

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO 476.149	20 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION 19-12-78	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que constan en la presente descripción y con el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION *PC 16-11-79*

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO 153430/77	52 FECHA 20-12-77	53 PAIS JAPON
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION UN METODO DE FORMACION DE MICROCAPSULAS		
71 SOLICITANTE (ES) FUJI PHOTO FILM CO, LTD		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE nº 210 Nakanuma, Minami Ashigara-Shi, Kanagawa.- JAPON		
72 INVENTOR (ES) Fujio Kakimi; Keiso Saeki y Yoshiyuki Hoshi; los cuales han cedido sus derechos a la firma solicitante.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1 co y anhídrido maleico y el ácido poliacrílico como electro-
litos macromoleculares, como describe la patente estadouni-
dese 4.001.140. Sin embargo, las películas de las paredes
5 de las microcápsulas producidas utilizando estos electroli-
tos macromoleculares no presentan una resistencia al calor
y una resistencia mecánica suficientes y/o presentan gran
permeabilidad. Por consiguiente, el uso de microcápsulas
conteniendo aceite producidas utilizando los electrolitos ma-
cromoleculares antes descritos en láminas de copia sensibles
10 a la presión ha ido acompañado de los defectos descritos a
continuación:

15 a) Deterioro de la permeabilidad de la película de pared
de la microcápsula causado por el calor, que da lugar a una
reducción de la capacidad de coloración de las hojas de co-
pia sensibles a la presión cuando se dejan permanecer en una
atmósfera a temperatura elevada.

20 b) Cuando se humedece con agua una pila de hojas de copia
sensibles a la presión, se produce una intensa coloración
de las hojas reveladoras del color o de las hojas de las
cápsulas, debido a la gran permeabilidad de las películas de
las paredes de las microcápsulas.

COMPENDIO DE LA INVENCION

25 Por lo tanto, el objeto de esta invención es eliminar los
defectos descritos. Específicamente, el objeto de esta in-
vención es proporcionar un método de formación de microcáp-
sulas de gran resistencia al calor y permeabilidad reducida.

30 Los objetos descritos se consiguen formando una pared de
resina de urea-formaldehído alrededor de gotitas previamente
dispersas de una solución oleosa hidrófoba, mediante una
reacción de polimerización de urea y formaldehído en presen-

1 cia de alcohol polivinílico carboxilado.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

5 Los alcoholes polivinílicos carboxilados que pueden em-
plearse en esta invención presentan un peso molecular prome-
dio en peso de 1000 a 300.000 aproximadamente, preferiblemen-
te de 10.000 a 150.000 y todavía mejor de 10.000 a 100.000;
un grado de saponificación del 50 al 98 % y un contenido de
grupos carboxi de 1 a 40 moles por ciento aproximadamente.

10 Los alcoholes polivinílicos carboxilados pueden prepararse
por diversos métodos. Por ejemplo, (1) copolimerizando un
monómero vinílico o vinilidénico conteniendo un grupo carbo-
xi (v.g. los monómeros descritos en la patente canadiense
929.430, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, áci-
do fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido crotoní-
co, etc) con un éster vinílico (v.g. ésteres de alcoholes
15 vinílicos y ácidos carboxílicos conteniendo de 1 a 5 átomos
de carbono, como el éster acetato de vinilo, etc) e hidroli-
zando los copolímeros resultantes; o (2) por reacción de
alcohol polivinílico con derivados ácidos polibásicos (v.g.
20 anhídridos de ácidos, haluros de ácidos y similares), con
lo que se introducen grupos carboxi en las cadenas laterales
del alcohol polivinílico. Por ejemplo, pueden prepararse
alcoholes polivinílicos carboxilados en la forma descrita en
la patente japonesa publicada 38.753/1976.

25 Los alcoholes polivinílicos carboxilados preparados uti-
lizando cualquiera de los métodos descritos pueden ser em-
pleados en esta invención. Son ejemplos específicos de alco-
holes polivinílicos carboxilados, por ejemplo, un producto
parcialmente esterificado preparado por reacción de alcohol
30 polivinílico con ácido malónico, ácido maleico, ácido teref-

1 tático o un anhídrido o un cloruro de ácido de los mismos.

