



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

250943

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

B 01 J 13/02
B 41 M 5/03

(22) Přihlášeno 14 02 85
(21) PV 1031-85

(40) Zveřejněno 16 10 86

(45) Vydáno 15 02 88

(75)

Autor vynálezu

MILICHOVSKÝ MILOSLAV ing. CSc., PARDUBICE,
HRADILOVÁ JARMILA ing., PRAHA, NEUVIRT JIŘÍ ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy mikropouzder

Řešení se týká způsobu přípravy mikropouzder chemickou cestou z močoviny, melaninu a formaldehydu, případně jejich předkondenzátů a vhodného anionického polyelektrolytu na bázi kopolymerů kyseliny maleinové a polyesteru s volnými hydroxylovými skupinami, rovněž na bázi kyseliny maleinové, jako stěnového modifikátoru mikropouzder. Způsob umožňuje přidavkem vhodně voleného polyesteru měnit fyzikální a mechanické vlastnosti stěn mikropouzder a použitím anionických polyelektrolytů, zejména jejich amonných solí, se upřednostňuje průběh polykondenzačních reakcí na fázovém rozhraní, což vede k účinnosti tvorby stěn. Způsob je vhodný zejména k získání mikropouzder, obsahujících hydrofobní jádrové rozpouštědlo s organickým elektron-donorovým leuko-barvivem, jakým je např. lakton CVL (krystalová violet), určených do "coated back" vrstev přímokopírujících papírů.

Vynález se týká způsobu přípravy mikropouzder chemickou cestou z močoviny, melaminu a formaldehydu, případně jejich předkondenzátů a vhodného anionického polyelektrolytu na bázi kopolymerů kyseliny maleinové a polyesteru s volnými hydroxylovými skupinami, rovněž na bázi kyseliny maleinové, jako stěnového modifikátoru mikropouzder.

Způsob podle vynálezu umožňuje přidavkem vhodně voleného polyesteru měnit fyzikální a mechanické vlastnosti stěn mikropouzder a použitím anionických polyelektrolytů, zejména jejich amonných solí, se upřednostňuje průběh polykondenzačních reakcí na fázovém rozhraní, což vede k účinnosti tvorby stěn. Způsob je vhodný zejména k získání mikropouzder, obsahujících hydroforní jádrové rozpouštědlo s organickým elektron-donorovým leuko-barvivem, jakým je například lakton CVL (krystalová violeť), určených do "coated back" (dále jen "CB") vrstev přímokopírujících papírů.

Použití sloučenin s aktivním vodíkovým atomem vázaným na dusíku a aldehydů, zejména močoviny, melaminu a formaldehydu nebo jejich předkondenzátů na přípravu mikropouzder, je věnována značná pozornost především z ekonomických důvodů. Jedná se o levné sloučeniny, obvykle snadno dostupné. Při tvorbě stěn mikropouzder z těchto základních komponentů chemickou cestou se všeobecně využívá metody "in situ", tj. všechny komponenty podílející se na reakcích vedoucích ke vzniku stěny mikropouzdra se nalézají v jedné fázi, v těchto případech ve vodě.

Připravit mikropouzdra pouhou polykondenzační reakcí mezi sloučeninami s aktivním vodíkovým atomem na dusíku a aldehydy však nelze. K tomu jsou třeba další komponenty přítomné v systému, zajišťující zejména stabilitu emulze nepochybně kapaliny, vhodné mechanické a fyzikální vlastnosti stěn mikropouzder, katalyzátory a látky zajišťující přednostní průběh polykondenzačních, případně i jiných reakcí na fázovém rozhraní apod.

Způsob přípravy mikropouzder je však též složitou koloidně chemickou záležitostí. Záleží proto nejen na volbě jednotlivých reakčních komponentů a na dalších látkách zajišťujících již zmíněné vlastnosti koloidního systému a mikropouzder, ale též na způsobu, pořadí a vhodném okamžiku jejich dávkování, pH systému i vhodném způsobu míchání. Jinak dojde k agregaci stěn tvořících se mikropouzder a k vyloučení sraženiny a zapouzdřované hydroforní kapaliny. Z toho důvodu se provádí příprava mikropouzder v několika krocích, z nichž počáteční je obvykle emulgační a konečný krok spočívá v dokončení vytvrzení stěn mikropouzder, jejich promytí, případně separaci, nebo úpravě pH.

