

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 013**

51 Int. Cl.:

B01J 13/06 (2006.01)

B01J 13/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2007 E 07122059 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 1930072**

54 Título: **Dispersiones reducidas en formaldehído de microcápsulas de resinas de melamina-formaldehído**

30 Prioridad:

15.12.2006 EP 06126221
06.12.2006 EP 06125508

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.10.2017

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

NERVO, JACQUES y
EISERMANN, HERBERT

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 637 013 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

Dispersiones reducidas en formaldehído de microcápsulas de resinas de melamina-formaldehído

- La divulgación se refiere al uso de sales de calcio para la reducción de la emisión de formaldehído de dispersiones de microcápsulas a base de resinas de melamina-formaldehído. La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de una dispersión de microcápsulas mediante condensación de resina de melamina-formaldehído parcialmente metilada en agua, en la que está dispersado el material esencialmente insoluble en agua, que forma el núcleo de cápsula, en presencia de un coloide protector aniónico así como a las dispersiones de microcápsulas obtenidas según este procedimiento y a su uso para la preparación de tintas de impresión y masas de revestimiento de papel.
- Las partículas microdispersas, que pueden presentar diámetros en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 100 μm , se usan ampliamente en distintos sectores. Por ejemplo se usan como esferas macizas en agentes de pulido y/o de limpieza, como espaciadores en tintas de impresión, como medidas para estudios microscópicos médicos, etc. Además de las esferas macizas se conocen microcápsulas que pueden contener como material de núcleo sustancias líquidas, sólidas o gaseosas, insolubles o esencialmente insolubles en agua. Como material para las paredes de cápsula son usuales por ejemplo polímeros de melamina-formaldehído, poliuretano, gelatina, poliamidas o poliureas. Está ampliamente extendido el uso de microcápsulas rellenas de aceite para la preparación de papel autocopiativo.
- Las microcápsulas rellenas de aceite se incorporan para ello en masas de revestimiento de papel, con las que se revisten sustratos de papel. Las velocidades de revestimiento habitualmente altas en la actualidad requieren una baja viscosidad de las masas de revestimiento de papel, lo que requiere a su vez una baja viscosidad de las dispersiones de microcápsulas. No obstante, la concentración de cápsula de las dispersiones debía ser lo más alta posible para evitar un trabajo húmedo innecesario. Para la obtención de un buen rendimiento de intensidad de color se tiene como objetivo además una distribución de tamaño de cápsula lo más estrecha posible.
- Las dispersiones de microcápsulas de resinas de aminoplásticos, tales como resinas de melamina-formaldehído, contienen de manera condicionada por la preparación más o menos formaldehído libre. Ha de tenerse como objetivo, por motivos medioambientales e higiénicos del trabajo, mantener lo más bajo posible el contenido en formaldehído, sin influir desfavorablemente sin embargo en otras propiedades de las dispersiones de microcápsulas. A este respecto ha de diferenciarse entre el contenido en formaldehído de la propia dispersión y el contenido en formaldehído del material revestido con la dispersión. Una baja concentración de formaldehído libre en la dispersión de cápsulas acuosa no significa necesariamente que también una determinación del contenido en formaldehído en el material revestido, por ejemplo por medio del denominado extracto en agua fría según la norma DIN EN 645 y DIN EN 1541, de como resultado bajos valores de formaldehído.
- Para la reducción del contenido en formaldehído es habitual añadir agentes captadores de formaldehído a las dispersiones de microcápsulas a base de resinas de melamina-formaldehído. A los agentes captadores de formaldehído usados más frecuentemente pertenecen amoníaco, urea, etilenurea y melamina, que reducen de manera más o menos eficaz el contenido residual de formaldehído en las dispersión de cápsulas.
- Por los documentos EP-A 0 383 358 y DE-A 38 14 250 se conocen materiales sensibles a la luz, que están constituidos por microcápsulas, cuyas paredes se forman a partir de resinas de melamina-formaldehído. Para la separación del formaldehído en exceso se añade urea durante el curado.
- En los procedimientos descritos en los documentos EP-A 319 337 y US 4.918.317 se añade urea al final del curado.
- El documento EP-A 0 415 273 describe la preparación y el uso de partículas de esferas macizas mono- y polidispersas de condensado de melamina-formaldehído. Para la unión del formaldehído que se libera durante la condensación se propone el uso de amoníaco, urea o etilenurea.
- Las microcápsulas de resinas de melamina-formaldehído, que se caracterizan por su tamaño de cápsula uniforme y hermeticidad, se conocen por el documento EP-A 0 218 887 y el documento EP-A 0 026 914. Estas dispersiones de cápsulas contienen sin embargo aún formaldehído libre residual, cuya presencia en el procesamiento es indeseable.
- El documento EP-A 0 026 914 recomienda, por tanto, unir el formaldehído a continuación del curado con etilenurea y/o melamina como agente captador de formaldehído.
- Por el documento DE 198 35 114 se conocen dispersiones de microcápsulas a base de resina de melamina-formaldehído, estando eterificada parcialmente la resina de melamina-formaldehído y conteniendo una amina primaria, secundaria o terciaria soluble en agua o amoníaco. Antes del curado se añade urea como agente captador de formaldehído.
- El documento DE 198 33 347 describe un procedimiento para la preparación de microcápsulas mediante condensación de resinas de melamina-formaldehído y/o sus éteres metílicos, añadiéndose antes del curado como agente captador de formaldehído urea o urea cuyos grupos amino estén unidos con un puente de etileno o

