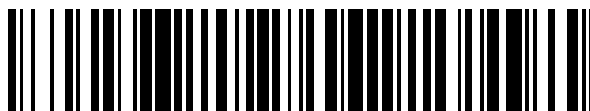


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 438**

51 Int. Cl.:

B01J 13/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.07.2008 PCT/EP2008/006259**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2009 WO09015872**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2008 E 08785205 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2175979**

54 Título: **Microcápsulas mejoradas y su producción**

30 Prioridad:

30.07.2007 DE 202007010668 U

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.07.2017

73 Titular/es:

**FOLLMANN GMBH & CO. KG (100.0%)
Heinrich-Follmann-Strasse 1
32423 Minden, DE**

72 Inventor/es:

**MUES, DANIEL;
RÖTHEMEIER, ASTRID;
RÖSLER, THOMAS y
LAST, KLAUS**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 627 438 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

Microcápsulas mejoradas y su producción

5 La presente invención se refiere a composiciones de microcápsula con una parte de aldehído reducida, en particular formaldehído, las cuales contienen resinas duroplásticas, en partículas resinas aminoplásticas y fenoplásticas, así como también se refiere a un procedimiento para la producción mejorada de resina duroplástica. La presente invención se refiere, además, a las microcápsulas que pueden obtenerse a través del procedimiento y a usos específicos de las microcápsulas que pueden obtenerse de ese modo. Se describe además un procedimiento para producir microcápsulas a base de resinas duroplásticas, el cual conduce a una homogeneidad mejorada de las microcápsulas así obtenidas.

10 Los acumuladores de calor latente almacenan energía térmica de forma latente, es decir oculta, a través de la modificación del estado de agregación de un agente acumulador. En la carga de los acumuladores de calor comerciales se utilizan mayormente sales especiales o parafinas como agente acumulador, las cuales absorben mucha energía térmica (calor de fusión) y, dependiendo de la transición de fases, la liberan nuevamente al endurecerse (descarga). Se aprovechan por tanto las transiciones entre fases líquido a sólido, así como líquido a
15 cristalino. La ventaja de esta técnica de acumuladores térmicos se basa principalmente en acumular la mayor cantidad de energía térmica posible en la masa más reducida posible dentro de un intervalo de temperatura de fusión claramente determinado de forma precisa (dependiendo del material). Los así llamados *Phase Change Materials* (abreviado PCM) se utilizan como acumuladores de calor latente en distintos sectores, como por ejemplo en la química aplicada a la construcción, en materiales de madera, para propiedades de arranque en frío
20 mejoradas en la tecnología vinculada a motores, en sistemas de intercambio de calor, también en el área de la ventilación abierta centralizada y descentralizada, etc. Puesto que los materiales acumuladores de calor latente, en función de la temperatura, se presentan también en la fase líquida, los materiales dificultan mucho directamente el procesamiento. Como consecuencia se producirían separaciones de materiales y pérdidas de emisión. Por tanto, para proteger las sustancias activas correspondientes la microcápsula forma el sistema elegido para esos sistemas
25 de acumuladores de calor latente.

En los últimos años se han investigado nuevas combinaciones de materiales para la acumulación de calor latente. En DE- A-101 39 171 se utilizan, por ejemplo, acumuladores de calor latente microencapsulados en placas de cartón-yeso. En EP-A-1 029 016 se describe el uso de sistemas de cápsulas de acrilato altamente reticulados con
30 agentes acumuladores de calor latente como material del núcleo para el uso en materiales de construcción de hormigón o vendajes de yeso.

Por microcápsulas se entiende, en general, estructuras de cubierta y núcleo con magnitudes en el orden de 1-1000 μm , las cuales pueden contener sustancias sólidas, gases o líquidos como material de núcleo y las cuales están recubiertas con un material de pared. Las sustancias microencapsuladas, debido a su encapsulación, suelen ser
35 polvos con más o menos capacidad de fluir y, junto con su utilización como acumuladores de calor latente pueden utilizarse en muchos otros sectores. Además, a través de la utilización de microcápsulas, pueden enmascarse aromas o sabores desagradables, y se pueden fijar las sustancias volátiles en la microcápsula. Asimismo, el material de envoltura de las microcápsulas ofrece protección frente a influencias externas, como por ejemplo la luz, el aire y la humedad.

Las microcápsulas, junto con su utilización en acumuladores de calor latente, pueden emplearse también por
40 ejemplo en agentes de pulimento y/o detergentes y limpiadores, como separador en tintas de impresión, como parámetro para investigaciones médico-microscópicas, para producir papel carbón, etc. Junto con las esferas completas se conocen las microcápsulas que, como material de núcleo, pueden contener sustancias líquidas, sólidas o gaseosas, no solubles en agua o esencialmente no solubles. Como material para las paredes de la cápsula son comunes por ejemplo las resinas de melamina-formaldehído, poliuretano, gelatinas, poliamidas o
45 poliureas, donde las microcápsulas hechas de resinas aminoplásticas, sobre todo resinas de melamina-formaldehído, se consideran especialmente interesantes, en particular en los acumuladores de calor latente, debido a su elevada densidad de reticulación. La ventaja de las microcápsulas con paredes de la cápsula de resinas de melamina-formaldehído reside en su excelente compactibilidad, en su estabilidad mecánica y en su reproducibilidad.

50 Así, EP-A-0-383 358 y DE-A-3 814 250 describen materiales fotosensibles que están protegidos con microcápsulas, cuyas paredes están formadas por resinas de melamina-formaldehído. Sin embargo, en esas microcápsulas de resinas de melamina-formaldehído se considera una desventaja el hecho de que éstas, debido a diferentes reacciones de equilibrio, también contengan siempre con la resina una cantidad determinada de formaldehído libre, así como que también liberen siempre una cantidad determinada de formaldehído durante su
55 producción, su procesamiento posterior o su utilización.

La emisión de formaldehído en materiales de construcción, como componentes, por ejemplo, en sistemas de adhesivos como colas de resina de urea formaldehído en la producción de muebles, madera aglomerada, tableros,

maderas contrachapadas y otros materiales de madera, pero también en microcápsulas de melamina-formaldehído-resina para otros ámbitos de aplicación, puede ser una causa de la carga contaminante en interiores. De este modo, en el caso de una aplicación inadecuada, el formaldehído puede provocar en los seres humanos alergias de contacto, así como efectos promotores de alergias, los cuales en un caso extremo pueden producir una dermatitis de contacto alérgica (tipo IV) y una urticaria de contacto (tipo I). Además, el formaldehído puede causar irritaciones en la piel, en las vías respiratorias o en los ojos. El formaldehído figura en la lista alemana de Concentraciones Máximas Admisibles (MAK) bajo el párrafo III-B "sustancias con sospecha fundada de potencial cancerígeno". El valor MAK está fijado en 0,5 ppm, así como en 0,6 mg/m³. El efecto carcinógeno del formaldehído fue comprobado en ensayos con animales, en ratas y ratones, en concentraciones elevadas. En el caso de bacterias, insectos y determinados vegetales, así como en cultivos celulares humanos, a través de la exposición con formaldehído se comprobaron también efectos mutágenos. Las investigaciones en personas sensibles demuestran que se presenta un perjuicio para el bienestar a partir de 0,05 ppm/m² de formaldehído en el aire ambiente.

