



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 277 101**

⑮ Int. Cl.:

B01J 13/02 (2006.01)

B01J 13/10 (2006.01)

B01J 13/16 (2006.01)

B41M 5/165 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **03748054 .8**

⑯ Fecha de presentación : **18.09.2003**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1539340**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **15.06.2005**

⑭ Título: **Procedimiento para encapsular correactantes coloreados disueltos de sistemas de reacción cromática, las cápsulas obtenidas posteriormente, así como su uso en papeles de reacción cromática.**

⑩ Prioridad: **20.09.2002 DE 102 43 921**

⑬ Titular/es: **Papierfabrik August Koehler AG.**
Hauptstrasse 2
77704 Oberkirch, DE

⑮ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2007

⑭ Inventor/es: **Pietsch, Günter**

⑮ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2007

⑭ Agente: **Roeb Díaz-Álvarez, María**

ES 2 277 101 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para encapsular correactantes coloreados disueltos de sistemas de reacción cromática, las cápsulas obtenidas posteriormente, así como su uso en papeles de reacción cromática.

5 La invención se refiere a un procedimiento para encapsular una disolución de correactantes coloreados de sistemas de reacción cromática presente en una emulsión acuosa mediante procedimientos de microencapsulación habituales, en el que el correactante coloreado se disuelve en primer lugar en un disolvente y a la disolución obtenida se añade con mezclado rápido un no disolvente, que en todo caso disuelve de forma insignificante el correactante coloreado, en 10 una cantidad que va a ajustar una disolución sobresaturada, la disolución sobresaturada se emulsiona inmediatamente en la fase acuosa con mezclado rápido e inmediatamente después se realiza el encapsulado.

15 Del documento DE3442268C2 se conoce un procedimiento del tipo anteriormente descrito. Este procedimiento se basa en que las disoluciones sobresaturadas de correactantes coloreados de sistemas de reacción cromática con proporciones especialmente altas de no disolventes económicos puedan encapsularse sin perjudicar la calidad de escritura del sistema de reacción cromática en un posterior proceso de escritura. En este caso, una disolución fuertemente 20 sobresaturada de los correactantes coloreados puede encapsularse siempre y cuando una disolución tal se someta inmediatamente después de su preparación a un proceso de emulsionado y encapsulación antes de que produzca una recristalización interferente prematura del correactante coloreado disuelto. Si las cápsulas obtenidas de este tipo se utilizan en sistemas de reacción cromática, entonces las reacciones cromáticas que se producen en el proceso de impresión transcurren sorprendentemente de manera no interferente, concretamente como si en las cápsulas no estuviera encerrado ningún sistema sobresaturado, sino un sistema puro no saturado. Los disolventes o no disolventes utilizados en este caso no son biodegradables. Por tanto, sería deseable utilizar disolventes biodegradables al menos en una determinada proporción sin que se perjudiquen los efectos ventajosos mencionados.

25 En el estado de la técnica ya se han descrito procedimientos según los cuales se utilizan, por ejemplo, ésteres alquílicos de aceites vegetales en los que la cuestión de la sobresaturación no desempeña ningún papel. Así, el documento EP0593192B1 trata de un material de grabado sensible a la presión en el que el material cromógeno está disuelto en un éster. En el caso de este éster se trata de un éster mono, di o trifuncional de un ácido monocarboxílico no aromático 30 que contiene una cadena de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, con al menos 5 átomos de carbono en la cadena, adicionalmente al átomo de carbono carboxilo. En este caso surge la limitación de que (a) el éster no está presente en una mezcla con aceite vegetal, (b) en caso de un diéster, éste no está presente en una mezcla con aceite de hidrocarburo y (c), si el éster comprende un palmitato de metilo, la composición cromógena está compuesta esencialmente por completo por éster(es), como se indica, y material cromógeno.

35 El documento EP0520639B1 describe un papel para copias sensible a la presión en el que el disolvente utilizado para el formador de color comprende un aceite vegetal. Adicionalmente contiene un éster mono o difuncional de un ácido monocarboxílico no aromático que presenta átomos de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, con al menos 3 átomos de carbono en la cadena.

40 El documento DE69504612T2 se refiere a, entre otros, microcápsulas para papeles de grabado sensibles a la presión. El agente cromógeno hidrófobo se disuelve posteriormente en un disolvente orgánico. Este disolvente puede 45 contener una mezcla que se ha obtenido por transesterificación de un aceite vegetal. Destaca que la transformación química de los aceites vegetales, aunque no se hayan eliminado las impurezas de los aceites de partida y no se haya modificado la composición de ácidos grasos de los mismos aceites, hace posible los resultados de ésteres sintéticos. Con esto deben reducirse los costes de preparación de este producto muy por debajo de los de los ésteres sintéticos. Esta exposición conocida también da a entender que, además de los productos de transesterificación todavía impurificados de un aceite vegetal, se utilizan aceites minerales pero en una cantidad que todavía garantiza una disolución completa del formador de color.

50 La invención se ha propuesto el objetivo de perfeccionar el estado de la técnica anteriormente descrito de tal manera que además pueda conducirse de manera económica y puedan producirse microcápsulas que satisfagan los requisitos necesarios para su aplicación en sistemas de grabado sensibles a la presión y ofrezcan ventajas ecológicas mediante la inclusión de aceite vegetales degradables o derivados de estos.

55 Según la invención, este objetivo se alcanza mediante el uso como disolvente de un éster alquílico C₁-C₈ de aceite vegetal.

60 En el caso de este éster alquílico C₁-C₈ se trata de un éster con un denominado grupo alquilo inferior con 1 a 8 átomos de carbono. Especialmente se trata de un resto alquilo inferior lineal o ramificado con un número de carbonos de 1 a 8. El resto alquilo es preferiblemente un grupo C₁-C₆, especialmente un C₁-C₄. Los restos alquilo se basan especialmente en una esterificación y/o transesterificación del aceite vegetal respectivo con metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, t-butanol, isómeros de pentanol y hexanol y/o 2-ethylhexanol. En el marco de la invención se prefieren especialmente ésteres metílicos de aceites vegetales, especialmente el éster metílico de aceite de colza, éste especialmente en forma purificada.