El proceso de microencapsulación de esta invención es ilustrado con detalle en lo que sigue.

5 El procedimiento de esta invención consta básicamente de las siguientes etapas:

(1) preparar una solución acuosa de un alcohol polivinílico carboxilado y urea;

10 (2) emulsionar y dispersar una solución oleosa hidrófoba prácticamente insoluble en la solución acuosa preparada en la etapa (1) que se convierte en el material nuclear de la solución acuosa (1);

(3) mezclar formaldehído y

15 (4) permitir que la urea y el formaldehído se polimericen en el sistema acuoso resultante con agitación.

En el procedimiento, la urea puede ser agregada al sistema de microencapsulación en la etapa (1), después de la etapa (2) y antes de la etapa (4). La urea y el formaldehído puede agregarse al mismo tiempo.

20 La presencia de sales amónicas de los ácidos en el momento de la reacción de polimerización puede acelerar esta última. El ácido que forma la sal amónica ácida puede ser un ácido orgánico o inorgánico con un $pK_a \leq 5$, preferiblemente $pK_a \leq 2$ y todavía mejor $pK_a \leq -1$. Son ejemplos de ácido inorgánico el selenuro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno, ácido nitroso, ácido cloroso, ácido fosfórico, ácido arsénico, ácido fosforoso, ácido sulfuroso, ácido peryódico, ácido hipofosforoso, ácido pirofosfórico, ácido yódico, ácido clórico, ácido crómico, ácido nítrico, ácido permangánico, ácido selénico, ácido sulfónico, ácido clorhídrico, ácido perclórico, bromuro de hidrógeno, yoduro de hidrógeno, etc.

25

30

1 Son ejemplos de ácidos orgánicos el ácido fórmico, ácido
acético, ácido propiónico, ácido trifluoracético, ácido tri-
cloroacético, ácido acrílico, ácido benzoico, ácido naftoico,
ácido bencenosulfónico, ácido naftalensulfónico, ácido p-to-
5 luensulfónico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succíni-
co, ácido glutárico, ácido adípico, ácido oxaloacético, áci-
do maleico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido ftálico,
ácido cítrico, etc. Son ejemplos preferidos de las sales
amónicas el cloruro amónico, sulfato amónico, nitrato amóni-
10 co y dihidrógeno-fosfato amónico. Estas sales se agregan
habitualmente después de la etapa (2).

Los alcoholes polivinílicos carboxilados son eficaces
cuando se emplean en una proporción del 0,1 al 20 % en peso
aproximadamente. Además, en el sistema de encapsulación de
15 esta invención, los alcoholes polivinílicos carboxilados se
utilizan preferiblemente a una concentración que oscila apro-
ximadamente entre 0,5 y 10 % en peso y todavía mejor en una
concentración de 1 al 5 % en peso, calculada sobre el siste-
ma de polimerización. El aceite hidrófobo generalmente se
20 encuentra en el sistema de polimerización en una proporción
del 5 al 50 % en peso y preferiblemente del 20 al 40 % en
peso. La concentración de la urea empleada es alrededor de
1 a 50 % en peso y preferiblemente alrededor de 4 a 40 % en
peso, calculada sobre el aceite y el formaldehído se uti-
25 liza en una proporción de 0,6 a 5,0 moles por ciento, pre-
feriblemente 1,0 a 4,0 moles por ciento y todavía mejor de
1,4 a 3,0 moles por ciento, calculada sobre la urea.

Para forzar el transcurso de la reacción de polimeri-
zación de la urea y el formaldehído, el pH de todo el sis-
30 tema debe ajustarse a 7,0 o menos, preferiblemente a 5,0 o

1 menos, todavía mejor a 4,5 o menos e incluso mejor a 4,0 o
menos. Cuanto más bajo sea el pH, mejor. Además, la tempera-
tura del sistema de reacción debe llevarse a 10-95°C, prefe-
riblemente 25-85°C, todavía mejor 35-75°C y aún mejor 45-60°C.