Por ese motivo, ya existe una necesidad básica de reducir la exposición de los seres humanos al formaldehído y, con ello, también de reducir la parte de liberación de formaldehído al utilizar materiales de construcción correspondientes.

Para separar el exceso de formaldehído de las microcápsulas, por ejemplo con paredes de resina de melamina-formaldehído, durante la producción de las microcápsulas puede añadirse urea o aminas como los así llamados captadores de formaldehído.

De este modo, por ejemplo en EP-A-0 026 914 y EP-A-0 218 887, se describen cápsulas de resinas de melamina-formaldehído que se caracterizan por un tamaño regular de la cápsula y por una elevada compactibilidad, en las cuales el formaldehído se une a la etilénrea y/o a la melamina después del endurecimiento, como captador de formaldehído. También en EP-A-0 319 337 y US-A-4 918 317 se describen procedimientos en donde se añade urea al final del endurecimiento para separar el exceso de formaldehído.

En esos procedimientos conocidos para reducir el formaldehído mediante urea o aminas, se considera desventajoso el hecho de que las cápsulas resultantes presentan un aroma desagradable debido a la urea o a la amina y el hecho de que, debido a la urotropina formada y a los productos de reacción de Mannich conocidos por el experto durante el tratamiento térmico (por ejemplo durante el secado por atomización), tienden en mayor medida a la redisociación del formaldehído libre.

En EP 1 797 947 A se describe un procedimiento para producir microcápsulas con una pared de polímeros que se reticula con melamina-formaldehído, donde dichas cápsulas se tratan con agentes oxidantes.

Por lo tanto, es objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para producir resinas duroplásticas, en donde se reduzca el contenido de aldehído, en particular el contenido de formaldehído. En particular, el procedimiento debe ser apropiado para la reducción de formaldehído para producir microcápsulas o composiciones que contengan microcápsulas con paredes de la cápsula que comprendan resinas duroplásticas, en particular resinas fenoplásticas y/o resinas aminoplásticas, como resinas de urea, de formaldehído o de melamina-formaldehído. Las microcápsulas deben emitir menos formaldehído, lo menos posible, tanto durante su producción como también durante su posterior utilización, en comparación con las microcápsulas conocidas, presentando a pesar de ello buenas propiedades técnicas en cuanto a la aplicación. Según otro aspecto de la presente invención, por lo tanto, debe proporcionarse un procedimiento general, es decir, independiente del contenido de aldehído de las microcápsulas, que permita la producción de microcápsulas lo más homogéneas posibles y que puedan dispersarse de forma adecuada.

Dicho objeto se alcanzará debido a que la producción de resinas duroplásticas se realiza, al menos parcialmente, en presencia de agentes oxidantes. Para ello, a la composición de resina utilizada puede añadirse un agente oxidante, por ejemplo peróxido de hidrógeno. En particular se consideran preferentes las microcápsulas cuyo material de pared, aún antes del endurecimiento, a saber durante o después de la fase de reposo del proceso de formación de la cápsula, se trate con agentes oxidantes. De manera complementaria se prevé la adición de ácido salicílico, así como derivados del ácido salicílico.

Se ha comprobado que es especialmente ventajoso añadir el agente oxidante sólo una vez que la pared de la cápsula ya se encuentre formada de forma estable. De este modo, como material de pared "estable" se entiende aquel material que mantiene el material de núcleo encerrado por la cápsula (por ejemplo aceites aromáticos) bajo las condiciones de almacenamiento habituales de la suspensión. De este modo, un material de pared es "estable" cuando el material del núcleo es mantenido en la cápsula (y no se deshace) e impide una fusión ("unión") en la suspensión.

Las condiciones de almacenamiento normales de la suspensión son por ejemplo temperaturas de +5 a +25 °C. La formación de un material de pared estable generalmente presupone el hecho de que durante el proceso de producción se dispone de un tiempo de reacción lo suficientemente largo ("fase de reposo") para la formación del

material de pared. Se considera especialmente ventajoso añadir el agente oxidante una vez finalizada esa fase. Si el material de pared ya antes es lo suficientemente estable éste ya puede añadirse previamente.

- 5 El experto entiende como "fase de reposo" aquel período que se encuentra entre las fases de "preformación de la cápsula" y el "endurecimiento de la cápsula". Preferentemente, la fase de reposo puede ascender por lo menos a 30, por lo menos a 40, por lo menos a 50 o por lo menos a 60 minutos. Esto es así, en particular, con una temperatura de 20 a 50 °C. El período de la fase de reposo, sin embargo, depende de las condiciones concretas. Como ya se ha mencionado, se considera esencial que el período de la fase de reposo sea tan prolongado como para que se presente un material de pared lo suficientemente estable.
- 10 Como agentes oxidantes se consideran todos los agentes oxidantes corrientes que posean el potencial redox para convertir formaldehído y aldehídos reactivos relacionados en ácidos carboxílicos o, en última instancia, en dióxido de carbono. Entre estos se encuentran, por ejemplo, percompuestos, perácidos, permanganato de potasio (KMnO₄), ozono, NaOCl, cloratos o percloratos inorgánicos, etc. Sin embargo, el peróxido de hidrógeno se considera especialmente preferente, ya que se encuentra fácilmente disponible, tiene un precio asequible y, sobre todo, es eficiente, sin producir ningún efecto nocivo en el sistema de la cápsula.
- 15 Otra ventaja en la utilización de agentes oxidantes según la invención es la reducción alcanzada del valor del pH de la carga de reacción asociada a la formación del ácido, lo cual en el sentido de un efecto catalítico conduce a una aceleración de la condensación de la resina, requerida para la encapsulación. Además, la oxidación alcanzada de ese modo implica un aumento de la hidrofilia de las microcápsulas.
- 20 Las microcápsulas de cubierta y núcleo que pueden producirse según la invención, por ejemplo con resinas aminoplásticas y fenoplásticas, muestran una resistencia química y física marcadamente elevada gracias a su elevada densidad de reticulación, así como a la estabilidad térmica elevada.
- En una forma de realización especialmente ventajosa de la presente invención, la invención se refiere a un procedimiento para producir composiciones de microcápsulas, donde las microcápsulas presentan paredes de cápsula que contienen resinas duroplásticas.
- 25 De ahora en adelante, mientras no se indique otra cosa, el término "microcápsula" se entenderá como una cápsula que es producida a través de la condensación de resinas duroplásticas, eventualmente en presencia de un material de núcleo. Para la formación de la cápsula en sí misma el experto conoce diferentes principios correspondientes al estado de la técnica (véase más abajo).
- 30 Los términos "composición de microcápsula" o "composición contenida en las microcápsulas" abarcan cualquier composición contenida en las microcápsulas. La composición mencionada puede adoptar cualquier estado de agregación y comprender una o varias fases, por ejemplo puede ser líquida o sólida, o también puede componerse de distintas fases, presentándose por ejemplo como polvo mayormente seco, donde sin embargo también puede presentarse como dispersión.
- 35 El procedimiento según la invención es adecuado tanto para producir microcápsulas completas, es decir microcápsulas compuestas completamente por la resina, o microcápsulas que comprenden un material de núcleo distinto de la resina.
- 40 En este contexto se entienden como resinas duroplásticas todos los materiales plásticos que se producen a través de una reticulación irreversible mediante enlaces covalentes (condensación) a partir de oligómeros, polímeros y/o monómeros. En parte también las sustancias crudas en sí mismas se denominan como duroplastos o resinas duroplásticas. El experto deducirá el significado concreto del término, tanto si se hace referencia a la sustancia cruda o al condensado, a partir del respectivo contexto en el que se utilice el término. Las resinas de aminoplasto y las resinas de fenoplasto son representantes importantes de los duroplastos que también pueden utilizarse según la invención.
- 45 Como "resinas de aminoplasto", conocidas también como aminorresinas o amidorresinas, se entiende toda composición, incluyendo un producto inicial, intermedio o final, que comprenda compuestos que contengan productos de condensación NH y compuestos carbonilo, en particular aldehídos, como por ejemplo formaldehído. Como ejemplos pueden mencionarse resinas de urea, resinas de melamina, resinas de uretano, amidorresinas de ciano o de diciano, resinas de anilina o resinas de sulfonamida, así como combinaciones y co-condensados de las mismas.
- 50 El término "fenoplastos" se refiere a todas las composiciones (por lo tanto a productos iniciales, intermedios o finales), que contengan productos de condensación de un componente fenol (fenol, resorcina, floroglucina o cresol, o sus derivados, entre otros) con compuestos carbonilo, por ejemplo aldehídos, en particular formaldehído, donde el componente fenol preferentemente puede ser fenol o derivados de fenol (por ejemplo arilfenol o alquilfenol). Ejemplos relevantes de fenoplastos son las novolacas que pueden obtenerse bajo condiciones ácidas y los