propileno. Las dispersiones obtenidas si bien tienen bajo contenido en formaldehído mediante la adición de urea antes del curado, sin embargo se ven influidas desfavorablemente la estabilidad de las microcápsulas y la viscosidad de la dispersión de microcápsulas.

5 El documento WO 01/51197 enseña un procedimiento para la preparación de microcápsulas mediante condensación de resinas de melamina-formaldehído, en el que durante el curado se añade una mezcla de melamina y urea.

Mediante la adición de los agentes captadores de formaldehído mencionados a la dispersión de microcápsulas acabada o durante la preparación de la dispersión de microcápsulas se reduce regularmente el contenido en formaldehído de la dispersión. El contenido en formaldehído de papeles, que están revestidos con las masas de revestimiento que contienen dispersiones de microcápsulas, que puede determinarse mediante el extracto en agua fría, no puede reducirse sin embargo tampoco con la adición de cantidades grandes de agente captador de formaldehído por debajo de un determinado límite. El documento GB 2 094 257 A divulga un procedimiento para la preparación de dispersiones de microcápsulas mediante la condensación de melamina-formaldehído en agua, en la que está dispersada la sustancia que debe encapsularse, en presencia de un tensioactivo aniónico, mediante policondensación y reticulación, añadiéndose hidróxido de calcio. El pH en presencia del tensioactivo aniónico es de 2,6 a 6,0. El objetivo de la presente invención es facilitar un procedimiento para la preparación de una dispersión reducida en formaldehído de microcápsulas, siendo lo más bajo posible el contenido en formaldehído, que puede determinarse por medio de extracto en agua fría, de papeles revestidos con la dispersión. Otro objetivo consiste en la facilitación de dispersiones de microcápsulas de baja viscosidad, en particular dispersiones de microcápsulas de baja viscosidad con alto contenido en sólidos.

20 Estos objetivos se solucionan mediante el uso de al menos una sal de calcio para la reducción de la emisión de formaldehído de dispersiones de microcápsulas a base de resinas de melamina-formaldehído. La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de una dispersión de microcápsulas mediante condensación de resina de melamina-formaldehído parcialmente metilada en agua, en la que está dispersado el material esencialmente insoluble en agua, que forma el núcleo de cápsula, en presencia de un coloide protector aniónico, así como a las dispersiones de microcápsulas obtenidas según este procedimiento y a su uso para la preparación de tintas de impresión y masas de revestimiento de papeles.

Por sal de calcio ha de entenderse en el contexto de la presente invención tanto sales de calcio orgánicas, por ejemplo acetato de calcio, como también preferentemente sales de calcio inorgánicas, como carbonato de calcio, cloruro de calcio, nitrato de calcio y en particular hidróxido de calcio.