5 Como materiales nucleares adecuados para formar las micro
cápsulas individuales, podemos mencionar los aceites natura-
les, minerales, animales o vegetales, aceites sintéticos y
similares. Son ejemplos de aceites minerales el petróleo y
las fracciones de petróleo como queroseno, gasolina, nafta
10 y aceite de parafina. Son ejemplos de aceites animales los
aceites de pescado, aceite de manteca y similares. Son ejem-
plos de aceites vegetales el aceite de cacahuet, aceite de
linaza, aceite de soja, aceite de castor, aceite de maíz y
similares. Son ejemplos de aceites sintéticos los bifenilos
15 (v.g. isopropilbifenilo, isoamilbifenilo, etc), compuestos
terfenílicos (v.g. los descritos en la solicitud de patente
alemana publicada n° 2.153.635), los compuestos de ácido fos-
fórico (v.g. fosfato de trifenilo), los compuestos naftaléni-
cos (v.g. diisopropilnaftaleno descrito en la solicitud de
20 patente alemana publicada n° 2.141.194 y en la patente esta-
dounidense 4.003.589), compuestos de metano (v.g. 2,4-dime-
tildifenilmetano que está descrito en la solicitud de paten-
te alemana publicada n° 2.153.634 y en la patente estadouni-
dese 3.836.383), compuestos de ácido ftálico (v.g. ftalato
de dietilo, ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo, etc),
25 compuestos salicílicos (v.g. salicilato de etilo) y similares.
Estos aceites se emplean habitualmente en una proporción del
5 al 50 % en peso, preferiblemente alrededor del 20 al 40 %
en peso.

30 A estos aceites naturales minerales, animales o vegeta-

1 les y aceites sintéticos pueden mezclarse adecuadamente pro-
ductos químicos agrícolas, medicinas, perfumes, productos
químicos, adhesivos, cristales líquidos, alimentos, mate-
5 riales limpiadores, precursores de colorantes, reveladores
del color, catalizadores, inhibidores de la corrosión y
similares, de acuerdo con el uso.

En el momento de la polimerización de la urea y el for-
maldehído de acuerdo con esta invención, puede agregarse
opcionalmente al sistema de reacción del 5 al 30 % en peso,
10 calculado sobre la cantidad de urea, de fenoles polihídricos
que evitan la coagulación de las cápsulas (v.g. en la Etapa
(1) o después de la Etapa (2) o en la Etapa (3)). Los feno-
les polihídricos están descritos en la patente estadouniden-
se 4.001.140. Son ejemplos de fenoles polihídricos el resor-
15 cinol, catecol, pirogalol, floroglucina, ácido gálico, hidro-
quinona, orcina , ácido tánico y similares.

El término resinas de urea-formaldehído en el sentido
utilizado en esta memoria se emplea en un sentido un poco
más amplio y no se limita estrictamente a las resinas cons-
20 tituidas por urea y formaldehído sino que también incluye las
amino-resinas. Las amino-resinas, en general, son las prepa-
radas a partir de compuestos que contienen por lo menos dos
grupos amino en una molécula, urea, y aldehídos, mediante
una reacción de polimerización. Son ejemplos de estas aminas
25 la guanidina, N-metilurea, tiourea y melamina. En esta memo-
ria, el término resinas de urea-formaldehído también inclu-
ye estas resinas de urea-formaldehído modificadas con com-
puestos amínicos. Generalmente, la amina puede agregarse
cuando se prepara la solución de alcohol polivinílico carbo-
30 xilado y urea durante el proceso o después de emulsionar y

1 dispersar la solución oleosa. Otra alternativa consiste en
agregar la amina cuando se está mezclando el formaldehído.
La cantidad de amina puede ser de 0 a 1 mol por mol de urea.
La patente estadounidense 4.001.140 describe el uso de amino-
5 resinas en la formación de microcápsulas.