Tyto otázky jsou pak v literatuře řešeny různým způsobem, s většími či menšími úspěchy a nedostatky.

Např. brit. pat. 1 467 478, který chrání přípravu mikropouzder reakcí aminů a epoxy-pryskyřic, aminů a aldehydů, močoviny, melaminové pryskyřice a aminů s formaldehydem, řeší přednostní průběh těchto reakcí na fázovém rozhraní použitím tzv. povrchových promotorů (jedná se o izokyanáty, aminy, chloridy kyselin, epoxy-sloučeniny, aldehydy) přítomných v nepolárním rozpouštědle. Brit. pat. 2 001 927 A popisuje přípravu mikropouzder reakcí močoviny a formaldehydu za přítomnosti anionických polyelektrolytů jako jsou různé kopolymery maleinanhydridu, polymery a kopolymery kyseliny akrylové, metakrylové nebo kyseliny vinylbenzensulfonové a amonných solí některých anorganických a organických kyselin používaných jako kyselých katalyzátorů polykondenzace močoviny a formaldehydu. Obdobně ke stabilizaci základní emulze uvádí použití zmíněných polyelektrolytů britský pat. 1 476 042. Použití kopolymeru ethylen-maleinhydridu k podobným účelům uvádí japonský pat. 78 626. Přípravu mikropouzder v nepolárním rozpouštědle pomocí ve vodě obsaženého močovinoformaldehydového předkondenzátu a dalšího polymeru způsobujícího zesíťování, uvádí brit. pat. 1 507 739.

Brit. pat. 2 001 929 ještě navíc připisuje již zmíněným anionickým polyelektrolytům vliv na zvětšení tloušťky stěn, zlepšení tepelné a mechanické odolnosti a snížení propustnosti stěn mikropouzder. Jako stěnových modifikátorů zajišťujících dvoudimenzionální plošné síťování při kondenzaci, případně jiných reakcích probíhajících při vzniku stěn mikropouzder, se

dosud používají různé polyhydroxyfenolické látky jako např. resorcin, katechol, pyrogallol aj., přičemž jejich dávky se pohybují např. podle brit. pat. 2 001 929 v rozmezí 5 až 30 % hmotnostních, vztaženo na močovinu.

Nevýhoda dosavadních postupů spočívá především v již zmíněných stěnových modifikátorech, které nejsou schopny zajistit v dostatečné míře vyhovující fyzikální a mechanické vlastnosti stěn mikropouzder, zejména jejich flexibilitu při dostatečné pevnosti a houževnatosti těchto stěn a i termostabilitu. To se pak projevuje zejména ve značné křehkosti těchto mikropouzder, která jsou tak citlivá na tlak za dynamických podmínek, např. při zasouvání přímokopírujících papírů do psacího stroje, při vytahování papíru a pod hromady jiných apod.

Dále dosavadní postupy nezajišťují v dostatečné míře průběh kondenzačních reakcí pouze na fázovém rozhraní, takže dochází k zvyšování koncentrace rozpustných zbytků sloučenin form-aldehydu ve vodné fázi, které se pak musí z důvodu ochrany životního prostředí odstraňovat buď promytím suspenze mikropouzder, anebo přidávkou sloučenin eliminujících negativní vliv formaldehydu a jeho lehkorozložitelných zplodin např. přidávkou močoviny a resorcinu při pH = 5,0 a zahříváním na 50 °C po dobu 3 hodin.

Uvedené nedostatky dosavadních postupů částečně nebo úplně odstraňuje způsob přípravy mikropouzder chemickou cestou z močoviny, melaminu, formaldehydu, případně jejich předkondenzátů podle tohoto vynálezu. Použití polyesteru jako stěnového modifikátoru připraveného podle AO 247 538, zlepšuje fyzikální a mechanické vlastnosti stěn mikropouzder, zejména jejich flexibilitu a termostabilitu, resp. umožňuje řízeně tyto vlastnosti libovolně měnit.