65 La invención no está sujeta a ninguna limitación esencial con respecto al aceite vegetal transesterificado del éster alquílico C₁-C₈. En este caso puede tratarse, por ejemplo, de aceite de palma enana, aceite de colza, aceite de soja,

aceite de linaza, aceite de maíz, aceite de palma, aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de semilla de algodón, aceite de coco, aceite de palmiste, aceite de nabina, aceite de ricino y aceite de madera.

En el marco de la invención se prefiere recurrir a un éster alquílico C_1 - C_8 de aceite de colza. En el caso del aceite de colza, según la situación actual del mercado están disponibles dos tipos especiales de aceite de colza. En este sentido, la característica distintiva es el contenido de ácido erúcico. Así, hay aceites de colza con un alto contenido de ácido erúcico ("high eruca acid rapeseed, HEAR") con un modelo de ácidos grasos especial en el que un constituyente esencial es el ácido erúcico, mientras que otros constituyentes principales están presentes en forma de ácidos grasos de $C18:1$, $C18:2$ y $C18:3$, mientras que el modelo de ácidos grasos de aceite de colza con bajo contenido de ácido erúcico muestra correspondientemente un claro desplazamiento en el modelo de ácidos grasos según el cual el contenido de ácido erúcico sólo constituye un pequeño porcentaje y los ácidos grasos $C18:1$ previamente designados, además de $C18:2$ y $C18:3$, el constituyente principal. Correspondientemente se remite a Michael Bockisch "Nahrungsfette und -öle", Handbuch der Lebensmittel-Technologie, editorial Eugen Ulmer, 1993, páginas 210/211. El cultivo de ambos tipos de colza expuestos llevó en los últimos tiempos a los denominados "tipos cero cero" o doble cero que tan sólo 10 contienen tanto ácido erúcico como glucosinolatos tóxicos en trazas, mientras que son ricos en ácido oleico. Por tanto, en principio puede recurrirse a ambos aceites de colza como material de partida para el éster alquílico que va a utilizarse según la invención en el que, en casos particulares, el aceite de colza con alto contenido de ácido erúcico ofrece ventajas, por tanto un rendimiento de escritura mejorado. En casos particulares se ha mostrado que 15 los efectos pretendidos se alcanzan especialmente cuando se transesterifica un aceite de colza con alto contenido de ácido erúcico para dar el éster alquílico C_1 - C_8 de aceite vegetal y se usa correspondientemente según la invención. En este sentido, los efectos pretendidos se alcanzan especialmente cuando el producto del procedimiento obtenido se ha liberado de impurezas, lo que también es válido para todos los otros ésteres alquílicos C_1 - C_8 de aceite vegetal que se consideran según la invención. Cuando se habla de un éster alquílico C_1 - C_8 de aceite vegetal, entonces con esto 20 debe designarse explícitamente una especie química, independientemente de cómo se haya preparado y/u obtenido en realidad. En principio también existe la posibilidad de obtener un éster alquílico C_1 - C_8 de aceite vegetal según la invención obtenido mediante la transesterificación de un aceite vegetal mediante composición de ácidos grasos adecuados y su esterificación con los alcoholes adecuados.

En el marco de la invención, el correactante coloreado explicado de sistemas de reacción cromática se transfiere a una disolución que contiene uno de los ésteres alquílicos C_1 - C_8 de aceite vegetal designados. En este caso, este disolvente puede ser único. No obstante, en distintos casos ha demostrado ser especialmente ventajoso que la disolución contenga adicionalmente otro disolvente que disuelva mejor los correactantes coloreados explicados que los ésteres alquílicos C_1 - C_8 de aceite vegetal y que se denomina "disolvente con buen poder disolvente". Cuando en este documento se habla de un "disolvente con buen poder disolvente", entonces este poder disolvente se refiere a los correactantes coloreados que van a encapsularse respectivamente. Si el correactante coloreado se disuelve en un disolvente tal en una cantidad que conduzca a una disolución satisfactoriamente concentrada y que va a encapsularse, entonces en este caso en ausencia del éster alquílico C_1 - C_8 de aceite vegetal que obligatoriamente va a utilizarse según la invención se habla de un "buen poder disolvente". Sólo sirve para comprobar el "buen poder disolvente" ya que en el marco de la invención no se recurre a este disolvente con buen poder disolvente solo, sino sólo junto con el éster alquílico C_1 - C_8 de aceite vegetal descrito.

Si debido a esto se utiliza, además del éster alquílico C_1 - C_8 de aceite vegetal que obligatoriamente va a utilizarse según la invención, un "disolvente con buen poder disolvente", entonces en este caso debería considerarse como pauta que su poder disolvente esté al menos aproximadamente un 10% por encima del éster alquílico C_1 - C_8 de aceite vegetal respectivo, a formador de color invariable, especialmente asciende a más del 20%, y muy especialmente a más del 30% (a, por lo demás, condiciones invariables).

Evidentemente, cada disolvente también debe tener carácter inerte en el sistema de sobresaturación que va a prepararse, es decir, ni debe modificarse químicamente ni modificar al compuesto químico respectivamente disuelto, que 50 también es válido para los ésteres alquílicos C_1 - C_8 de aceite vegetal que van a utilizarse según la invención. Así, las modificaciones que surjan dado el caso serán mínimas.