productos de condensación de los resoles, resitas y resitoles que pueden obtenerse bajo condiciones de reacción alcalinas.

5 Las aminorresinas y las resinas fenoplásticas pueden utilizarse de forma individual o también combinada (co-condensados), por ejemplo como resina de melamina-formaldehído, resina de fenol-formaldehído, pero también como resina de melamina-fenol-formaldehído.

10 La realización concreta del procedimiento según la invención no se encuentra sujeta a ninguna restricción especial y pueden aplicarse todos los procedimientos conocidos para producir resinas duroplásticas y/o para la producción de microcápsulas, siempre que, tal como se prevé según la invención, se realicen en presencia o con la participación de agentes oxidantes. En una forma de realización especialmente preferente, el procedimiento según la invención se emplea para la reducción del contenido de formaldehído, presuponiendo con ello la utilización de resinas duroplásticas que contienen formaldehído.

15 Por ejemplo, en EP-A-0 974 394, EP-A-0 218 887, EP-A-1 246 693, EP-A-0 026 914 y EP-A-1 244 768 se describen procedimientos para la formación de microcápsulas, cuya descripción se incluye en la presente invención como referencia. Generalmente se procede de manera que el material de núcleo, en caso de ser utilizado, sea emulsificado formando finas gotas en una solución acuosa de un coloide protector, el cual preferentemente presenta un valor pH ácido. A la emulsión preparada se añade, mezclando, la solución acuosa por ejemplo del precondensado de melanina-formaldehído o melamina y formaldehído de forma individual, para la polimerización en el lugar. De este modo se forman las microcápsulas. La condensación se completa una vez finalizada la adición.

20 De manera alternativa, las cápsulas pueden ser preformadas y a continuación, de manera preferente aumentando la temperatura, se puede endurecer la pared de la cápsula. Para el endurecimiento de la pared de la cápsula la carga se calienta normalmente a una temperatura de al menos unos 40 °C, preferentemente de unos 75 a 95 °C.

El último procedimiento se considera preferente y a continuación se describirá de forma detallada.

25 En general, el procedimiento para formar microcápsulas puede subdividirse en dos pasos diferentes del procedimiento, a saber, por una parte, en la formación de la cápsula y, por otra parte, en el endurecimiento de la cápsula.

Formación de la cápsula (preformación de la cápsula)

En el caso de que la microcápsula que debe producirse según la invención deba comprender un material de núcleo, preferentemente el procedimiento según la invención se realiza de manera que primero el material de núcleo que debe ser encapsulado se emulsifica formando pequeñas gotas finas.

30 El material que debe ser encapsulado según la invención, el cual posteriormente forma el núcleo de las microcápsulas, en principio no se encuentra sujeto a ninguna restricción. Sin embargo, se consideran preferentes las sustancias hidrofóbicas. Estas pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo compuesto por sustancias líquidas, sólidas o gaseosas, no solubles en agua hasta esencialmente no solubles, en particular líquidos como alquil naftalinas; terfenileno parcialmente hidrogenado; hidrocarburos aromáticos como xileno, tolueno, docecil benceno; hidrocarburos alifáticos como bencina y aceite mineral; cloro-parafinas; hidrocarburos fluorados; aceites naturales como aceite de cacahuete y aceite de soja; adhesivos; aromatizantes; aceites perfumados; monómeros como ésteres ácidos del ácido acrílico o metacrílico y estireno; ingredientes activos como productos fitosanitarios e ingredientes activos farmacéuticos; fósforo rojo; pigmentos inorgánicos y orgánicos, como pigmentos de óxido de hierro; y formadores de color. Otros materiales adecuados para el encapsulado son, por ejemplos, sustancias perfumadas u odoríferas, las cuales se describen por ejemplo en la solicitud EP-B-1 244 768, incorporándose en la presente invención la totalidad de su descripción a este respecto en los párrafos [0013] a [0015].

En el caso de que deba producirse una microcápsula completa, es decir, una microcápsula sin material de núcleo, en el procedimiento según la invención se prescinde, evidentemente, de la utilización de un material de núcleo.

45 La emulsificación del material de núcleo que debe ser encapsulado en principio no está sujeta a ninguna restricción especial y pueden utilizarse todos los procedimientos que sean adecuados para producir emulsiones correspondientes. Preferentemente, la emulsificación tiene lugar en un medio acuoso, en particular en una solución acuosa o dispersión del material de núcleo que debe ser encapsulado. De este modo, se considera preferente que el medio acuoso comprenda un coloide protector junto con el material de núcleo que debe emulsificarse.

50 Como coloide protector son adecuados en particular los polímeros que llevan grupos del ácido sulfónico. En, por ejemplo, EP 0 978 312 B2 se describen coloides protectores posibles.

