



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(11) 965341

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 29.12.77(21) 2559001/05

(23) Приоритет - (32) 30.12.76

(31) 755830 (33) США

(51) М. Кл.³

В 01 J 13/02

Опубликовано 07.10.82.Бюллетень № 37

(53) УДК 678.024
(088.8)

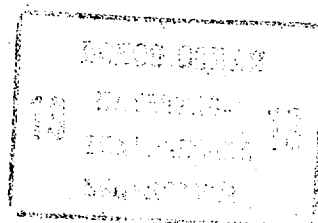
Дата опубликования описания 09.10.82

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Питер Лазло Фоуриз, Роберт Вильям Браун
и Пол Спэргар Филлипс младший
(США)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Эпплтон Пейперз, Инк."
(США)



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКАПСУЛ

1

Изобретение относится к получению микрокапсул, предназначенных для использования в копировальной бумаге.

Известен способ получения микрокапсул путем диспергирования нерастворимого в воде материала ядра в водной дисперсии материала, образующего оболочку, которым служит продукт полимеризации мочевины и формальдегида [1].

Недостатком известного способа являются сравнительно низкие выход и концентрация получаемых микрокапсул.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является способ получения микрокапсул путем диспергирования нерастворимого в воде материала ядра в водной дисперсии материала, образующего оболочку, с последующим отделением полученных микрокапсул [2].

Однако микрокапсулы, полученные по данному способу, выделяют свое содержимое при высыхании оболочки и по-

2

этому не предназначены для сохранения содержимого ядра.

Цель изобретения - получение микрокапсул с непроницаемой при хранении оболочкой.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения микрокапсул путем диспергирования нерастворимого в воде материала ядра в водной дисперсии материала, образующего оболочку с последующим отделением полученных микрокапсул, в качестве материала образующего оболочку, используют соединения, выбранные из группы, включающей смесь меламина и формальдегида, мономерный метилполмеламин или его низкомолекулярный полимер, мономерный метилированный метилполмеламин или его низкомолекулярный полимер или их смеси и процесс ведут при pH = 4,3-6 и температуре 20-100°C в присутствии отрицательно заряженного полимерного полиэлектролита, выбранного из группы, включающей сополимер этилена и малеинового ангидрида с мо-

лекулярной массой > 1000 и малеинового ангидрида с молекулярной массой ≥ 250000 , полиакриловую кислоту с молекулярной массой ≥ 5000 сополимер пропилена и малеинового ангидрида, сополимер бутадиена и малеинового ангидрида, сополимер винилацетата и малеинового ангидрида, взятого в количестве 0,4-15% от веса водной дисперсии.

После того как завершено образование системы, и началась реакция конденсации, ведущая к образованию стенок, отпадает необходимость в стадии растворения. Наличие модификатора системы создает возможность образования полимера высокой концентрации при относительно низкой вязкости, полученная в результате система с высокой концентрацией и низкой вязкостью позволяет осуществить отделение жидкой фазы и последующую полимеризацию до твердого состояния, с целью изготовления микрокапсул во всем объеме, относительно короткое время, необходимое для завершения процесса образования микрокапсулы, возможность проведения реакции в широком диапазоне температуры, практически полное использование исходных материалов при образовании полимера - продукта конденсации, служащего материалом стенок.

Для получения стенок микрокапсул используют метилолмеламины, содержащие от одной до шести метилольных групп, где одна или все метилольные группы могут быть этерифицированы. Предпочтительными являются соединения с более низкой степенью метилирования или этерификации, так как они обладают большей растворимостью в воде и более реакционноспособны. Концентрация материала оболочки в водной фазе должна предпочтительно лежать в пределах от 5 до 20%.

Отрицательно заряженный полимерный полиэлектролит играет роль модификатора реакции поликонденсации исходных материалов. Предпочтительно вводить его в систему до начала реакции поликонденсации.

Количество модификатора в системе должно быть достаточным, чтобы обеспечить необходимую скорость реакции конденсации, в результате которой образуется полимер. Безусловно, если концентрация модификатора очень высока, то вязкость всей системы будет недопустимо большой. Как правило,

система должна содержать не менее 0,4% и не более 15% модификатора.