El "no disolvente" utilizado para los fines de la invención también es concretamente inerte en el sentido anteriormente explicado, sin embargo solo no formaría ninguna disolución suficientemente concentrada del correactante coloreado que respectivamente va a disolverse. En todo caso más bien disolvería a éste de forma insignificante, por ejemplo aproximadamente del 0,01 al 3%, especialmente del 0,1 al 0,3% o menos, lo cual es prácticamente insignificante con respecto a la concentración de la disolución de correactantes coloreados que va a encapsulase. Esto significaría, por ejemplo en el caso de la mayoría de los formadores de color conocidos, así como de sus correactantes coloreados ácidos, que generalmente son especialmente bien solubles en sistemas aromáticos porque en el término "no disolvente" se incluyen compuestos alifáticos apolares que desde puntos de vista prácticos no disuelven estos correactantes coloreados. Por tanto, en el resultado final ya pueden verse los términos "no disolvente", así como "disolvente", en forma de ésteres alquílicos C_1 - C_8 de aceite vegetal y "disolvente con buen poder disolvente" en cuanto a su poder disolvente en comparación con los compuestos que van a disolverse en forma de los correactantes coloreados mencionados. En cada caso se diferencia tan claramente su correspondiente poder disolvente que bajo este punto de vista pueden justificarse las definiciones usadas en este documento.

En el caso de los buenos disolventes designados se trata especialmente de disolventes aromáticos y/o parafinas cloradas. Entre estos se encuentran especialmente bifenilos alquilados, terfenilos parcialmente hidrogenados, xileno

5 arilados, como por ejemplo xililxileno, naftalinas alquiladas, en los que el resto alquilo contiene preferiblemente 3 a 10 átomos de carbono, y se trata especialmente del resto isopropilo, di-isopropilo, butilo, amilo, hexilo y/o 2-etylhexilo. Son adecuados los ftalatos de alquilo, especialmente los ftalatos de octilo, pero también compuestos aromáticos simples como benceno, alquilbencenos (por ejemplo metilbenceno, etilbenceno, propilbenceno, isopropilbenceno, amilbenceno y hexilbenceno), así como halogenobencenos, como clorobenceno. Como compuestos no aromáticos, que en el sentido de la invención también representan disolventes con buen poder disolvente, se indican especialmente parafinas cloradas. Entre entras son de importancia especial las parafinas cloradas de cadena lineal con 6 a 18 átomos de carbono y un grado de cloración del 20 al 60% en peso.

10 En el marco de la invención puede recurrirse a una pluralidad de no disolventes para los correactantes coloreados respectivos de sistemas de reacción cromática. En este caso se trata especialmente de disolventes no aromáticos, sus productos primarios o que se encuentran en la naturaleza en grandes cantidades y por eso son económicos o se producen de manera sencilla y por tanto rentable. Entre estos se encuentran especialmente compuestos alifáticos y cicloalifáticos. En este sentido, los constituyentes alifáticos y cicloalifáticos del petróleo desempeñan un papel importante, especialmente gasolina en bruto (gasolina) o sus fracciones parciales en forma de éter de petróleo, gasolina ligera, ligoína (bencina para lacas), gasolina pesada, petróleo lampante (queroseno), es decir, la segunda fracción principal del petróleo sometido a una destilación fraccionada, que contiene hidrocarburo parafínico con 9 a aproximadamente 20 átomos de carbono, así como también gasoil (fueloil, gasóleo) como tercera fracción principal de la destilación, que se compone de parafinas con 12 a 18 átomos de carbono y que se usa en motores diesel o para fines de 15 calefacción. También es adecuada gasolina de gas natural, que representa proporciones gaseosas de gasolina presentes en el gas natural y se elimina a partir del gas mediante compresión o mediante absorción en aceite.

20 Las fracciones alifáticas del petróleo anteriormente mencionadas se basan en un petróleo que mayormente contiene parafinas de cadena lineal. Además, también hay un petróleo (como la nafta soviética) que está compuesto por hasta el 80% de hidrocarburos cíclicos (naftenos). También puede recurrirse ventajosamente a las fracciones líquidas del nafteno. Entre estas se encuentran como representantes más importantes ciclopentano y ciclohexano, así como sus derivados de alquilo. Además, se consideran fracciones de petróleo de aquellos petróleos que, por lo que se refiere a su composición, ocupan una posición media entre los petróleos "parafínicos" y los "nafténicos".

25 La invención no está sujeta a ninguna limitación esencial en la elección de las relaciones de cantidades de no disolventes respecto a disolventes. El experto puede ajustar sin problemas aquella relación de pesos con la que se garantice que se efectúa el transcurso del procedimiento según la invención y finalmente se obtenga un material de cápsula valioso que haga posible la solución del objetivo tomado por base, véase anteriormente. En este caso se prefiere que el disolvente o la mezcla de disolventes y el no disolvente, especialmente en forma de disolvente no aromático, 30 se ajusten en una relación de pesos a la que a 1 parte en peso de disolvente o mezcla de disolventes le corresponda aproximadamente 0,5 a 4 partes en peso, especialmente aproximadamente 1 a 2,5 partes en peso de no disolvente. Para el caso en que se use un "buen" disolvente para los correactantes coloreados respectivos de un sistema de reacción cromática, además del éster alquílico C₁-C₈ de aceite vegetal al que va a recurrirse según la invención, se prefiere cuando a 1 parte en peso de buen disolvente se corresponde aproximadamente de 0,1 a 9 partes en peso, especialmente 35 aproximadamente 0,25 a 2 partes en peso de éster alquílico C₁-C₈ de aceite vegetal. En cada caso se ajusta, como ya se ha expresado varias veces, finalmente el sistema de sobresaturación explicado y se trata adicionalmente según la invención. En este sentido, con referencia a la temperatura ambiente debería ajustarse una sobresaturación de al menos el 5%, preferiblemente de al menos aproximadamente el 30% y especialmente más de aproximadamente el 50% en peso. En el marco de la invención, para una realización del procedimiento controlada de manera puramente artesanal 40 es desde luego posible alcanzar un grado de sobresaturación de más de aproximadamente el 60% en peso y en casos particulares también de más del 85% en peso.