La emulsificación del material de núcleo que eventualmente debe ser utilizado tiene lugar preferentemente en un intervalo de valor del pH de 2 a 7,0, de forma especialmente preferente de 2,5 a 7,0, especialmente de 3,0 a 6,5. El

valor del pH en la fase acuosa puede regularse con ácidos, como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido oxálico o preferentemente ácido fórmico o, en el caso de una fase acuosa ácida, con sosa cáustica. El comienzo de la turbidez, es decir la precipitación del condensado de melamina-formaldehído, depende del precondensado, de manera que para la formación de las microcápsulas a partir de precondensados diferentes, este presenta valores de pH óptimos diferentes.

La dispersión del material hidrófobo tiene lugar de forma conocida, por ejemplo a través de dispositivos de homogeneización o de dispersión, donde dichos dispositivos pueden estar provistos o no de un dispositivo de circulación forzada. El tamaño de la cápsula puede controlarse mediante el número de revoluciones del dispositivo de dispersión o de homogeneización y/o con la ayuda de la concentración del coloide protector. De este modo, con al aumento del número de revoluciones se reduce en general el tamaño de las partículas dispersadas. Con una viscosidad en aumento de la fase acuosa o con una viscosidad decreciente del material de núcleo se reduce en general el tamaño de las pequeñas gotas y, con ello, el tamaño de las cápsulas. Así, el tamaño de la cápsula también puede ser controlado mediante la concentración del polímero que lleva los grupos del ácido sulfónico, así como mediante su peso molecular, ya que a través de ello puede variar dentro de ciertos límites la viscosidad de la fase continua acuosa.

En el caso de dispositivos que trabajan de forma continua con circulación forzada se considera ventajoso pasar la emulsión varias veces a través del campo de cizalladura.

A la emulsión preparada, a temperaturas preferentemente de 5 a 80 °C, de forma especialmente preferente de 10 a 70 °C, en particular de 15 a 60 °C, especialmente de 20 a 50 °C, se añade, mezclando, de forma continua o en porciones la solución acuosa del material de pared de la cápsula, en general como precondensado de melamina-formaldehído.

Fase de reposo

Para posibilitar la formación de una pared estable, aún antes de la fase de endurecimiento propiamente dicha (véase más adelante) se prevé una fase de reposo que puede tardar desde varios minutos hasta algunas horas.

En una forma de realización preferente, como sustancia inicial para el material de pared son adecuados productos de condensación de melamina, así como derivados de melamina con formaldehído. De este modo, la relación de melamina o de derivado de melamina con respecto al formaldehído asciende preferentemente a de 1:1,5 a 1:6, de forma especialmente preferente de 1:2,0 a 1:6, en particular de 1:3 a 1:6. Si se utilizan derivados de melamina, estos son entonces, de manera preferente, compuestos de N-alquilolmelamina o sus éteres de alquilo, en particular compuestos funcionalizados C₁-C₄, por ejemplo éter de metilo o de etilo. Las resinas utilizadas para el procedimiento según la invención deben poder mezclarse con agua en cualquier proporción, sin producir una turbidez. Por esos motivos, los éteres de las metilolmelaminas se consideran especialmente preferentes. La producción de las sustancias iniciales de melamina, así como de los derivados de melamina con formaldehído para formar el precondensado es conocida por el experto. La condensación completa de las resinas tiene lugar con valores de pH de 3,0 a 6,5; preferentemente de 3,5 a 5,5. El valor de pH en la fase acuosa puede regularse con ácidos, preferentemente con ácido fórmico. El tipo de precipitación de la resina de melamina-formaldehído depende un poco de la resina, de manera que para la formación de las microcápsulas a partir de diferentes resinas éste presenta valores de pH óptimos algo diferentes y/o temperaturas que el experto, sin embargo, puede determinar mediante ensayos de rutina.

Además, el material de la pared de la cápsula puede estar formado por ejemplo también a través de una polimerización in situ de melamina con formaldehído.

Endurecimiento de la cápsula

Si las pequeñas gotas dispersadas están rodeadas por el material de pared, entonces el endurecimiento de las cápsulas tiene lugar a través de la generación de flujos turbulentos de toda clase, preferentemente mediante agitación con agitadores normales, como agitadores de ancla, agitadores de propulsor o de impulsor. Si sobre el material de la cápsula se ejercieran fuerzas de cizalladura más elevadas que las producidas a través de los agitadores antes mencionados existiría el peligro de una rotura de las cápsulas debido a la elevada energía de cizalladura. La formación de la cápsula y el tamaño de la cápsula pueden controlarse bajo un microscopio óptico, ya que las gotitas de aceite aún no encapsuladas se coagulan rápidamente bajo el cubreobjetos sobre el portaobjetos. Si las pequeñas gotas están estabilizadas, entonces ya se ha separado una pared sólida alrededor de las mismas. Las condiciones óptimas para el caso particular, como la temperatura, el valor de pH y el tipo de geometría del agitador pueden determinarse fácilmente mediante ensayos de rutina.

El endurecimiento de la envoltura de la microcápsula tiene lugar preferentemente aumentando la temperatura. El endurecimiento de la pared de la cápsula ya debe observarse a temperaturas de 40 °C o más, donde se consideran preferentes temperaturas superiores a 40 °C, a saber 55 °C, y en particular 65 °C, como el límite inferior del intervalo de temperaturas. Puesto que se trata de una dispersión acuosa, el endurecimiento debe realizarse hasta

