



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU  
UTLÄGGNINGSSKRIFT**

71503

C (45) Patentti myönnetty  
Patent beviljat 19 01 1987

(51) Kv.Ik.4/Int.Cl.4 B 01 J 13/02, B 41 M 5/12

**SUOMI—FINLAND**

**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen**

|                                                                                             |                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| (21) Patenttihakemus — Patentansökning                                                      | 831295                |
| (22) Hakemispäivä — Ansökningsdag                                                           | 18.04.83              |
| (23) Alkupäivä — Giltighetsdag                                                              | 18.04.83              |
| (41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig                                                   | 21.10.83              |
| (44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —<br>Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 10.10.86              |
| (86) Kv. hakemus — Int. ansökan                                                             |                       |
| (32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet                                          | 20.04.82              |
| USA(US) 370323                                                                              | Toteennäytetty-Styrkt |

(71) Appleton Papers Inc., Delaware, US; P.O. Box 359, 825 East Wisconsin Avenue, Appleton, Wisconsin, USA(US)

(72) Donald Edward Hayford, Appleton, Wisconsin, USA(US)

(74) Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

(54) Menetelmä pienien kapselien valmistamiseksi -  
Förfarande för framställning av små kapslar

(57) Tiivistelmä

Menetelmässä pienien kapselien valmistamiseksi polykon-  
densoimalla kapseliseinämän melamiiniformaldehydipre-  
kursoriainetta happamassa valmistusvesiväliaineessa, jo-  
ka sisältää myös negatiivisesti varattua polymeerista  
karboksyyli-substituoitua polyelektrolyyttiainetta, käy-  
tetään periodisen ryhmän 1A kationin tai tertiäärisen  
tai kvaternäärisen ammoniumkationin ja vahvan hapon ani-  
onin suolaa. Tuloksena saatavia kapseleita voidaan käyt-  
tää paineherkissä jäljentämismateriaaleissa.

(57) Sammandrag

Ett salt av en katjon från den periodiska gruppen 1A el-  
ler en tertiär eller en kvaternär ammoniumkatjon och av  
en anjon av en stark syra används i ett förfarande för  
framställning av små kapslar genom polykondensation av  
melaminformaldehydprekursormaterial för kapselväggen i  
ett surt vattenhaltigt framställningsmedium, vilket även  
innehåller ett negativt laddat polymeriskt karboxylsub-  
stituerat polyelektrolytmaterial. De bildade kapslarna kan  
användas i tryckkänsliga kopieringsmaterial.

Menetelmä pienien kapselien valmistamiseksi -  
Förfarande för framställning av små kapslar

Tämä keksintö liittyy sellaisten pienien kapselien valmistusmenetelmään, joiden seinämät ovat melamiiniformaldehydipolymeeriainetta. Kapselit ovat erityisesti, mutta ei yksinomaisesti, tarkoitettu käytettäväksi paineherkissä jäljentämisjärjestelmissä.

US-patentissa 2 730 456 on kuvattu eräs paineherkkä jäljentämisjärjestelmä, jota kutsutaan yleisesti sarjakopiointijärjestelmäksi (manifold copying system). Tämä sarjakopiointijärjestelmä käsittää yläarkin, jonka alapinta on päällystetty värittömän kromogeenisen aineen liuosta sisältävillä mikrokapseleilla, ja ala-arkin, jonka yläpinta on päällystetty värin kehittäväällä koreaktanttiaineella, esim. happamalla savella, fenolihartsilla tai tietyillä orgaanisilla suoloilla. Kun suuremman kopiomäärän aikaansaamiseksi tallentamismateriaalissa tarvitaan useampia kuin kaksi kerrosta, käytetään myös joukkoa väliarkkeja, joista kunkin alapinta on päällystetty väritöntä kromogeenista ainetta sisältävillä mikrokapseleilla ja yläpinta värin kehittäväällä koreaktanttiaineella. Arkeille käsin tai koneella kirjoittamalla kohdistettu paine rikkoo mikrokapselit siten vapauttaen kromogeenisen aineen liuoksen seuraavaksi alempana olevalla arkilla olevalle koreaktanttiaineelle synnyttäen siten kemiallisen reaktion, joka kehittää kromogeenisen aineen värin.