45 El procedimiento según la invención es especialmente ventajoso para encapsular formadores de color de sistemas de reacción cromática, especialmente en papeles de reacción cromática en los que el formador de color y el correactante coloreado ácido se separan espacialmente el uno del otro en la superficie de dos papeles distintos en contacto o en la superficie de un único papel (papeles autógenos). En este sentido, como correactantes coloreados en sistemas de reacción cromática se consideran especialmente formadores de color básicos. En este caso se trata especialmente de los siguientes compuestos: diarilftalida, como 3,3-bis-(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalida (lactona violeta cristal) y 3,3-bis-(p-dimetilaminofenil)ftalida (lactona verde malaquita), leucauraminas, como por ejemplo, N-(2,5-diclorofenil)leucauramina, N-benzoilauramina, N-acetilauramina o N-fenilauramina, lactama rodamina B, como lactama N-(p-nitrofenil)rodamina B, poliarilcarbinoles, como bis-(p-dimetilaminofenil)metanol, carbinol violeta cristal. El grupo de formadores de color de los fluoranos, especialmente el de los fluoranos 2,7-di-N-sustituidos cuyos grupos amino o N-heterociclo están sustituidos, ha alcanzado una importancia especialmente económica (por motivos de integridad es de mencionar que en la bibliografía técnica las posiciones 3,7 del esqueleto de fluorano a veces también 50 se denominan posiciones 2,6, dependiendo del sistema de conteo aplicado en la nomenclatura). Tales formadores de color de fluorano se han descrito ampliamente en la bibliografía, por ejemplo en los documentos EP-A-276980, GB-B-1269601, GB-B-1374049, GB-B-2002801, GB-B-1182743. Además, formadores de color significativos se buscan del grupo de las 3,1-benzoxazinas, como por ejemplo 2-fenil-4-(4-dietilaminofenil)-4-(4-metoxi-fenil)-6-metil-7-dimetilamino-4H-benz-3,1-oxazina o compuestos isómeros de la misma. También son de cierta importancia benzo y 55 naftoespiropiranos. En este caso se trata de los denominados formadores de color primario, que en la reacción cromática deseada pueden formar prácticamente de manera momentánea un color mediante la reacción con el correactante coloreado ácido. Adicionalmente también se recurre a formadores de color secundario, cuya reacción cromática transcurre comparativamente lenta y contrarresta un rápido palidecimiento de la coloración formada por los formadores de

color primario. Para esto es especialmente adecuado N-benzoil-azul de leucometileno y/o un derivado de N-alquilcarbazolildifenilmetano.

En la técnica de reacciones cromáticas, especialmente en la técnica de papeles de reacción cromática, también es ventajoso en casos particulares encapsular disueltos los correactantes coloreados del formador de color. Para los correactantes coloreados ácidos habituales se utiliza especialmente un disolvente aromático. Entre los correactantes coloreados se encuentran resinas fenólicas ácidas, especialmente resinas de fenilaldehído como resinas de fenol-formaldehído. En el marco de la invención también pueden encapsularse las denominadas resinas fenólicas "quelatizadas" o "modificadas con cinc", en las que los protones fenólicos están sustituidos por cinc. Estas resinas fenólicas se describen, por ejemplo, en el documento US-A-3732120. En este sentido se consideran especialmente compuestos con una agrupación carboxilo ácido (también en forma de una estructura de anhídrido) como: polímeros de fenolacetileno, resinas de ácido maleico, polímeros mixtos de estireno-anhídrido del ácido maleico parcial o completamente hidrolizados y polímeros mixtos de etileno-anhídrido del ácido maleico, carboxipolimetileno y polímero mixto de éter fenilmetilénico-anhídrido del ácido maleico completa o parcialmente hidrolizado, resinas de p-halogenofenol-formaldehído, así como resinas del tipo de bisfenol A. Además, también son especialmente adecuados monómeros ácidos de compuestos fenólicos, como por ejemplo bis-(p-hidroxifenil)propano, derivados de naftoles, ésteres del ácido p-hidroxibenzoico y derivados del ácido salicílico.

Los correactantes coloreados ácidos anteriormente descritos de formadores de color son adecuados en el marco de la invención con especial preferencia para los siguientes formadores de color: lactona violeta cristal, fluoranos y compuestos de benzo-naftoespirano de reacción naranja, roja y verde oliva y/o negra.

La presente invención tampoco está sujeta a ninguna limitación esencial en la elección del procedimiento de encapsulación. En este caso puede recurrirse a los procedimientos de encapsulación conocidos que, en general, garantizan un encapsulado suficientemente rápido del sistema de disolución saturado recién formado del formador de color o su correactante coloreado ácido en forma de emulsión. En este sentido, la formación de una envoltura de cápsula, aunque todavía líquida, finaliza en general en el plazo de pocos segundos a pocos minutos. El encapsulado puede finalizarse en un marco temporal de sólo aproximadamente 2 minutos. Asimismo, las medidas posteriores, como por ejemplo el endurecimiento de la cápsula, no son de importancia crítica para la invención y pueden emplear tiempos de reacción considerablemente más largos. En el marco de la invención se prefiere especialmente el procedimiento de coacervación basado en gelatina, así como el procedimiento de condensación de melamina-formaldehído. Igualmente también son adecuados aquellos procedimientos habituales que no se basan en el principio de coacervación o condensación.

A continuación se explican todavía más detalladamente procedimientos de encapsulación adecuados: en el procedimiento de coacervación se prepara, por ejemplo, una disolución acuosa caliente a aproximadamente 50°C a partir de material coloidal hidrófilo ionizable (especialmente gelatina, goma arábiga, CMC, alginato o caseína), en el que al menos se seleccionan dos coloides cargados eléctricamente de polos contrarios. En caso de uso, por un lado, de gelatina y, por otro lado, por ejemplo goma arábiga, por encima del punto isoeléctrico de la gelatina (por ejemplo, pH 8) hay iones coloidales cargados de manera electronegativamente homogénea. La disolución del formador de color que va a encapsularse se emulsiona en esta disolución coloidal acuosa en la que se forma una emulsión del tipo aceite en agua. A continuación se reduce el valor de pH hasta aproximadamente 3,8 con dilución simultánea de la emulsión con agua mediante adición a la emulsión de ácido acético o clorhídrico acuoso muy diluido caliente a 50°C. En este sentido tiene lugar una inversión de carga electropositiva de las moléculas de gelatina, unida con una sedimentación del coacervato complejo líquido que va a formar la pared de la cápsula. Al enfriar la mezcla de 50°C a de 6 a 8°C se produce la gelatinización o solidificación de la pared de la cápsula. Un endurecimiento químico adicional de las paredes de la cápsula mediante reticulación de la gelatina mediante formaldehído o glutardialdehído conduce a dispersiones de cápsulas estables. Este procedimiento se describe, entre otros, en el documento US-A-2800457. Correspondientemente puede encontrar aplicación para encapsular el correactante coloreado ácido del formador de color.

