

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 802419 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 802419

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C09D

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 01.08.1980

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 01.08.1980

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 01.01.1981

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

02.08.1979 US 62,985

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •The University Of Miami, Coral Gables, Florida United States, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Miale, John Buyer, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Miale, Jr., August, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 •Porter, Raymond Paul, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Mikrokapseleita sisältävä mikro- organismeja tuhoavaa ainetta sisältävä maali ja menetelmä mikrokapselivalmistamiseksi.

Marina organismer förstörande ämne innehållande målfärg med mikrokapslar och förfarande för framställning av mikrokapslar.

The University of Miami; Coral Gables, Florida 33124, Yhdysvallat

Kasvittumista estäviä laivanpohjamaaleja, jotka sisältävät mikrokapseloituja kasvittumista estäviä aineita, sekä mikrokapseloimis-menetelmä - Nedsmutsning förhindrande båtfärger innehållande mikroinkapslade nedsmutsning förhindrande medel och process för mikroinkapsling

Keksinnön kohteena on mikrokapseleita, jotka sisältävät veden kanssa sekoittumattomia biosidisiä aineita, menetelmiä tällaisten mikrokapseleiden valmistamiseksi sekä pitkäikäisiä, kasvittumista estäviä laivanpohjamaaleja, jotka sisältävät tällaisia mikrokapseleita.

Ennen tätä keksintöä on kehitetty lukuisia kasvittumista estäviä laivanpohjamaaleja, joissa tehokkaita kasvittumista estäviä aineita yhdistettiin sopiviin peruslaivanpohjamaaleihin. Näitä maa-leja levitettiin sitten vedenalaisille pinnoille yrityksessä rajoittaa meriorganismien kasvua. Tämän tyyppisiä alan aikaisempia kasvittumista estäviä laivanpohjamaaliyhdistelmiä on esitetty esimerkiksi US-patenteissa no 2 970 923, 4 139 515 ja 4 143 015 US-patentissa no 2 970 923 esitetään kasvittumista estävä laivanpohjamaali-

yhdistelmä, joka sisältää lakkaa, pigmenttiä ja trifenyylitinakloridia kasvittumista estävänä aineena. Trifenyylitinakloridi dispergoidaan tasaisesti kautta maalikantimen US-patentissa no 4 139 515 esitetään kasvittumista estävä maali laivanrunkoja varten, joka käsittää kalvonmuodostavan emulsio-kopolymeerin emulsion, joka sisältää olefiinisesti tyydyttämättömän karbonihapon triorganotinasuolan ja pääasiallisesti veteen liukenemattoman metallipitoisen pigmentin, joka pystyy reagoimaan meriveden kanssa muodostamaan veteen liukenevan metalliyhdisteen. Kun maali liukenee, triorganotina-ionit vapautuvat meriveteen ja toimivat biosideinä. US-patentissa no 4 143 015 esitetään kasvittumista estävä maali, joka sisältää myrkkyaineen dispergoituna vinyyliasetaatihartsin vesipitoiseen liuokseen. Myrkkyaaineeksi ehdotetaan kuproksidia ja organotina-yhdisteitä.

Käytettäessä kaikkia tällaisia alan aikaisempia kasvittumista estäviä laivanpohjamaaleja levitetään maalipäällyste kasvittumiselta suojattavalle pinnalle. Kun päällyste liukenee tai kuluu pois, biosidiset kasvittumista estävät aineet uuttuvat pinnalta pois pitoisuuksissa, jotka ovat kuolettavia meriorganismeille. Jonkun ajan kuluttua maali ei enää ole tehokas, mikä johtuu siitä, että pinnasta uuttuvan kasvittumista estävän aineen pitoisuus laskee alle kuolettavan rajan. Tämä voi tapahtua kun maali on liuenut tai kun ylimääräinen kasvittumista estävä aine, joka on dispergoitu maaliin sen pinnan alle, ei uutu pois ja joudu kosketukseen meriorganismien kanssa.

Siten alan aikaisemman työn, joka kohdistui kasvittumista estäviin laivanpohjamaaleihin, päämääränä on ollut säädellä maalin liukenemis- ja biosidin uuttumisnopeuksia maalin käyttöiän pidentämiseksi. Kasvittumista estävien aineiden tehokkuuden pidentämisen taloudellinen merkitys on esitetty pääkohdittain tuoreessa selostuksessa, jonka takaajana on USA:n laivasto (Ad Hoc Fouling, Bio-deterioration Committee, Survey Report: Navy Biological Fouling and Deterioration, Report NUC TP 456, maaliskuu, 1975). Tämä selostus toteaa, että kasvittumista estävät laivanpohjanpäällysteet ovat käytössä tehokkaita enintään 18 kuukautta, kaikenkokoisten laivojen toimintamatka (polttoaineen riiton perusteella) lyhenee rungon kasvittumisen lisääntyneen jarrutusvastuksen vaikutuksesta,

ja polttoaineen kulutus lisääntyy merkittävästi jo 7 kuukauden upoksissaolon jälkeen, mikä johtuu pohjan osittaisesta kasvittumisesta. On arvioitu, että epäsuorat kustannukset, jotka aiheutuvat US-laivastolle pohjan kasvittumisen takia ovat noin 80 miljoonaa ylimääräistä dollaria vuosittain polttoaineen kulutuksessa. Välimeressä koneen jäähdytysveden sisäännotot voivat tukkeutua täydellisesti jo yhden tai kahden vedenallaolokuukauden jälkeen ja koneiden voimalaitteiden vedenottojen nopeasta kasvittumisesta on seurauksena kalliita seisokkeja. Selostuksessa esitetään, että pääsyyinä kalliiseen kuivatelakointiin on kasvittumisorganismien poiskaapiminen ja kasvittumista estävän päällysteen täydentäminen. Pelkästään laivaston aluksille tämä suora kustannuserä on yli 15 miljoonaa dollaria vuodessa. Lisäksi meripaalutukset pilaantuvat kasvittumisen vaikutuksesta ja laivasto kuluttaa vuosittain yli 200 miljoonaa dollaria biologisesti pilaantuneiden ja rakenteellisesti heikentyneiden paalutusten korvaamiseen.

Trooppisissa vesissä on tärkein biologinen saastuttaja pitkäkaulasimpukka (Janes GA: Problems in Testing Long Term Anti-foulants, julkaisussa: Proceedings of the 1976 Controlled Release Pesticide Symposium, Cardarelli NF, toimittaja, Engineering and Science Division, Community and Technical College, The University of Acron, Ohio). Muita vahingollisia pintaa saastuttavia meriorganismeja ovat: kuorruttavat sammaleläimet, vaippaeläimet, "Bugula", hydroidit, osterit, putkimadot ja levät.

Kuten edellä esitettiin, on tämän keksinnön kohteena menetelmiä biosidisten aineiden mikrokapseloimiseksi. Klassinen menetelmä öljyjen kapseloimiseksi on esitetty julkaisussa Bungenbern de J, Colloid Science, osa II, sivut 339, 341, Elsevier Publishing Co. (H.R. Kruyt, toimittaja, 1949) ja US-patenteissa no 2 730 456 ja 2 730 457. Näiden patenttien mukaan liuotetaan arabikumia ensin veteen. Sitten kapseloitava öljy emulgoidaan arabikumiliuokseen kunnes öljyn pisarakoko on 2-5 mikronia. Gelatiinin vesipitoinen liuos sekoitetaan sitten emulsion kanssa. Kaikki nämä vaiheet suoritetaan noin 50°C:ssa. Gelatiini-arabikumi-kolloidi kootaan sitten joko lisäämällä kylmää vettä tai alentamalla pH:ta lisäämällä

happoa. Lopuksi kapselit kovetetaan lisäämällä formaldehydiä.

Muita monimutkaisia koaservaatio-prosesseja nesteiden kapseloimiseksi, jotka edustavat tekniikan tasoa, on esitetty US-patenteissa no 2 800 457, 3 956 172 ja Re 28 779. Jokainen näistä alan aikaisemmista menetelmistä on samanlainen kuin edellä kuvattu klassinen menetelmä, jossa koaservaatioon päästään joko alentamalla pH:ta tai lisäämällä vettä.