Eräs toisentyyppinen paineherkkä jäljentämisjärjestelmä tunnetaan itsesisältävänä järjestelmänä, ja sitä kuvataan US-patenteissa 2 730 457 ja 4 197 346. Kromogeenisen aineen liuosta sisältävät mikrokapselit ja koreaktanttiaine päällystetään paperiarkin samalle pinnalle. Arkille käsin tai koneella kirjoittamalla kohdistettu paine aikaansaa kapselien rikkoutumisen ja kromogeenisen aineen vapautumisen, joka sitten reagoi arkilla olevan koreaktanttiaineen kanssa synnyttäen värin.

Edellä kuvatuissa paineherkissä jäljentämisjärjestelmissä käytettyjen mikrokapselien ominaisuuksille on asetettu tiukkoja vaatimuksia. Optimaalisen jäljentämisjärjestelmän aikaansaamiseksi. Tällaisiin ominaisuuksiin kuuluvat kapselien lujuus, värin jakaantumisalue sekä seinämien yhtenäisyys (läpäisemättömyys).

Mikrokapselien, joiden seinämät ovat kokonaan tai osaksi melamiini-formaldehydipolymeeriainetta, valmistamiseksi on esitetty useita menetelmiä. Esimerkiksi US-patentissa 4 105 823 on kuvattu menetelmä kromogeenisen aineen kapseloimiseksi mikrokapselien valmistamiseksi, jossa kapselien seinämäaine valmistetaan vesiliukoisen urea-formaldehydiesikondensaatin ja vesiliukoisen melamiini-formaldehydien kondensaatin happokatalyyysillä vesiliukoisen polymeerin läsnäollessa, jonka esikondensaatit voivat ristisitoa.

US-patentissa 4 100 103 kuvataan kapselointimenetelmä melamiinin ja formaldehydin in situ reaktiolla ja/tai monomeerisen metylolimelamiinin tai eetteröidyn metylolimelamiinin tai sen pienimolekyylipainoisen polymeerin polymeraatiolla, kun läsnä on yksi joukosta spesifisiä, negatiivisesti varattuja, karboksyyli-substituoituja suoria alifaattisia hiilivetypolyelektrolyyttiaineita liuotettuna vesiväliaineeseen.

US-patentissa 4 233 178 kuvataan kapselointimenetelmä, jossa muodostetaan halutun kapseliydinaineen dispersio styreenimaleiininianhydridikopolymeeripolyelektrolyytin vesiliuokseen, lisätään melamiini-formaldehydiesikondensaattia ja kuumennetaan seosta mikrokapseliseinämien muodostamiseksi.

US-patentissa 4 100 103 kuvattua menetelmää on menestyksellisesti käytetty kaupallisessa mittakaavassa kromogeenisten aineiden liuosten kapseloimiseen käytettäväksi paineherkissä jäljentämispaperissa.

Suositteltuina polyelektrolyyttiaineina on US-patentin 4 100 103 mukaisessa menetelmässä esitetty hydrolysoidut maleiininianhydridikopolymeerit, ja näistä suositelluin on

poly(etyleeni-ko-maleiininianhydridi) tämän jälkeen EMA) joh-  
tuen sen kaupallisesta saatavuudesta ja sen kapselointipro-  
sessille antamat ominaisuudet.

EMA:n hinta on viime aikoina noussut nopeasti nostaen  
5 vastaavasti selllaisten mikrokapselien hintaa, jotka on val-  
mistettu menetelmällä, jossa EMA muodostaa polyelektrolyy-  
tin. Kun tarkastellaan hintaa ja saatavuutta, poly(akryyli-  
happo) (tämän jälkeen PAA) on EMA:n looginen korvike poly-  
elektrolyyttinä. Vaikkakin mikrokapselit, jotka on valmis-  
10 tettu US-patentin 4 100 103 mukaisella menetelmällä, jossa  
PAA muodostaa polyelektrolyytin, ovat kaupalliselta laadul-  
taan käyttökelpoisia paineherkissä kopiointipapereissa, ne  
eivät omaa sitä ominaisuuksien optimitasapainoa, joka EMA:  
ta käytettäessä saadaan.

15 Yksi US-patentin 4 100 103 polyelektrolyytin tehtävä  
on aktiivisesti ottaa osaa niiden lähtöaineiden polymeraa-  
tioreaktioon, joita käytetään muodostamaan kondensaatiopo-  
lymeeri, joka muodostaa kapseliseinämät. Ekvivalenttisissa  
reaktio-oloissa PAA:n käyttö johtaa hitaampaan kapselisei-  
20 nämien muodostumiseen kuin EMA:ta käytettäessä.

