INVENCION | | |
| UN METODO DE PREPARACION DE MICROCAPSULAS | | |
| (71) SOLICITANTE (S) | | |
| FUJI PHOTO FILM CO., LTD. | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE | | |
| No. 210, Nakanuma, Minami Ashigara-Shi, Kanagawa, JAPON | | |
| (72) INVENTOR (ES) | | |
| Keiso Saeki; Hiroharu Matsukawa y Masato Satomura | | |
| (73) TITULAR (ES) | | |
| | | |
| (74) REPRESENTANTE | | |
| D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU | | |

1 que rodea a las gotitas de líquido oleoso hidrófobo dispersas.

5 Sin embargo, la membrana de las microcápsulas preparadas por este método presenta bajas propiedades térmicas y de resistencia mientras que la permeabilidad de la membrana es alta. Lo que es más, si estas microcápsulas se llenan con una solución oleosa de un agente formador de color para uso en un papel de copia sensible a la presión, la suspensión de las cápsulas presenta coloración, tendencia que aumenta en intensidad a medida que disminuye el pH del sistema.

10 Por consiguiente, si las microcápsulas que contienen aceite, preparadas utilizando este método convencional, se emplean en un papel de copia sensible a la presión, las membranas de las microcápsulas son térmicamente degradadas, reduciéndose la capacidad de formación de color del papel, cuando se almacenan a temperaturas elevadas.

15 Debido a la baja resistencia de las membranas, las microcápsulas se rompen fácilmente con la más ligera presión externa y, por lo tanto, la facilidad de manipulación durante el procesado o impresión es reducida.

20 Además, la gran permeabilidad de las membranas frecuentemente produce una coloración excesiva de la lámina reveladora o de la lámina de microcápsulas cuando éstas entran en contacto con el agua.

25 COMPENDIO DE LA INVENCION

Por lo tanto, un objeto de esta invención es proporcionar un método de preparación de microcápsulas con gran resistencia al calor.

30 Otro objeto de esta invención es proporcionar un método de preparación de microcápsulas de gran resistencia mecánica.

1

Otro objeto de esta invención es proporcionar un método para la preparación de microcápsulas cuyas membranas presentan una baja permeabilidad.

5

Todavía otro objeto de esta invención es preparar microcápsulas que contienen un compuesto formador de color, donde no se produce coloración de la suspensión que contiene las microcápsulas.

10

Ahora se ha encontrado que estos objetos pueden ser alcanzados por polimerización de urea y formaldehído en presencia de un polielectrolito aniónico y una sal amónica de un ácido para formar membranas de una resina de urea/formaldehído que encapsulan a gotitas de un líquido oleoso hidrófobo dispersas.

15

Por consiguiente, esta invención proporciona un método de preparación de microcápsulas que consiste en polimerizar urea y formaldehído en presencia de un polielectrolito aniónico y una sal amónica de un ácido y formar una membrana de una resina de urea/formaldehído alrededor de las gotitas de un líquido oleoso hidrófobo.

20

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

25

Los ácidos carboxílicos alifáticos de peso molecular más bajo, como ácido fórmico, ácido acético y ácido cítrico, los ácidos inorgánicos como el ácido clorhídrico y el ácido fosfórico, las sales ácidas o las sales fácilmente hidrolizables como sulfato de aluminio, oxiclóruo de titanio, cloruro de magnesio, cloruro amónico, nitrato amónico, sulfato amónico y fosfato amónico, son generalmente conocidos como catalizadores ácidos para la preparación de microcápsulas utilizando un precondensado entre urea y formaldehído (Tenside) (v.g. como se describe en la solicitud de patente ja-

30

1 ponesa (OPI) n° 7313/71).

5 Inesperada y sorprendentemente, se ha encontrado ahora en esta invención que, de estos catalizadores ácidos, solamente pueden utilizarse las sales amónicas para conseguir el objetivo fundamental de la invención (es decir, preparar microcápsulas por polimerización de un monómero de urea y un monómero de formaldehído).

El método de preparación de microcápsulas de acuerdo con esta invención está descrito con detalle a continuación.

10 Básicamente, este método comprende las siguientes etapas:

- 15 (1) preparar un sistema en solución acuosa que contiene un polielectrolito aniónico y urea;
- (2) emulsionar un líquido oleoso hidrófobo que sirve como material del núcleo sustancialmente insoluble en un sistema en solución acuosa;
- (3) agregar una sal amónica de un ácido al sistema en solución acuosa;
- (4) agregar formaldehído al sistema en solución acuosa y
- 20 (5) polimerizar la urea y el formaldehído mientras se agita el sistema en solución acuosa.