В некоторых случаях могут быть успешно использованы комбинации фракций одного и того же модификатора с разными молекулярными массами, а также комбинации различных по химической природе модификаторов.

В микрокапсулирующей системе количество материалов, присутствующих в водной среде, может меняться в широких пределах. Могут быть успешно использованы такие системы, в которых содержание водной фазы составляет менее 60% или даже менее 45% по объему от объема всей системы. Более того, в зависимости от типа использованной системы модификатора (ов) были получены системы с вязкостью менее 300 сП, содержащие такое низкое объемное количество водной фазы.

Материал, содержащийся в микрокапсуле, т.е. материал ядра капсулы, практически не зависит от предлагаемого способа и может представлять собой любой материал: твердый, жидкий или газообразный, практически нерастворимый и в воде и не взаимодействующий с материалом стенок капсул или другими компонентами капсулирующей системы. В качестве материалов ядра капсулы могут быть использованы водонерастворимые или плохорастворимые в воде жидкости, такие как оливковое масло, рыбий жир, растительные масла, спермацетовое масло, минеральное масло, ксилол, толуол, керосин, хлорированный дифенил и метилсалицилат; практически водонерастворимые твердые материалы, такие как нафталены и масло какао; водонерастворимые оксиды металлов и соли; волокнистые материалы, такие как целлюлоза или асбест; водонерастворимые синтетические полимерные материалы; минералы, пигменты; стекла; душистые и ароматические вещества; реактанты; биоцидные композиции; физиологически активные композиции и композиции для удобрения.

После того, как процесс получения микрокапсул завершается, их выделяют из реакционной среды путем фильтрации с последующей промывкой водой. Сушка капсул протекает в сушилке с принудительной подачей воздуха. Однако сушить или выделять капсулы из среды перед их использованием необязательно. При желании капсулированный может поставляться в виде суспензии

растворе эмульгируют 520,7 г стандартного материала ядра капсул, что и в примере 1.

318,5 г полученной выше эмульсии помещают в водяной термостат при 55°C и при перемешивании добавляют к ней 32,4 г 60%-ного водного раствора метилолмеламина с молекулярной массой 350, затем все перемешивают на водяной бане в течение ночи. Через 2 ч терморегулятор отключают. Показание денситометра на СФ листе через 3 ч равно 78.

Пример 7. pH раствора 50 г 10%-ного водного раствора сополимера метилвинилового эфира и малеинового ангидрида с молекулярной массой 350 и эмульгируют в нем 150 см стандартного материала ядра капсул. Эмульсию термостатируют в водяной бане при 55°C при перемешивании. Микрокапсулы хорошего качества образуются через 90 мин, о чем свидетельствует показание денситометра для отпечатка на СФ листе, составившее 71.

Пример 8. pH смеси 100 г 10%-ного раствора сополимера этилена и малеинового ангидрида с молекулярной массой 75000-90000 и 200 г воды доводят до 4,0 с помощью гидроокиси натрия. В этом растворе эмульгируют 200 мл материала ядра капсул, что и в примере 1. Эту эмульсию термостатируют в водяной бане при 55°C при перемешивании, добавив в нее 64,6 г метилированного метилолмеламина с молекулярной массой 260. Через 2 ч терморегулирование водяной бани прекращают, но смесь продолжают перемешивать в течение ночи в водяной охлаждающей бане. В процессе микрокапсулирования pH смеси повышается приблизительно до 4,8. Течение реакции микрокапсулирования оценивают нанесением образцов смеси через различные промежутки времени после введения этерифицированного метилолмеламина на кислотное СФ-покрытие и измерением интенсивности цвета с помощью денситометра. Ниже представлены типичные результаты измерений интенсивности отпечатков, полученных в присутствии микрокапсулированных материалов согласно предлагаемому способу. Для сравнения даны результаты, полученные в присутствии мочевино-формальдегидных капсул, образующихся по известному способу.

В табл. 2 представлены показания денситометра по отпечаткам на СФ листе.

Т а б л и ц а 2

Время после смешения, мин	Оболочка	
	метилированная метилолмеламинная	мочевинно-формальдегидная
5	44	36
15	29	32
20	84	23
1 ч	-	27
1,5 ч	-	70

В том случае, когда показание денситометра составляет примерно 60 или выше, это свидетельствует о том, что масляная капля находится в оболочке, и процесс микрокапсулирования успешно завершен. Из представленных выше данных видно, что предлагаемый способ, осуществляемый при 55°C, обеспечивает образование защитной оболочки материала ядра капсул значительно раньше, чем мочевино-формальдегидная система.