Toinen polyelektrolyytin tehtävä on toimia emulgointi-  
aineena edistämään ja ylläpitämään halutun kapseliydinai-  
neen yksittäisten pisaroiden erilläänpysymistä valmistus-  
vesiväliaineessa. Kun PAA:ta käytetään polyelektrolyyttinä,  
25 halutun kapseliydinaineen emulgointiin tarvitaan enemmän  
energiaa ja aikaa, ja saadaan huonompi pisarakokajakautuma  
kuin EMA:ta käytettäessä. Nyt on havaittu, että PAA:n huo-  
nempi emulgointikyky voidaan tasapainottaa sekoittamalla,  
ennen emulgointia, lähtöaineet (esim. metyloitu metylolime-  
30 lamiini), joita käytetään in situ polymerointireaktiossa  
kondensaatiopolymeerin muodostamiseksi, joka muodostaa kap-  
seliseinämät. Metyloidun metylolimelamiinin tai sen pieni-  
molekyylipainoisen polymeerin (tämän jälkeen MMM) läsnäolo  
halutun ydinaineen emulgointivaiheen aikana voi johtaa MMM:  
35 n ennaikaiseen polymeroitumiseen. Tätä MMM:n taipumusta

reagoida näissä olosuhteissa ennenaikaisesti vähennetään nostamalla PAA-MMM-liuoksen pH korkeimmalle tasolle, jolla halutun ydinaineen emulgoituminen voi tapahtua. Heti kun halutun ydinaineen tyydyttävä emulsio on muodostunut, sen  
5 pH on alennettava, jotta kapseliseinämien tyydyttävä saostuminen tapahtuisi kohtuullisessa ajassa. Tätä edellä hahmoteltua vaihtoehtoista menettelyä on edelleen modifioitu käyttämällä vaihteita, joissa:

(1) muodostetaan vesiliuos, jossa on MMM ja osa PAA:sta,  
10 niin korkeassa pH:ssa kuin missä tyydyttävä emulsio voidaan aikaansaada.

(2) emulgoidaan haluttu kapseliydinaine vesiliuokseen,  
(3) lisätään loput PAA-liuoksesta sopivasti alemmassa pH:ssa, niin että saatu seos on pH:ssa, joka on lähempänä  
15 optimia MMM:n polykondensoimista varten, ja

(4) kuumennetaan seos MMM:n polykondensaation ja sitä seuraavan kondensaatiopolymeerin saostumisen kiihdyttämiseksi dispergoidulle kapseliydinaineelle.

On havaittu että mikrokapselien, jotka on valmistettu  
20 edellä kuvatulla menettelytavalla, loppukäyttöominaisuudet paineherkässä jäljennöspaperissa vastaavat suurinpiirtein niitä, jotka saadaan kun EMA:ta käytetään polyelektrolyytinä yksinkertaisemmassa ja helpommin ohjattavassa prosessissa.

25 Lisäksi on havaittu, että kun menetelmä suoritetaan olennaisesti kuten edellä on kuvattu, mutta emulgointivaihe muutetaan lisäämällä liuos, jossa yhtä tai useampaa tiettyä suolaa, osan tai kaiken lisä-PAA-liuoksen sijasta, MMM:n polykondensaation jälkeen syntyvillä mikrokapseleilla on permeabiliteetiltään parantuneet seinämät. Lisäksi  
30 syntyneen mikrokapselilietteen viskositeetti on pienempi kuin lietteen, joka on valmistettu aiemmin kuvatun menetelmän vaiheilla (1):stä (4):ään. Pienemmän viskositeetin etuina ovat määrän kapselilietteen helpompi kuljetettavuus  
35 ja kapselilietteen päällystettävyyys suurempina kiintoaine-

pitoisuuksina, jolloin vastaavasti päällystettä kuivattaessa veden poistamiseen tarvitaan vähemmän energiaa, ja parantunut permeabiliteetti aikaansaa kapselipäällysteisen arkin pidemmän säilytysiän.

5 Myös on havaittu että minkä tahansa näistä samoista suo-  
loista lisääminen, ennen lähtöaineen polykondensaatiota,  
US-patenteissa 4 100 103 ja 4 233 178 yleisesti kuvatun kal-  
taisiin menetelmiin (käyttäen mitä tahansa niissä kuvattua  
polyelektrolyyttiä), johtaa odottamattomasti parantuneeseen  
10 kapseliseinämän yhtenäisyyteen sekä pienentyneeseen kapseli-  
lietteen viskositeettiin.