Tämän keksinnön mukaisesti voidaan valmistaa veden kanssa sekoittumattoman nesteen tai kiinteiden kemikaalien mikrokapseleita, joissa kemikaalit on kapseloitu makromolekyyllisellä membraanilla, joka on tyyppin A gelatiinin ja arabikumin kompleksinen koaservaatti. Tämä mikrokapselointimenetelmä käsittää korotetussa lämpötilassa kolloidisen liuoksen valmistamisen, joka sisältää tyyppin A gelatiinia, arabikumia ja vettä, ja sitten emulsion tai lietteen valmistamisen, joka sisältää mikrokapseloitavan kemikaalin, hienonnetun epäorgaanisen aineen, jos kemikaali on neste, sekä vettä. Dispergoidun kemikaalin emulsio tai liete kaadetaan kolloidiseen liuokseen, jossa on gelatiinia ja arabikumia, jatkuvasti lievästi sekoittaen ja annetaan hitaasti jäähtyä huoneen lämpötilaan. Jäähdytysvaiheen aikana dispergoitu kemikaali kapseloituu kompleksiseen koaservaattiin. Seoksen edelleenjäähdyttämisen jälkeen laskeutuneet mikrokapselit pestään alhaisissa lämpötiloissa ja suspendoidaan sitten uudelleen veteen. Sitten lisätään kylmää glutaarialdehydi-liuosta mikrokapseleiden seinien silloittamiseksi ja stabiloimiseksi. Mikrokapselit pestään ja kuivataan sitten.

Kasvittumista estäviä laivanpohjamaaleja, joilla on pidentetty kestoikä, valmistetaan tämän keksinnön mukaisesti lisäämällä kuivia mikrokapseleita, jotka sisältävät jonkun kasvittumista estävän biosidisen aineen ja jotka on tehty tämän mikrokapselointimenetelmän mukaisesti, laivanpohjamaaliin. Tällaiset mikrokapselit vapauttavat hitaasti kasvittumista estävää ainetta maalin pinnasta ja pidentävät saastumista estävää vaikutusta. Mikrokapseleita, jotka sisältävät muita veden kanssa sekoittumattomia sienimyrkkyjä, bakteerimyrkkyjä, tai joitakin muita biosidisiä kemikaaleja, voidaan valmistaa tämän menetelmän mukaisesti ja sitten lisätä päällystysyhdistelmiin käytettäväksi käyttötarkoituksiin, joissa tällaisten kemikaalien säädetty vapautuminen on toivottavaa.

Tämän mikrokapselointimenetelmän mukaisesti nestemäisiä tai kiinteitä kemikaaleja voidaan kapseloida makromolekyyllisellä membraanilla, joka on A-tyyppisen gelatiinin ja arabikumin kompleksinen koaservaatti. Ensin valmistetaan gelatiinin ja arabikumin kolloidinen liuos sekoittamalla noin 0,9-1,1 paino-osaa A-tyyppistä gelatiinia, noin 0,9-1,1 paino-osaa arabikumia ja noin 45- noin 47 paino-osaa vettä jatkuvasti sekoittaen lämpötilassa väliltä noin 55°C - noin 60°C. Aina kun tässä menetelmässä käytetään vettä, se on edullisesti tislattua vettä.

Jos mikrokapseloitava kemikaali on veden kanssa sekoittumaton neste, valmistetaan kemikaalin emulsio sekoittamalla noin 3,9 - noin 4,1 tilavuusosaa kemikaalia, noin 7,6 - noin 7,9 tilavuusosaa vettä ja noin 0,1 - noin 10 paino-% sopivaa emulgoimisainetta, kuten hienojakoista epäorgaanista ainetta, laskettuna veteensekoittumattoman nesteen ja veden yhteispainosta. Sopivia hienojakoisia epäorgaanisia aineita ovat piihappogeeli, kuten Cab-0-Sil, bentoniitti jne. Riippuen helppousasteesta, jolla veden kanssa sekoittumaton kemikaali emulgoituu veteen, hienojakoinen epäorgaaninen aine sekoitetaan ensin joko veden kanssa sekoittumattoman nesteen kanssa tai veden kanssa ennen sekoittamista toisen kanssa. Nämä hienojakoiset aineet tekevät mahdolliseksi mikrokapseleiden valmistamisen, joilla on säädetty ja tasainen koko. Kemikaali dispergoidaan sitten vesipitoiseen faasiin käyttäen homogenoijaa kunnes kapseloitavan kemikaalin dispergoidut pisarat ovat haluttua kokoa. Emulgoinnin aikana seos pidetään korotetussa lämpötilassa.

Jos kapseloitava kemikaali on hienojakoinen veteen sekoittumaton jähmeä aine, kemikaalin liete valmistetaan lisäämällä noin 0,9 - noin 1,1 paino-osaa kemikaalia noin 4 - noin 5 paino-osaan vettä sekä dispergoimisainetta esim. Tween 20, noin 0,01 paino-osaa, jos on tarpeen. Emulgoimisainetta ei tarvita. Tätä seosta sekoitetaan sitten lievästi lietteen muodostamiseksi.

Pitäen sekä A-tyyppisen gelatiinin ja arabikumin kolloidinen liuos että kapseloitavan dispergoidun kemikaalin emulsio tai liete yli noin 50 °C:n lämpötilassa ja edullisesti välillä noin 55 °C - noin 60 °C, emulsio tai liete kaadetaan sitten kolloidiseen liuokseen ja annetaan pH:ssa noin 4,5 hitaasti jäähtyä huoneen lämpötilaan jatkuvasti sekoittaen. Tämän jäähdytysvaiheen aikana kemikaalin pisarat tai osaset kapseloituvat yhteenkasvavaan kompleks-

seen koaservaattiin. Emulsion tai lietteen suhdetta kolloidiseen liuokseen voidaan vaihdella laajalla alueella kompleksisen koaservaatin makromolekyyllisen membraanin halutun paksuuden saavuttamiseksi. Suhteen noin 1 tilavuusosa emulsiota tai lietettä 4 tilavuusosaa kohti kolloidista liuosta on havaittu olevan sopiva mikrokapseleiden valmistukseen käytettäväksi kasvittumista estävissä laivanpohjamaaleissa.

Jos neste tai hienojakoinen kiinteä kemikaali hydrolysoituu antamaan halutun happamuuden pH 4,5, kapselointi etenee ilman happon lisääystä. Muuan esimerkki pH:ta itsemuuttavasta kemikaalista on tributyyylitinakloridi. Kuitenkin käytettäessä veden kanssa sekoittumatonta kiinteätä ainetta, kuten tributyyylitinafluoridia, täytyy gelatiini-arabikumi-kolloidi hitaasti tehdä happamaksi pH 4,5:een hapolla, esim. HCl:llä, että koaservaatti muodostuisi alemmissa lämpötiloissa.

Seoksen annetaan sitten jäähtyä, niin että veden kanssa sekoittumattoman kemikaalin pisarat tai osaset kapseloituvat yhteen kasvavalla kompleksisella koaservaatilla. Seoksen lämpötilaa alennetaan edelleen ja pidetään noin 4°C - noin 10°C:ssa. Sedimentoituneita mikrokapseleita pestään sitten useita kertoja niiden tilavuuteen nähden noin viisinkertaisessa tilavuusmäärässä kylmää tislattua vettä, edullisesti lämpötilassa väliltä noin 4°C - noin 10°C, ylimääräisen kompleksisen koaservaatin poistamiseksi, jota ei käytetty veden kanssa sekoittumattoman kemikaalin kapselointiin. Viimeisen pesun jälkeen laskeutuneet mikrokapselit suspendoidaan uudelleen kylmään tislattuun veteen tilavuudessa, joka on yhtä suuri tai ainakin lähes sama, jossa kompleksinen koaservaatio tapahtui.