Этот процесс может быть модифицирован таким образом, что защитную оболочку получают за то же время, но при более низкой температуре. Показания денситометра для СФ-отпечатков при 40°C составляют 33 и 80 соответственно через 1 и 2 ч после введения компонентов.

При желании предлагаемый способ может быть осуществлен вообще без нагревания. В этом случае для получения защитной оболочки требуется более длительное время.

Показания денситометра для СФ-отпечатков при 24°C составляют 49 (0,5 ч), 47 (1 ч), 36 (1,5 ч), 67 (18 ч).

Как показали результаты опытов на старение при 95°C (в термокамере), предлагаемым способом можно получить хорошие капсулы при комнатной температуре в течение приемлемого промежутка времени, тогда как мочевино-формальдегидная микрокапсульная сис-

тема не дает эквивалентных капсул хорошего качества в таких же условиях (см. табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Температура переработки, °С	ИТИ	1-3 дня
24	59	66
21	64	100

П р и м е р 9. pH раствора 100 г 10%-ного водного раствора сополимера метилвинилового эфира и малеинового ангидрида с молекулярной массой 250000, 100 г воды и 65 г 60%-ного раствора метилированного метилолмеламина с молекулярной массой 250 доводят до значения примерно 4,8 с помощью 20%-ного водного раствора гидроокиси натрия. В этом растворе эмульгируют 180 г стандартного материала ядер капсул. Эмульсию термостатируют при 55°C в водяной бане при перемешивании, в результате чего примерно через 30 мин получают удовлетворительные капсулы.

П р и м е р 10. pH раствора 40 г 25%-ного водного раствора полиакриловой кислоты с молекулярной массой 150000 и 160 г воды доводят до значения примерно 4,0 с помощью 20%-ного водного раствора гидроокиси натрия. Добавляют к нему 50 г 80%-ного раствора этерифицированного метилолмеламина с молекулярной массой 350. Затем в этом растворе эмульгируют 180 г стандартного материала ядра капсул. Эмульсию помещают в водяную баню, нагретую до 40°C, температуру которой в течение 15 мин повышают до 55°C. Удовлетворительные капсулы образуются после нагревания и перемешивания в течение 45 мин.

П р и м е р 11. pH раствора 50 г 10%-ного раствора сополимера пропилена и малеинового ангидрида, используемого в качестве модификатора, и 100 г воды доводят до 4,0 с помощью 20%-ного водного раствора гидроокиси натрия. В этом растворе эмульгируют 100 см³ стандартного материала ядра капсул, что и в примере 1. Затем добавляют к эмульсии 25 г 80%-раствора метилированного метилолмеламина с молекулярной массой 350. Эмульсию тер-

мостатируют в водяной бане при температуре 55°C при перемешивании.

Капсулы удовлетворительного качества образуются через 25 мин, о чем свидетельствует показание денситометра 70, полученное для отпечатка на СФ-листе.

П р и м е р 12. pH раствора 38 г 13%-ного раствора сополимера бутадиена и малеинового ангидрида и 77 г воды доводят до 4,0 с помощью гидроокиси натрия. К этому раствору добавляют 25 г 80%-ного метилированного метилолмеламина с молекулярной массой 350 и 100 см³ стандартного материала ядра капсул эмульсируют в полученном растворе. Эмульсию помещают в баню, нагретую до 55°C.

Капсулы удовлетворительного качества образуются в течение 40 мин, о чем свидетельствует показание денситометра 74, полученное для отпечатка на СФ-листе.

П р и м е р 13. 10%-ный водный раствор сополимера винилацетата и малеинового ангидрида (ПВАМА) готовят путем растворения полимера в воде под действием инжектируемого пара и частичной нейтрализацией с помощью примерно 0,5 см³ 20%-ного водного раствора гидроокиси натрия на грамм полимера, в результате чего получают раствор, pH которого составляет примерно 4,0. Затем готовят раствор 50 г указанного ПВАМА раствора 100 г воды и 25 г метилированного метилолмеламина с молекулярной массой 350, в котором эмульгируют 100 см³ (90 г) стандартного материала ядра капсул. Эмульсию термостатируют при 55°C в водяной бане.