30 Se usan preferentemente del 0,5 % al 15 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 % al 10 % en peso y en particular del 2 % al 8 % en peso de sal de calcio con respecto a la resina de melamina-formaldehído. Son posibles cantidades más grandes de sal de calcio, sin embargo conducen parcialmente a decoloraciones débiles de la dispersión de microcápsulas, lo que puede ser indeseable dependiendo del tipo de aplicación.

35 La dispersión de microcápsulas puede prepararse en principio mediante la condensación de una resina de melamina-formaldehído parcialmente metilada opcionalmente en agua, en la que está dispersado el material esencialmente insoluble en agua, que forma el núcleo de cápsula, en presencia de un coloide protector. A este respecto tiene lugar una formación previa de las microcápsulas, a lo que sigue un curado de la pared de cápsula. La formación previa tiene lugar preferentemente a valores de pH más bajos, como valores de pH de 3 a 6,5, y el curado se desencadena a continuación mediante aumento de la temperatura. De acuerdo con la invención se añade durante y/o tras el curado al menos una sal de calcio.

40 A modo de ejemplo se explica la preparación de un procedimiento especialmente preferente: de acuerdo con este procedimiento se obtiene una dispersión de microcápsulas mediante condensación de una resina de melamina-formaldehído parcialmente metilada con una proporción molar de melamina : formaldehído : metanol de 1 : 3,0 : 2,0 a 1 : 6,0 : 4,0 en agua, en la que está dispersado el material esencialmente insoluble en agua, que forma el núcleo de cápsula, en presencia de un coloide protector, preferentemente de una sal de metal alcalino de un homo- o copolímero de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico como coloide protector, con valores de pH de 3 a 6,5 mediante formación previa de las microcápsulas a una temperatura de 20 a 50 °C y posterior curado de la pared de cápsula a > 50 de 100 °C, añadiéndose durante y/o tras el curado al menos una sal de calcio.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en general de modo que se combinan el material de núcleo que va a encapsularse, la resina de melamina-formaldehído parcialmente metilada con una proporción molar definida de melamina : formaldehído : metanol de 1 : 3,0 : 2,0 a 1 : 6,0 : 4,0, preferentemente de 1 : 3,5 : 2,2 a 1 : 4,5 : 2,8 y en particular de aproximadamente 1 : 3,9 : 2,4, el coloide protector y agua para dar una mezcla previa, se ajusta la mezcla previa con un ácido, preferentemente ácido fórmico, hasta un valor de pH de 3 a 6,5 y se expone la mezcla previa para la dispersión del material de núcleo a condiciones de cizallamiento. A una temperatura en el intervalo de 20 a 50 °C, preferentemente de aproximadamente 35 °C, se forman previamente las microcápsulas, es decir se forma alrededor de las gotas dispersadas del material de núcleo una pared de resina de melamina-formaldehído en gran parte no reticulada. A continuación se eleva la temperatura para curar la pared de cápsula de las microcápsulas mediante formación de reticulaciones. El curado de la pared de cápsula puede observarse ya por encima de 50 °C; preferentemente se seleccionan sin embargo 65 °C y en particular preferentemente 75 °C como