Pero también hay procedimientos, como ya se ha mencionado, en los que las microcápsulas con una disolución rodeada de un correactante coloreado de un sistema de reacción cromática sin coacervación sólo se preparan mediante mezclado de un material aceitoso inmiscible en agua, de una disolución, al menos de una resina termoplástica, y agua. En este sentido, el agua produce la segregación de la resina de la disolución en forma de partículas sólidas alrededor de un núcleo del material aceitoso mencionado. Este procedimiento se describe en el documento US-A-3418250. Otros procedimientos de encapsulación relevantes a los que puede recurrirse en el marco de la invención resultan del documento DE-A-2940786, así como del documento 2652875.

En el procedimiento conocido del documento DE-A-2940786 se aprovecha la condensación de precondensados de melamina-formaldehído y/o de sus éteres alquílicos C₁-C₄ en agua mediante la dispersión del material esencialmente insoluble en agua que posteriormente va a formar el núcleo de las microcápsulas. La condensación tiene lugar en presencia de polímeros disueltos que contienen grupos iónicos negativamente cargados a valores de pH de 3 a 6,5 y a temperaturas de 20 a 100°C. La característica especial de este procedimiento consiste en que el polímero disuelto en agua es un homo o copolímero que lleva grupos ácido sulfónico, que no presenta ningún grupo fenilo y/o sulfofenilo y que tiene un valor de K según Fikentscher de 100 a 170, así como una viscosidad de 200 a 500 mPas a un gradiente de cizalladura de 489 s⁻¹ (medido en disolución al 20% en peso a 20°C), y el precondensado de melamina-formaldehído se añade continuamente o en partes conforme a la condensación. Este procedimiento puede controlarse fácilmente. Así, la cantidad necesaria óptima de polímeros solubles en agua puede determinarse fácilmente mediante sencillos experimentos en serie. En el documento DE-C1-3743427 se describe un procedimiento de encapsulación similar que

también se basa en la reacción de condensación de resinas de precondensados de melamina-formaldehído y/o sus éteres alquílicos C₁-C₄.

En el marco de la invención también puede recurrirse ventajosamente al procedimiento descrito en el documento

- 5 EP-B-016366, cuyo caso de aplicación especial se refiere a la preparación de microcápsulas que contienen la disolución de un formador de color. En este caso, la disolución de un formador de color se rodea en un disolvente orgánico de cápsulas de un producto de poliadición de un diisocianato especial y una diamina. En primer lugar se añade con calentamiento y con agitación un diisocianato adecuado a una disolución de un formador de color en un disolvente aromático. Entonces, esta fase orgánica se transfiere a una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) y se emulsiona
10 en un silbato ultrasónico. A esta emulsión se introduce con agitación una disolución acuosa de amina diluida. La cantidad de amina y de isocianato están en relación estequiométrica. Después de la adición de la amina todavía se agita posteriormente un tiempo determinado a temperatura ambiente y después a alta temperatura.

El procedimiento según la invención puede someterse a modificaciones mediante consideraciones puramente arte-

- 15 sanales en lo referente a determinados objetivos sin que se perjudiquen las ventajas pretendidas. También pueden ser adecuados otros procedimientos previamente no descritos para los fines de la invención, siempre y cuando garanticen que la disolución reciente más o menos fuertemente sobresaturada del correactante coloreado de sistemas de reacción cromática, especialmente en papeles de reacción cromática, se encapsula o rodea en un tiempo tan corto que antes del encapsulado se excluya en gran parte una recristalización prematura interferente de los correactantes coloreados
20 disueltos. Como pauta para la duración entre la preparación de la disolución sobresaturada y la formación de las gotitas individuales del medio que va a encapsularse con el inicio de la envoltura puede indicarse un tiempo de aproximadamente 1 a 60 segundos. En caso de óptima conducción del procedimiento este tiempo puede ser incluso menor, que es ventajoso. Se favorece una conducción provisional del procedimiento dado que el mezclado de los materiales de partida, por una lado la disolución más altamente concentrada posible del correactante coloreado respectivo y, por
25 otro lado, su no disolvente, se realiza en una mezcladora de alta velocidad, por ejemplo en una mezcladora tubular estacionaria, que se coloca inmediatamente antes del propio aparato de emulsión. La etapa determinante del tiempo de todo el procedimiento sólo estaría entonces todavía en el procedimiento de encapsulación. Los procedimientos de encapsulación habituales garantizan por lo general una rápida conducción del procedimiento.

- 30 Tecnológicamente, la presente invención puede explicarse del siguiente modo: debido a la rápida emulsión con posterior encapsulado de la disolución de correactante coloreado recién sobresaturada, especialmente del formador de color para papeles de reacción cromática, con una alta proporción de no disolvente, no se lleva a cabo de manera reconocible dentro de la cápsula el amplio proceso de cristalización que cabría esperar. Esto podría deberse, por ejemplo, a que las fuerzas de nucleación dentro de las cápsulas o en las paredes internas de la cápsula no son suficientes.
35 No obstante, por otro lado es probable que transcurran procesos de cristalización en microforma, al menos en un alcance determinado, pero éstos transcurren para dar precipitados de cristales especialmente finos, pero estos conducen a precipitados de cristales especialmente finos o coloidales dispersos, que prácticamente se corresponden con una dispersión molecular en la que este estado de dispersión no produce un efecto desventajoso en el posterior uso práctico, así por ejemplo, de cápsulas con un contenido de una disolución de un formador de color en papeles de reacción
40 cromática en el proceso de escritura. El posible mecanismo de acción anteriormente expuesto no debe ser vinculante. Otros mecanismos de acción también podrían dar una explicación.