Через 2 ч образец покрытия на СФ-листе имел коэффициент отражения 74%.

П р и м е р 14. Раствор 29 г метилолмеламина, 9,5 г 37%-ного водного раствора формальдегида и 5,5 г воды перемешивают при комнатной температуре в течение 45 мин-1 ч до тех пор, пока раствор не станет однородным, pH полученного раствора примерно 6,0.

Смешивают 20 г 25%-ного водного раствора полиакриловой кислоты с молекулярной массой 150000 и 130 г воды, pH доводят до 4,5. К этому раствору добавляют предварительно приготовленный раствор метилолмеламина и в полученной смеси эмульгируют 100 см³ (90 г) стандартного материала ядра

капсул в жидком носителе - реакционной среде или другой, например, для использования в композициях для пропитки бумаги, в красящих или инсектицидных композициях.

Отдельные капсулы, полученные согласно предлагаемому способу, имеют практически сферическую форму и диаметр от 1 мк и менее до 100 мк, пред-
почтительный размер капсул составляет 1-50 мк в диаметре.

Регулируя интенсивность перемешивания, можно получать капли жидкого материала ядра капсул любого размера. В зависимости от количества материала ядра может меняться количество готовых капсул.

Пример 1. Готовят раствор смеси 100 г 10%-ного водного раствора сополимера этилена и малеинового ангидрида, содержащего примерно эквимолярные количества этилена и малеинового ангидрида и имеющего молекулярную массу примерно от 75000 до 90000, и 200 г воды. С помощью 20%-ного водного раствора гидроокиси натрия pH этого раствора доводят до 4,5. В этом раствор эмульгируют 200 мл материала ядра капсул, состоящего из раствора 1,7 вес.% 3,3-бис-4-диметиламинофенил-6-диметиламинофталмида, 0,55 вес.% 2-анилино-3-метил-6-диэтиламинофторида и 0,55 вес.% 3,3-бис(1-этил-2-метилиндо-3-ил)фталмида в смеси растворителей, состоящей из бензилированного этилбензола и углеводородного масла, представляющего собой фракцию с температурой кипения 204-260°C. При перемешивании эмульсию помещают в водную баню при температуре 55°C и добавляют к ней раствор, полученный при нагревании смеси 26,5 г 37%-ного водного раствора формальдегида и 20 г меламина. Через 2 ч терморегулятор выключают и капсулированную массу перемешивают в бане с охлаждающей водой в течение ночи.

Поскольку размер полученных капсул очень мал, а сами капсулы предназначены для использования в безуглерод-

ных копировальных бумагах, то их испытывают методами, с помощью которых оценивается их эффективность в этой области. Микрокапсулы наносят на лист, называемый СВ-лист (лист с покрытой

обратной стороной), и испытывают в сравнении со стандартизированным принимающим листом, называемым СФ-лист (лист с покрытой передней стороной). Покрытие СВ листа состоит из 75% капсул, 18 вес.% пшеничного крахмала и 7 вес.% связующего, например гидроксиэтилового эфира крахмала или другого водорастворимого производного крахмала. Его готовят смешением 100 вес.ч. водной суспензии микрокапсул, содержащей 40 вес.% последних, 125 вес.ч. воды, 10 вес.ч. пшеничного крахмала и 40 вес.ч. 10%-ного водного раствора связующего, pH суспензии доводят до 9. Покрытие наносят с помощью обмотанного проволокой стержня, обеспечивающего наложение влажного пленочного покрытия в количестве 9 кг на стопу бумаги (309 кв.м).

Покрытие сравнительного СФ-листа состоит из модифицированной металлом фенольной смолы, каолина и других добавок и связующего материала.