- 100 °C, preferentemente 90 °C, como límite de temperatura superior. Dependiendo del valor de pH de la dispersión el endurecimiento se produce con una rapidez diferente, donde las dispersiones, en el caso de valores de pH más reducidos entre 3 y 4, se endurecen de forma óptima en el intervalo de temperaturas de 65 a 85 °C. Sin embargo, por encima de 40 °C, así como en el intervalo de pH solamente desde poco ácido hasta neutro, el endurecimiento puede observarse con claridad.
- 5 El endurecimiento puede tener lugar durante varias horas. Se considera preferente al menos una media hora, de forma especialmente preferente de 1 a 2 horas. Sin embargo, el endurecimiento puede tardar también tres horas o más. La temperatura seleccionada para ello se ubica preferentemente en más de 60, más de 80 o por ejemplo en 90 °C.
- 10 El calentamiento de la dispersión de la cápsula a la temperatura de endurecimiento puede tener lugar de diferente modo. Así, el calentamiento puede tener lugar a través de la inyección de vapor de agua caliente en la dispersión de la cápsula.
- 15 El valor de pH requerido para el endurecimiento en la fase acuosa puede regularse con ácidos, como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido oxálico o preferentemente ácido fórmico, o en el caso de la fase acuosa ácida puede regularse con bases.
- 20 Según la presente invención, el procedimiento para la formación de la resina duroplástica para la producción de cápsulas se realiza, al menos parcialmente, en presencia de agentes oxidantes, en particular de peróxido de hidrógeno. Por una parte, siempre que se utilicen sustancias crudas que contengan formaldehído, esto presenta la ventaja de que se separan partes esenciales del formaldehído que sobrarían de lo contrario, reduciéndose así el contenido de formaldehído. Por otra parte, sin embargo, se ha comprobado sorprendentemente que las microcápsulas producidas con el procedimiento según la invención presentan una homogeneidad marcadamente mejorada y, por lo tanto, pueden dispersarse mucho mejor. Posiblemente, esto puede atribuirse al hecho de que la presencia del agente oxidante conduce a una oxidación de las moléculas que se encuentran en la superficie de la cápsula. A través de ese "quemado" de moléculas orgánicas superficiales se alcanzan una distribución más homogénea de los tamaños y una estructura superficial más homogénea de las microcápsulas. Además, se puede influir en la energía superficial de las microcápsulas de forma ventajosa. A su vez, entre otras cosas, esto conduce a una aglomeración reducida de las cápsulas, formando agregados de mayor tamaño y, con ello, a una composición de microcápsula con una capacidad de dispersión mejorada. A modo de ejemplo, esto puede cuantificarse a través de la cantidad de aglomerados por unidad de superficie definida.
- 25 Se ha comprobado, además, que también se puede obtener una composición de microcápsula con una tendencia a la aglomeración más reducida en comparación con las composiciones de cápsula tradicionales, así como un contenido de aglomerados más reducido, cuando la condensación y/o la formación de la microcápsula tienen lugar, al menos en parte, en presencia de ácido salicílico o de derivados del ácido salicílico. En esa forma de realización de las cápsulas según la invención, el ácido salicílico, así como el derivado del ácido salicílico puede colocarse alrededor de las microcápsulas cubiertas generalmente con restos del material de núcleo encerrado (por ejemplo aceites), absorbiendo con ello dichos restos. Las microcápsulas según esta forma de realización, de manera ventajosa, están rodeadas, al menos en parte, esencialmente por completo, con una capa (una "pantalla") que contiene ácido salicílico y/o derivado del ácido salicílico.
- 30 Puede ser especialmente ventajoso utilizar derivados hidrófilos del ácido salicílico. Estos facilitan el encapsulamiento, de lo contrario más bien problemático, de materiales de núcleo parcialmente solubles en agua. Los mismos aumentan además nuevamente la capacidad de dispersión de las microcápsulas. No obstante, pueden utilizarse también ácidos salicílicos o derivados del ácido salicílico hidrófobos. Entre otras cosas, la selección se realiza en función del material de pared de la cápsula, del material de núcleo y de la finalidad de utilización posterior.
- 35 En el sentido de la invención, como ácidos salicílicos se entienden todos los compuestos de la fórmula general $(\text{SiO}_2)_m \cdot \text{H}_2\text{O}$. Los derivados del ácido salicílico son todos los compuestos que pueden producirse a través de una reacción simple o de pasos de reacción simples y/o de pocos pasos de reacción. Un ejemplo de un derivado del ácido salicílico es un éster del ácido salicílico, es decir, el producto de reacción de un ácido salicílico con un alcohol.
- 40 En una forma de realización de la invención se utilizan, en particular, ácidos salicílicos pirogénicos o sus derivados. En ese caso se trata mayormente de compuestos del ácido salicílico altamente dispersos, los cuales se producen a través de hidrólisis de llama. En principio son mayormente hidrófilos, pero también pueden volverse hidrófobos mediante pasos de tratamiento posterior. Según la invención, pueden utilizarse ácidos salicílicos y/o sus derivados tratados posteriormente por ejemplo con clorosilanos orgánicos (por ejemplo con octametil ciclotetrasiloxano, polidimetil siloxano, metacril silano, octil silano, hexametil disilano, hexadecil silano, hexametil disilano, o dimetil diclorosilano), los cuales, en comparación con los ácidos salicílicos o derivados del ácido salicílico pirogénicos no tratados, presentan una mayor hidrofobia. Los ácidos salicílicos y los derivados del ácido salicílico pirogénicos son conocidos por el experto, por ejemplo como los productos comerciales CAB-O-Sil ® o Aerosil®.
- 45
- 50
- 55

Según ese aspecto de la invención, por lo tanto, las microcápsulas también pueden producirse sin la adición de un agente oxidante, sin que se asocie con ello una desventaja en cuanto a la capacidad de dispersión deseada según la invención.

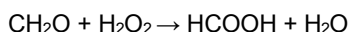
5 Sin embargo, también es posible añadir tanto al menos un ácido salicílico o un derivado del ácido salicílico como también peróxido de hidrógeno para mejorar la capacidad de dispersión de las microcápsulas o para mejorar la distribución de los tamaños de la composición de microcápsula. La combinación de esos compuestos puede ser conveniente, sobre todo, cuando deban encapsularse materiales de núcleo parcialmente solubles en agua.

10 En el caso de utilizar agentes oxidantes (por ejemplo peróxido de hidrógeno), o ácido salicílico o un derivado del ácido salicílico, del modo ya mencionado, se reduce notablemente la propensión a la formación de aglomerados, en comparación con la variante sin formaldehído o ácido salicílico según el estado de la técnica. Preferentemente, la dispersión según la invención esencialmente no presenta aglomerados. El contenido reducido de aglomerados de las dispersiones de microcápsula según la invención en comparación con las dispersiones de microcápsula conocidas puede mostrarse a través de una representación microscópica y de una cuantificación posterior de los aglomerados en la dispersión, referido a una superficie. De este modo, en el ejemplo representado más adelante, 15 las composiciones según la invención no presentan aglomerados o presentan aproximadamente 1,6 a 3,2 aglomerados /mm² de la ventana de conteo, mientras que la composición según el estado de la técnica contiene de 14 a 17,2 aglomerados/mm². Según la invención, se alcanzan con ello el mayor contenido posible de aglomerados inferiores a 14, preferentemente inferiores a 12, inferiores a 10 o inferiores a 4 aglomerados por mm² de la ventana de conteo.

20 En una forma de realización de la invención pueden utilizarse de 0,1 a 20 % en peso, preferentemente de 1 a 15 % en peso, en particular de 3 a 10 % en peso, de forma especialmente preferente de 3 a 5 % en peso de peróxido de hidrógeno, referido a la carga total para la formación de microcápsulas.

25 Los ácidos salicílicos o los derivados del ácido salicílico pueden utilizarse en una cantidad de 0,01 a 20 % en peso, preferentemente de 0,05 a 10 % en peso, en particular de 0,1 a 3 % en peso, de forma especialmente preferente de 0,1 a 0,5 % en peso, referido a la carga total para la formación de microcápsulas.

Se considera especialmente ventajosa la utilización de peróxido de hidrógeno para la unión de formaldehído libre, donde la unión de formaldehído libre se entiende de manera que formaldehído es descompuesto a través de la oxidación, según la siguiente ecuación de reacción.