- 45 La ventaja especial de la invención consiste en que la proporción de no disolvente puede llegar a ser excepcionalmente alta, en casos particulares incluso hasta de aproximadamente el 85% en peso y más del sistema de disolución total. Esto significa que el precio del sistema total de disolventes se determina esencialmente por el no disolvente económico. Si el encapsulado tiene lugar a partir de un sistema de disolución de este tipo, entonces se obtienen cápsulas que, con respecto a su aptitud en sistemas de reacción cromática, al menos son equivalentes a las cápsulas conocidas que se preparan a partir de sistemas no sobresaturados. Mediante la inclusión obligatoria según la invención de ésteres alquílicos C₁-C₈ de aceite vegetal se manifiestan otras ventajas sorprendentes. Especialmente se manifiestan
50 reforzadas en caso de uso de ésteres alquílicos C₁-C₈ de aceite colza, preferiblemente éster metílico de aceite de colza. Así se ha demostrado que el rendimiento de escritura mejora claramente en comparación con los sistemas utilizados hasta la fecha. Esto puede atribuirse, entre otras cosas, a que las cápsulas obtenidas muestran de manera sorprendente según la curva de distribución de Gauss una estrecha distribución de tamaños de partícula, especialmente una curva de distribución estrecha y monomodal. Por tanto, ya que aumenta la intensidad de color de un impreso correspondiente con sistemas de copia reactiva de este tipo, de esto resulta, cuando se pretende la misma intensidad de color, la posibilidad de reducir la masa de la microcápsula/m², lo que significa una ventaja económica. Así se ha demostrado que, independientemente del procedimiento de estucado (recubrimiento por rodillos, recubrimiento por rasquetas o
55 máquina de recubrimiento de cortina), a rendimiento de escritura comparable son posibles ahorros de formador de color de aproximadamente del 20 al 30% y en casos particulares incluso mayores.

- 60 Además, la distribución monomodal conduce a otras ventajas. Así, la alta sensibilidad al roce no deseada, que se determina en sistemas conocidos, se reduce fuertemente mediante la exclusión de microcápsulas sobredimensionadas. En gran parte se excluyen las microcápsulas ineficaces con diámetro demasiado pequeño, en el intervalo de aproximadamente 1 µm, lo que también significa una ventaja en los gastos. Las microcápsulas demasiado pequeñas son, en general, inútiles, mientras que las mayores muestran una superficie efectiva demasiado alta para el rozamiento y el manejo. Con esto siempre se desea tener a disposición cápsulas que sean en gran parte monomodales a estrecha distribución de tamaños de partícula (por ejemplo, diámetro medio de partículas de aproximadamente 4 ± 1 micrómetros, especialmente aproximadamente 4 ± 0,5 micrómetros). Además, la biodegradabilidad está positivamente influida

por la incorporación de ésteres alquílicos de aceite vegetal. Una ventaja especial de la presente invención está en un ahorro de energía muy considerable en la emulsión de la disolución que va a encapsularse. Generalmente así puede reducirse, en general, el número de revoluciones del aparato de emulsión a tamaño de cápsula invariable de 3700 rpm a aproximadamente 3100 rpm. Esto se corresponde con un ahorro de energía de aproximadamente el 30%. Además, se

- 5 muestra que tiene lugar una reducción considerable de la "deposición de formador de color". Esto debe entenderse del siguiente modo: hojas intermedias con revelador cromático sobre la cara CF (cara superior, "coated front") tienden, después de la impresión con tintas en el procedimiento de offset seco o húmedo, a depositar formador de color. En este sentido, en el plazo de pocos días, por ejemplo después de 1 a 2 días, el formador de color liberado en el rodillo impreso pasa mediante destrucción indeseada de las cápsulas de la cara CB de la hoja intermedia a la cara CF de la hoja 10 intermedia de la siguiente capa. Mediante esto aparece una reducción muy considerable en la puesta en práctica de la presente invención. Mediante la posibilidad ya explicada de reducir la cantidad de formador de color, este fenómeno de la deposición de formador de color se reduce aún más.

15 La invención debe explicarse a continuación mediante distintos ejemplos, así como una figura. La figura muestra en forma esquemática la conducción del procedimiento según la invención. En este caso se hace referencia al encapsulado de un formador de color para papeles de reacción cromática. Correspondientemente también sirve para el encapsulado de un correactante coloreado ácido del formador de color.

20 Según la figura, una disolución de lactona violeta cristal se encuentra en una mezcla de 30 partes en peso de xilixileno y 15 partes en peso de éster metílico de aceite de colza en el recipiente 1, mientras que en el recipiente 2 hay queroseno desaromatizado (disolvente alifático o no aromático). En el recipiente 3 se encuentra una disolución coloidal acuosa de gelatina que posteriormente forma el material de la cápsula. En el recipiente 4 se encuentra el segundo componente coloidal como disolución acuosa de goma arábiga. La disolución de formador de color del recipiente 1 entra por la conducción 6 en el cabezal 13 de bombeo del sistema 29 de dosificación (bombas de dosificación). El 25 sistema 29 de dosificación presenta, además del cabezal 13 de bombeo, otros cabezales 14, 15 y 16 de bombeo. El no disolvente del recipiente se conduce al cabezal 14 de bombeo por la conducción 7. Los materiales mencionados de los recipientes 1 y 2 llegan por los cabezales 13 o 14 de bombeo por la conducción 17 o 18 en la mezcladora 19 tubular estática. La mezcladora 19 tubular representa un reactor de flujo pistón. La capacidad de elevación de los cabezales 13 y 14 de bombeo se regula de tal manera que la relación de mezcla de la disolución de formador de color, que contiene 30 30 partes en peso de xilixileno y 15 partes en peso de éster metílico de aceite de colza, respecto a queroseno en la mezcla de disolventes recién reunida ascienda a 1 : 1,22.