- límite inferior del intervalo de temperatura para el curado. Dado que se trata de una dispersión acuosa, debe realizarse el curado a temperaturas por debajo de 100 °C, preferentemente por debajo de 95 °C y de manera especialmente preferente por debajo de 90 °C como límite superior de la temperatura. Dependiendo del valor de pH de la dispersión se realiza el curado con distinta rapidez, curándose especialmente bien las dispersiones con valores de pH más bajos entre 3 y 5. Sin embargo, por encima de 50 °C puede observarse claramente el curado también en el intervalo de pH débilmente ácido a neutro.
- Las temperaturas óptimas para las dos etapas, formación previa y curado de las cápsulas, pueden determinarse fácilmente dependiendo del respectivo valor de pH mediante ensayos en serie sencillos.
- El calentamiento de la dispersión de cápsulas hasta la temperatura de curado puede realizarse de manera distinta. En una forma de realización preferente se inyecta vapor de agua caliente en la dispersión de cápsulas. La temperatura del vapor de agua asciende a por ejemplo de 105 a 120 °C y la presión a de 150 a 300 kPa. Ha de considerarse a este respecto que mediante el condensado se reduce algo el contenido en sólidos de la dispersión.
- Durante el curado y/o tras el curado se añade la sal de calcio a la dispersión. A este respecto ha resultado ventajoso añadir, tras conseguir la temperatura de curado, la sal de calcio durante el curado en porciones o de manera continua a la dispersión de microcápsulas, prefiriéndose una adición continua. La cantidad añadida de sal de calcio asciende a del 0,5 % al 15 % en peso, de manera especialmente preferente a del 1 % al 10 % en peso y en particular a del 2 % al 8 % en peso, con respecto a la resina de melamina-formaldehído. Un modo especialmente preferente de la adición consiste en iniciar, tras conseguir la temperatura de curado, una alimentación de una suspensión o solución de sal de calcio a la dispersión de las microcápsulas preformadas con flujo de masa esencialmente constante de manera temporal. El flujo de masa se selecciona preferentemente de modo que se extienda la adición durante al menos el 50 %, en particular al menos el 65 % de la duración de curado. La duración de curado asciende generalmente a de 0,5 a 10 horas, normalmente a de 1 a 3 horas.
- A este respecto se ajusta el valor de pH preferentemente con un ácido, por ejemplo con ácido fórmico, hasta de 3,8 a 5,0, preferentemente de aproximadamente 4,5, y eventualmente se mantiene.
- Ha resultado además ventajoso añadir, tras conseguir la temperatura de curado, melamina, es decir triamida de ácido cianúrico, en porciones o de manera continua a la dispersión de microcápsulas, prefiriéndose una adición continua. La cantidad añadida de melamina puede ascender a del 5 % al 95,5 % en peso, preferentemente a del 7 % al 40 % en peso, en particular a del 12,5 % al 35 % en peso, con respecto a la resina de melamina-formaldehído. La adición se realiza a este respecto preferentemente de la manera descrita anteriormente para la sal de calcio. El tamaño de partícula promedio de las partículas de melamina en la suspensión asciende preferentemente a de 1 a 50 µm, en particular a de aproximadamente 1 a 5 µm. El tamaño de partícula promedio puede determinarse de manera adecuada con un Malvern Sizer.
- De manera especialmente preferente se alimenta durante el curado de la dispersión de microcápsulas una mezcla de sal de calcio y melamina en porciones o de manera continua, preferentemente tal como se ha descrito anteriormente. Se prefiere a este respecto una mezcla que contiene sal de calcio y melamina en una proporción en peso de 20 : 1 a 1 : 20, preferentemente de 1 : 1 a 1 : 10.
- Se ha encontrado además que el uso conjunto de urea tiene una acción sinérgica sobre la reducción del contenido en formaldehído que puede determinarse por medio del extracto en agua fría. El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse por tanto ventajosamente de modo que se añada durante el curado una mezcla de sal de calcio, urea y melamina, por ejemplo con una proporción en peso de 1 : 1 : 3 a 1 : 10 : 15, preferentemente de 1 : 2 : 4 a 1 : 6 : 10, de manera conveniente en forma de una suspensión acuosa de sal de calcio-melamina, que contiene disuelta la urea.
- Preferentemente, tras el curado, se realiza un tipo de "curado posterior", ajustándose de manera neutra o básica la dispersión con una base acuosa, preferentemente solución de hidróxido de sodio, preferentemente hasta un valor de pH en el intervalo de 9 - 12, preferentemente en el intervalo de 10 a 11,5.
- Como sustancias de partida para el material de pared se usan preferentemente resinas de melamina-formaldehído parcialmente metiladas, es decir éteres metílicos parciales de resinas de melamina-formaldehído con una proporción molar de melamina : formaldehído : metanol de 1 : 3,0 : 2,0 a 1 : 6,0 : 4,0, preferentemente de 1 : 3,5 : 2,2 a 1 : 4,5 : 2,8, en particular de aproximadamente 1 : 3,9 : 2,4. Los éteres metílicos se preparan por ejemplo de manera análoga a como se indica en el documento DE 19835 114, usándose como alcohol metanol y trabajándose sin adición de derivado de melamina. Las proporciones molares de melamina : formaldehído : metanol de la resina de melamina-formaldehído usada para la preparación de cápsulas tienen una influencia decisiva sobre la viscosidad resultante de la dispersión de cápsulas. Con las proporciones molares indicadas se obtiene la combinación más favorable del contenido en sólidos y la viscosidad de las dispersiones de microcápsulas.
- Como material de núcleo para las microcápsulas se tienen en consideración sustancias líquidas, sólidas o gaseosas, insolubles o esencialmente insolubles en agua. Por ejemplo pueden mencionarse: líquidos, como alquilnaftalenos, terfenilos parcialmente hidrogenados, hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno, dodecibenceno, hidrocarburos alifáticos, tales como bencina y aceite mineral, parafina, cloroparafina, ceras de distinta constitución