Yksi- tai moniarvoisen silloitus- tai sideaineen, kuten glutaarialdehydin, formaldehydin tai parkkihapon kylmää liuosta lisätään sitten loppupitoisuuteen noin 1 - noin 2 tilavuus-% kylmien mikrokapseleiden seinien silloittamiseksi ja stabiloimiseksi. Tämän kovettamisvaiheen aikana seosta sekoitetaan ainakin noin 15-30 minuuttia lämpötilassa väliltä noin 4°C - noin 10°C ja pidetään sitten ainakin noin 4 tuntia tässä lämpötilassa. Märät mikrokapselit pestään ja erotetaan sitten vedestä sedimentoimalla ja kuivataan, esimerkiksi lyofiloimalla.

Tämän menetelmän on havaittu olevan erityisen edullinen biosidisten kasvittumista estävien aineiden mikrokapselointiin. Tributyyylitinakloridin, veden kanssa sekoittumattoman nesteen, ja tributyyylitinafluoridin, veden kanssa sekoittumattoman kiinteän aineen on havaittu olevan erityisen hyväksyttäviä laivanpohjan kasvittumista estäviksi aineiksi. Mikrokapseleita, jotka sisältävät kasvittumista estävää ainetta, voidaan lisätä laivanpohjamaaleihin, jotka eivät sisällä mitään muuta kasvittumista estävää ainetta, tai niitä voidaan lisätä laivanpohjamaaliin, joka on erikoisesti muodostettu sisältämään kasvittumista estävän aineen. Jotakin hyvälaatuista laivanpohjamaalia, kuten US Navy Formula ~~77~~ 1020A perusmaalia, jota käytetään kaupallisesti laajasti, voidaan käyttää laivanpohjamaalina tämän keksinnön mukaisesti. Kahden tai useamman tyyppisen kasvittumista estävän aineen mikrokapseleita voidaan lisätä maaliin kun sitä käytetään torjumaan merisaastuttajien erikoisyhdistelmiä. Koska kasvittumista estävät aineet ovat mikrokapseloituja, laivanpohjamaalia voidaan kuormittaa suuremmalla pitoisuudella, kuin jos biosidi nesteenä sekoitetaan suoraan maaliin. Kasvittumista estävän aineen mikrokapseleita, jotka on valmistettu tämän keksinnön mukaisesti, voidaan sekoittaa perusmaalikantimen kanssa määrissä noin 50 paino-%:iin asti kokonaismaaliyhdistelmästä.

Havaittiin, että kun kasvittumista estävän aineen mikrokapseleita, jotka oli valmistettu tämän keksinnön menetelmän mukaisesti, lisättiin tavanomaisiin laivanpohjamaalikantimiin, esim. Vinyl Rosin Formula 3723-21 (M & T Chemicals Inc.), aine vapautui hitaasti maalin pinnalle ja tehokkuus merisaastuttajien kasvua vastaan pinnalla pidentyi merkittävästi. Kasvittumista estävän aineen tämän säädetyn vapautumisen avulla biosidin pitoisuus upotetuissa, maalatuissa testipaneeleissa pysyi 100 %:sesti kasvittumista estävässä määrässä yli 20 kuukauden ajan.

Kapseloimalla sienimyrkkyjä, bakteerimyrkkyjä tai biosidisia kemikaaleja tämän keksinnön mukaisesti, saadaan kemikaalin mikrokapseleita, joita voidaan lisätä tavanomaiseen maaliin tai muihin päällystyskalvonmuodostimiin käytettäväksi tarkoituksiin, joissa toivotaan bioaktiivisen kemikaalin jatkuvaa vapautumista.

Keksinnön täydellisempi arvio saadaan viittaamalla seuraaviin spesifisiin esimerkkeihin, joiden kohteena on spesifisiä mikrokapselointimenetelmiä ja yhdistelmiä, jotka sisältävät mikrokapseleita keksinnön piiristä. Seuraavat esimerkit eivät ole tarkoitettu rajoittamaan tässä esitettyä keksintöä lukuunottamatta laajuutta, johon rajoituksia on nimenomaisesti esitetty tai laajuutta, johon rajoituksia esitetään oheisissa patenttivaatimuksissa.

Esimerkki 1

Nestemäistä kasvittumista estävää ainetta, tributyyylitinakloridia, mikrokapseloitiin ohutseinäisellä makromolekyyllisellä gelatiinin ja arabikumin koaservaatilla, stabiloitiin ja kuivatettiin tämän keksinnön mukaisesti. Ensimmäisessä säiliössä sekoitettiin 10 g A-tyyppistä gelatiinia (USP), 10 g arabikumia (USP) ja 460 ml tislattua vettä ja kuumennettiin 55°C:seen jatkuvasti sekoittaen 1 tunnin ajan. Toisessa säiliössä lisättiin 40 ml tributyyylitinakloridia (M & T Chemical Co.) 75 ml:aan tislattua vettä, joka sisälsi 0,25 g Cab-O-Sil, jota oli äänikäsitelty tämän äärimmäisen hienojakoisen epäorgaanisen aineen agglomeraattien hienontamiseksi pienimpään kokoonsa. Tributyyylitinakloridi dispergoitiin vesipitoiseen faasiin käyttäen Virtis- (Virtis Co.) tai Polyttron- (Brinkman Instruments) homogenoijaa. Emulgoinnin aikana seos pidettiin lämpötilassa väliltä noin 55°C - noin 60°C kunnes dispergoituneet öljypisarat olivat halutun kokoisia (10-30 μ m läpimitaltaan). Pitäen molemmat komponentit noin 55°C:ssa kaadettiin noin 115 ml veteen dispergoitua tributyyylitinakloridia noin 460 ml:aan gelatiinin ja arabikumin kolloidista liuosta ja annettiin jatkuvasti lievästi sekoittaen jäähtyä huoneen lämpötilaan. Jäähdytysvaiheen aikana tributyyylitinakloridin pisarat kapseloituivat kompleksisella koaservaatilla. Seoksen lämpötilaa alennettiin sitten edelleen ja pidettiin välillä 4-10°C yli yön. Sedimentoituneet mikrokapselit pestiin sitten neljästi viisinkertaisessa tilavuusmäärässä kylmää tislattua vettä. Viimeisen pesun jälkeen sedimentoituneet mikrokapselit suspendoitiin uudelleen kylmään tislattuun veteen alkuperäiseen tilavuuteen, jossa kompleksinen koaservaatio tapahtui. 17 ml kylmän glutaarialdehydin 50-%:sta liuosta lisättiin 1,5 %:n loppuväkevyyteen kapseleiden

seinien silloittamiseksi ja stabiloimiseksi. Tätä seosta sekoitettiin noin 15 minuuttia 4°C:ssa ja pidettiin sitten sekoittamatta noin 12 tuntia 4°C:ssa. Mikrokapselit, kooltaan väliltä 10-30 μm , pestiin vesijohtovedellä huoneen lämpötilassa sideaineen poistamiseksi ja kuivatettiin lyofiloimalla. Kuivatut mikrokapselit olivat sitten valmiita lisättäviksi johonkin sopivaan laivanpohjamaaliin tai varastoitaviksi huoneen lämpötilassa kate-
tussa säiliössä myöhempää käyttöä varten.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 menetelmää modifioitiin tributyyylitinakloridin kapseloimiseksi gelatiinin ja arabikumin paksuseinäisellä makromolekyyllisellä koaservaatilla. Esimerkin 1 menettely toistettiin käyttäen hienojakoista (kooltaan noin 5-50 μm) bentoniittia (USP) Cap-O-Sil'in asemesta, sillä erolla, että öljy vedessä tyyppisen emulsion muodostamiseksi 0,25 g bentoniittia sekoitettiin perinpohjaisesti 40 ml:n kanssa tributyyylitinakloridia veden asemesta kuten esimerkissä 1. Tämä seos sekoitettiin sitten 75 ml:n kanssa tislattua vettä ennenkuin se emulgoitiin ja lisättiin gelatiinin ja arabikumin kolloidiseen liuokseen. Menetelmä oli kaikissa muissa suhteissa sama kuin esimerkissä 1 kuvattu. Saatujen mikrokapseleiden läpimitta oli noin 50-100 μm . Paksuseinäiset mikrokapselit vapauttavat kasvittumista estäviä aineita samalla hitaalla nopeudella kuin pienemmät kapselit, jotka sisältävät samaa kasvittumista estävää ainetta.