25 El procedimiento descrito es típico y el único requisito para la adición de la sal amónica del ácido es que esté presente en un momento en que la urea es polimerizada con el formaldehído y, por lo tanto, la sal amónica del ácido puede ser agregada a la etapa (1) o en las etapas (4) o (5).

La urea puede ser agregada en las etapas (3), (4), o (5).

30 Los polielectrolitos aniónicos adecuados que pueden utilizarse son polielectrolitos aniónicos naturales o sinté-

1 ticos que contienen, por ejemplo, un grupo -COO^- , un grupo
- SO_3^- o similar. Son ejemplos específicos de polielectrolitos
aniónicos adecuados que pueden utilizarse los copolímeros de
5 anhídrido maleico (incluidos sus productos de hidrólisis),
los polímeros y copolímeros de ácido acrílico o metacrílico
y los polímeros y copolímeros de ácido vinilbencenosulfónico.

Son ejemplos de copolímeros de anhídrido maleico ade-
cuados (incluidos sus productos de hidrólisis) los copolí-
10 meros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de éter me-
tilvinílico-anhídrido maleico, copolímeros de etileno-anhídri-
do maleico, copolímeros de acetato de vinilo-anhídrido malei-
co, copolímeros de metacrilamida-anhídrido maleico, copolí-
meros de isobutileno-anhídrido maleico, etc. Preferiblemente
15 estos copolímeros tienen un peso molecular de 5000 a 2.000.000
aproximadamente y de preferencia contienen alrededor de 10
a 60 moles por ciento de anhídrido maleico.

Son ejemplos de copolímeros adecuados de ácido acríli-
co y de ácido metacrílico los copolímeros de acrilato de me-
20 tilo-ácido acrílico, copolímeros de acrilato de etilo-ácido
acrílico, copolímeros de acrilato de metilo-ácido metacríli-
co, copolímeros de metacrilato de metilo-ácido acrílico,
copolímeros de metacrilato de metilo-ácido metacrílico, co-
polímeros de acrilato de butilo-ácido acrílico, copolímeros
de metacrilato de butilo-ácido acrílico, copolímeros de acri-
25 lato de octilo-ácido acrílico, copolímeros de acrilato de me-
tilo-acrilamida-ácido acrílico, copolímeros de acrilato de
butilo-acrilamida-ácido metacrílico, copolímeros de acril-
nitrilo-ácido acrílico, copolímeros de acrilonitrilo-ácido
metacrílico, copolímeros de estireno-ácido acrílico, copolí-
30 meros de estireno-ácido metacrílico, copolímeros de vinilto-

1 lueno-ácido acrílico, copolímeros de acrilato de hidroxietilo-
ácido acrílico, copolímeros de metacrilato de hidroxietilo-
ácido metacrílico, copolímeros de acetato de vinilo-ácido
5 acrílico, copolímeros de acetato de vinilo-ácido metacrílico,
copolímeros de acrilamida-ácido acrílico, copolímeros
de acrilamida-ácido metacrílico, copolímeros de acrilamida-
metilolacrilamida-ácido acrílico, copolímeros de acrilamida-
metilolacrilamida-ácido metacrílico, copolímeros de metacril-
10 amida-ácido acrílico, copolímeros de metacrilamida-ácido me-
tacrílico, copolímeros de metacrilamida-metilolacrilamida-
ácido acrílico, copolímeros de metacrilamida-metilolacrilami-
da-ácido metacrílico, copolímeros de N-metilacrilamida-ácido
metacrílico, copolímeros de N-etilacrilamida-ácido acrílico,
15 copolímeros de N,N-dimetilacrilamida-ácido acrílico, copolí-
meros de N,N-dimetilacrilamida-ácido metacrílico, copolíme-
ros de N,N-dietilacrilamida-ácido acrílico, copolímeros de
butilacrilamida-ácido acrílico, copolímeros de itaconato de
dimetilo-ácido acrílico, copolímeros de itaconato de dihexi-
20 lo-ácido acrílico, copolímeros de acrilonitrilo-acrilamida-
ácido acrílico, copolímeros de acrilamida-ácido acrílico-áci-
do metacrílico, copolímeros de acrilamida-estireno-ácido
acrílico, copolímeros de acrilamida-itaconato de dimetilo-
ácido acrílico, etc. También pueden utilizarse las sales de
25 metales alcalinos (v.g. las sales de sodio o potasio) de es-
tos copolímeros.