Esta invención es muy útil para la producción de micro-
cápsulas, especialmente las que se aplican a hojas de copia
sensibles a la presión. De acuerdo con esta invención, los
alcoholes polivinílicos carboxilados se encuentran presentes
10 como electrolito macromolecular aniónico en el momento de
la formación de las películas de pared de resina de urea-for-
maldehído, lo que puede conducir a la producción de micro-
cápsulas con una gran resistencia al calor y baja permeabi-
lidad.

15 El tamaño de las microcápsulas puede ajustarse al fin
pretendido. En el caso de las hojas de copia sensibles a la
presión, el tamaño de las microcápsulas oscila preferible-
mente entre 1 y 20 micras, todavía mejor entre 1,5 y 10 mi-
cras y aún mejor entre 2 y 8 micras.

20 Esta invención será ilustrada con mayor detalle median-
te el siguiente ejemplo y ejemplos comparativos. Sin embar-
go, este ejemplo no debe considerarse limitativo del alcance
de la invención. Todas las partes, porcentajes, relaciones,
etc, se dan en peso salvo indicación en contrario.

25

EJEMPLO

Se disuelve en agua caliente un alcohol polivinílico
carboxilado (peso molecular: aproximadamente 100.000; grado
de saponificación: 90 % y contenido en carboxi: 5 moles por
ciento) para preparar una solución acuosa al 10 %. Se añaden
30 2,5 partes de urea y 0,25 partes de resorcinol a 25 partes

1 de la solución acuosa y se disuelve con agitación. El pH del sistema resultante se ajusta a 3,7 empleando ácido clorhídrico 1N.

5 A la solución acuosa antes obtenida se añaden 25 partes de diisopropilnaftaleno en las que se ha disuelto un 2,5 % de lactona violeta cristal y 1,0 % de azul de benzoil-leucometileno, con intensa agitación y se emulsiona para producir una emulsión de aceite/agua. La agitación se interrumpe cuando el tamaño de las gotitas de aceite es por término medio de 5 micras.

10 A esta emulsión se agregan 30 partes de una solución acuosa al 1,0 % de cloruro amónico. Se añaden gota a gota 6,4 partes de una solución acuosa de formaldehído al 37 % mientras se continúa agitando la solución y la temperatura del sistema se ajusta a 60°C. Se prosigue la agitación durante una hora y la temperatura del sistema se mantiene constante. Después el sistema se enfría a 25°C para dar una suspensión de cápsulas que contienen un aceite formador de color.

15 Las cápsulas obtenidas en este ejemplo son útiles para preparar hojas de copia sensibles a la presión.

20 EJEMPLO COMPARATIVO 1

25 Se produce una suspensión de cápsulas de la misma forma que en el ejemplo anterior, a excepción de que se utilizan 25 partes de una solución acuosa al 10 % de un copolímero de etileno-anhídrido maleico (EMA-21; nombre comercial, producido por Monsanto Chemical Co.) en lugar de 25 partes de una solución acuosa al 10 % de alcohol polivinílico carboxilado y el pH se ajusta empleando una solución acuosa al 20% de hidróxido sódico en lugar de ácido clorhídrico.

30

1

EJEMPLO COMPARATIVO 2

5

10

Se prepara una suspensión de cápsulas de la misma forma que en el Ejemplo, a excepción de que se utilizan 25 partes de una solución acuosa al 10 % de copolímero de éter vinilmetílico/anhídrido maleico (Gantrezan-139, nombre comercial, producido por General Anilíne. & Film ; peso molecular: aproximadamente 25.000) en lugar de 25 partes de una solución acuosa al 10 % de alcohol polivinílico carboxilado y el ajuste del pH se realiza empleando una solución acuosa al 20 % de hidróxido sódico en lugar de ácido clorhídrico.