Esimerkit 3-16

Ensimmäinen erä tributyyylitinakloridi-mikrokapseleita, joiden läpimitat olivat noin 50-100 μm , valmistettiin esimerkissä 2 esitetyn menettelyn mukaisesti käyttäen hienojakoista bentoniittia (USP). Toinen erä tributyyylitinakloridi-mikrokapseleita, joiden läpimitat olivat noin 10-30 μm , valmistettiin homogenoimalla suuremmalla nopeudella. Seuraten esimerkin 1 menettelyä valmistettiin kolmas erä tributyyylitinakloridi-mikrokapseleita, joiden läpimitat olivat noin 10-30 μm käyttäen hienojakoista Cab-O-Sil'ia, ja neljäs erä tributyyylitinakloridi-mikrokapseleita, joiden läpimitat olivat noin 1-10 μm , valmistettiin emulgoimalla suuremmassa nopeudessa. Keskimäärin tributyyylitinakloridin osuus oli noin 58 % mikrokapseleiden painosta näissä erissä.

Kahden viikon kuluttua valmistuksesta nämä neljä mikrokapseli-erää sekoitettiin laivanperuspohjamaalikalantimeen. Käytetty perusmaali oli Vinyl Rosin AF Paint 3723-21-maali (M & T Chemicals, Inc.), jolla on seuraavassa taulukossa 1 esitetty koostumus:

Taulukko I

Aineosat	Paino-osia
Punainen rautaoksidi	15,12
talkki	11,22
sinkkioksidi	7,08
hartsi	3,73
MIBK	13,31
sykloheksanoni	13,00
ksyleeni	12,84
Bentone 27)	0,51
metanoli) esikostutettu	0,15
VAGH (Union Carbide)	11,16

Tributyyylitinakloridi-mikrokapselit muodostavat noin 8,2 paino-% maaliseoksista. Jokaista neljää mikrokapseleita sisältävää maalia levitettiin sitten siveltimellä kolmen hiekkapaperilla hiotun 8" x 10" lasikuitupaneelin toiselle puolelle. Nämä kolme paneelia päällystettiin vastaavasti yhdellä, kahdella ja kolmella päällysteellä jotakin näistä neljästä maalista ilmakeivaten päällystämisten välillä. Jokaisen päällysteen paksuus oli noin 5/1000 tuumaa. Ellei toisin ole osoitettu, on jokaisen maalipäällysteen paksuus kaikissa tässä esitetyissä esimerkeissä noin 5/1000 tuumaa.

Käytettiin myös kahta vertailumaalia. Ensimmäinen käytetty vertailumaali oli vinyylihartsi-perusmaali ilman mikrokapseleita (esimerkki 15). Toinen vertailumaali (esimerkki 16) valmistettiin sekoittamalla inertin, kasvittumista estämättömän, suurlämpötilaöljyn (Dow Oil =//= 550 Dow Chemical Co.) mikrokapseleita vinyylihartsi-perusmaalin kanssa samassa pitoisuudessa kuin maalit, jotka sisälsivät tributyyylitinakloridi-mikrokapseleita. Dow-öljyn

mikrokapselit valmistettiin edellä kuvatulla esimerkin 1 menetelmällä sillä erotuksella, että hienojakoista epäorgaanista emulgoimisainetta ei tarvittu. Oli myös tarpeen lisätä kloorivetyhappoa emulsion ja kolloidisen liuoksen seoksen pH:n asettamiseksi noin 4,5:een. Yksinkertainen päällystys kumpaakin vertailumaalia levitettiin hiekkapaperilla hiotun kuitulasipaneelin toiselle puolelle, kuten edellä selostettiin.

Kaikki päällystetyt paneelit upotettiin Biscayne Bay'ssä, Dade County'ssa, Florida'ssa niin, että paneelien yläpäävät pysyivät 1-4 jalkaa vedenpinnan alapuolella. Testipaneelit poistettiin kuukauden väliajoin silmämääräistä tarkastelua ja arviointia varten ja palautettiin sitten välittömästi merivesiympäristöön. Prosentuaalinen kokonaissuoritus yhden kuukauden väliajoin jokaiselle testipaneelille on esitetty seuraavassa taulukossa II. Tämä kokonaissuoritusarviointi heijastaa paneelin saastumiskestävyyttä kokonaisuutena ottaen huomioon maalin tarttuvuus ja kestävyys sekä myös kasvittumista estävät ominaisuudet, maalin kestävyys kasvittumista vastaan ja syöpymisen esto-ominaisuudet, jotka ovat käyttökelpoisia maaleille, joita on tarkoitus käyttää metallipinnoilla. Arvo 100 osoittaa, että kasvittumista ei tapahdu ollenkaan ja arvo 0 osoittaa, että paneeli oli täysin kasvittunut.

Taulukko II

Kuukausia upoksissa

Esim. Hienojak. Päällysteiden
n:o epäorg. lukumäärä
aine

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
3 lg ben- toniitti	1	100	100	100	82	70	50	0													
4 "-	2	100	100	100	100	100	100	92	82	79	74	74	60	50	40	40	30	30	30	30	0
5 "-	3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	93	93	93	91	80	75	65
6 sm. ben- toniitti	1	100	100	84	50	30	30	0													
7 "-	2	100	100	100	100	100	100	100	92	92	82	75	75	70	65	55	50	40	40*	40*	40*
8 "-	3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90	65*	60*	20*
9 lg.Cab- O-Sil	1	100	100	90	80	50	40	40	0												
10 "-	2	100	100	100	100	100	100	100	100	92	92	92	92	75	65	65*	60*	50*	50*	50*	30*
11 "-	3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	92	92	92	92	92	92*	80*	75*	90*	75*	75*
12 sm.Cab- O-Sil	1	100	100	100	75	65	30	30	30	0											
13 "-	2	100	100	100	85	60	60	50	50	0											
14 "-	3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90	90	85	90	75	55	50	50	50	50
15 Ei-käy- tetty	1	70	25	0																	
16 "-	1	65	25	0																	

x) osoittaa suomuilu; lg = suurijyväinen; sm = hieno

Esimerkit 17-30

Valmistettiin kuusi laivanpohjamaaliyhdistelmää seuraten edellä esitettyjen esimerkkien 3-16 menetelmiä, sillä erotuksella, että kaikki maaliyhdistelmät lisäksi sisälsivät 6,9 paino-% nestemäistä tributyyliitinakloridia. 14 hiekkapaperilla hiottua kuitulasipaneelia päällystettiin ja upotettiin esimerkkien 3-16 menetelmien mukaisesti. Prosentuaalinen kokonaissuoritus kuukauden väliajoin kaikille näille paneeleille on esitetty seuraavassa taulukossa III:

Taulukko III

Kuukausia upoksissa

Esim. Hienojak. Päällysteiden
n:o epäorg. lukumäärä
aine

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
17 lg bento- niitti	1	100	100	84	50	0															
18 "-	2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90	80*	80	80	65*	65*	65*	65*
19 "-	3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90	90	90	90	90	90	90
20 sm ben- toniitti	1	100	100	100	100	80	70	70	60	60	40	30	0								
21 "-	2	100	100	100	100	100	100	100	100	85	85	85	85	65	30	30	30	30	30	30	30
22 "-	3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	70	80*	60*	50*	50	50	30*
23 lg Cab- O-Sil	1	100	100	100	75	45	45	30	0												
24 "-	2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	80	65	65	65	65	65	60	60	60
25 "-	3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	85	
26 sm Cab- O-Sil	1	100	100	89	60	60	50	30	0												
27 "-	2	100	100	100	100	90	90	90	90	90	90	90	85	85	75	70	60	50	50	50	50
28 "-	3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	93	93	93	93	88	78	70	60
29 Ei-käy- tetty	1	100	100	100	100	93	93	93	93	93	93	80	80	70	70	70	65	30	30	30	0
30 "-	1	100	100	100	100	100	91	91	91	91	86	81	81	81	81	81	81	76	60	55	55

x) osoittaa suomuulua; lg = karkearakeinen; sm = hieno

Esimerkit 31-44

Valmistettiin kuusi laivanpohjamaaliyhdistelmää edellä esimerkeissä 3-16 esitettyjen menetelmien mukaisesti, sillä erotuksella, että Chlorinated Rubber A/F Paint Formula 1A (3723-24-2)-maalia (M & T Chemicals, Inc.) käytettiin peruslaivanpohjamaalikantimena vinyylihartsi-perusmaalin asemesta. Klooratulla kumiperusmaalilla oli seuraavassa taulukossa IV esitetty koostumus:

Taulukko IV

Aineosat	Paino-osia
Punainen rautaoksidi	4,50
sinkkioksidi	20,80
talkki	7,70
Bentone 27)	0,44
metanoli) esikostutettu	0,12
Parlon-S-20	11,20
hartsi	5,98
ksyleeni	35,14

14 paneelia päällystettiin valmistetuilla yhdistelmillä ja upotettiin esimerkeissä 3-16 esitettyjen menetelmien mukaisesti. Prosentuaalinen kokonaissuoritus kuukauden väliajoin näille paneeleille on esitetty seuraavassa taulukossa V.

Taulukko V

Esim. Hienojak. Päällysteiden
n:o epäorg. lukumäärä
aine

Kukausia upoksissa

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
31 lg bento- niitti	1	100	90	60	0																
32 "-	2	100	100	100	100	82	82	77	77	72	72	72	68	63	35	25	0				
33 "-	3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	95*	90*	90*	80*	80*	80*	75*	75*	65*	50*
34 sm bento- niitti	1	100	100	85	75	60	55	55	55	55	55	50	40	0							
35 "-	2	100	100	100	91	83	83	83	83	83	83	83	83*	83*	50*	45*	20	0			
36 "-	3	100	100	100	100	94	86	86	86	89	89	89	85*	85*	85*	85	85	75	70*	63*	50*
37 lg Cab- O-Sil	1	100	100	80	65	0															16
38 "-	2	100	100	100	93	80	75	60	0												
39 "-	3	100	100	100	100	90	90	80	80*	80*	80*	80*	80*	80*	60*	55*	40*	25*	25*	0	
40 sm Cab- O-Sil	1	100	100	80	60	0															
41 "-	2	100	100	100	100	90	90	87	87	87*	87*	87*	70*	70*	70*	67*	57*	50*	50*	50*	50*
42 "-	3	100	100	100	90	90	90	90	90	90*	90*	90*	80*	80*	60*	60*	60*	60*	60*	60*	60*
43 Ei-käy- tetty	1	75	45	0																	
44 "-	1	75	45	0																	

x) osoittaa suomilua; xx) = ei kasvittumista; lg = karkeajyväinen; sm = hieno

Esimerkit 45-58

Valmistettiin kuusi laivanpohjamaaliyhdistelmää seuraten edellä esitettyjen esimerkkien 17-30 menetelmiä, sillä erotuksella, että kloorattua Rubber A/F Paint Formula 1A (3723-24-2)-maalia käytettiin vinyylihartsisiperusmaalin asemesta. 14 kuitulasipaneelia siveltiin näillä yhdistelmillä ja upotettiin edellä esimerkeissä 3-16 esitettyjen menetelmien mukaisesti. Prosentuaalinen kokonaissuoritus kuukauden väliajoin näille paneeleille on esitetty seuraavassa taulukossa VI:

Taulukko VI

Esim. Hienojak. päällysteiden
n:o epäorg. lukumäärä
aine

Kuukausia upoksissa

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
45 lg bento-1 niitti	100	100	100	85	60	60	40	0													
46 "-	2	100	100	100	100	70	70	70	70	70*	70*	60*	50*	50*							
47 "-	3	100	100	100	100	100	80	80	80	80*	80*	80*	60*	60*							
48 sm ben- toniitti	1	75	92	50	50	0															
49 "-	2	100	100	80	50	0															
50 "-	3	100	100	100	100	100	70	40	30	30*	30*	0**									
51 lg Cab- O-Sil	1	100	100	85	50	0															18
52 "-	2	100	100	100	100	100	100	92	80*	89*	89*	84*	74*	74*							
53 "-	3	100	100	100	100	100	90	90	85	85	85	85	85	85	60*	50*	30*	0			
54 sm Cab- O-Sil	1	100	100	85	70	50	40	0													
55 "-	2	100	100	100	100	100	85	85	75	75	75	70*	60*	60*							
56 "-	3	100	100	100	100	100	100	100	92	92	80*	80*	80*	80*	40*	40*	40*	10	10*	10*	10*
57 Ei-käy- tetty	1	100	100	100	70	0															
58 "-	1	100	100	90	60	0															

x) osoittaa suomilua; xx) päällyste irtoaa; lg = karkearakeinen; sm = hieno

Esimerkit 59-62

Sen jälkeen kun edellä esimerkeissä 3-16 valmistettuja neljää erilaista tributyyliitinakloridi-erää oli varastoitu 4 kuukautta, valmistettiin neljä laivanpohjamaaliyhdistelmää sekoittamalla jokainen erä vinyylihartsi-perusmaalin kanssa noin 14 %:n pitoisuudessa laskettuna kokonaismaaliyhdistelmästä. Yksinkertainen päällyste kutakin neljää maaliyhdistelmää siveltiin sitten neljälle hiekkapaperilla hiotulle kuitulasipaneelille ja upotettiin edellä esimerkeissä 3-16 esitetyn menetelmän mukaisesti. Prosentuaalinen kokonaissuoritus kuukauden väliajoin näille paneeleille on esitetty seuraavassa taulukossa VII:

Taulukko VII

Esim. Hienojak. Päälysteiden
n:o epäorg. lukumäärä
aine

Kuukausia upoksissa

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
59 lg bento- niitti	1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90	90
60 sm bento- niitti	1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
61 lg Cab-O- Sil	1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	94	94	93	93
62 sm Cab-O- Sil	1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90	90	90	90	90	90	90

20

Esim. Hienojak. Päälysteiden
n:o epäorg. lukumäärä
aine

Kuukausia upoksissa

	19	20	21
59 lg bento- niitti	1	75	75
60 sm bento- niitti	1	100	90
61 lg Cab-O- Sil	1	85	85
62 sm Cab-O- Sil	1	90	90

lg = karkearakeinen; sm = hieno

Esimerkit 63-66

Tributyylitinakloridin mikrokapseleita, joiden koko oli väliltä 1-10 μ m, ja jotka oli valmistettu esimerkin 1 menettelyn mukaisesti, paitsi että homogenointivaihe suoritettiin suuremmalla nopeudella, sekoitettiin venepintamaalin (~~74~~ 8223, Petit Paint Co., Inc., Belleville, N.J.) kanssa. Mikrokapselit muodostivat 14 paino-% koko maaliyhdistelmästä. Yksinkertainen päällyste tätä maalia levitettiin hiekkapaperilla hiotun kuitulasipaneelin toiselle puolelle ja upotettiin edellä esimerkeissä 3-16 esitettyjen menetelmien mukaisesti (esimerkki 63).