30 A través de la oxidación mediante peróxido de hidrógeno prevista según la invención se forma ácido fórmico que, de forma autocatalítica, activa el proceso de condensación para la formación de la resina, ya que la condensación se inicia a través de la regulación del valor de pH, preferentemente en el intervalo ácido, de 3,5 a 6,5. La oxidación hasta la formación del ácido fórmico se considera ventajosa, ya que bajo las condiciones descritas no se produce de este modo CO₂, el cual ciertamente haría que las cápsula se hinchara. No obstante, pueden utilizarse también 35 otros agentes oxidantes.

Las composiciones de microcápsulas según la invención, las cuales pueden obtenerse a través de la oxidación de formaldehído, presentan un contenido residual de formaldehído, preferentemente inferior a 5000, hasta aproximadamente 300 ppm, por ejemplo inferior a 3000 ppm o por ejemplo inferior a 1000 ppm. En una forma de realización especialmente preferente, la composición de microcápsula según la invención posee un contenido de 40 formaldehído inferior aproximadamente a 800, hasta inferior a 300 ppm. Estos datos hacen referencia respectivamente al contenido de formaldehído medido según el así llamado método de acetilcetona según la norma EN ISO 14184, en donde se mide el formaldehído libre y extraíble. El contenido de formaldehído puede variar ligeramente, dependiendo de si se encuentra presente una dispersión o un polvo seco.

45 El método de extracción de agua fría utilizado frecuentemente en el estado de la técnica, según la norma DIN 16746, produce concentraciones medidas de formaldehído que en general se encuentran aproximadamente alrededor de un factor 10 más reducido que los valores medidos según la norma EN ISO 14184, antes mencionada. El método de extracción de agua fría se basa en la reacción de solución de sulfito de sodio con formaldehído y en la refiltración con solución de yodo. El contenido medido de formaldehído se refiere a la cantidad total de dispersión de microcápsulas.

50 Las microcápsulas se obtienen después del paso de endurecimiento, en general en forma de dispersiones de microcápsulas.

Las dispersiones de microcápsulas obtenidas según uno de los procedimientos antes descritos a continuación pueden ser secadas por atomización del modo habitual. Se consideran coloides protectores adecuados los mencionados anteriormente con relación a la producción de las microcápsulas. Generalmente, la dispersión acuosa

de microcápsulas se pulveriza en una corriente de aire tibio que es conducida en una corriente en el mismo sentido o en sentido opuesto, preferentemente en el mismo sentido que la niebla de pulverización. Normalmente, la temperatura de entrada de la corriente de aire tibio se encuentra en el intervalo de 100 a 200 °C, preferentemente de 120 a 160 °C, y la temperatura de salida de la corriente de aire se encuentra generalmente en el intervalo de 30 a 90 °C, preferentemente entre 60 y 80 °C. La pulverización de la dispersión acuosa de microcápsulas puede tener lugar por ejemplo mediante unas boquillas para un material o para varios materiales, o mediante un disco giratorio.

La separación de las preparaciones de microcápsulas secadas por atomización, normalmente, tiene lugar utilizando ciclones o separadores de filtro. Las preparaciones de microcápsulas líquidas o secadas por atomización pueden utilizarse para los fines que se mencionan a continuación.

10 Microcápsula

Otro objeto de la presente invención son las microcápsulas que pueden obtenerse a través del procedimiento según la invención.

Además, la presente invención se refiere a microcápsulas con paredes de la cápsula de resinas duroplásticas, preferentemente resinas aminoplásticas o fenoplásticas, las cuales presentan un contenido de formaldehído preferentemente por ejemplo inferior a 3000 ppm hasta por ejemplo inferior a 300 ppm, inferior por ejemplo a 2000 ppm, inferior por ejemplo a 1000 ppm o inferior por ejemplo a 800 hasta 300 ppm (medido respectivamente según el método de acetilcetona según la norma EN ISO 14184).

Estas microcápsulas pueden obtenerse por ejemplo con el procedimiento antes descrito, de manera que se remite a las explicaciones anteriores relativas al procedimiento.

En una forma de realización especial de la presente invención, las microcápsulas según la invención, eventualmente junto con el componente de resina, no comprenden otra amina, urea o derivado de urea. En ese sentido se encuentran libres de aminas.

El diámetro medio de las microcápsulas según la invención se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,1 a 100, de forma especialmente preferente entre 3 y 40, de forma especialmente preferente entre 6 y 10 µm. La relación del material de pared con respecto al núcleo de las microcápsulas según la invención se encuentra preferentemente en el intervalo de 5 a 95, hasta de 25 a 75. Sin embargo es posible también la producción de cualquier proporción hasta lograr un material de pared puro en forma de cuerpos completos en ese intervalo de orden de magnitudes.

Además, la presente invención se refiere a la utilización de la composición de microcápsulas según la invención, así como de las microcápsulas que pueden obtenerse a través del procedimiento según la invención como material de cambio de fase (PCM) en acumuladores de calor latente, agentes de pulimento y/o detergentes y limpiadores, en el sector de la industria de sustancias odoríferas, como separador en tintas de impresión, como parámetro para investigaciones médico-microscópicas, para producir papel carbón, así como en el sector de la agricultura y de la industria farmacéutica.

A través del procedimiento según la invención es posible reducir el máximo posible la parte de aldehído residual en las microcápsulas. El ácido formado, debido al entorno de condensación ácido requerido, se encarga de una regulación automática del valor de pH en el intervalo del valor de pH requerido, de manera que el procedimiento según la invención se desarrolla de forma autocatalítica.

Las microcápsulas que pueden obtenerse de ese modo no presentan aminas agregadas, las cuales suelen producir un aroma desagradable y, en el caso de una carga térmica, conducen en mayor medida a una redispersión en los compuestos iniciales de las resinas aminoplásticas.

La presente invención se explicará con mayor detalle mediante los siguientes ejemplos, pero en ningún caso se limita a las formas de realización representadas.

I. Ejemplos para producir microcápsulas reducidas en formaldehído

Los valores residuales del formaldehído indicados fueron determinados mediante el método de acetilcetona (EN ISO 14184).

Ejemplo 3.1

Se procede como en el ejemplo 1.1. La oxidación del formaldehído se inicia con 1,0% de peróxido de hidrógeno antes del endurecimiento y las cápsulas se endurecen durante 3 horas a 90 °C.

ES 2 627 438 T3

La dispersión de microcápsulas presenta un valor residual de formaldehído de aproximadamente 4300 ppm. El polvo secado por atomización presenta un valor residual de formaldehído de aproximadamente 1500 ppm.

Según el método de agua fría, DIN 16746, eso corresponde a un contenido de formaldehído de aproximadamente 430 ppm en la dispersión y de aproximadamente 150 ppm en el polvo.

5 Ejemplo 3.2

Se procede como en el ejemplo 3.1. Al final, la carga se neutraliza con amoníaco.

La dispersión de microcápsulas presenta un valor residual de formaldehído de aproximadamente 500 ppm. El polvo secado por atomización presenta un valor residual de formaldehído de aproximadamente 1700 ppm.