Tämän keksinnön mukaisesti on aikaansaatu menetelmä  
pienien kapselien valmistamiseksi käsittäen vaiheen, jossa  
muodostetaan olennaisesti veteen liukenemattoman kapseli-  
15 ydinaineen pisaroiden tai hiukkasten dispersio happamaan  
valmistusvesiväliaineeseen, joka sisältää:

- a) kapseliseinämän prekursoriainetta, joka on valittu  
melamiinista ja formaldehydistä; monomeerisesta me-  
tylolimelamiinista tai sen pienimolekyyllipainoisesta  
20 polymeerista; monomeerisesta metyloidusta metylo-  
limelamiinista tai sen pienimolekyyllipainoisesta  
polymeerista; tai näiden mistä tahansa yhdistelmästä;  
ja
- b) negatiivisesti varattua polymeerista polyelektrolyyt-  
25 tiä, jolla on suora alifaattinen hiilivetyrunko,  
jossa on keskimäärin kaksi karboksyylliryhmää jokais-  
ta 4-6 runkoshiiltä kohden;

jolloin vesiliukoinen kapseliseinämän prekursoriaine poly-  
kondensoituu muodostaen kondensaatiopolymeerin, mistä on  
30 tuloksena

- i) muodostuneen kondensaatiopolymeerin, jonka molekyy-  
lipaino on valmistusvesiväliaineeseen liukenevan mo-  
lekyyllipainon yläpuolella, neste-neste-faasierottu-  
mina,
- 35 ii) erottuneen polymeraatiotuotteen jatkettun polykonden-

saation jälkeen kiinteään kapseliseinämäaineen muodostuminen, joka yksittäisesti ympäröi dispergoituneen kapseliydinaineen hiukkasia,

5 jolle menetelmälle on tunnusomaista, että sanottu dispersio sisältää myös jaksollisen ryhmän 1A kationin tai tertiäärisen tai kvaternäärisen ammoniumkationin ja vahvan hapon anionin suolaa.

Menetelmän suositellussa suoritusmuodossa muodostetaan ensin valmistusvesiväliaineeseen negatiivisesti varatun  
10 polymeerisen polyelektrolyytin liuos, minkä jälkeen lisätään kapseliseinämän prekursoriainetta; sitten valmistusvesiväliaineeseen dispergoidaan kapseliydinaine, ja sen jälkeen lisätään suola, minkä jälkeen tapahtuu kapselien seinämäaineen polykondensaatio.

15 Lukuunottamatta suoloja, jotka lisätään pienien kapselien valmistamisen aikana, tämä menetelmä on samanlainen kuin US-patenteissa 4 100 103 ja 4 233 178 kuvattu. Näissä patenteissa yleisesti kuvattuja aineita ja menettelytapoja voidaan käyttää myös tässä menetelmässä.

20 Jotta saavutettaisiin halutun kapseliydinaineen tyydyttävä dispergoituminen, on valmistusvesiväliainetta tavallisesti sekoitettava jatkuvasti. Negatiivisesti varattu polymeerinen polyelektrolyytti tulisi tavallisesti olla läsnä valmistusvesiväliaineessa ennen olennaisesti veteen  
25 liukenemattoman kapseliydinaineen lisäästä.

Valmistusvesiväliaineen happamuus saadaan tavallisesti polyelektrolyytin karboksyyli-ryhmistä, joten hapon ylimääräinen lisääminen ei ole tarpeellista. Happoa voidaan kuitenkin haluttaessa lisätä täydennykseksi.

30 Vahvat happamat anionit voivat olla epäorgaanisista hapoista, esimerkiksi kloridi-, sulfaatti-, fosfaatti-, nitraatti- tai polyfosfaattianioneja, tai vahvoista orgaanisista hapoista, esimerkiksi sitraatti-, maleaatti- ja fumaraattianioneja.