Los copolímeros antes descritos de ácido acrílico y
de ácido metacrílico tienen preferiblemente un peso molecular
comprendido entre 20.000 y 1.000.000 aproximadamente y de
preferencia contienen alrededor de 5 a 100 moles por ciento
30 de ácido acrílico o de ácido metacrílico (o de sus sales).

1 Son ejemplos de copolímeros adecuados de ácido vinil-
bencenosulfónico (o de sus sales) los copolímeros de acrilato
de metilo-ácido vinilbencenosulfónico, copolímeros de
5 acetato de vinilo-ácido vinilbencenosulfónico, copolímeros
de acrilamida-ácido vinilbencenosulfónico, copolímeros de
acriloilmorfolina-ácido vinilbencenosulfónico, copolímeros
de vinilpirrolidona-ácido vinilbencenosulfónico, etc.

10 Estos polímeros o copolímeros de ácido vinilbencenosul-
fónico tienen preferiblemente un peso molecular de 5000 a
2.000.000 aproximadamente, aún mejor de 10.000 a 1.000.000
y en el caso más preferido de 20.000 a 500.000 y preferible-
mente contienen alrededor de 5 a 100 moles por ciento de
ácido vinilbencenosulfónico (o de sus sales).

15 Son ejemplos de materiales que sirven como núcleos de
cada microcápsula los aceites minerales, aceites animales,
aceites vegetales y aceites sintéticos. Son ejemplos de
aceites minerales el petróleo y las fracciones de petróleo
como queroseno, gasolina, nafta y aceite de parafina. Son
ejemplos de aceites animales el aceite de pescado, la mante-
20 ca de cerdo, etc. Son ejemplos de aceites vegetales el aceite
de cacahuet, el aceite de linaza, el aceite de soja, el acei-
te de castor, el aceite de maíz, etc. Son ejemplos de aceites
sintéticos los compuestos bifenílicos (como isopropilbifeni-
lo e isoamilbifenilo), los compuestos terpenílicos (v.g. los
25 descritos en la solicitud de patente alemana (OLS) 2.153.635),
los ésteres de ácido fosfórico (como fosfato de trifenilo),
los compuestos naftalénicos (v.g. como los descritos en la
solicitud de patente alemana (OLS) 2.141.194), los compues-
tos de metano (v.g. como los descritos en la solicitud de
30 patente alemana (OLS) 2.153.634), los ésteres de ácido ftáli-

1 co (como ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo), los ésteres de ácido salicílico (como salicilato de etilo), etc.

5 Si se desea, estos aceites naturales minerales, animales o vegetales y los aceites sintéticos pueden ser mezclados apropiadamente con agroquímicos, medicinas, perfumes, productos químicos sintéticos, adhesivos, cristales líquidos, alimentos, detergentes, colorantes, catalizadores, inhibidores de la corrosión, etc, para su incorporación final a las microcápsulas.

10 Las sales amónicas de un ácido adecuadas que pueden utilizarse en esta invención son el producto de reacción de un ácido inorgánico o de un ácido orgánico como amoniaco y preferiblemente de un ácido orgánico o inorgánico con un pK_a de 5 aproximadamente o menos, todavía mejor de 2 o menos y preferiblemente de -1 o menos. Se obtiene el mismo efecto cuando el producto de reacción se agrega a la solución acuosa que cuando se prepara in situ.

15 A continuación indicamos ejemplos adecuados de ácidos orgánicos e inorgánicos que pueden utilizarse en esta invención.

20 (1) Acidos inorgánicos (con un $pK_a \leq 5$)

Por ejemplo, seleniuro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno, telururo de hidrógeno, ácido nitroso, etc.

25 (2) Acidos orgánicos (con un $pK_a \leq 5$)

30 Por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido acrílico, ácido benzoico, ácido naftoico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido oxalacético, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido ftálico, ácido cítrico, etc.

1 (3) Acidos inorgánicos (con un $pK_a \leq 2$)

Por ejemplo, ácido cloroso, ácido fosfórico, ácido arsénico, ácido fosforoso, ácido sulfuroso, ácido peryódico, ácido hipofosforoso, ácido pirofosfórico, ácido yódico, etc.