10 Según el método de agua fría, DIN 16746, eso corresponde a un contenido de formaldehído de aproximadamente 50 ppm en la dispersión y de aproximadamente 170 ppm en el polvo.

Ejemplo 4.1

Se procede como en el ejemplo 3.1. La oxidación del formaldehído se realiza con 1,6 % de peróxido de hidrógeno.

La dispersión de microcápsulas presenta un valor residual de formaldehído de aproximadamente 600 ppm. El polvo secado por atomización presenta un valor residual de formaldehído de aproximadamente 1000 ppm.

15 Según el método de agua fría, DIN 16746, eso corresponde a un contenido de formaldehído de aproximadamente 60 ppm en la dispersión y de aproximadamente 100 ppm en el polvo.

Ejemplo 4.2

Se procede como en el ejemplo 4.1. Al final, la carga se neutraliza con amoníaco.

20 La dispersión de microcápsulas presenta un valor residual de formaldehído de aproximadamente 600 ppm. El polvo secado por atomización presenta un valor residual de formaldehído de aproximadamente 1200 ppm.

Según el método de agua fría, DIN 16746, eso corresponde a un contenido de formaldehído de aproximadamente 60 ppm en la dispersión y de aproximadamente 120 ppm en el polvo.

Ejemplo 5 - Comparación con el estado de la técnica

25 La patente europea EP 0 978 312 B2 describe un procedimiento para producir microcápsulas a partir de resinas de melamina-formaldehído, pobres en formaldehído. Los contenidos de formaldehído de las microcápsulas son medidos con el método de agua fría según la norma DIN 16746.

Las microcápsulas descritas allí presentan un contenido de formaldehído de 0,62 a 0,78 % (por tanto, de 6200 a 7800 ppm). Según el método de acetilcetona antes mencionado resultarían contenidos de formaldehído mucho más elevados.

30 II. Ejemplos para producir microcápsulas con una proporción de aglomerados reducida

Ejemplo 1

Se pesaron 2 gramos de cápsulas en un vaso de precipitados de 50 ml y se mezclaron con 8 g de agua. La mezcla se agitó en un agitador magnético (IKAMAG RCT) durante 10 minutos a la mayor velocidad, con un agitador de 30 mm, y a continuación se diluyó con 10 ml de agua.

35 La valoración de la capacidad de dispersión se efectuó mediante un análisis microscópico y una cuantificación en la ventana de conteo con un aumento de 200 veces del aglomerado perceptible.

Resultado:

En el control, sobre una superficie de 0,64 mm² (800x800 µm) de la ventana de conteo utilizada en el microscopio, se encuentran contenidos de 9 a 11 aglomerados.

ES 2 627 438 T3

Una muestra con 1,6 % de peróxido de hidrógeno y 0,5 % de Aerosil (tipos de Aerosil hidrófilos BET valor 90-380 m²/g, preferentemente 150-250 m²/g, por ejemplo Aerosil 150, 200 y 380) contiene en la misma superficie 1-2 aglomerados.

Las muestras con 1,6 % de peróxido de hidrógeno o 0,5 % de Cab-O-Sil no presentan aglomerados.

5 III. Análisis de la estabilidad de la pared de la cápsula durante el proceso de encapsulamiento

10 Para representar la estabilidad suficiente del material de pared de la cápsula que se forma durante el proceso de encapsulamiento, en distintos momentos al avanzar la pausa de reposo se tomaron muestras de la dispersión, y estas se suministraron para una centrifugación. En una valoración microscópica posterior de la dispersión se investigó cuándo se había formado una pared suficientemente estable. Una pared es suficientemente estable cuando ya no libera esencialmente cantidades de material de núcleo bajo las condiciones normales de almacenamiento. Sin embargo, el experto sabe que los procesos de difusión habituales siempre se dan en función de factores característicos de las reacciones homogéneas (T,p,c), del tamaño de la molécula, de la forma de la molécula, de la cantidad de grupos funcionales, etc.

Centrifugación:

15 El encapsulamiento tiene lugar como se indica en los Ejemplos I (véase más arriba). Como material de núcleo se escogió dietilftalato (DEP). Para poder diferenciar mejor unas de otras las fases después de la centrifugación, el material de núcleo se coloreó en rojo.

20 Después de alcanzar el tamaño deseado de las partículas (10-15 µm) en el proceso de encapsulamiento se tomaron muestras a intervalos de 10 minutos. Para ello, se tomaron respectivamente 30 gramos de la dispersión, el valor de pH se aumentó con unas pocas gotas de sosa cáustica y a continuación la muestra se enfrió en un baño de hielo. Ese tratamiento posterior fue realizado para detener la reacción de la resina de MF en la emulsión.

Las muestras se tomaron del siguiente modo:

1470-03-1	directamente después de la formación de las partículas
1470-03-2	después de 10 minutos de fase de reposo
1470-03-3	después de 20 minutos de fase de reposo
1470-03-4	después de 30 minutos de fase de reposo
1470-03-5	después de 40 minutos de fase de reposo
1470-03-6	después de 50 minutos de fase de reposo
1470-03-7	después de 60 minutos de fase de reposo

25 De cada muestra se centrifugaron 1,5 ml durante 60 minutos a 15000 Upm (centrifugadora: Biofuge primo, fabricante Heraeus). Después de la centrifugación pudo observarse que en las muestras 1470-03-1 a 470-03-4 había DEP libre en el fondo del recipiente (densidad DEP: 1,12g/cm³). Al aumentar las fases de reposo se redujo la proporción del material de núcleo libre. En cambio, en las muestras 1470-03-5 a 1470-03-8 ya no se observó más DEP libre.

30 En base a ello se concluye que las partículas han formado una pared estable después de aproximadamente una fase de reposo de 30-40 minutos, de manera que las pequeñas gotas del material de núcleo tampoco pueden unirse ya bajo el efecto de la fuerza.

Valoración microscópica:

35 Para la valoración microscópica de las cápsulas se tomaron muestras del recipiente de reacción del encapsulamiento, al mismo tiempo que para la centrifugación. Se colocó una capa fina directamente sobre un portaobjetos, sin tratar previamente la muestra. La capa se secó a temperatura ambiente y a continuación se valoró bajo el microscopio.

De ese modo pudo deducirse la siguiente secuencia de formación de la pared de la cápsula:

1470-03-1 (directamente después de la formación de las partículas): Véase la Figura 1

40 Puede observarse que se ha formado una estructura similar a una pared, la cual en el estado seco se muestra como estructura alveolar. Sin embargo, esta no posee la estabilidad para impedir que las gotas de aceite se deshagan o fluyan de forma conjunta. El portaobjetos está humedecido por una capa continua de aceite.

ES 2 627 438 T3

En los primeros 20 minutos de la fase de reposo (muestra 01470-03-3) no se observa ninguna modificación en el sistema.