35 Jaksollisen ryhmän 1A kationien ja kloridi-, sulfaatti-,

fosfaatti- ja nitraattianionien suolat ovat suositeltuja suoloja. Kaliumfosfaatti on suositeltavin suola. Suola voidaan lisätä sellaisenaan, mutta se voidaan myös muodostaa in situ jaksollisen ryhmän 1A kationin emäksisen suolan ja  
5 vahvan hapno välisellä reaktiolla. Suolan määrä voi vaihdella suuresti, mutta edullisesti sitä käytetään määränä noin 1 - noin 10 painoprosenttia laskettuna valmistusvesiväliaineen painosta. Yläraja on valittu enemminkin sopivuuden kuin toiminnallisuuden kannalta, Yli 10 painoprosentin  
10 määriä voidaan käyttää, mutta tällä ei ominaisuuksiin saada mitään lisäparannuksia.

Negatiivisesti varattu polymeerinen polyelektrolyytti voi esimerkiksi olla poly(etylenei-ko-maleiinianhydridi), poly(metyylivinyylieetteri-ko-maleiinianhydridi), poly(akryylihap-  
15 ppo), poly(propyleeni-ko-maleiinianhydridi), poly(butadieeni-ko-maleiinianhydridi), poly(vinyyliaasetti-ko-maleiinianhydridi ja polystyreeni-ko-maleiinianhydridi). Suurimmat edut saavutetaan, kun polyelektrolyyttiaine on poly(akryylihap-  
20 ppo) tai poly(styreeni-ko-maleiinianhydridi). Käytetty polyelektrolyyttiaineen määrä voi vaihdella suuresti, mutta edullisesti sitä käytetään määränä noin 0,4 - noin 15 painoprosenttia, laskettuna valmistusvesiväliaineen painosta. Yläraja on valittu enemminkin taloudellisuuden ja sopivuuden kuin toiminnallisuuden kannalta. Yli 15 painoprosentin määriä voidaan hyvinkin käyttää, mutta mitään  
25 lisäparannuksia ominaisuuksiin tällä ei saavuteta.

Menetelmä toimii laajalla lämpötila-alueella, mutta lämpötila-alue noin 40°C - noin 95°C on suositeltava. Suositeltavin lämpötila-alue noin 50°C:sta noin 60°C:een.

30 Keksintöä kuvataan seuraavaksi viittaamalla oheisiin esimerkkeihin, joissa:

a) kaikki osat ja prosentit ovat painosta laskettuja, ellei toisin ole ilmoitettu,

b) kaikki liuokset, ellei muuta ole mainittu, ovat vesiliuoksia,  
35

c) kapseliydinaine oli taulukossa I lueteltujen kromogeenisten yhdisteiden liuos.

Taulukko I

|    | <u>Konsentraatio</u> | <u>Kromogeeninen aine</u>                                 |
|----|----------------------|-----------------------------------------------------------|
| 5  | 1,7%                 | 3,3-bis-(p-dimetyyliaminofenyyli)-6-dimetyyliaminoftalidi |
|    | 0,55%                | 2'-anilino-3'-metyyli-6'-dietyyliamino-fluoraani          |
| 10 | 0,55%                | 3,3-bis-(1-etyyli-2-metyyli-indoli-3-yyli)-ftalidi        |

Kromogeenisten yhdisteiden liuoksen liuotin oli seos, jossa oli 65 osaa C<sub>10</sub> - C<sub>13</sub>-alkyylibentseeniä ja 35 osaa bentsyloituja ksyleenejä.

Esimerkki 1:

- 15 Liuos, jossa oli 144 g 12,5% poly(akryylihappoa), jonka molekyylipaino keskimääräisesti oli pienempi kuin 300 000 ("Acrysol A-5", Rohm & Haas) neutraloitiin osittain 9,55 g:lla triisopropanoliamiinia ja laimennettiin vedellä 840 g:n kokonaispainoon. 805 g:aan tätä liuosta, jonka pH oli 4,55,
- 20 lisättiin 115 g osittain metyloitua metylolimelamiinihartsia ("Cymel 382", Amerivan Cyanamid), jolloin saatiin, sekoit- taen, kirkas liuos, pH 4,95. 880 g:aan syntynyttä liuosta emulgoitiin 990 g taulukon I kromogeenisten yhdisteiden liuosta, niin että saatiin 1 - 10 mikronin pisarakokoalue.
- 25 Kolmesta astiasta kuhunkin lisättiin 170 g:n osuus edellis- tä emulsiota. Astiat asetettiin huoneenlämpöiseen vesihauteeseen ja sekoitettiin jatkuvasti. Kuhunkin sekoitettavaan emulsioon lisättiin vaihtoehtoisesti yhtä seuraavista aineis- ta:

|    | <u>Esimerkki</u> | <u>Lisätty aine</u>                                                                                                                 |
|----|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 30 | 1A               | 30 g vettä                                                                                                                          |
|    | 1B               | 30 g KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> :n 13,3% liuosta                                                                               |
|    | IC               | 30 g liuosta, joka sisälsi                                                                                                          |
| 35 |                  | 3,5 g poly(akryylihappoa), jonka molekyylipaino oli pie-<br>nempi kuin 50 000 ("Acrysol<br>A-1", Rohm & Haas), ja 0,55 g<br>KOH:ia. |