Dále v průběhu vzniku a tvorby stěn mikropouzder působí jako ochranný koloid, čímž se stabilizuje vznikající suspenze mikropouzder. Užitím zejména amonných solí anionických polyelektrolytů se upřednostňuje průběh polykondenzačních reakcí na fázovém rozhraní, což vede ke zvýšení účinnosti tvorby stěn a k lepšímu využití reagujících komponent, resp. ke snížení ztrát a znečištění životního prostředí zejména formaldehydem. Podstata způsobu přípravy mikropouzder podle vynálezu pak spočívá:

- v případě základní emulgační směsi sestávající z 0,5 až 21 hmotnostních dílů anionického polyelektrolytu v 10 až 80 hmotnostních dílech vody a z 0,5 až 21 hmot. dílů stěn. modifikátoru mikropouzder, kde anionický polyelektrolyt je tvořen amonnou, sodnou nebo draselnou solí kyseliny polystyrenmaleinové, polyvinylmaleinové nebo vinylmethylethermaleinové o rel. molekulárních hmotnostech 10^4 až 10^6 a jejich směsí v suchém stavu nebo ve formě vodných nejméně 10% roztoků a stěnový modifikátor je tvořen polyesterem připraveným podle AO 247 538 a obsahuje 0 až 1 hmot. díl resorcinu;
- ve vytvoření emulze rozemulgováním ve vzniklé emulgační směsi při pH = 6,0 až 12,0 5 až 40 hmot. dílů hydrofobní kapaliny nejčastěji obsahující rozpuštěné další složky jako v případě přímokopírujících papírů např. CVL a vyhřátí emulze za stálého míchání na 20 až 70 °C;
- v postupném nadávkování za intenzivního míchání 2 až 16 hmot. dílů 35 až 37% formaldehydu, čímž se pH emulze sníží na hodnotu pH = 3,0 až 6,0;
- v přidávce po 5 až 60 minutách od začátku dávkování formaldehydu 2 až 8 hmot. dílů močoviny rozpuštěné v 3 až 12 hmot. dílech vody nebo 2 až 10 hmot. dílů močovino- nebo melamino- nebo močovino-melamino-formaldehydových předkondenzátů a v dalším pokračování reakce při 30 až 70 °C za intenzivního míchání;
- nadávkování po uplynutí 20 až 600 minut, 1 až 30 hmot. dílů pufrační směsi tvořené 0 až 15 objemovými díly 2 až 5% roztoků amonných solí od anorganických nebo organických kyselin s hodnotou pK_a menší jak 2,0 až 8 objem. díly 2N roztoků těchto kyselin a 0 až 10 objem. díly formaldehydu, kde odpovídající anorganické a organické kyseliny jsou nejčastěji HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , kys. p-toluen-sulfonová, čímž se pH reakční směsi upraví na hodnotu pH = 2,5 až 4,0;

- v případném dotvrzení stěn mikropouzder v okyselené reakční směsi po 10 až 2 400 minutách reakce přidavkem některé z kyselin o pK_a menší jak 2 na hodnotu $pH = 1,5$ až $3,0$ a prodloužením doby reakce o dalších 10 až 120 minut, vše neustále při intenzivním míchání suspenze;
- v zahuštění suspenze mikropouzder podle potřeby sedimentací a odtážením vyčištěné kapaliny nebo filtrací a upravení pH opět podle potřeby buď neutralizací běžnými alkáliemi, nebo s výhodou amonnými solemi anionických polyelektrolytů, např. těch, které byly použity k přípravě emulgační směsi anebo promytím a následnou neutralizací uvedenými látkami. Uvedený postup lze dále ještě modifikovat. Základní emulgační směs se obohatí o 2 až 8 hmot. dílů močoviny nebo 2 až 10 hmot. dílů močovino- nebo melamino- nebo močovino-melamino-formaldehydových předkondenzátů, přičemž v dalších krocích přípravy podle výše uvedeného postupu se již tyto látky více nepřidávají a 0,1 až 3,5 hmot. dílů anionických nebo neionogenních tenzidů o $HLB = 3$ až 20 , které se přidají buď do základní emulgační směsi, nebo po přidavku hydrofobní kapaliny. Další modifikace pak spočívá v tom, že vzniklá emulze hydrofobní kapaliny ve vodě připravená výše uvedeným způsobem se za intenzivního míchání a teploty 20 až $70^\circ C$ okyselí na $pH = 1,5$ až $3,0$ $0,5$ až $5N$ roztokem anorganické nebo organické kyseliny o pK_a menší jak 2, načež se postupně přidá 2 až 16 hmot. dílů 35 až 40% formaldehydu a reakce se po 5 až 120 minutách ukončí.