Después de 30 minutos (muestra 01470-03-4) puede observarse que la estructura alveolar ha ganado estabilidad, ya que gotas de aceite aisladas no se han deshecho.

5 *1470-03-5 (40 min fase de reposo): Véase la figura 2*

Después de 40 minutos (01470-03-5) la pared de la cápsula ya no está comprimida formando una estructura alveolar (Figura 2). Las partículas permanecen esencialmente cada vez más en una forma circular. El material de núcleo está encerrado esencialmente en la cápsula formada.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de microcápsula que contiene un material de núcleo, el cual se obtiene a través de la condensación de resinas duroplásticas y de la formación posterior de microcápsulas utilizando aldehídos, preferentemente formaldehído, donde el material de pared de la cápsula se trata con un agente oxidante antes del endurecimiento del material de pared, caracterizada por que el agente oxidante no se añade antes de que la pared de la cápsula esté formada ya de forma estable, es decir que el material de núcleo no se une a una temperatura de entre 5 y 25 °C.
- 10 2. Composición de microcápsula según la reivindicación 1, caracterizada por que el agente antioxidante se añade en un período que se encuentra entre la fase de preformación de la cápsula y la fase del endurecimiento de la cápsula.
3. Composición de microcápsula según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.
- 15 4. Composición de microcápsula según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el agente oxidante se utiliza en una cantidad de 0,1 a 20 % en peso, preferentemente de 1 a 15 % en peso, en particular de 1 a 10 % en peso, de forma especialmente preferente de 1 a 5 % en peso, referido a la carga total para la formación de la microcápsula.
- 20 5. Composición de microcápsula según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las microcápsulas presentan un contenido de formaldehído de
- menos de 5000 a menos de 300 ppm, menos de 3000 ppm o menos de 1000 ppm, de forma especialmente preferente de menos de 800 a 300 ppm, medido según el método de acetil acetona de la norma EN ISO 14184 o
 - menos de 500 a menos de 30 ppm, menos de 300 ppm o menos de 100 ppm, de forma especialmente preferente de menos de 80 a 30 ppm, medido según el método de agua fría de la norma DIN 16746
- 25 6. Composición de microcápsula según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el agente oxidante se reemplaza o se completa con la presencia de ácido silícico o un derivado del ácido silícico.
7. Composición de microcápsula según la reivindicación 6, caracterizada por que la condensación o la formación de la microcápsula tiene lugar, al menos parcialmente, en presencia de ácido silícico o de un derivado del ácido silícico.
- 30 8. Composición de microcápsula según la reivindicación 6 o 7, caracterizada por que se utilizan ésteres hidrófilos del ácido salicílico.
9. Composición de microcápsula según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las microcápsulas se endurecen durante un período 30 minutos hasta 5 horas, preferentemente de 1 a 3 horas, a una temperatura superior a 60 °C e inferior a 100 °C, preferentemente entre 80 °C y 90 °C.
- 35 10. Procedimiento para fabricar microcápsulas que contienen un material de núcleo, caracterizado por los siguientes pasos:
- a) puesta a disposición de una composición de resina
 - b) formación de un material de pared que se forma de modo tan estable que el material de núcleo no se une a una temperatura de 5 a 25 °C
 - c) tratamiento del material de pared con un agente oxidante
 - d) endurecimiento del material de pared,
- 40 donde el tratamiento del material de pared con un agente oxidante tiene lugar en un período que se encuentra entre la formación de un material de pared que se forma de modo tan estable que el material de núcleo no se une a una temperatura de 5 a 25 °C y el endurecimiento del material de pared, de la fase de endurecimiento de la cápsula.
- 45 11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.
12. Uso de la composición de microcápsula según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 9 como material de cambio de fase (PCM) en acumuladores de calor latente, agentes de pulimento y/o detergentes y limpiadores, en el sector de la industria de sustancias odoríferas, como separador en tintas de impresión, como parámetro para

ES 2 627 438 T3

investigaciones médico-microscópicas, para producir papel carbón, así como en el sector de la agricultura y de la industria farmacéutica.

Fig. 1

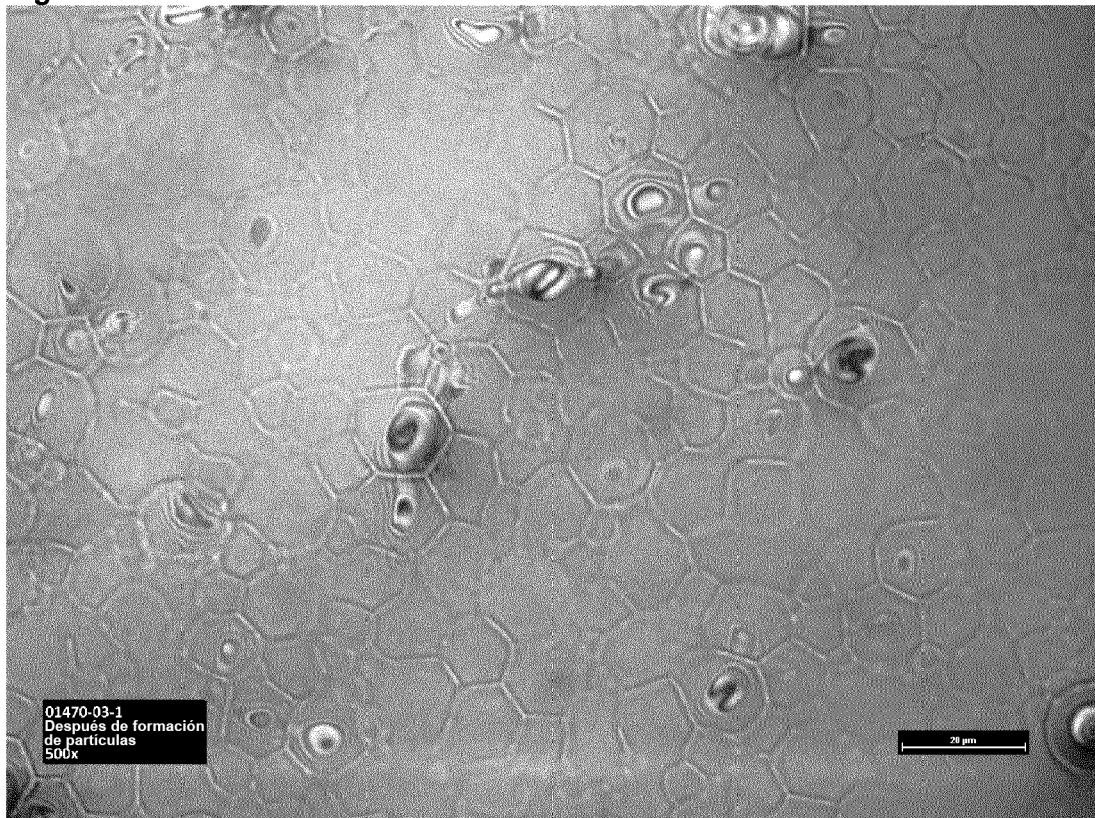


Fig. 2