5

(4) Acidos orgánicos (con un $pK_a \leq 2$)

Por ejemplo, ácido trifluoracético, ácido tricloroacético, ácido bencenosulfónico, ácido naftalensulfónico, ácido p-toluensulfónico, ácido maleico, etc.

10

(5) Acidos inorgánicos (con un $pK_a \leq -1$).

Por ejemplo, ácido clórico, ácido crómico, ácido nítrico, ácido permangánico, ácido selénico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido perclórico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, etc.

15

Son ejemplos especialmente preferidos de sales amónicas de ácidos el cloruro amónico, sulfato amónico, nitrato amónico y dihidrógeno-fosfato amónico.

La sal amónica del ácido se utiliza preferiblemente en esta invención en una proporción alrededor del 1 % en peso o más, todavía mejor del 5 % en peso o más y en el caso más preferido del 10 % en peso o más, sobre el peso de la urea.

20

Para polimerizar la urea y el formaldehído, el pH del sistema en solución acuosa debe ser controlado en un valor de 7,0 aproximadamente o menos, preferiblemente 5,0 o menos, todavía mejor 4,5 o menos y aún mejor 4,0 o menos.

25

La temperatura del sistema en solución acuosa debe controlarse alrededor de 10 a 95°C, preferiblemente 25-85°C, todavía mejor 35 a 75°C y aún mejor de 45 a 60°C.

30

Una relación molar preferida del formaldehído a la urea

1 es alrededor de 0,6:1 a 5:1, preferiblemente de 1:1 a 4:1
y todavía mejor de 1,4:1 a 3,0:1.

5 Puede agregarse un fenol polihídrico al sistema de
reacción de urea y formaldehído. Son ejemplos de fenoles
polihídricos adecuados el resorcinol, catecol, pirogalol,
floroglucina, ácido gálico, hidroquinona, orcinol, ácido tá-
nico, etc. Estos fenoles polihídricos pueden utilizarse en
el sistema en una proporción del 5 % en peso aproximadamen-
te o más, por ejemplo hasta alrededor del 30 % en peso, cal-
culado sobre la cantidad de urea.

10 El término "resina de urea/formaldehído" se utiliza
aquí en un sentido amplio e incluye las amino-resinas. Las
amino-resinas generalmente incluyen las resinas preparadas
por reacción de aldehídos con aminas que contienen por lo
15 menos dos grupos amino por molécula. Son ejemplos de estas
aminas, (las adecuadas para uso en combinación con urea),
la guanidina, N-metilurea, tiourea y melamina. En esta in-
vención, el término "resina de urea/formaldehído" significa
generalmente una amino-resina.

20 Como se ha indicado anteriormente, esta invención pro-
porciona un método que es muy ventajoso para la preparación
de microcápsulas. Empleando una sal amónica de un ácido en
la formación de la membrana de la resina de urea/formaldehi-
do que encapsula a las gotitas de líquido oleoso hidrófobo
25 en presencia de un polielectrolito aniónico, pueden obtener-
se microcápsulas con una gran resistencia al calor, gran
resistencia mecánica y baja permeabilidad y también exentas
de coloración de la suspensión de las microcápsulas cuando
éstas contienen un compuesto formador de color.

30 Las microcápsulas preparadas por el método de esta in-

1 vención son especialmente ventajosas para uso en un papel
de copia sensible a la presión. Las microcápsulas utilizadas
para este fin son preferiblemente de un tamaño de 1 a 20 micras
aproximadamente, todavía mejor de 1,5 a 10 micras y en el
5 mejor de los casos de 2 a 8 micras.

Las técnicas para la preparación de microcápsulas es-
tán descritas con detalle en la patente estadounidense n°
4.001.140, en la patente japonesa publicada n° 12518/73 y
en la solicitud de patente japonesa (OPI) n° 9079/76. Estas
10 técnicas pueden utilizarse en la preparación de las micro-
cápsulas de esta invención empleando la urea y el formalde-
hído como se ha descrito aquí como material formador de la
pared de la microcápsula.

Esta invención se describe con mayor detalle mediante
15 los siguientes ejemplos. Se sobreentiende que estos ejemplos
se dan solamente con fines ilustrativos y no deben conside-
rarse limitativos de la invención. Salvo indicación en con-
trario, todas las partes, porcentajes, relaciones y simila-
res son en peso.