Vesihaude kuumennettiin  $56^{\circ}\text{C}$ :een ja pidettiin tässä lämpötilassa kahdeksan tunnin ajan kapseloitumisen alkuunsaattamiseksi ja päättämiseksi. Sitten hauteen kuumentaminen keskeytettiin ja erien sekoittamista jatkettiin jäähtyvässä vesihauteessa yön yli. Seuraavana päivänä kuhunkin erään lisättiin 2,2 ml 28% ammoniumhydroksidia, lisättiin kuhunkin riittävästi 30% KOH:ia, jotta saatiin pH noin 9,5, ja kuhunkin erään lisättiin riittävästi vettä, jotta kunkin kokonaispainoksi tuli 217 g.

Kunkin kapselieran viskositeetti mitattiin Brookfield LVF viskosimetrillä  $25^{\circ}\text{C}$ :ssa, ja tulokset ilmoitettiin senttipoisuysikkoina (cps). Akselinopeus oli kaikilla erillä 60 kierr./min, ja erille 1A ja 1C akselinumero oli 3 ja erälle 1B akselinumero oli 1.

Kunkin kapselieran läpäisemättömyys (tai päinvastoin, läpäisevyys 1. permeabiliteetti) määrättiin seuraavalla menettelyllä:

Valmistettiin seuraava seos:

|    | <u>Määrä</u> | <u>Aine</u>                           |
|----|--------------|---------------------------------------|
| 20 | 100 g        | kapselilietettä                       |
|    | 15 g         | 20% etoksyloitua tärkkelyssideainetta |
|    | 10 g         | vehnätärkkelysjiyviä                  |
|    | 190 g        | vettä                                 |

Tämä seos dispergoitiin, päällystettiin lankakierrettä päällystystangolla paperipohjalle, ja päällystettyä kuivattiin yhden minuutin ajan uunissa  $150^{\circ}\text{C}$ :ssa, jolloin saatiin kuivapäällystepaino 4 g kuivattuja kapsелеita neliömetriä kohden.  $58,064\text{ cm}^2$ :n (9 sq. inch) osa kapselipäällystetystä paperista liotettiin 10 minuutin ajan 20 ml:ssa huoneenlämpöistä tolueenia vain sen kromogeenisen aineen uuttamiseksi, joka ei ollut kapselien, joilla on läpäisemättömät seinämät, sisällä. Kromogeenisen aineen väri kehitettiin stannikloridilla, ja värin määrä määritettiin kolorimetrisesti. Toinen  $58,064\text{ cm}^2$ :n osa samaa kapselipäällystettyä paperia uutettiin 100 ml:lla liuosta, jossa

oli kolme tilavuusprosenttia konsentroitua suolahappoa metanolissa. Tällä menettelyllä, jota suoritetaan 55°C:ssa tunnin ajan, saadaan arkista uutettua kaikki kromogeeninen aine. Värin, joka kehittyi suolahapon läsnäollessa, määrä  
 5 tässä uutteessa määritettiin kolorimetrisesti. Päälystettyjen kapselien prosentteina ilmaistu permeabiliteetti lasketaan seuraavalla kaavalla:

$$\text{Permeabiliteetti} = \frac{\text{värin määrä tolueeniuutteessa}}{\text{värin määrä metanoliuutteessa}} \times 100$$

Tämä permeabiliteetti-, tai kapseliseinämän yhtenäisyys-  
 10 menetelmä perustuu siihen periaatteeseen, että huoneenlämpöinen tolueeniuute poistaa vain sen kromogeenisen aineen, joka ei ole tyydyttävien, läpäisemättömien kapselien sisästä. Kuuma metanoliuute tuhoaa kaikki kapseliseinämät, ja poistaa kaiken kromogeenisen aineen arkiasta. Näitä permeabiliteettituloksia voidaan käyttää ennustamaan kapselien  
 15 laatua, esimerkiksi päälystettyjen kapselien kykyä pitää sisältönsä pitkän varastoinnin aikana.