Когда лист СВ и лист СФ совмещают со стороны нанесенных на них покрытий и к ним прикладывают определенное давление, то микрокапсулы на листе СВ разрушаются, содержащийся в них материал освобождается и взаимодействует с кислотными компонентами листа СФ, в результате чего возникает окрашивание. Это испытание, связанное с разрушением капсул и появлением окрашивания, называют оценкой интенсивности пишущей машинки (ТИ), а значения ТИ указывают на отношение коэффициента отражения отпечатков полученных на СФ-листе с помощью пишущей машинки, к коэффициенту отражения обратной стороны бумаги. Высокие значения этого параметра свидетельствуют о незначительном проявлении цвета, а низкие значения характеризуют хорошее цветопоявление.

$$ТИ = \frac{\text{Коэффициент отражения отпечатков}}{\text{Коэффициент отражения обратной стороны}} \times 100$$

Аналогичное испытание качества микрокапсул состоит в определении степени потери способности покрытой микрокапсулами бумаги давать отпечатки в печатной машинке после хранения

ее в камере при определенной температуре в течение определенного промежутка времени. Проводят стандартное по оценке качества отпечатков пишущей машинки на паре листов СВ/СФ, помещен-

тив СВ-лист в термощаф при 95°C на 18 ч, а затем повторив весь опыт после термостатирования. Эта проба показывает, что плохие микрокапсулы практически полностью теряют способность к передаче изображения (отпечатков) в процессе такого термостатирования, а хорошие микрокапсулы выдерживают такое термостатирование и не теряют своей способности давать отпечатки. Одним из существенных преимуществ предлагаемого способа является тот факт, что капсулы высокого качества образуются в широком интервале соотношений формальдегида и меламина. Эти результаты представлены в табл. 1, где даны Ф:М (формальдегид:меламин) отношения, начальная интенсивность отпечатков пишущей машинки, ИТИ перед термостатированием, интенсивность отпечатков пишущей машинки ТИ после термостатирования для капсул, полученных в соответствии с описанным в настоящем примере методом.

Т а б л и ц а 1

Отношение Ф:М	ИТИ	ТИ после термостатирования в течение ночи при 95°C
2,06	63	66
4,14	54	59

Пример 2. Этот пример аналогичен примеру 1, за исключением того, что к раствору модификатора добавляют 180 г материала ядра капсулы и к полученной эмульсии добавляют затем 27 г 37%-ного раствора формальдегида и 12,6 г сухого меламина. Получили капсулы хорошего качества.

Пример 3. pH раствора 100 г воды и 50 г 10%-ного водного раствора сополимера метилвинилового эфира и малеинового ангидрида с молекулярной массой 250000 доводят до 4,73 с помощью 20%-ного водного раствора гидроокиси натрия. 100 мл стандартного материала ядра капсул, что и в примере 1, эмульгируют в этом растворе и полученную эмульсию помещают в водяную баню, нагретую до 55°C. При перемешивании к эмульсии добавляют 23,3 г раствора, состоящего из 80 г меламина в 196 г 37%-ного водного раствора

формальдегида. Перемешивание прекращают, терморегулятор водяной бани выключают через 1 ч 40 мин.

Образование капсул определяют так называемым методом СФ-копирования. Эмульсию, содержащую все капсулообразующие ингредиенты, наносят на реакционноспособную СФ-бумагу. Цвет появляется при взаимодействии красителя с СФ-покрытием. Образование стенок микрокапсул сопровождается смягчением цвета при нанесении эмульсии и измеряется с помощью денситометра, который позволяет определить коэффициент отражения покрытой поверхности. Значение коэффициента отражения отпечатков на СФ-листе через 22 ч составляет 65%.

Пример 4. pH раствора 280 г воды и 20 г 50%-ного водного раствора полиакриловой кислоты с молекулярной массой 5000 доводят до 5,12 с помощью 20%-ного водного раствора гидроокиси натрия. В этом растворе эмульгируют 200 мл стандартного материала ядра капсул. Эмульсию термостатируют в водяной бане при 55°C, добавив в нее при перемешивании 46,6 г раствора 80 г меламина в 106 г 37%-ного водного раствора формальдегида. Термостатирование и перемешивание осуществляют в течение 19 ч.

По истечении 19 ч значение показателя отражения отпечатка на СФ-листе составляет 70%.

Пример 5. pH раствора 111,5 г воды и 38,5 г 13%-ного водного раствора сополимера бутадиена и малеинового ангидрида доводят до 5,12 с помощью 20%-ного водного раствора гидроокиси натрия. В этом растворе эмульгируют 100 мл стандартного материала ядра капсул. Полученную эмульсию термостатируют в водяной бане при 55°C, добавив в нее при перемешивании 23,3 г раствора 100 г меламина в 132,5 г 37%-ного водного раствора формальдегида. Через 4 ч перемешивание прекращают, но термостатирование продолжают в общей сложности в течение 21 ч.