Toinen veneenpohjamaaliyhdistelmä valmistettiin sekoittamalla 14 paino-% näitä mikrokapseleita, 6,9 paino-% nestemäistä tributyyliitinakloridia ja 70 paino-% veneen pintamaalia. Yksinkertainen päällyste tätä maalia levitettiin samalla tavalla hiekkapaperilla hiotulle kuitulasipanelille ja upotettiin (esimerkki 64). Myös vertailuveneenpohjamaalit testattiin. Ensimmäinen käytetty vertailumaali oli veneen pintaperusmaali ilman lisättyä kasvittumista estävää ainetta. (Esimerkki 65). Toinen vertailu oli veneen pintamaalia, joka sisälsi nestemäistä tributyyliitinakloridia (esimerkki 66). Tributyyliitinakloridi muodosti 6,9 paino-% koko maaliyhdistelmän painosta. Yksinkertainen päällyste kutakin vertailumaalia levitettiin hiekkapaperilla hiotun kuitulasipaneelin toiselle puolelle. Päällystetyt kaksi vertailupaneelia upotettiin sitten kuten edellä esimerkeissä 3-16 esitettiin. Prosentuaalinen kokonaissuoritus kuukauden väliajoin näille neljälle testatulle paneelille on esitetty seuraavassa taulukossa VIII:

Taulukko VIII

Esim. Hienojak. Päällystöiden n:o epäorg. lukumäärä aine	Kuukausia upoksissa															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
63 sm Cab-O-Sil	100	100	100		100	100	90	90	85	85	85	80	75	75	75	70
64 "-	100	100	100		100	100	100	100	93	93	93	90	90	90	90	85
65 Ei käytetty	50	0														
66 "-	75	70	65		65	30	0									

sm = hieno

Esimerkit 67-70

Ensimmäinen erä kasvittumista estävää laivanpohjamaalia valmistettiin lisäämällä tributyyliitinakloridi-mikrokapseleita, jotka oli valmistettu edellä esimerkeissä 63-66, edellä esimerkeissä 3-16 käytettyyn vinyylihartsi-perusmaaliin määrässä, joka vastaa noin 14 paino-% laskettuna yhdistelmän kokonaispainosta. Yksinkertainen päällyste tätä maalia levitettiin hiekkapaperilla hiotun kuitulasipaneelin toiselle pinnalle (esimerkki 67). Valmistettiin toinen erä, joka sisälsi 14 paino-% mikrokapseleita ja 6,9 paino-% nestemäistä tributyyliitinakloridia lopun ollessa vinyylihartsi-perusmaalia. Yksinkertainen päällyste tätä maalia levitettiin samoin hiekkapaperilla hiotun kuitulasipaneelin toiselle puolelle (esimerkki 68). Vinyylihartsi-perusmaalia levitettiin toiselle paneelille ensimmäiseksi vertailumaaliksi (esimerkki 69), ja vinyylihartsi-perusmaalia, joka sisälsi 6,9 paino-% nestemäistä tributyyliitinakloridia, levitettiin neljännelle hiekkapaperilla hiotulle kuitulasipaneelille toiseksi vertailuksi (esimerkki 70). Yksinkertainen päällyste venepintamaalia, jota käytettiin esimerkeissä 63-66, levitettiin sitten näille neljälle maalatulle paneelille. Kuivaamisen jälkeen nämä neljä paneelia upotettiin kuten esimerkeissä 3-16 edellä kuvattiin. Prosentuaalinen kokonaissuoritus kuukauden väliajoin näille neljälle paneelille on esitetty seuraavassa taulukossa IX:

Taulukko IX

Kuukausia upoksissa

Esim. Hienojak. Päällysteiden
n:o epäorg. lukumäärä
aine

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
67 sm Cab-O-Sil 1/1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	93	91	91	91	87	87	80	65
68 sm Cab-O-Sil 1/1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90	90	90	85	85	85	85
69 Ei-käytetty 1/1	80	0															
70 Ei-käytetty 1/1	95*	90	90	90	90	90	90	90	90	84*	84*	84*	84*	80	80	70	60

x) osoittaa rakkuloitumista; sm = hieno

Esimerkit 71-74

Koska yhdestäkään edellä esitetystä esimerkistä ei käynyt ilmi, että edellä esimerkeissä 3-16 valmistettujen tributyyli-tinakloridi-mikrokapseleiden neljän erän välillä olisi eroa, käytettiin kolmatta erää, jonka kokoalue oli väliltä 10-30 μ m ja joka sisälsi Cab-O-Sil, kaikissa seuraavissa esimerkeissä.

Laivanpohjamaaliyhdistelmä valmistettiin sekoittamalla vinyylihartsiperusmaalia tributyyli-tinakloridi-mikrokapseleiden kanssa, joita oli varastoitu kuivina 9 kuukautta. Mikrokapseleiden osuus oli noin 14 paino-% koko maaliyhdistelmästä. Kaksi hiekkapaperilla hiottua kuitulasipaneelia maalattiin kumpikin kahdella päällysteellä tätä maaliyhdistelmää. Toinen näistä paneeleista maalattiin lisäksi yksinkertaisella päällysteellä veneenpintamaalia, jota käytettiin esimerkeissä 63-66 (esimerkki 72). Vertailuiksi maalattiin kolmas ja neljäs paneeli kumpikin kahdella päällysteellä maaliyhdistelmää, joka sisälsi hartsivinyyliperusmaalia ja 6,9 paino-% nestemäistä tributyyli-tinakloridia laskettuna kokonaismaaliyhdistelmästä. Toinen näistä paneeleista maalattiin myös yksinkertaisella päällysteellä veneen pintamaalia (esimerkki 74). Nämä neljä paneelia upotettiin kuten esimerkeissä 3-16 edellä kuvattiin ja prosentuaalinen kokonaissuoritus kuukauden väliajoin jokaiselle niistä on esitetty seuraavassa taulukossa X:

Taulukko X

Kuukausia upoksissa

Esim. Hienojak. Päällysteiden
n:o epäorg. lukumäärä
aine

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
71 lg Cab-O-Sil 2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
72 lg Cab-O-Sil 2/1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
73 Ei-käytetty 2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99
74 Ei-käytetty 2/1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90	90	75	60	55	55	55

lg = karkearakeinen

Esimerkit 75-86

Valmistettiin sarja laivanpohjamaaliyhdistelmiä ja ne testattiin mikrokapseloidun kasvittumista estävän aineen pysyvyyden tutkimiseksi. Panos tributyyliitinakloridi-mikrokapseleita, joita oli varastoitu alle viikon, sekoitettiin vinyylihartsi-perusmaaliin, joka selostettiin esimerkeissä 3-16, määrässä, joka vastaa noin 14 % laskettuna koko maaliyhdistelmän painosta. Kuusi hiekkapaperilla hiottua kuitulasipaneelia maalattiin tällä maaliyhdistelmällä. Kaksi paneeleista maalattiin yhdellä päällysteellä, kaksi maalattiin kahdella päällysteellä ja kaksi maalattiin kolmella päällysteellä ja kaksi maalattiin kolmella päällysteellä. Kolme paneelia, joissa vastaavasti oli yksi, kaksi ja kolme päällystettyä, upotettiin kuten edellä esimerkeissä 3-16 selostettiin (esimerkit 75-77) ja jäljelläolevat kolme paneelia maalattiin lisäksi yksinkertaisella päällysteellä veneen pintamaalia ja upotettiin sitten (esimerkit 78-80).

Neljä muuta hiekkapaperilla hiottua kuitulasipaneelia maalattiin laivanpohjamaaliyhdistelmällä, joka sisälsi vinyylihartsi-perusmaalia ja noin 14 paino-% tributyyliitinakloridi-mikrokapseleita laskettuna kokonaisyhdistelmästä (esimerkit 81-84). Laivanpohjamaaliyhdistelmää, joka sisälsi mikrokapseleita, oli varastoitu 11 kuukautta ennen levittämistä paneeleille. Yksi paneeleista maalattiin yhdellä päällysteellä, kaksi päällystettiin kahdella päällysteellä ja yksi päällystettiin kolmella päällysteellä. Yksi paneeleista, joka oli maalattu kahdella päällysteellä, maalattiin lisäksi yksinkertaisella päällysteellä vene-pintamaalia kahden muun päällysteen päälle (esimerkki 84). Nämä neljä paneelia upotettiin sitten kuten edellä esimerkeissä 3-16 selostettiin.