Käyttäen edellä kuvattuja viskositeetti- ja permeabiliteettimenettelyjä verrattiin esimerkin 1 kolmea kapseli-  
 20 erää:

| Esi-<br>merkki | kokon.<br>poly(ak-<br>ryyli-<br>happo) | lisätty<br>suola                       | Erän pH kapseloinnin<br>jälkeen | lopull. erän<br>viskositeetti | permeabiliteetti |
|----------------|----------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------|
| 1A             | 1,5 g                                  | ei                                     | 5,65                            | 1030 cps                      | 34,8%            |
| 1B             | 1,5 g                                  | 4 g<br>KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 5,10                            | 44 cps                        | 3,5%             |
| 1C             | 5,0 g                                  | ei                                     | 4,90                            | 1350 cps                      | 5,5%             |

Siten erä, jolla olisi haluttua huonompi permeabiliteetti (erä 1A), voidaan saattaa huomattavasti edullisemmalle permeabiliteettialueelle käyttämällä lisä PAA:ta (erä 1C), mutta erän viskositeetin lisääntymisen kustannuksella.  
 25 Suolalisäystä (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) käyttämällä aikaansaataavalla erällä (1B) on sekä hyvin tyydyttävä permeabiliteettiarvo että

hyvin alhainen eräviskositeetti.

Esimerkki 2:

Esimerkin 1 menettely toistettiin olennaisesti emul-  
gointivaiheen läpi käyttäen samoja suhteellisia määriä  
5 samoja komponentteja. 170 g:n osiin syntynyttä emulsiota  
lisättiin vaihtoehtoisesti yksi seuraavista aineista:

|    | <u>Esimerkki</u> | <u>Lisätty aine</u>                                                                   |
|----|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|    | 2D               | 30 g $\text{KH}_2\text{PO}_4$ :n 6,7% liuosta                                         |
|    | 2E               | 30 g $\text{KH}_2\text{PO}_4$ :n 10,0% liuosta                                        |
| 10 | 2F               | 30 g $\text{KH}_2\text{PO}_4$ :n 13,3% liuosta                                        |
|    | 2G               | 30 g $\text{KH}_2\text{PO}_4$ :n 20,0% liuosta                                        |
|    | 2H               | 30 g liuosta, jossa oli 3,5 g poly(akryyli-<br>happo) (Acrysol A-1) ja 0,27 g KOH:ia. |

Edellisten aineiden lisäyksen jälkeen suoritettiin kap-  
selointiprosessi ja seuraavat menettelyt, kapselipäällystys  
15 mukaanlukien, kuten esimerkissä 1.

Kapselililietteen viskositeetti- ja päällystettyjen kap-  
selien permeabiliteettitestit suoritettiin kullekin esimer-  
kin 2 erälle käyttäen aikaisemmin kuvattuja menetelmiä. Vis-  
20 kositeettia mitattaessa käytettiin kaikille erille akseli-  
nopeutta 60 kierr/min, akselinumeron ollessa 1, paitsi eräl-  
lä 2H, jolla se oli 3. Saadut tulokset on esitetty alla:

| Esimerkki | kok. poly<br>(akryyli-<br>happo) | lisätty<br>suola                | pH kapseloin-<br>nin jälkeen | lopull.<br>erän vis-<br>kositeet-<br>ti | permeabi-<br>liteetti |
|-----------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------|
| 2D        | 1,5 g                            | 2 g                             | 5,15                         | 61 cps                                  | 4,2%                  |
| 2E        | 1,5 g                            | $\text{KH}_2\text{PO}_4$<br>3 g | 5,10                         | 49 cps                                  | 3,7%                  |
| 2F        | 1,5 g                            | $\text{KH}_2\text{PO}_4$<br>4 g | 5,05                         | 44 cps                                  | 4,0%                  |
| 2G        | 1,5 g                            | $\text{KH}_2\text{PO}_4$<br>6 g | 5,00                         | 41 cps                                  | 3,6%                  |
| 2H        | 5,0 g                            | $\text{KH}_2\text{PO}_4$<br>ei  | 4,60                         | 1374 cps                                | 4,4%                  |

Ylläolevat tulokset ovat osoituksena siitä, että yh-  
25 distettyjä edullisia eräviskositeetti- ja kapselipermeabi-  
liteettituloksia voidaan saavuttaa laajalla suolamääräalu-  
eella.