química, fluorohidrocarburos, aceites naturales, como aceite de cacahuete, aceite de soja, además adhesivos, sustancias aromáticas, aceites de perfume, monómeros, como éster de ácido acrílico o metacrílico, estireno, principios activos, como agentes fitosanitarios, fósforo rojo, pigmentos inorgánicos y orgánicos, por ejemplo pigmentos de óxido de hierro; además soluciones o suspensiones de colorantes y sobre todo de agentes formadores de color y pigmentos en hidrocarburos, como alquilnaftalenos, terfenilo parcialmente hidrogenado, Dodecilbenceno y otros líquidos de alto punto de ebullición.

Los agentes formadores de color adecuados se han descrito en los documentos mencionados anteriormente.

La dispersión del material de núcleo se realiza dependiendo del tamaño de las cápsulas que van a prepararse de manera conocida, tal como se ha descrito por ejemplo en el documento EP-A 0 026 914. Las cápsulas pequeñas, en particular cuando el tamaño debe encontrarse por debajo de 50 μm , requieren máquinas homogeneizadoras o dispersantes, pudiéndose usar estos aparatos con o sin dispositivo de circulación forzada. Es esencial que las máquinas homogeneizadoras o dispersantes se usen al inicio de la fase de formación previa. Durante la fase de curado se mezcla o se hace circular la dispersión únicamente para el mezclado uniforme en condiciones de bajo cizallamiento.

Como coloide protector se usa una sal de metal alcalino de un homo- o copolímero de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, preferentemente la sal de sodio. Como comonómeros son adecuados ácido acrílico, ácido metacrílico, (met)acrilatos de alquilo C_{1-3} , (met)acrilatos de hidroxialquilo C_{2-4} y/o N-vinilpirrolidona. El copolímero contiene preferentemente al menos el 40 % en peso de unidades de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Los homo- y copolímeros adecuados se describen en el documento EP-A 0 562 344. El coloide protector tiene preferentemente un valor K según Fikentscher de 100 a 170 o una viscosidad de 200 a 5000 mPas (medida en solución al 20 % en peso a 23 °C en un aparato Brookfield RVT husillo 3, a 50 rpm). Se prefieren especialmente polímeros con un valor K de 115 a 150 o aquéllos cuya viscosidad ascienda a de 400 a 4000 mPas.

La proporción en peso de resina de melamina-formaldehído con respecto a coloide protector asciende preferentemente a de 3 : 1 a 4,5 : 1, en particular a de 3,5 : 1 a 4,0 : 1. La proporción de resina con respecto a coloide protector y el tipo del coloide protector influyen en el tamaño de cápsula y la distribución del tamaño de cápsula.

Las dispersiones de microcápsulas preparadas de acuerdo con la invención presentan una viscosidad deseablemente baja, de modo que pueden prepararse también dispersiones de microcápsulas con alto contenido en sólidos con propiedades de procesamiento ventajosas. Las dispersiones de microcápsulas obtenidas presentan generalmente un contenido en sólidos del 15 % al 60 % en peso, preferentemente de al menos el 40 % en peso, preferentemente sin embargo de al menos el 45 % en peso, en particular al menos el 48 % en peso, y de manera especialmente preferente del 50 % al 53 % en peso. La viscosidad de las dispersiones de microcápsulas (medida a 23 °C en un aparato Brookfield RVT husillo 3, a 50 rpm) asciende generalmente a menos de 100 mPas, en particular a menos de 90 mPas.