Přestože se uvedený postup týká přípravy mikropouzder ve vodných systémech, určených zejména k výrobě přímokopírujících papírů, tj. jádro je tvořeno s vodou nemísitelnými látkami, zejména kapalného skupenství, lze tímto postupem i připravit mikropouzdra s obrácenou vnitřní fází, tj. v nevodných systémech. Uvedený postup a jeho modifikace umožňuje změnu poměru jednotlivých hlavních složek emulgační směsi, tj. anionického polyelektrolytu a polyesteru, řízeně měnit vlastnosti stěn mikropouzder. Vyšší obsah polyesteru má za následek zvýšení flexibilitnosti s termoplasticitou stěn mikropouzder a naopak.

P ř í k l a d 1

Do 250ml tříhrdlé baňky opatřené zpětným chladičem, míchadlem, kombinovanou skleněnou elektrodou napojenou na pH -metr a umístěnou v termostatu při teplotě $55^\circ C$ se vnese 50 ml vody. V ní se rozpustí 4 ml 30% roztoku amonné soli kys. polystyrenmaleinové a rel. M.H. = 38 000 a 2,5 g močoviny a 0,25 g resorcinu za pomalého míchání.

Po zvýšení otáček míchadla na maximum se v systému rozemulguje 25 ml vnitřní fáze tvořené 1% roztokem CVL v difenylpropanu. Nakonec se k emulzi přidá ještě 30 ml dodatkové vody a 7 ml formaldehydu. Po 2 h reakce za intenzivního míchání při $55^\circ C$ se k reakční směsi přidá 20 ml 3% roztoku NH_4Cl a v reakci se pokračuje další 2 h při stejné teplotě. Po uplynutí této doby a ochlazení na pokojovou teplotu se získají mikropouzdra, která po neutralizaci 2N NaOH na $pH = 7,0$ jsou značně velká (až $80\mu m$) a polydisperzní. Po natření na coated face (dále jen "CF") vrstvu vhodného papíru praskají již při sušení za normální teploty a vyznačují se značnou křehkostí.

P ř í k l a d 2

Do mixéru se vnese 50 ml vody, přidá 2,5 g močoviny a 0,25 g resorcinu. Po rozpuštění těchto komponent se přidá 5 ml 30% roztoku amonné soli polystyrenmaleinové o rel. M.H. = 50 000 a 25 ml vnitřní fáze tvořené chlorovaným parafinickým olejem. Vzniklá emulze se dále ještě stabilizuje přidavkem 1,25 ml tenzidu na bázi kopolymeru metylenoxidu s propylenoxidem o $HLB = 4,5$. Po 3 minutách dispergace při maximálních otáčkách se postupně nadávkuje 10 ml formaldehydu a pak se otáčky sníží cca na $1/3$. Po 2 minutách se emulze přelije do baňky vyhřáté na $60^\circ C$ a zde se pokračuje v reakci asi 1,5 h. Poté se k reakční směsi přidá 10 ml 3% roztoku NH_4Cl a pokračuje se v zahřívání na teplotu $60^\circ C$ další 2 h. Po této době je reakce ukončena, směs ochlazená a zneutralizována přidavkem 10% roztoku amonné soli kyseliny polystyrenmaleinové o rel. M.H. = 38 000. Suspenze mikropouzder je stabilní a relativně monodisperzní (průměrná velikost částic je $6\mu m$). Stěny mikropouzder jsou však velmi křehké a praskají již při teplotě $30^\circ C$.