EJEMPLO COMPARATIVO 3

15

20

Se intenta una encapsulación de la misma forma que en el Ejemplo a excepción de que se utilizan 25 partes de una solución acuosa al 10 % de ácido poliacrílico (G-36-10, nombre comercial, producido por Arakawa Kagaku, K.K.), en lugar de 25 partes de una solución acuosa al 10 % de alcohol polivinílico carboxilado y el pH se ajusta empleando una solución acuosa al 20 % de hidróxido sódico en lugar de ácido clorhídrico, pero se produce agregación entre las cápsulas obtenidas y se solidifica.

EJEMPLO COMPARATIVO 4

25

30

Se realizan todas las operaciones del proceso de encapsulación de la misma forma que en el Ejemplo a excepción de que se emplean 25 partes de una solución acuosa al 10 % de alcohol polivinílico (Poval-205, nombre comercial, producido por Kuraray Co.) en lugar de 25 partes de una solución acuosa al 10 % de alcohol polivinílico carboxilado, pero no pueden producirse películas de pared para cápsulas.

Se agregan 50 partes de agua a 50 partes de cada una de las suspensiones para cápsulas obtenidas en el Ejemplo,

1 en el Ejemplo Comparativo 1 y en el Ejemplo Comparativo 2
y el pH de la mezcla resultante se ajusta a 10. La mezcla se
aplica a una hoja de papel con un peso de 50 g/m^2 en una pro-
5 porción en seco de $4,2 \text{ g/m}^2$ con una varilla de recubrimiento
y se seca para producir una hoja recubierta de cápsulas (en
adelante denominada hoja A).

La hoja reveladora (en adelante hoja C) utilizada en
combinación con la hoja A para evaluar la resistencia al ca-
lor y la permeabilidad (coloración después de sumergir en
10 agua) de la película de las paredes obtenida se prepara como
sigue:

Se dispersan o disuelven 60 partes de caolín y 2 partes
de alquilbencenosulfonato sódico en 300 partes de agua y la
dispersión resultante se ajusta a pH 10 empleando una solución
15 acuosa al 10 % de hidróxido sódico. Agitando cuidadosamente
se agregan a la dispersión 70 partes de una solución acuosa
al 10 % de cloruro de cinc. Después, mientras continúa la
agitación, se inyecta en la dispersión resultante para desencadenar
la reacción una solución preparada disolviendo 0,1 equi-
20 valentes-gramo de ácido 3,5-di-ter-butyl-salicílico en 200
partes de una solución acuosa al 2 % de hidróxido sódico. A
la dispersión así obtenida se agregan 50 partes de un látex
de copolímero de estireno-butadieno carboxilado (con un con-
tenido de sólidos del 40 %) para preparar una solución de
25 recubrimiento. Esta solución de recubrimiento se aplica a
una hoja de papel con un peso de 50 g/m^2 empleando una vari-
lla de recubrimiento, de forma que se obtenga un contenido
en sólidos de $3,0 \text{ g/m}^2$, y se seca para preparar la hoja C.

Las características de las cápsulas se estudian como
30 sigue:

1 Resistencia al calor

5 Después de colocar la hoja A sobre la hoja C de manera que la superficie recubierta de cápsulas de la hoja A quede frente a la superficie recubierta de revelador de la hoja C y prensar bajo una presión de 600 kg/cm^2 , se mide la densidad de color sobre la superficie de la hoja C. Por otra parte, empleando una hoja A que se ha dejado durante 10 horas en una estufa calentada a 100°C , se realiza la misma medida. La resistencia al calor se evalúa basándose en el cambio de
10 la densidad de color causado por el tratamiento de calefacción descrito. Es decir, la resistencia al calor está representada por la relación entre la densidad de color alcanzada con la hoja A que se deja durante 10 horas a 100°C y la densidad de color obtenida con la hoja A que no ha recibido
15 ningún tratamiento térmico, cuya relación se multiplica por 100.

Las medidas de la densidad de color se realizan empleando un espectrofotómetro del tipo de reflexión (espectrofotómetro Beckman DB, longitud de onda de la medida: $610 \text{ m}\mu$).
20 Coloración por inmersión en agua

25 La superficie recubierta de cápsulas de la hoja A y la superficie recubierta de revelador de la hoja C se colocan cara a cara y se sumergen en agua durante 5 segundos. Después de secar, se mide la densidad de color sobre la superficie de la hoja A empleando el espectrofotómetro antes descrito.