Para la preparación de dispersiones de microcápsulas con alto contenido en sólidos se procede de manera conveniente de modo que se prepare una mezcla previa de resina de melamina-formaldehído, coloide protector y el material que forma el núcleo de cápsula, que presenta un contenido en sólidos de al menos el 50 % en peso, preferentemente de aproximadamente el 55 % en peso, a de 20 a 50 °C se produzca la formación previa de las microcápsulas y se caliente la dispersión para el curado mediante inyección de vapor de agua caliente hasta la temperatura de curado, reduciéndose el contenido en sólidos de la dispersión mediante el condensado de vapor hasta el valor deseado, por ejemplo de aproximadamente el 50 % en peso.

Con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden obtenerse dispersiones de microcápsulas con distribución de tamaño de cápsula ventajosamente estrecha, que está caracterizada por ejemplo por un cociente $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ (*span*) de 0,3 a 0,8, preferentemente de 0,3 a 0,5. Los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} indican valores límite, con respecto a los cuales el 10 %, 50 % o el 90 % de las cápsulas presentan un diámetro de cápsula que es inferior o igual al valor límite. Los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} pueden determinarse de manera adecuada con un Malvern Sizer. Sorprendentemente se obtienen, en contra de lo esperado por el experto, también dispersiones de microcápsulas con distribución de tamaño deseablemente estrecha cuando se parte de mezclas previas con alto contenido en sólidos, por ejemplo más del 50 % en peso. Las microcápsulas presentan en general un diámetro promedio (d_{50}) en el intervalo de 1 a 50 μm , en particular de 3 a 8 μm . Se prefieren dispersiones de microcápsulas acuosas de este tipo con un núcleo de un material esencialmente insoluble en agua y una pared de cápsula de una resina melamina-formaldehído condensada, encontrándose el valor d_{50} del diámetro de las microcápsulas en el intervalo de 3 a 8 μm , el cociente $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ en el intervalo de 0,3 a 0,8, ascendiendo el contenido en sólidos de la dispersión a al menos el 40 % en peso, preferentemente a al menos el 45 % en peso, y la viscosidad Brookfield de la dispersión a 23 °C y 50 rpm a menos de 100 mPas, que contienen del 0,5 % al 15 % en peso de sal de calcio, con respecto a la resina de melamina-formaldehído.

La presente invención se refiere además a dispersiones de microcápsulas generalmente acuosas a base de resinas de melamina-formaldehído que contienen del 0,5 % al 15 % en peso sal de calcio, con respecto a la resina de melamina-formaldehído.

Los siguientes ejemplos explicarán en más detalle el procedimiento de acuerdo con la invención. Las partes y los porcentajes indicados en los ejemplos, en tanto que no se indique lo contrario, son partes en peso y porcentajes en peso.

Ejemplos

5 Procedimientos de medición usados

1. Contenido en sólidos

El contenido en sólidos indicado en los ejemplos se determina mediante secado (4 horas a 105 °C) y se compone esencialmente de las microcápsulas y el polímero soluble en agua. Los diámetros de cápsula se determinaron de manera subjetiva con el microscopio, de manera objetiva con un Malvern Sizer. Se indican los diámetros de cápsula en μm como valor d_{50} .

2. Viscosidad

La viscosidad de las dispersiones de cápsula así como la viscosidad de las soluciones al 20 % de los coloides protectores solubles en agua se midió a 23 °C con un aparato Brookfield RVT con husillo 3 a 50 rpm. El valor K se determinó según Fikentscher (Cellulosechemie 13 (1932) 58 y siguientes), al 0,5 % en agua.

15 3. Mediciones de la concentración de formaldehído en el papel según la norma DIN EN 645 y DIN EN 1541

Un papel (aproximadamente 4,6 g/m²) revestido con pintura de revestimiento, que se obtuvo mediante homogeneización básica de 8,75 g de agua, 8,25 g de dispersión de microcápsulas, 1,30 g de una pasta de celulosa como espaciador (Arbocel® BSM 55) y 1,30 g de una dispersión al 50 % en peso de aglutinante habitual en el comercio a base de un copolímero de estireno y acrilato de butilo (Acronal® S 320 D), se trituró de acuerdo con la norma DIN EN 645 y se realizó un extracto en agua fría. El formaldehído en el filtrado se determinó fotométricamente según la norma DIN 1541 con acetilacetona.