P ř í k l a d 3

V mixéru se rozpustí v 25 ml vody 2,5 g močoviny, 0,25 g resorcinu a za intenzivního míchání se přidá 25 ml vnitřní fáze tvořené 2% roztokem CVL v dibutylftalátu a 20 ml emulgační směsi tvořené 10 g 30% roztoku amonné soli kys. polystyrenmaleinové a 10 g polyesteru od kys. maleinové a alifatických polyhydroxy-sloučenin připraveného podle AO 247 538. Vše se řádně rozdisperguje a stabilizuje 1,25 g tenzidu na bázi kopolymeru etylenoxidu s propylenoxidem o HLB = 4,5. Disperze se nalije do reakční nádoby opatřené vhodným míchadlem, kde se reakční směs postupně obohatí o 10 g formaldehydu a nechá se reagovat při teplotě 60 °C 1 h za intenzivního míchání. Po uplynutí této doby se reakční směs znovu důkladně rozdisperguje v mixéru a přidá se 10 ml 3% roztoku NH_4Cl , čímž pH směsi poklesne z původních 5,4 na 3,1. Disperze se opět převede do reakční nádoby, ve které se pokračuje v reakci při 60 °C další hodinu. Po ochlazení a odstavení se reakční směs ponechá v klidu 40 h. Po této době je hodnota pH = 2,7 a směs je stabilní. Velikost mikropouzder se pohybuje okolo 6 μm , maximální velikost je 9 μm .

P ř í k l a d 4

Do mixéru se vnese 50 g vody, přidá 2,5 močoviny a 0,25 g resorcinu. Po rozpuštění se za mírnějšího míchání vnese do systému 5 g polyesteru a za intenzivního míchání se do systému přidá 25 g vnitřní fáze tvořené dibutylftalátem. Vzniklá emulze se stabilizuje přidávkem 1,25 g tenzidu na bázi alkylpolyglykolétersulfátu sodného o HLB = 17 a po přelití do reakční nádoby vyhřeje na 60 °C. Zde se za intenzivního míchání postupně obohatí o 10 g formaldehydu a nechá reagovat při teplotě 60 °C 2 h. Po této době se reakční směs obohatí o 10 ml 3% NH_4Cl , znovu důkladně rozdisperguje v mixéru a po přelití do reakční nádoby nechá reagovat při 55 °C další 3 hodiny. Vytvořená suspenze mikropouzder je značně polydisperzní, částice jsou tvořeny shluky menších částic o velikosti 4 až 6 μm . Vysušením ani při 105 °C nepraskají, jsou značně odolné i proti mechanickému namáhání. Časem však se koagulace ještě dále prohlubuje.

P ř í k l a d 5

V mixéru se rozdisperguje 5 g močovino-melaminoformaldehydového předkondenzátu C 12.1.1. (Synthesia Semtín) v 25 g vody. Následuje přidávek 0,25 g resorcinu a 35 g emulgační směsi tvořené 5,0 g amonné soli kys. polystyrenmaleinové o rel. M.h. = 50 000, 6,0 g polyesteru připraveného podle AO 247 538 a 24 g vody. Emulze se dále ještě stabilizuje přidávkem 1,2 g tenzidu na bázi kopolymeru etylenoxidu s propylenoxidem o HLB = 4,5. Po přelití do vyhřívané reakční nádoby se do emulze postupně za intenzivního míchání nadávkuje 7,5 g formaldehydu, reakční směs se vyhřeje na 50 °C a posléze se nadávkuje 10 ml 1% HCl. Reakce se pak za intenzivního míchání a teploty 50 °C udržuje 2 h. V průběhu reakce pH poklesne z 5,1 na hodnotu 3,2. Po skončení reakce se směs ochladila a nechala 10 h stát. Po této době se odtáhlo 7 ml vyčištěné vody, směs se znovu promíchala a zneutralizovala přidávkem 30% roztoku amonné soli kys. polystyrenmaleinové o rel. M.H. = 50 000. Přestože se suspenze jeví relativně monodisperzní o průměrné velikosti částic 8 μm , mikropouzdra jsou křehká a při sušení praskají.