35 Esta mezcla se conduce a otra mezcladora 22 tubular estática por la conducción 21. Al mismo tiempo se alimenta a la mezcladora 22 tubular estática el material de pared de la cápsula mediante el cabezal 15 de bombeo del sistema 29 de dosificación por la conducción 20. En este caso se trata de una mezcla de disoluciones de gelatina y goma arábiga de los recipientes 3 y 4, que se mezclan homogéneamente en el recipiente 10 por la conducción 8 y 9. La mezcla se transfiere después de la manera mencionada. La emulsión gruesa formada en la mezcladora 22 de alta velocidad se conduce por una conducción 23, así como un aparato 24 de emulsión fina, así como una conducción 26, al recipiente 28 de coacervación. Al mismo tiempo, para la coacervación se introducen aditivos necesarios del recipiente 5 por la 40 conducción 12, el cabezal 16 de bombeo del sistema 29 de dosificación y la conducción 25 en el recipiente 28 de coacervación. En este caso se trata de la disolución ácida acuosa que inicia la coacervación. En el recipiente 28 de coacervación con el agitador 27 se ajusta en primer lugar un sistema en el que el material de pared de la cápsula todavía está líquido, pero ya está presente una envoltura líquida de las gotitas que van a encapsularse. El tiempo para la formación de la envoltura líquida de la cápsula asciende a sólo pocos segundos, por ejemplo 15 segundos. 45 Despues de abandonar el recipiente 28 de coacervación por el orificio 31 de descarga, la masa extraída se enfriá de 50°C a aproximadamente de 6 a 8°C. El material de pared de la cápsula solidifica debido a este enfriamiento. Para conferir irreversiblemente la dureza deseada a las paredes de la cápsula de las cápsulas formadas de un diámetro de aproximadamente 3 a 10 µm, la dispersión de cápsula obtenida se endurece de manera conocida, por ejemplo, con ayuda de una disolución de formalina. En la figura descrita no se muestra el dispositivo al que se recurre para este 50 enfriamiento y endurecimiento. Se conocen dispositivos de este tipo.

Los siguientes ejemplos muestran formulaciones de la disolución sobresaturada de correactantes coloreados que va a encapsularse según la invención de sistemas de reacción cromática:

55 Ejemplo 1

Formulación del aceite que va a encapsularse

60	Lactona violeta cristal 9-N-Butil-carbazolil-(3)-4',4"-bis (N-metil-N-fenilamino)-difenilmetano	1,9% en peso
		0,7% en peso
	Monoisopropilbifenilo	17,4% en peso
	Éster metílico de aceite de colza	20,0% en peso
65	Queroseno desaromatizado	60,0% en peso
		<u>100,0% en peso</u>

ES 2 277 101 T3

Ejemplo 2

Formulación del aceite que va a encapsularse

5	Lactona violeta cristal	0,94% en peso
	6-(N-Etil-N-p-tolilamino)-2-metil-fluorano	0,45% en peso
	1,3-Dimetil-6-dietilamino-fluorano	0,56% en peso
	2-Dibencilamino-6-dietilamino-fluorano	0,85% en peso
10	2-Fenilamino-3-metil-6-dietilamino-fluorano	2,00% en peso
	Mezcla de formador de color de reacción negra	4,80% en peso
	Cloroparafina	10,00% en peso
	Éster metílico de aceite de colza	30,20% en peso
15	Queroseno desaromatizado, rico en naftenos	<u>55,00% en peso</u>
		<u>100,0% en peso</u>

Ejemplo 3

Formulación del aceite que va a encapsularse

20	Mezcla de formador de color de reacción negra según el ejemplo 2:	4,8% en peso
	Diisopropilnaftalina	15,0% en peso
25	Éster metílico de aceite de colza	20,0% en peso
	Aceite de hidrocarburo alifático, purificado	60,2% en peso
		<u>100,0% en peso</u>

Ejemplo 4

Formulación del aceite que va a encapsularse

30	Lactona violeta cristal	0,68% en peso
	Éster 6-dietilamino-2-carboxietílico-fluorano	0,40% en peso
	6-(N-Etil-N-p-tolilamino)-2-metil-fluorano	0,32% en peso
	6-Dimetilamino-2-dibencilamino-fluorano	0,60% en peso
	6-Dietilamino-2-fenilamino-3-metil-fluorano	1,40% en peso
40	Mezcla de formador de color de reacción negra	3,40% en peso
	Éster metílico de aceite de colza	40,00% en peso
	Queroseno purificado, desaromatizado	<u>56,60% en peso</u>
	Disolución de formador de color que va a encapsularse	<u>100,00% en peso</u>