По истечении 21 ч коэффициент отражения отпечатка на СФ листе составляет 60%.

Пример 6. pH раствора 154,5 г 10%-ного водного раствора сополимера этилена и малеинового ангидрида, что и в примере 1, и 309 г воды доводят до 4,5 с помощью 20%-ного водного раствора гидроокиси натрия. В этом

капсул. Эмульсию термостатируют в водяной бане при 55°C.

Через 1 ч 45 мин образец эмульсии, нанесенный на СФ-лист, имел коэффициент отражения 53%. Образец, нанесенный на нереакционноспособную бумагу, показал коэффициент отражения 59%.

Пример 15. Раствор 20 г метилолмеламина и 15 г 37%-ного водного раствора формальдегида перемешивают при комнатной температуре в течение 3/4-1 ч до тех пор, пока раствор становится менее вязким и однородным; pH полученного таким образом раствора составляет примерно 6,0.

Смешивают 20 г 25%-ного водного раствора полиакриловой кислоты с молекулярной массой 150000 и 130 г воды pH доводят до 4,5. Добавляют к нему полученный предварительно раствор метилолмеламина и в полученной смеси эмульгируют 100 см³ (90 г) стандартного материала ядра капсул. Эмульсию термостатируют при 55°C в водяной бане.

Через 1 ч 45 мин образец эмульсии, нанесенной на СФ-бумагу, имеет коэффициент отражения 51%. Сравнительный образец на нереакционноспособной бумаге имеет коэффициент отражения 61%.

Пример 16. pH раствора 40 г 13%-ного раствора сополимера бутадиена и малеинового ангидрида в воде и 65 г воды доводят до 4,5 с помощью 20%-ного водного раствора гидроокиси натрия. Затем к нему добавляют раствор 17,5 г метилолмеламина с молекулярной массой 350, растворенного с 17,5 г воды. Затем в полученной смеси эмульгируют 100 см³ (90 г) стандартного материала ядра капсул, что и в примере 1. Эмульсию термостатируют при 55°C в водяной бане.

Через 1 ч 25 мин образец эмульсии, нанесенной на СФ-полоску, имел коэффициент отражения 62%.

Пример 17. Тем же способом, что описан в примере 8, pH раствора 35 г 10%-ного водного раствора сополимера этилена и малеинового ангидрида с молекулярной массой 750000-90000 65 г 10%-ного водного раствора сополимера этилена и малеинового ангидрида с молекулярной массой 5000-7000 и 157 г воды доводят до 4,0 с помощью 20%-ного водного раствора гидроокиси натрия. В этом растворе эмульгируют 270 г стандартного мате-

риала ядра капсул, добавляют к нему 50 г метилированного метилолмеламина с молекулярной массой 350. Доводят общее содержание сухого остатка в системе примерно до 55%.

Полученную эмульсию помещают в водяную баню, нагретую до 55°C, и перемешивают в течение 2 ч, по истечении которых выключают терморегулятор. Перемешивание эмульсии продолжают в течение ночи.

После доведения pH эмульсии до 7-8 с помощью гидроокиси аммония образовавшиеся капсулы могут быть использованы для нанесения покрытий известными в этой области способами на субстраты с получением безуглеродных СВ листов.

Пример 18. В этом примере проиллюстрирован способ микрокапсулирования, который можно успешно осуществить без перемешивания системы после введения в нее ингредиентов.

pH раствора 35 г 10%-ного водного раствора сополимеров этилена и малеинового ангидрида с молекулярной массой 75000-90000, 65 г 10%-ного водного раствора сополимера этилена и малеинового ангидрида с молекулярной массой 5000-7000 и 170 г воды доводят до 7 с помощью 20%-ного водного раствора гидроокиси натрия. В этом растворе эмульгируют 270 г стандартного материала ядра капсул, после чего добавляют к нему 50 г метилированного метилолмеламина с молекулярной массой 350.