20 EJEMPLO 1

Se disuelve un copolímero de acetato de vinilo y anhí-
drido maleico (conteniendo 45 moles por ciento de anhídrido
maleico y con un peso molecular promedio de 250.000) en agua
hirviendo para preparar una solución acuosa al 10 % del co-
25 polímero. A 25 partes de esta solución acuosa se agregan
2,5 partes de urea y 0,25 partes de resorcinol, con agita-
ción. Después, empleando una solución acuosa de hidróxido
sódico al 20 %, el pH del sistema en solución se ajusta a
3,7.

30 Se prepara una emulsión del tipo de aceite en agua

1 agregando 25 partes de diisopropilnaftaleno con 2,5 % de
 lactona de violeta cristal y 1,0 % de azul de benzoil-leuco-
 metileno disueltos a la solución acuosa antes preparada mien-
5 trás se agita fuertemente. Se interrumpe la agitación cuando
 el tamaño medio de las gotitas de aceite llega a 5 micras.

 A la emulsión así preparada se agregan 50 partes de
 una solución acuosa al 1,0 % de cloruro amónico. Mientras se
 agita se añaden 6,4 partes de una solución acuosa al 37 %
10 de formaldehído y después se ajusta la temperatura del siste-
 ma a 60°C. Esta temperatura de 60°C se mantiene durante una
 hora mientras se continúa agitando. Posteriormente la tempe-
 ratura se desciende a 25°C para obtener microcápsulas que
 contienen los formadores de color disueltos en el aceite.

15 Las microcápsulas preparadas en este ejemplo pueden
 ser utilizadas ventajosamente como microcápsulas para un
 papel de copia sensible a la presión.

EJEMPLO 2

20 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción
 de que la solución acuosa al 1,0 % de cloruro amónico se
 sustituye por una solución acuosa al 1,0 % de sulfato amónico.

EJEMPLO 3

25 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción
 de que la solución acuosa de cloruro amónico al 1,0 % se
 sustituye por una solución acuosa de nitrato amónico al 1,0 %.

EJEMPLO 4

 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción
 de que la solución acuosa de cloruro amónico al 1,0 % se sus-
30 tituye por una solución acuosa de acetato amónico al 1,0 %.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción

1 de que las 50 partes de la solución acuosa al 1,0 % de cloruro amónico se sustituyen por 50 partes de agua.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción de que la solución acuosa al 1,0 % de cloruro amónico se sustituye por una solución acuosa de sulfato de aluminio al 1,0 %.

EJEMPLO COMPARATIVO 3

10 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción de que la solución acuosa de cloruro amónico al 1,0 % se sustituye por una solución acuosa de cloruro magnésico al 1,0 %.

15 A 50 partes de cada suspensión de microcápsulas preparadas en los Ejemplos 1 a 4 y Ejemplos comparativos 1 a 3 se añaden 15 partes de una solución acuosa al 10 % de alcohol polivinílico (PVA-205, manufacturado por Kuraray Co., Ltd.), 3 partes de almidón de trigo y 50 partes de agua para ajustar el pH a 10. Empleando una varilla de recubrimiento, la preparación se aplica sobre un papel de estarcido con un peso base de 50 g/m² hasta que el contenido en sólidos del recubrimiento es de 4,2 g/m² y se seca el recubrimiento. Se obtiene una hoja recubierta con cada una de las microcápsulas (en adelante nos referiremos a ella como Hoja A).

20 Se prepara de la forma siguiente una hoja recubierta con un revelador de color (en adelante denominada Hoja C) que ha de combinarse con la Hoja A para evaluar la resistencia al calor, la resistencia mecánica (a la presión y a la abrasión) y la permeabilidad (desarrollo del color por inmersión en agua) y de la membrana de la pared.

30 En 300 partes de agua se dispersa o disuelve una mez-

1 cla de 60 partes de caolín y 2 partes de alquilbencenosulfo-
nato sódico. Empleando una solución acuosa de hidróxido só-
dico al 10 %, el pH de la solución o dispersión se ajusta
5 a 10. Agitando cuidadosamente, se agregan a la dispersión
o solución 70 partes de una solución acuosa al 10 % de clo-
ruro de cinc y, mientras se continúa agitando, se vierte
sobre el sistema de reacción una solución de 0,1 equivalen-
tes-gramo de ácido 3,5-di-ter-butilsalicílico en 200 partes
10 de una solución acuosa al 2 % de hidróxido sódico. La disper-
sión obtenida se mezcla con 50 partes de un látex de un co-
polímero de estireno-butadieno (con un contenido en sólidos
del 40 %) para obtener una solución de recubrimiento. Em-
pleando una varilla recubridora, la solución de recubrimien-
to así obtenida se aplica sobre un papel de estarcido de un
15 peso base de 50 g/m² hasta que el contenido en sólidos del
recubrimiento es de 3,0 g/m² y después se seca.