Toinen laivanpohjamaaliyhdistelmä valmistettiin sekoittamalla vinyylihartsi-perusmaalia noin 14 paino-%:n kanssa tributyyliitinakloridi-mikrokapseleita, laskettuna kokonaisyhdistelmästä. Mikrokapseleita oli varastoitu kuivana 14 kuukautta ennen maaliin sekoittamista. Kaksi hiekkapaperilla hiottua kuitulasipaneelia maalattiin kumpikin kahdella päällysteellä tätä laivanpohjamaaliyhdistelmää. Toinen näistä paneeleista maalattiin lisäksi yksinkertaisella päällysteellä veneen pintamaalia (esimerkki 86). Nämä kaksi paneelia upotettiin samalla tavalla kuin esi-

merkeissä 3-16 kuvattiin. Prosentuaalinen kokonaissuoritus kuukauden väliajoin jokaiselle 12 paneelille, joita edellä kuvattiin, on esitetty seuraavassa taulukossa XI:

Taulukko XI

Esim. Hienojak. Päälysteiden n:o epäorg. lukumäärä aine		Kuukausia upoksissa										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
75	lg. Cab-O-Sil 1	100	100	100	100	100	100	90	80	80	80	80
76	lg. Cab-O-Sil 2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
77	lg. Cab-O-Sil 3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
78	lg. Cab-O-Sil 1/1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	82
79	lg. Cab-O-Sil 2/1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
80	lg. Cab-O-Sil 3/1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
81	lg. Cab-O-Sil 1	100	100	100	100	100	100	94	94	89	89	89
82	lg. Cab-O-Sil 2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
83	lg. Cab-O-Sil 3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
84	lg. Cab-O-Sil 2/1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
85	lg. Cab-O-Sil 2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
86	lg. Cab-O-Sil 2/1	100	100	100	100	100	100	100	92	92	92	92

lg = karkearakeinen

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä veden kanssa sekoittumattoman nesteen mikrokapseloimiseksi, t u n n e t t u siitä, että

a) sekoitetaan noin 0-9 - noin 1,1 paino-osaa A-tyyppistä gelatiinia, noin 0-9 - noin 1,1 paino-osaa arabikumia ja noin 45 - noin 47 paino-osaa vettä yli noin 50°C:n lämpötilassa kolloidaisen liuoksen muodostamiseksi,

b) sekoitetaan noin 3,9 - noin 4,1 tilavuusosaa veden kanssa sekoittumatonta nestettä, noin 7,6 - noin 7,9 tilavuusosaa vettä ja noin 0,1 - noin 10 % emulgoimisainetta laskettuna veteen sekoittumattoman nesteen ja veden yhteispainosta yli noin 50°C:n lämpötilassa,

c) homogenoidaan vaiheessa b) valmistettu seos makroemulsion muodostamiseksi veden kanssa sekoittumattomasta nesteestä; pidetään emulsio noin 50°C korkeammassa lämpötilassa emulgoinnin aikana kunnes veden kanssa sekoittumattoman nesteen dispergoidut pisarat ovat haluttua kokoa,

d) vaiheessa c) vastavalmistettu veden kanssa sekoittumattoman nesteen emulsio sekoitetaan vähitellen vaiheessa a) valmistetun gelatiinin ja arabikumin kolloidisen liuoksen kanssa yli noin 50°C:n lämpötilassa ja pH:ssa noin 4,5,

e) annetaan vaiheen d) seoksen jäähtyä, niin että veteen sekoittumattoman nesteen pisarat kapseloituvat yhteenkasvavalla kompleksisella koaservaatilla,

f) jäähdytetään seos lämpötilaan väliltä noin 4°C - noin 10°C,

g) pestään sedimentoituneet mikrokapselit kylmässä vedessä ylimääräisen kompleksisen koaservaatin poistamiseksi, jota ei käytetty veteen sekoittumattoman kemikaalin kapseloinnissa,

h) suspendoidaan mikrokapselit uudelleen kylmään veteen tilavuuteen, joka on ainakin sama kuin tilavuus, jossa kapselointi tapahtui,

i) lisätään vähitellen yksi- tai moniarvoisen silloitus- tai sideaineen kylmää liuosta kunnes saavutetaan noin 1-2 tila-

vuus-%:n loppupitoisuus,

j) sekoitetaan ainakin noin 15 minuuttia lämpötilassa väliltä noin 4°C - noin 10°C ja pidetään seos tässä lämpötilassa ainakin noin 4 tuntia sallimaan gelatiini-arabikumi-kapseliseinän täydellinen silloittuminen, jolloin kapseloitu veteen sekoittumaton kemikaali hitaasti sekoittuu vaiheissa e), f), i) ja j) estämään syntyviä kapseleita tarttumasta toisiinsa,

k) pestään kovetetut kapselit vedessä sideaineen poistamiseksi,

l) erotetaan mikrokapselit vedestä huoneen lämpötilassa ja m) kuivataan erotetut mikrokapselit.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u että emulgoimisaine on hienojakoinen epäorgaaninen aine.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheet a), b), c) ja d) saatetaan tapahtumaan lämpötilassa väliltä noin 55°C - noin 60°C .

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että veden kanssa sekoittumaton neste on kasvittumista estävä aine.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kasvittumista estävä aine on organometalliyhdiste.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kasvittumista estävä aine on tributyyliitinakloridi.

7. Menetelmä veden kanssa sekoittumattoman jähmeän aineen mikrokapseloimiseksi, t u n n e t t u siitä, että

a) sekoitetaan noin 0,9 - noin 1,1 paino-osaa A-tyyppistä gelatiinia, noin 0,9 - noin 1,1 paino-osaa arabikumia ja noin 45 - noin 47 paino-osaa vettä lämpötilassa väliltä noin 55°C - noin 60°C kolloidisen liuoksen muodostamiseksi,

b) sekoitetaan noin 0,9 - noin 1,1 paino-osaa veden kanssa sekoittumatonta jähmeätä ainetta ja noin 4 - noin 5 paino-osaa vettä dispergoimisaineen kanssa, jos on tarpeen, lietteen muodostamiseksi,

c) sekoitetaan lievästi vaiheessa b) valmistettua seosta lietteen muodostamiseksi,

d) vaiheessa c) vastavalmistettun veden kanssa sekoittumattoman jähmeän aineen liete sekoitetaan vähitellen yli noin 50°C :n lämpötilassa vaiheessa a) valmistetun gelatiinin ja arabikumin kolloidisen liuoksen kanssa yli noin 50°C :n lämpötilassa ja pH:ssa noin 4,5,

e) annetaan vaiheen d) seoksen jäähtyä, niin että veteen sekoittumattoman jähmeän aineen hiukkaset kapseloituvat yhteenkasvavalla kompleksisella koaservaatilla,

f) jäähdytetään seos lämpötilaan väliltä noin 4°C - noin 10°C ,

g) pestään sedimentoituneet mikrokapselit kylmässä vedessä ylimääräisen kompleksisen koaservaatin poistamiseksi, jota ei käytetty veden kanssa sekoittumattoman kemikaalin kapseloinnissa,

h) suspendoidaan mikrokapselit uudelleen kylmään veteen tilavuuteen, joka on ainakin suurin piirtein yhtä suuri kuin tilavuus, jossa kapselinti tapahtui,

i) lisätään vähitellen yksi- tai moniarvoisen silloitus- tai sideaineen kylmää liuosta kunnes saavutetaan noin 1 - noin 2 tilavuus-%:n loppuväkevyyys,

j) sekoitetaan ainakin noin 15 minuuttia lämpötilassa väliltä noin 4°C - noin 10°C ja pidetään seos tässä lämpötilassa ainakin ne 4 tuntia sallimaan gelatiini-arabikumi-kapseliseinän täydellinen silloittuminen, jolloin kapseloitu veden kanssa sekoittumaton kemikaali hitaasti sekoittuu vaiheissa e), f), i) ja j) estämään syntyvien kapselien tarttuminen toisiinsa,

k) pestään kovetetut kapselit sideaineen poistamiseksi,

l) erotetaan mikrokapselit vedestä huoneen lämpötilassa ja

m) kuivataan mikrokapselit.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheet a) ja d) saatetaan tapahtumaan lämpötilassa väliltä noin 55°C - noin 60°C .

9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että veden kanssa sekoittumaton jähmeä aine on kasvittumista estävä aine.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kasvittumista estävä aine on organometalliyhdiste.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että kasvittumista estävä aine on tributyyli-tinafluoridi.