30 Las características descritas de las paredes de las cápsulas en el Ejemplo, Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplo Comparativo 2 se encuentran todas ellas en la Tabla I con fines comparativos.

1

TABLA I

Características de las películas de la cápsula

	<u>Agregación</u>	<u>Resistencia al calor*</u>	<u>Coloración por inmersión en agua** (permeabilidad)</u>	
5	Ejemplo	nula	100	A
	Comparativo 1	nula	90	C
	Comparativo 2	nula	90	B

* 100: ningún problema en uso práctico.

90 o menos: descenso de la capacidad colorante con el transcurso del tiempo

10

** A: ideal para uso práctico

B: densidad de coloración algo alta - de uso práctico cuestionable

C: densidad de coloración considerablemente alta - inadecuado para uso práctico.

15

Puede verse en los resultados de la tabla que solamente las cápsulas del Ejemplo tienen una resistencia al calor adecuada para uso práctico y en cuanto a la coloración por inmersión en agua, las cápsulas del Ejemplo son las que presentan el mejor efecto anti-coloración.

20

Como se ha indicado antes, es evidente que la presencia de alcohol polivinílico carboxilado durante la formación de la pared de resina de urea-formaldehído puede dar lugar a una pared de cápsula con excelentes características (especialmente baja permeabilidad al sumergir en agua). Este resultado es inesperado y sorprendente a la vista del hecho de que el alcohol polivinílico que no contiene ningún grupo carboxi impide o no puede contribuir a la formación de películas de pared, como se demuestra en el Ejemplo Comparativo 4.

25

30

Aunque la invención ha sido descrita con detalle hacien

1 do referencia a realizaciones específicas de la misma, resul
tará evidente al experto en este campo que pueden incluirse
diversos cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu
y alcance de la misma.

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

REIVINDICACIONES

10 1. Un método de formación de microcápsulas que consis
te en formar una solución acuosa de un alcohol polivinílico
carboxilado, emulsionar y dispersar una solución hidrófoba
en dicha solución alcohólica para formar gotitas de la so
lución oleosa hidrófoba, añadir urea, opcionalmente un com
puesto que contiene por lo menos dos grupos amino y un al
15 dehído al sistema y someter a reacción de copolimerización
para formar una pared de resina alrededor de las gotitas
de aceite hidrófobas.

20 2.- Un método según la reivindicación 1, donde se
añade al sistema urea y formaldehído.

25 3.- Un método según la reivindicación 2, donde el al
cohol polivinílico carboxilado tiene un peso molecular de
1000 a 300.000 aproximadamente, un grado de saponificación
de 50% o más y un contenido en grupos carboxi de 1 a 40 mo
les por ciento aproximadamente.

30 4.- Un método según la reivindicación 2, donde el al
cohol polivinílico carboxilado se encuentra en el sistema
de polimerización en una proporción del 0,5 al 10% en peso,
calculada sobre el peso del sistema.

5.- Un método según la reivindicación 2, donde hay

1 presente además una sal ácida de amonio durante dicha polimerización.

5 6.- Un método según la reivindicación 2, donde hay presente además un fenol polihídrico durante dicha polimerización.

7.- Un método según la reivindicación 1, donde se añ de un compuesto que contiene por lo menos dos grupos amino.

10 8.- Un método según la reivindicación 7, donde dicho compuesto que contiene por lo menos dos grupos amino es guanidina, N-metilurea, tiourea o melamina.

9.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN METODO DE FORMACION DE MICROCAPSULAS.

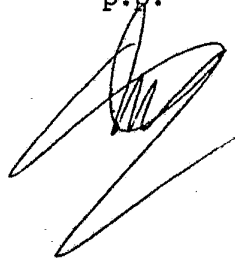
15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de dieciseis páginas mecanografiadas.

Madrid, 19 de Diciembre de 1.978

BERNARDO UNGRIA

P.P.

20



25

30