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para encapsular una disolución presente en una emulsión acuosa de correactantes coloreados de sistemas de reacción cromática mediante procedimientos de microencapsulación habituales, en el que el correactante coloreado se disuelve en primer lugar en un disolvente y a la disolución obtenida se añade con mezclado rápido un no disolvente, que en todo caso disuelve de forma insignificante el correactante coloreado, en una cantidad que va a ajustar una disolución sobresaturada, la disolución sobresaturada se emulsiona inmediatamente en la fase acuosa con mezclado rápido e inmediatamente después se realiza el encapsulado, **caracterizado** porque como disolvente se usa un éster alquílico C₁-C₈ de aceite vegetal.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se usa un éster metílico de aceite vegetal.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque como éster metílico de aceite vegetal se usa un éster metílico de aceite de colza, obtenido especialmente a partir de aceite de colza rico en ácido erúcico.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el éster metílico de aceite de colza se utiliza en forma purificada.
- 20 5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque adicionalmente se usa un buen disolvente que disuelve el correactante coloreado de sistemas de reacción mejor que el éster alquílico C₁-C₈ de aceite vegetal.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque como buen disolvente de mejor poder disolvente se usan disolventes aromáticos y/o parafinas cloradas.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque como disolvente aromático se usan bifenilos alquilados, naftalinas alquiladas, terfenilos alquilados, xilenos arilados y/o compuestos de diarilalcano.
8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque como no disolvente se usa un disolvente no aromático.
- 35 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque como disolvente no aromático se usa un hidrocarburo alifático y/o cicloalifático.
10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes 5 a 9, **caracterizado** porque a 1 parte en peso de disolvente o mezcla de disolventes le corresponde aproximadamente de 0,5 a 4 partes en peso, especialmente aproximadamente de 1 a 2,5 partes en peso de no disolvente.
- 40 11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes 6 a 10, **caracterizado** porque a 1 parte en peso de buen disolvente le corresponde aproximadamente de 0,1 a 9 partes en peso, especialmente aproximadamente de 0,25 a 2 partes en peso de éster alquílico C₁-C₈ de aceite vegetal.
- 45 12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque como correactante coloreado de sistemas de reacción cromática se encapsula un formador de color básico.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque como formador de color básico se utiliza un derivado de lactona, derivado de fluorano, derivado de ftalida, derivado de difenilmetano, derivado de trifenilmetano, derivado de oxazina y/o derivado de espiropirano.
- 50 14. Procedimiento según la reivindicación 12 ó 13, **caracterizado** porque adicionalmente como formador de color se utiliza N-benzoil-azul de leucometileno y/o un derivado de N-alquilcarbazolidifenilmetano.
15. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes 12 a 14, **caracterizado** porque se encapsula el correactante coloreado ácido del formador de color básico.
- 55 16. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque como correactante coloreado ácido se encapsulan un compuesto fenólico ácido y/o un derivado de ácido salicílico modificado con cinc y/o minerales arcillosos activados ácidos.
- 60 17. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque para el encapsulado se aplica el procedimiento de coacervación.
18. Microcápsulas para sistemas de reacción cromática sensibles a la presión que pueden obtenerse según un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes 1 a 17, y **caracterizadas** porque el correactante coloreado respectivo está presente dentro de las microcápsulas en un sistema sobresaturado que contiene como disolvente, además de un no disolvente, un éster alquílico C₁-C₈ de aceite vegetal.

19. Microcápsulas según la reivindicación 18, **caracterizadas** porque a una parte en peso de disolvente o mezcla de disolventes le corresponden aproximadamente de 0,5 a 4 partes en peso, especialmente aproximadamente de 1 a 2,5% en peso de no disolvente.
- 5 20. Microcápsulas según la reivindicación 18 ó 19, **caracterizadas** porque el éster alquílico C₁-C₈ de aceite vegetal está presente en forma de un éster metílico de aceite vegetal, especialmente en forma de un éster metílico de aceite de colza.
- 10 21. Microcápsulas según una de las reivindicaciones 18 a 20, **caracterizadas** porque el sistema sobresaturado contiene adicionalmente un buen disolvente que disuelve el correactante coloreado mejor que el éster alquílico C₁-C₈ de aceite vegetal.
- 15 22. Microcápsulas según la reivindicación 21, **caracterizadas** porque a 1 parte en peso de buen disolvente le corresponden aproximadamente de 0,1 a 9 partes en peso, especialmente aproximadamente de 0,25 a 2 partes en peso de éster alquílico C₁-C₈ de aceite vegetal.
23. Microcápsulas según la reivindicación 21 ó 22, **caracterizadas** porque el buen disolvente está presente en forma de un disolvente aromático y/o una parafina clorada.
- 20 24. Microcápsulas según la reivindicación 23, **caracterizadas** porque el disolvente aromático está presente en forma de bifenilos alquilados, naftalinas alquiladas, terfenilos alquilados, xilenos arilados y/o en forma de compuestos de diarilalcano.
- 25 25. Microcápsulas según al menos una de las reivindicaciones precedentes 18 a 24, **caracterizadas** porque el no disolvente está presente como disolvente no aromático, especialmente en forma de un hidrocarburo alifático y/o cicloalifático.
- 30 26. Microcápsulas según al menos una de las reivindicaciones precedentes 18 a 25, **caracterizadas** porque como correactante coloreado se encapsula un formador de color básico.
27. Microcápsulas según la reivindicación 26, **caracterizadas** porque como formador de color básico se encapsula un derivado de lactona, derivado de fluorano, derivado de ftalida, derivado de difenilmetano, derivado de trifenilmetano, derivado de oxazina y/o derivado de espiropirano.
- 35 28. Microcápsulas según al menos una de las reivindicaciones precedentes 18 a 27, **caracterizadas** porque se encapsula un correactante ácido del formador de color básico de un sistema de reacción cromática.
29. Microcápsulas según la reivindicación 28, **caracterizadas** porque como correactante ácido se encapsula un compuesto fenólico ácido, un derivado de ácido salicílico modificado con cinc y/o minerales arcillosos activados ácidos.
- 40 30. Microcápsulas según al menos una de las reivindicaciones 18 a 29, **caracterizadas** porque a temperatura ambiente (20°C) el grado de sobresaturación del sistema encapsulado asciende a al menos 5%, especialmente a al menos aproximadamente 30%.
- 45 31. Microcápsulas según la reivindicación 30, **caracterizadas** porque la sobresaturación asciende a más del 50% en peso, especialmente a aproximadamente más del 60% en peso.
- 50 32. Microcápsulas según al menos una de las reivindicaciones 18 a 31, **caracterizadas** porque su diámetro medio de partícula está entre aproximadamente 3 y 5, especialmente entre aproximadamente 3,5 y 4,5 μm .
- 55 33. Uso de las microcápsulas según al menos una de las reivindicaciones precedentes 18 a 32 con una microdispersión encapsulada de un formador de color básico que aporta un color mediante la reacción con correactantes ácidos, en papeles de reacción cromática.

60

65