12. Kasvittumista estävä laivanpohjamaali, joka sisältää vähintään noin 50 paino-% laivanpohjamaalia, t u n n e t t u siitä, että maaliin on dispergoitunut mikrokapseleita, jotka sisältävät kasvittumista estävän aineen kapseloituna A-tyyppisen gelatiinin ja arabikumin silloitetulla kompleksisella koaservaatilla.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen kasvittumista estävä laivanpohjamaali, t u n n e t t u siitä, että se lisäksi sisältää ainakin yhtä ylimääräistä kasvittumista estävää ainetta dispergoituna tähän maaliin.

14. Patenttivaatimusten 12 tai 13 mukainen kasvittumista estävä laivanpohjamaali, t u n n e t t u siitä, että kapseloitu kasvittumista estävä aine on tributyyli-tinakloridi.

Patentkrav:

1. Förfarande för mikroinkapsling av en med vatten oblandbar vätska, k ä n n e t e c k n a t därav, att

a) ca 0,9 - ca 1,1 viktdelar av gelatin av typ A, ca 0,9 - ca 1,1 viktdelar av arabiskt gummi och ca 45 - ca 47 viktdelar av vatten blandas vid en temperatur över ca 50°C för att bilda en kolloidisk lösning,

b) ca 3,9 - ca 4,1 volymdelar av den med vatten oblandbara vätskan, ca 7,6 - ca 7,9 volymdelar av vatten och ca 0,1 - ca 10 % av en emulgator, beräknat på totalvikten av den med vatten oblandbara vätskan och vattnet, blandas vid en temperatur över ca 50°C,

c) den i steget b) framställda blandningen homogeniseras för att bilda en makroemulsion av den med vatten oblandbara vätskan, varvid emulsionen hålles vid en temperatur över ca 50°C under emulgeringen tills de dispergerade dropparna av den med vatten oblandbara vätskan har den önskade storleken,

d) emulsionen av den i steget c) nyligen framställda med vatten oblandbara vätskan gradvis blandas med den kolloidiska lösningen av gelatin och arabiskt gummi som framställdes i steget a) vid en temperatur av över ca 50°C och vid ett pH av ca 4,5,

e) blandningen av steget d) låtes kallna, så att dropparna av den med vatten oblandbara vätskan inkapslas av det sammanväxande komplex-koacervatet,

f) blandningen avkyls till en temperatur från ca 4°C till ca 10°C,

g) de sedimenterade mikrokapslarna tvättas i kallt vatten för att avlägsna överskottet av komplex-koacervatet som inte användes i inkapslingen av det med vatten oblandbara kemiska ämnet,

h) mikrokapslarna resuspenderas i kallt vatten till en volym som är minst likamed volymen i vilken inkapslingen skedde,

i) en kall lösning av ett en- eller mångvärdigt tvärbindnings- eller fixeringsmedel gradvis tillsätts tills en slutkon-

centration av ca 1-2 volym-% ernås,

j) blandningen omröres minst ca 15 minuter vid en temperatur från ca 4°C till ca 10°C och blandningen hålles vid denna temperatur åtminstone ca 4 timmar för att tillåta fullständig tvärbinding av kapselväggen av gelatin och arabiskt gummi, varvid det inkapslade med vatten oblandbara kemiska ämnet långsamt blandas i stegen e), f), i) och j) för att hindra de uppkommande kapslarna att fastna till varandra,

k) de fixerade kapslarna tvättas i vatten för att avlägsna fixeringsmedlet,

l) mikrokapslarna separeras från vattnet vid rumstemperatur och

m) de separerade mikrokapslarna torkas.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t därav, att emulgatorn är ett finfördelat oorganiskt ämne.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t därav, att stegen a), b), c) och d) genomförs vid en temperatur inom området från ca 55°C till ca 60°C.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t därav, att den med vatten oblandbara vätskan är ett nedsmutsning förhindrande medel.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k - n a t därav, att det nedsmutsning förhindrande medlet är en organometallförening.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k - n a t därav, att det nedsmutsning förhindrande medlet är tributyltennklorid.

7. Förfarande för mikroinkapsling av ett med vatten oblandbart solitt ämne, k ä n n e t e c k n a t därav, att

a) ca 0,9 - ca 1,1 viktdelar av gelatin av typ A, ca 0,9 - ca 1,1 viktdelar av arabiskt gummi och ca 45 - ca 47 viktdelar av vatten blandas vid en temperatur av ca 55°C - ca 60°C för att bilda en kolloidisk lösning,

b) ca 0,9 - ca 1,1 viktdelar av det med vatten oblandbara solida ämnet och ca 4 - ca 5 viktdelar av vatten blandas med ett dispergeringsmedel, om nödvändigt, för att bilda ett slam,

c) den i steget b) framställda blandningen omrörs varsamt

för att bilda ett slam,

d) slammet av det med vatten oblandbara solida ämnet som nyligen framställts i steget c) blandas gradvis vid en temperatur över ca 50°C med den kolloidiska lösningen av gelatin och arabiskt gummi som framställdes i steget a) vid en temperatur över ca 50°C och vid ett pH av ca 4,5,

e) blandningen av steget d) låtes kalna, så att dropparna av den med vatten oblandbara vätskan inkapslas av det sammanväxande komplex-koacervatet,

f) blandningen avkyls till en temperatur inom området av ca 4°C till ca 10°C ,

g) de sedimenterade mikrokapslarna tvättas i kallt vatten för att avlägsna överskottet av komplex-koacervatet som icke använts i inkapslingen av det med vatten oblandbara kemiska ämnet,

h) mikrokapslarna resuspenderas i kallt vatten till en volym som är minst lika med volymen, i vilken inkapslingen skedde,

i) en kall lösning av ett en- eller mångvärdigt tvärbindnings- eller fixeringsmedel tillsätts gradvis tills en slutkoncentration av ca 1 - ca 2 volym-% ernås,

j) blandningen omrörs minst ca 15 minuter vid en temperatur från ca 4°C till ca 10°C och blandningen hålles vid denna temperatur minst ca 4 timmar för att tillåta fullständig tvärbinding av kapselväggen av gelatin och arabiskt gummi, varvid det inkapslade med vatten oblandbara kemiska ämnet långsamt blandas i stegen e), f), i) och j) för att hindra de uppkommande kapslarna från att fasta tillvarandra,

k) de fixerade kapslarna tvättas för att avlägsna fixativet,

l) mikrokapslarna separeras från vattnet vid rumstemperatur och

m) mikrokapslarna torkas.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k - n a t därav, att stegen a) och d) genomförs vid en temperatur inom området från ca 55°C till ca 60°C .

9. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k - n a t därav, att det med vatten oblandbara solida ämnet är ett nedsmutsning för hindrande medel.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att det nedsmutsning förhindrande medlet är en organometallförening.

11. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att det nedsmutsning förhindrande medlet är tributyltennfluorid.

12. Nedsmutsning förhindrande båtbottenfärg, k ä n n e t e c k n a d därav, att den består av

a) upp till ca 50 vikt-% av mikrokapslar som innehåller ett nedsmutsning förhindrande medel inkapslat med ett tvärbundet komplex-koacervat av gelatin av typen A och arabiskt gummi, och

b) minst ca 50 vikt-% av en båtbottenfärg.

13. Nedsmutsning förhindrande båtbottenfärg av patentkravet 12, k ä n n e t e c k n a d därav, att den ytterligare innehåller minst ett nedsmutsning förhindrande medel dispergerat i färgen.

14. Nedsmutsning förhindrande båtbottenfärg av patentkraven 12 eller 13, k ä n n e t e c k n a d därav, att det inkapslade nedsmutsning förhindrande medlet är tributyltennklorid.

15. Nedsmutsning förhindrande båtbottenfärg enligt patentkraven 12 eller 13, k ä n n e t e c k n a d därav, att det inkapslade nedsmutsning förhindrande medlet är tributyltennfluorid.



Missing
part

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

DK

FR P - 1 298 313 (A 61 K) P - 2 155 166 (C 09 D 5/00)

GB

NO

SE

US P - 3 341 466 (252-316) P - 2 800 457 (252-316)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksai. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

4.3.86

Kaarlo Valman

Allekirjoitus