Para evaluar las características de las microcápsulas se utilizaron los siguientes métodos.

20 (1) Resistencia al calor

La Hoja A se mantiene en una estufa a 100°C durante 10 horas, después se superpone sobre la Hoja C (con las superficies recubiertas una junto a otra) y se aplica una presión de 600 kg/cm² al conjunto de Hoja A y Hoja C. El valor de la resistencia al calor se determina según la siguiente
25 fórmula:

$$\text{Resistencia al calor} = \frac{CD_{A_H}}{CD_{A_O}} \times 100$$

30 donde CD_{A_H} es la densidad de color obtenida con la Hoja A calentada a 100°C durante 10 horas y CD_{A_O} es la densidad de

1

color obtenida con la Hoja A no calentada.

(2) Resistencia a la presión

5

Se superponen las Hojas A y C (con las superficies recubiertas en contacto) y se aplica al sistema una presión de 40 kg/cm^2 . Después se determina la densidad de color de la marca coloreada sobre la Hoja C.

(3) Resistencia a la abrasión

10

Se superponen las Hojas A y C (con las superficies recubiertas en contacto) y el sistema se mueve bajo una carga de 200 g/cm^2 , a una velocidad de rotación de 30 rpm y una velocidad lineal de 1 m/minuto. Después se determina la densidad de color de la marca coloreada de la Hoja C.

(4) Desarrollo del color por inmersión en agua

15

Se superponen las Hojas A y C (con las superficies recubiertas en contacto) y se sumergen en agua durante 5 segundos. Después el sistema se seca al aire. Se determina la densidad de color de la marca coloreada sobre la Hoja A.

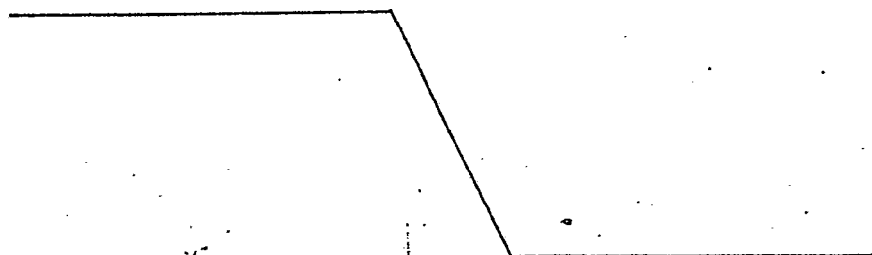
20

La densidad de color obtenida en cada una de las evaluaciones antes descritas se midió utilizando un espectrómetro de reflexión (con una longitud de onda de $610 \text{ m}\mu$).

25

Las características de las microcápsulas preparadas en cada uno de los Ejemplos 1 a 4 y Ejemplos Comparativos 1 a 3 y el grado de la coloración azul de cada suspensión de microcápsulas obtenida se encuentra en la siguiente tabla.

30



TABLA

| Ej. n° | Grado de coloración azul de la suspensión de microcápsulas | Valor de la resistencia al calor (1) | Resistencia a la presión (2) | Resistencia a la abrasión (3) | Desarrollo del color por inmersión en agua (4) |
|--------|--|--------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|--|
| 1 | Prácticamente no hay coloración | 99 | D = 0,10 | D = 0,04 | D = 0,10 |
| 2 | Prácticamente no hay coloración | 100 | 0,11 | 0,05 | 0,12 |
| 3 | Prácticamente no hay coloración | 95 | 0,11 | 0,04 | 0,11 |
| 4 | No hay coloración | 82 | 0,13 | 0,06 | 0,21 |
| Comp.1 | Coloración considerable | 25 | 0,16 | 0,12 | 0,57 |
| Comp.2 | Coloración extrema | 36 | 0,15 | 0,11 | 0,61 |
| Comp.3 | Coloración considerable | 31 | 0,17 | 0,11 | 0,55 |

(1) 50 o menos = totalmente impracticable

51 a 80 = practicabilidad cuestionable

81 a 90 = esencialmente ningún problema en aplicación práctica

91 a 100 = ningún problema en absoluto en aplicación práctica

(2) - (4) Se refiere a densidad de color (D) menor.