P ř í k l a d 6

Do 25 g 10% roztoku amonné soli kopolymeru kys. vinylmethylethermaleinové o rel. M.h. = 25 000 se přidá 2,5 g močoviny, 0,23 g resorcinu a směs se převede do mixéru, kde se za intenzivního míchání do systému vemulguje 25 ml vnitřní fáze (2% roztok CVL v difenylpropanu).

Stabilita emulze se dále ještě zajistí přidávkem 1,2 g tenzidu na bázi oxyetylovaného mastného alkoholu. Takto připravená emulze se převede do reakční nádoby, kde se vyhřeje na 65 °C a za stálého míchání se k ní postupně přidá 6,4 g formaldehydu. Reakční směs se pak při této teplotě udržuje 1,5 h a posléze se postupně nadávkuje 25 ml 2% NH_4Cl . V reakci se pak pokračuje další 3 h. Po této době se reakční směs ochladí a zahustí filtrací přes modrou

pásku. Vytvořená mikropouzdra jsou relativně velká (průměrná velikost je 10 μ m). Ze zahuštěných mikropouzder se pak připraví zředěním vodou 30% suspenze.

P ř í k l a d 7

V reakční nádobce se postupně rozpustí 7,5 g 30% roztoku amonné soli kyseliny polystyrenmaleinové o rel. M.h. = 50 000 v 30 g vody. Potom se přidá 7,5 g polyesteru připraveného podle AO 247 538, až vznikne čirý roztok a následuje přidávek 1,62 g močoviny a 0,375 g resorcinu. Rztok se převede do mixéru, kde se k němu za intenzivního míchání přidá 10 ml vnitřní fáze (2% roztok CVL v chlorovaném parafinickém oleji) a vytvořená emulze se stabilizuje přidávkem tenzidu na bázi alkylpolyglykolétersulfátu sodného o HLB = 17 množství 1,5 g. Takto vytvořená emulze se pak převede do reakční nádoby a vyhřeje na 55 °C. Po vyhřátí se k emulzi za intenzivního míchání začne přidávat postupně 4 g formaldehydu a směs se nechá reagovat 1,5 hodiny. Po této době se pak pH reakční směsi upraví přidávkem 1,5 ml 5% roztoku amonné soli p-toluensulfonové kyseliny a po 1 h reakce ještě 1 ml 10% roztoku p-toluensulfonové kyseliny, čímž pH reakční směsi pokleslo až na pH = 2,7. Poté byla reakce ukončena, směs ochlazená a zneutralizována roztokem NaOH o koncentraci 4 mol/l.

P ř í k l a d 8

V reakční nádobě se postupně rozpustí 6,5 g 30% roztoku amonné soli kyseliny polystyrenmaleinové o rel. M.h. = 38 000 v 30 g vody a následně 5,5 g polyesteru připraveného podle AO 247 538, až vzniklý čirý roztok, do kterého se dále nadávkuje 1,62 g močoviny, 0,37 g resorcinu a 1 g tenzidu na bázi arylalkylsulfonátů. Po dokonalém rozpuštění všech vnesených komponent se roztok přelije do mixéru, kde se za intenzivního míchání vnese 10 ml vnitřní fáze o složení jako v příkladu 7. Posléze se emulze převede nazpět do reakční nádoby, kde se vyhřeje na 60 °C a za intenzivního míchání se postupně nadávkuje 5 ml HCl o koncentraci 4 mol/l, čímž pH emulze poklesne z původních 8,5 na pH = 2,0. Poté následuje rovněž postupně přidávek 4 g formaldehydu. Okamžitě začnou probíhat kondenzační reakce vedoucí k vytvrzení stěn mikropouzder, takže po 30 minutách se reakce skončí, směs se ochladí a mikropouzdra jsou připravena k dalšímu použití, případně je lze dále zahustit, promýt a zneutralizovat.