Ejemplo 1

Se añadieron en un recipiente agitador de 2 l conformado de manera cilíndrica con un dispersador incorporado regulable continuamente con un disco dispersante habitual en el comercio con un diámetro de 50 mm sucesivamente 400 g de una solución al 5 % de una mezcla de colorante reactivo de fluorano (que está compuesto de 5 partes de Pergascript® I-2RN, 20 partes de Pergascript I-2GN, 8 partes de Pergascript I-G, 67 partes de Pergascript I-R, empresa CIBA) en una mezcla de diisopropilnaftaleno y alcano lineal (punto de ebullición 220 °C) en la proporción de 80 : 20, 69 g de una solución al 70 % de una resina de melamina-formaldehído metilada (proporción molar de melamina : formaldehído : metanol 1 : 3,9 : 2,4), 64 g de una solución al 20 % de poli(ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico)/sal de sodio (valor K 123; viscosidad de 770 mPas Brookfield), 350 g de agua corriente y 15 g de ácido fórmico al 10 % y se procesaron para dar una dispersión de cápsulas, ajustándose la velocidad de agitación a una velocidad periférica hasta aproximadamente 20 m/s. La temperatura se mantuvo a aproximadamente 35 °C.

Tras dispersar durante 60 minutos estaba la dispersión libre de aceite; se había ajustado un tamaño de partícula de aproximadamente 5 μm . La velocidad de agitación del disco dispersante se redujo entonces hasta un valor que fuera suficiente para hacer circular de manera uniforme el contenido del recipiente. Tras ajustar la temperatura de curado de 80 °C mediante inyección de vapor caliente se comenzó con la alimentación de una suspensión acuosa al 64,2 % que estaba compuesta de melamina/urea/hidróxido de calcio en la proporción en peso de 6 : 3 : 1 y se dosificaron durante un espacio de tiempo de 90 minutos en total 39,5 g de la suspensión. El valor de pH se mantuvo constante a 4,4 durante este tiempo con un ácido fórmico al 25 % (HCOOH). Tras adición posterior de 24 g de solución de hidróxido de sodio al 25 % presentaba la dispersión un valor de pH de 11,0. Se realizó un curado posterior de 30 minutos a 80 °C y pH 11,0. Tras esta fase de curado de en total 120 minutos se enfrió la dispersión hasta temperatura ambiente. El valor de pH medido ascendía a 11,0.

Se obtuvo una dispersión de cápsulas uniforme con el 50 % de contenido en sólidos y una viscosidad de 83 mPas. El análisis del contenido en formaldehído libre en el extracto en agua fría dio como resultado un valor de 20 ppm y aquél del contenido en formaldehído libre en la dispersión dio como resultado un valor del 0,01 %.

Las propiedades de procesamiento y calcado de la dispersión de cápsulas del ejemplo cumplen los requerimientos modernos.

Ejemplo de comparación 1 (no de acuerdo con la invención)

Se procedió como en el ejemplo 1, sin embargo tras conseguir la temperatura de curado de 85 °C se comenzó con la alimentación de una suspensión acuosa al 67,2 % que estaba compuesta de melamina/urea en la proporción en peso de 6,7 : 3,3 y se dosificaron durante un espacio de tiempo de 90 minutos en total 37,5 g de la suspensión. El valor de pH se mantuvo constante a 4,3 durante este tiempo con ácido fórmico al 25 % (HCOOH). Se realizó un curado posterior durante 30 minutos a 85 °C y pH 4,3. Tras esta fase de curado de en total 120 minutos se enfrió la

dispersión hasta temperatura ambiente y se neutralizó con dietanolamina y se ajustó con amoníaco al 25 % hasta un valor de pH de 9,5.

El análisis del contenido en formaldehído libre en el extracto en agua fría dio como resultado un valor de 100 ppm y aquél del contenido en formaldehído libre en la dispersión dio como resultado un valor del 0,01 %.