Полученную эмульсию, не перемешивая, термостатируют в водяной бане при 70°C. Удовлетворительные по качеству капсулы, которые могут быть использованы для производства безуглеродной копировальной бумаги, образуются без перемешивания системы. Отпечатки на СФ-опытных листах показывают образование капсул, показание денситометра через 1 час составляет не менее 70.

Пример 19. В данном примере используют три модификатора системы с различным молекулярным весом по примеру 1. В капсулах содержится раствор материала с масляным ядром бесцветного цветообразующего исходного красителя по примеру 1, а считывание коэффициента отражения осуществляется по примеру 3. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Модификатор системы	Считывание показаний от-ражающей способности CфDraw-Down	Время обработки, мин
---------------------	--	----------------------

Поли-(этиленмалеиновый ангидрид) с молекулярной массой:

75000-90000	84	30
15000-20000	72	30
5000-7000	75	30
1500-2000	75	60

Поли(метилвиниловый эфирмалеиновый ангидрид) с молекулярной массой:

1125000	69	60
750000	62	60
250000	64	120

Поли(акриловая кислота) с молекулярной массой:

менее чем 300000	68	40
менее чем 150000	73	90
менее чем 50000	73	60

Пример 20. Раствор 35 г 10%-ного водного раствора сополимера этилена и малеинового ангидрида с молекулярной массой 90000 и 65 г 10%-ного водного сополимера этилена и малеинового ангидрида с молекулярной массой 5000-7000 в 170 г воды доводят до pH 4,0 в результате введения 20%-ного гидроокиси натрия. В этом растворе эмульгируют 270 г раствора красителя и добавляют 50 г форконденсата меламинформальдегида. Полученную смесь помещают в кипящую водяную баню ($t = 100^{\circ}\text{C}$) и перемешивают в течение 15 мин, по истечении которых продукт

извлекают, перемешивают и наносят в виде покрытия.

Начальная интенсивность для пишущих машинок (ИТН) листа СВ-продукта по отношению к модифицированному металлом листу феноловой смолы СФ равнялась 58. Интенсивность для пишущих машинок, измеренная после хранения материала в течение ночи при 95°C , равнялась 60.

Сравнительный пример (при отсутствии модификатора):

В растворе 125 г метилированного метилолмеламина с молекулярной массой 260 и 75 г воды эмульгируют 225 мл стандартного материала ядра капсул, что и в примере 1. pH эмульсии снижают до 4,0 с помощью ледяной уксусной кислоты. Эмульсию термостатируют при перемешивании в водяной бане при 45°C . Через 1 ч 10 мин содержимое реактора представляет собой единую твердую массу.

Предлагаемый способ получения микрокапсул позволяет получать микрокапсулы, сохраняющие свое содержание при хранении и чувствительные к давлению на них, которые могут быть использованы для получения копировальной бумаги.

Формула изобретения

Способ получения микрокапсул путем диспергирования нерастворимого в воде материала ядра в водной дисперсии материала, образующего оболочку, с последующим отделением полученных микрокапсул, отличающийся тем, что, с целью получения микрокапсул с непроницаемой при хранении оболочкой, в качестве материала, образующего оболочку, используют соединение, выбранное из группы, включающей смесь меламина и формальдегида, мономерный метилолмеламин или его низкомолекулярный полимер, мономерный метилированный метилолмеламин или его низкомолекулярный полимер или их смеси, и процесс ведут при pH 4-6 и температуре $20-100^{\circ}\text{C}$ в присутствии отрицательно заряженного полимерного полиэлектролита, выбранного из группы, включающей сополимер этилена и малеинового ангидрида с молекулярной массой >1000 , сополимер метилвинилового эфира и малеинового ангидрида с молекулярной массой >250000 , поли-

акриловую кислоту с молекулярной массой ≥ 5000 , сополимер пропилена и малеинового ангидрида, сополимер бутадиена и малеинового ангидрида, сополимер винилацетата и малеинового ангидрида, взятого в количестве 0,4-15% от веса водной дисперсии.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Патент СССР по заявке № 2152406/05, кл. В 01 J 13/02, 1979.
2. Патент США № 3707514, кл. 260-2, 5 F, спублик. 1972 (прототип).

Составитель О. Оболонская

Редактор Н. Безродная
Заказ 76977/49

Техред З. Палий
Тираж 583

Корректор О. Билак
Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5
Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4