P ř í k l a d 9

11 g 30% roztoku amonné soli kys. polystyrenmaleinové o rel. M.h. = 50 000 se rozmíchá v 35 g vody a pak se přidá ještě 11 g polyesteru podle AO 247 538. Směs se dokonale rozmíchá a převede do mixéru, kde se k ní za intenzivního míchání přidá 20 g vnitřní fáze (2% roztok CVL v chlorovaném parafinickém oleji). Vzniklá emulze se pak převede do reakční nádoby, kde se za intenzivního míchání vyhřeje až na 60 °C, načež se začne postupně přidávat 8 g formaldehydu. Po uplynutí 20 minut od začátku dávkování formaldehydu se k reakční směsi přidá rovněž 4 g močoviny rozpuštěné v 6 g vody. Od tohoto okamžiku začne probíhat vytvrzovací reakce stěn mikropouzder katalyzovaná sníženým pH (4,0-4,3). Po 60 minutách reakce se k reakční směsi dále přidá 10 ml pufrční směsi sestávající z 15 ml 3% roztoku NH_4Cl , 5 ml HCl o koncentraci 2 mol/l a 4 ml formaldehydu. Přídávek této směsi se musí provádět postupně, aby nedošlo ke koagulaci mikropouzder. Tímto přidávkem pH poklesne na 3,8 a v dalším 3hodinovém zahřívání na 60 °C se již prakticky nemění. Dokončení vytvrzení stěn mikropouzder a tím i celé reakce se provede dalším okyselením reakční směsi přidávkem HCl o koncentraci 2 mol/l na pH = 2,5. Po dalších 20 minutách je příprava v podstatě skončena. Následuje ochlazení a zahuštění suspenze sedimentací. Po 24 h se ze suspenze odtáhne 10 ml vyčištěné vody a směs se zneutralizuje přidávkem 30% roztoku amonné soli kyseliny polystyrenmaleinové o rel. M.h. = 38 000.

P ř í k l a d 10

10,5 g 30% roztoku amonné soli kys. polystyrenmaleinové o rel. M.h. = 50 000 se rozmíchá v 35 g vody a pak se přidá 11,5 g PES-204 (č. kyselosti = 61 mg KOH/g). Směs se dokonale promíchá, převede do mixéru, kde se k ní za intenzivního míchání přidá 20 g vnitřní fáze jako

v příkladu 9. Dále se postupuje obdobně jako v příkladu 9. Dokončení vytvrzení stěn mikropouzder se provede rovněž obdobně jako v příkladu 0, okyselením reakční směsi (po 20 h reakce) přídavkem HCl o koncentraci 2 mol/l na pH = 3,2, ale až po jejím ochlazení na pokojovou teplotu. Následuje pak již pouze neutralizace reakční směsi podobně jako v příkladu 9.

Vlastnosti mikropouzder, připravených podle těchto příkladů, byly dále hodnoceny tím způsobem, že byly přidány do nátěrové směsi, skládající se z 80 hmot. dílů mikropouzder, 26 hmot. dílů 10% roztoku polyvinylakoholu a 4 hmot. dílů syntetického plnidla Chemoform A a naneseny ve formě nátěru na bezdřevý tiskový papír 60 g/m².

Této natřené vrstvě říkáme CB vrstva. Jako CF vrstva, která se zbarvuje vyteklým obsahem porušených mikropouzder, používáme CF list komerčně vyrobeného přímokopírujícího papíru. U CB vrstvy zjišťujeme následující vlastnosti:

1. Tepelná odolnost: na sebe přiložené archy papíru s CB a CF vrstvou, kde CB a CF vrstvy se vzájemně dotýkají a jsou zatíženy tlakem 0,5 MPa byly umístěny po dobu 10 hodin v sušárně při 105 °C; poté byl změřen činitel odrazu zahřátí CF vrstvy - R_{105} a nezahřáté (původní) CF vrstvy - R_0 na reflexním fotometru při vlnové délce 560 nm.