TABLA

| de la encia or(1) | Resistencia a la presión (2) | Resistencia a la abrasión (3) | Desarrollo del color por inmersión en agua (4) |
|-------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--|
| | D = 0,10 | D = 0,04 | D = 0,10 |
| | 0,11 | 0,05 | 0,12 |
| | 0,11 | 0,04 | 0,11 |
| | 0,13 | 0,06 | 0,21 |
| | 0,16 | 0,12 | 0,57 |
| | 0,15 | 0,11 | 0,61 |
| | 0,17 | 0,11 | 0,55 |

able

tionable

problema en aplicación práctica

bsoluto en aplicación práctica

e color (D) menor.

1 Los resultados de la tabla anterior ponen de manifies-
to una evidente mejora en las microcápsulas preparadas en
los Ejemplos 1 a 4 sobre las preparadas en los Ejemplos Com-
parativos 1 a 3 en el grado de coloración azul de la suspen-
5 sión de microcápsulas, en la resistencia al calor, en la re-
sistencia mecánica y en la permeabilidad de la membrana de
pared.

EJEMPLO 5

10 Se disuelve en agua hirviendo un copolímero de etileno
y anhídrido maleico (que contiene 50 moles por ciento de
anhídrido maleico y con un peso molecular promedio de 120.000)
para preparar una solución acuosa al 10 % del mismo. A 25 par-
tes de la solución acuosa así preparada se añaden 0,2 partes
de dihidrógeno-fosfato amónico con agitación. Después el pH
15 del sistema en solución acuosa se ajusta a 4,0 empleando una
solución acuosa de hidróxido sódico al 20 %.

20 Se prepara una emulsión del tipo de aceite en agua con
un tamaño medio de la gotita de aceite de 7 micras por adi-
ción de 30 partes de monoisopropilbifenilo, que contiene di-
suelto un 2,5 % de lactona de violeta cristal, a la solución
acuosa antes preparada mientras se agita fuertemente. Después
la emulsión así preparada se dispersa en 50 partes de una so-
lución acuosa al 5,0 % de urea con agitación. Mientras se
25 continúa agitando, se añaden al sistema 6,0 partes de una so-
lución acuosa al 37 % de formaldehído, seguido de ajuste de
la temperatura a 55°C. Después de mantener la temperatura a
55°C durante 2 horas con agitación, se reduce la temperatu-
ra a 25°C para obtener microcápsulas que contienen un forma-
dor de color. No se produce en la suspensión de microcápsulas
30 ni el más ligero grado de coloración azul. Las microcápsulas

1 se someten a los ensayos de resistencia al calor y se obtiene un valor satisfactorio de la resistencia al calor de 91.

EJEMPLO COMPARATIVO 4

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 5 a excepción de que se omiten las 0,2 partes de dihidrógeno-fosfato amónico.

10 La suspensión de microcápsulas presenta coloración azul. El ensayo de resistencia al calor da un valor de solamente 58, sugiriendo que la aplicabilidad práctica de las microcápsulas es cuestionable.

EJEMPLO 6

15 Se disuelve en agua hirviendo polivinilbencenosulfonato potásico (con un peso molecular promedio de 70.000) para preparar una solución acuosa al 10 % del mismo.

A 50 partes de la solución acuosa se añade una mezcla de 2,5 partes de urea y 0,25 partes de resorcinol, con agitación. Después el pH del sistema en solución acuosa se ajusta a 3,5 empleando una solución acuosa 1N de ácido clorhídrico.

20 A la solución acuosa así preparada se agrega con intensa agitación una emulsión del tipo de aceite en agua, de un tamaño medio de gotita de aceite de 4 micras, preparada por adición de 25 partes de fenilciclohexano con 2,5 % de lactona de violeta cristal disuelto. A esta emulsión se agregan
25 30 partes de agua y además se añaden con agitación 8,0 partes de una solución acuosa de formaldehído al 37 %. Después la temperatura del sistema se ajusta a 55°C. Después de la adición de 20 partes de una solución acuosa al 3,0 % de cloruro amónico, se mantiene una temperatura de 55°C durante 2 horas con continua agitación. Después la temperatura se reduce a 25°C para obtener microcápsulas que contienen un formador

1 de color disuelto en un aceite. La suspensión de microcápsulas está esencialmente exenta de coloración azul.