5 **Ejemplo de comparación 2:**

Se procedió como en el ejemplo 1, sin embargo tras conseguir la temperatura de curado de 80 °C se comenzó con la alimentación de una suspensión acuosa al 67,2 % que estaba compuesta de melamina/urea en la proporción en peso de 6,7 : 3,3 y se dosificaron durante un espacio de tiempo de 90 minutos en total 37,5 g de la suspensión. El valor de pH se mantuvo constante a 4,4 durante este tiempo con ácido fórmico al 25 % (HCOOH). Ahora se realizó la adición de 28 g de una solución de hidróxido de sodio al 25 %. La dispersión presentaba un valor de pH de 11,0. Se realizó un curado posterior durante 30 minutos a 80 °C y pH 11,0. Tras esta fase de curado de en total 120 minutos se enfrió la dispersión hasta temperatura ambiente. El valor de pH medido ascendía a 11,5.

El análisis del contenido en formaldehído libre en el extracto en agua fría dio como resultado un valor de 200 ppm y aquél del contenido en formaldehído libre en la dispersión dio como resultado un valor del 0,12 %.

15 **Ejemplo 2:**

Se procedió como en el ejemplo 1, sin embargo tras conseguir la temperatura de curado de 80 °C se comenzó con la alimentación de una suspensión acuosa al 67,2 % que estaba compuesta de melamina/urea en la proporción en peso de 6,7 : 3,3 y se dosificaron durante un espacio de tiempo de 90 minutos en total 37,5 g de la suspensión. El valor de pH se mantuvo constante a 4,4 durante este tiempo con ácido fórmico al 25 % (HCOOH). Ahora se realizó la adición de 5 g de una suspensión al 50 % de hidróxido de calcio con adición posterior de 24 g de una solución de hidróxido de sodio al 25 %. La dispersión presentaba un valor de pH de 11,0. Se realizó un curado posterior durante 30 minutos a 80 °C y pH 11,0. Tras esta fase de curado de en total 120 minutos se enfrió la dispersión hasta temperatura ambiente. El valor de pH medido ascendía a 11,2.

El análisis del contenido en formaldehído libre en el extracto en agua fría dio como resultado un valor de 20 ppm y aquél del contenido en formaldehído libre en la dispersión dio como resultado un valor del 0,01 %.

Ejemplo 3:

Se procedió como en el ejemplo 1, sin embargo se redujo la adición de la solución de hidróxido de sodio al 25 % hasta 16 g. La dispersión presentaba un valor de pH de 10,6. Se realizó un curado posterior durante 30 minutos a 80 °C y pH 10,6. Tras esta fase de curado de en total 120 minutos se enfrió la dispersión hasta temperatura ambiente. El valor de pH medido ascendía a 9,7.

El análisis del contenido en formaldehído libre en el extracto en agua fría dio como resultado un valor de 40 ppm y aquél del contenido en formaldehído libre en la dispersión dio como resultado un valor del 0,02 %.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de dispersiones de microcápsulas mediante condensación de una resina de melamina-formaldehído parcialmente metilada con una proporción molar de melamina : formaldehído : metanol de 1 : 3,0 : 2,0 a 1 : 6,0 : 4,0 en agua, en la que está dispersado el material esencialmente insoluble en agua, que forma el núcleo de cápsula, en presencia de un coloide protector con valores de pH de 3 a 6,5 mediante formación previa de las microcápsulas a una temperatura de 20 a 50 °C y posterior curado de la pared de cápsula a > 50 a 100 °C, añadiéndose durante y/o tras el curado al menos una sal de calcio.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que como sal de calcio se usa hidróxido de calcio.
- 10 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que se usa del 0,5 % al 15 % en peso de sal de calcio con respecto a la resina de melamina-formaldehído.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, iniciándose tras conseguir la temperatura de curado una alimentación de una suspensión o una solución de sal de calcio con flujo de masa esencialmente constante de manera temporal.
- 15 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, añadiéndose durante el curado una mezcla de sal de calcio y melamina con una proporción en peso de sal de calcio/melamina de 20 : 1 a 1 : 20.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, añadiéndose a una temperatura de > 50 a 100 °C al menos una sal de calcio y a continuación neutralizándose o ajustándose a un valor básico con una base acuosa.
7. Dispersiones de microcápsulas, que pueden obtenerse según el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 20 8. Uso de las dispersiones de microcápsulas según la reivindicación 7 para la preparación de tintas de impresión o masas de revestimiento de papel.