Tepelná odolnost (T_o) je definována jako poměr

$$T_o (\%) = R_{105} : R_0 \times 100.$$

2. Tlaková rezistence:

Vzorek papíru, opatřený CB vrstvou ze zkoušených mikropouzder, je přiložen k papíru opatřenému CF vrstvou tak, že CB vrstva je ve styku s CF vrstvou a soubor je stlačen tlakem 1 MPa. Poté se změří činitel odrazu CF vrstvy na reflexním fotometru se zařazeným filtrem X.

$$\text{Tlaková rezistence} = \frac{R_1}{R_0} \cdot 100 (\%),$$

kde R_1 je činitel odrazu CF vrstvy po stlačení 1 MPa,

R_0 je činitel odrazu CF vrstvy původní.

3. Odolnost proti odírání:

Na povinnou desku se položí papír s CF vrstvou nahoru. Na něj se dá papír s CB vrstvou ze zkoušených mikropouzder tak, aby byly CB a CF vrstvy v dotyku. Na CB tisk se položí destička, aby vytvořila na soubor listů tlak 1 kPa. CB list s destičkou se pohybuje po povrchu CF listu přímočaře ve směru kolmém na směr nánosu CB vrstvy rychlostí 20 cm/min. Poté se změří činitel odrazu CF vrstvy na reflexním fotometru. Obdobně jako v případě tlakové rezistence.

$$\text{Odolnost proti oděru} = \frac{R_2}{R_0} \cdot 100,$$

kde R_2 je činitel odrazu CF vrstvy po zkoušce odírání,

R_0 je činitel odrazu původní CF vrstvy.

Výsledky z těchto měření jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka

Mikropouzdra podle příkladu č.	Tepelná odolnost (%)	Tlaková rezistence (%)	Odolnost proti oděru (%)
3	62	85	77
6	54	77	68
7	61	76	75
8	65	76	67
9	88	79	80
10	93	89	87

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy mikropouzder chemickou cestou z močoviny, melaminu, formaldehydu, případně jejich předkondenzátů jakožto základních stěnotvorných složek, kde jádro mikropouzdra je tvořeno kapalnou složkou, přičemž k modifikaci vlastností stěny mikropouzder se používá stěnový modifikátor a anionický polyelektrolyt, vyznačený tím, že stěnový modifikátor je polyester na bázi dikarboxylových kyselin nebo jejich anhydridů a polyetylglykolu a glycerolu a anionický polyelektrolyt je amonná sůl kyseliny polystyrenmaleinové nebo polyvinylmaleinové nebo polyvinylmetylétermaleinové o relativní molekulové hmotnosti 10^4 až 10^6 , případně jejich směs, přičemž stěnový modifikátor zastoupený 2 až 84 %, vztaženo na hmotnost základních stěnotvorných složek, a anionický polyelektrolyt zastoupený 2 až 84 %, vztaženo na hmotnost základních stěnotvorných složek, se přidávají v emulgačním kroku přípravy mikropouzder.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že amonná sůl kyseliny polystyrenmaleinové nebo polyvinylmaleinové nebo polyvinylmetylétermaleinové je až z 90 % nahrazena sodnou nebo draselnou solí.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačený tím, že použitý polyester má číslo kyselosti 10 až 70 mg KOH/g a obsahuje 50 až 70 % polyetylglykolu o molekulové hmotnosti 106 až 370, 0 až 10 % glycerolu a 20 až 50 % dikarboxylové kyseliny.

4. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačený tím, že anionický polyelektrolyt a stěnový modifikátor jsou v hmotnostním poměru 1:200 až 200:1.

5. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačený tím, že stěnový modifikátor popřípadě obsahuje až 50 % rosorcinu.

6. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačený tím, že dikarboxylová kyselina v polyesteru je kyselina maleinová, případně její směs s kyselinou ftalovou nebo jinou dikarboxylovou kyselinou.