Las microcápsulas se someten a un ensayo de resistencia al calor y se obtiene un valor satisfactorio de la misma de 99.

5

EJEMPLO COMPARATIVO 5

Se repite el procedimiento del Ejemplo 6 a excepción de que las 20 partes de la solución acuosa al 3,0 % de cloruro amónico se sustituyen por 20 partes de agua.

10

Se produce una coloración azul en la suspensión de microcápsulas. El ensayo de resistencia al calor da un valor de la misma de 49, que es tan bajo que las microcápsulas no son adecuadas para aplicación práctica.

15

Aunque la invención ha sido descrita con detalle y haciendo referencia a realizaciones específicas de la misma, resultará evidente al experto en este campo que pueden introducirse diversos cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu y alcance de la invención.

20

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

REIVINDICACIONES

25

1. Un método de preparación de microcápsulas caracterizado porque comprende: a) someter a reacción de polimerización urea y formaldehído en presencia de un polielectrolito aniónico y una sal amónica de un ácido y b) formar una membrana de una resina de urea/formaldehído alrededor de gotitas de un líquido oleoso hidrófobo.

30

2. Un método según la reivindicación 1, donde dicho polielectrolito aniónico es un polielectrolito aniónico natural o sintético que contiene un grupo $-COO^-$ o un grupo $-SO_3^-$.

3. Un método según la reivindicación 2, donde dicho

1 polielectrolito aniónico es un copolímero de anhídrido maleico, un polímero o copolímero de ácido acrílico o de ácido metacrílico o un polímero o copolímero de ácido vinilbencenosulfónico.

5 4. Un método según la Reivindicación 3, donde dicho copolímero de anhídrido maleico contiene alrededor de 10 a 60 moles por ciento de anhídrido maleico y tiene un peso molecular de 5000 a 2.000.000 aproximadamente; dicho polímero o copolímero de ácido acrílico o de ácido metacrílico contiene
10 alrededor de 5 a 100 moles por ciento de ácido acrílico o de ácido metacrílico o de una de sus sales y tiene un peso molecular de 20.000 a 1.000.000 aproximadamente y dicho polímero o copolímero de ácido vinilbencenosulfónico contiene
15 alrededor de 5 a 100 moles por ciento de ácido vinilbencenosulfónico o de una sal del mismo y tiene un peso molecular de 5000 a 2.000.000 aproximadamente.

5. Un método según la Reivindicación 1, donde dicho líquido oleoso hidrófobo es un aceite natural mineral, animal o vegetal o un aceite sintético.

20 6. Un método según la Reivindicación 1, donde dicho líquido oleoso hidrófobo contiene disuelto por lo menos un producto químico agrícola, una medicina, un perfume, un adhesivo, un cristal líquido, un alimento, un detergente, un colorante, un catalizador, un producto químico fino o un inhibidor de la corrosión.

25 7. Un método según la Reivindicación 1, donde dicha sal amónica de un ácido es una sal amónica de un ácido inorgánico o una sal amónica de un ácido orgánico.

30 8. Un método según la Reivindicación 7, donde dicho ácido inorgánico es ácido clórico, ácido crómico, ácido ní-

1 trico, ácido permangánico, ácido selénico, ácido sulfúrico,
ácido clorhídrico, ácido perclórico, ácido bromhídrico o
5 ácido yodhídrico y dicho ácido orgánico es ácido trifluor-
acético, ácido tricloroacético, ácido bencenosulfónico, áci-
do naftalensulfónico, ácido p-toluensulfónico o ácido ma-
leico.

9. Un método según la Reivindicación 1, donde la
cantidad de la sal amónica del ácido es alrededor del 1 %
en peso o más, calculada sobre el peso de la urea.

10 10. Un método según la reivindicación 1, donde la
reacción de polimerización se realiza a un pH de 7,0 apro-
ximadamente o menos.

15 11. Un método según la reivindicación 1, donde la
reacción de polimerización se realiza a una temperatura
de 10 a 95°C aproximadamente;

12. Un método según la Reivindicación 1, donde la re-
lación molar del formaldehído a la urea es alrededor de
0,6:1 a 5:1.

20 13. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"UN METODO DE PREPARACION DE MICROCAPSULAS".

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente memoria descriptiva que consta de veintidós páginas
mecanografiadas.

Madrid, 27 de julio 1.973

BERNARDO UNGRIA

P.D.