Esimerkki 3:

Tässä esimerkissä kuvataan, kuinka suola voidaan muodostaa in situ reaktiolla.

5 Esimerkin 1 menettely toistettiin olennaisesti emulgointivaiheen läpi käyttäen samojen komponenttien samoja suhteellisia määriä. 170 g osiin syntynyttä emulsiota lisättiin vaihtoehtoisesti yksi seuraavista aineista.

| Esimerkki | Lisätty aine                                                         |
|-----------|----------------------------------------------------------------------|
| 3I        | 30 g liuosta, jossa oli 2,14 g $H_3PO_4$ ja 0,95 g $LiOH \cdot H_2O$ |
| 10        | 3J                                                                   |
|           | 30 g liuosta, jossa oli 2,14 g $H_3PO_4$ ja 0,9 g NaOH               |
|           | 3K                                                                   |
|           | 30 g liuosta, jossa oli 2,14 g $H_3PO_4$ ja 1,19 g KOH               |
| 15        | 3L                                                                   |
|           | 30 g liuosta, jossa oli 2,14 g $H_3PO_4$ ja 3,14 g CsOH              |
|           | 3M                                                                   |
|           | 30 g liuosta, jossa oli 2,14 g $H_3PO_4$ ja 3,32 g $(HOC_2H_4)_3N$   |
|           | 3N                                                                   |
| 20        | 30 g liuosta, jossa oli 2,14 g $H_3PO_4$ ja 4,70 g $(HOC_2H_4)_4NOH$ |
|           | 3O                                                                   |
|           | 30 g liuosta, jossa oli 0,5 g etikkahappoa.                          |

Edellisten aineiden lisäyksen jälkeen suoritettiin kapselointiprosessi ja seuraavat menettelyt, kapselipäällystys mukaanlukien, kuten esimerkissä 1. Kapselointivaiheen aikana  
 25 esimerkki 30 koaguloitui johtaen erään, josta ei saatu tyydyttäviä kapsелеita, ja jota ei vastaavasti voitu arvioida viskositeetti- ja permeabiliteettitesteissä.

Kapselilietteen viskositeetti- ja päällystettyjen kapselien permeabiliteettitestit suoritettiin kullekin esimerk-  
 30 kien 3 I - N erälle käyttäen aikaisemmin kuvattuja menetelmiä. Viskositeettia mitattaessa akselinopeus oli 60 kierr/min ja akselinumero oli 1 kaikille erille 3 I - N. Saadut tulokset on esitetty alla:

| Esimerkki | Lisätty suola                     | Erän<br>pH kapse-<br>loinnin<br>jälkeen | lopull.erän<br>viskositeet-<br>ti | permeabi-<br>liteetti |
|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| 3I        | litiumfosfaatti                   | 5,05                                    | 49 cps                            | 4,1%                  |
| 3J        | natriumfosfaatti                  | 5,10                                    | 52 cps                            | 4,2%                  |
| 3K        | kaliumfosfaatti                   | 5,10                                    | 50 cps                            | 3,8%                  |
| 3L        | cesiumfosfaatti                   | 5,10                                    | 54 cps                            | 3,2%                  |
| 3M        | tertiäärinen amiinifos-<br>faatti | 5,15                                    | 43 cps                            | 3,4%                  |
| 3O        | ei                                | 4,70                                    | koaguloitui                       | --                    |

Edelliset tulokset osoittavat, että ryhmän IA- ja pieni-  
molekyyllipainoiset, vesiliukoiset tertiääriset ja kvaternää-  
riset amiinikationit ovat tehokkaita tämän keksinnön käytän-  
nön suorituksessa. Esimerkki 30 osoittaa, etteivät tämän  
5 keksinnön edulliset vaikutukset ole pelkästään pH-säädön  
tulosta. Tässä esimerkissä käytettiin etikkahappoa, koska  
vahvaa happoa  $H_3PO_4$  käyttämällä oli vaikea saada sopiva pH.

#### Esimerkki 4:

Esimerkin 1 menettely toistettiin olennaisesti emulgoin-  
10 tivaiheen läpi käyttäen samojen komponenttien samoja suh-  
teellisia määriä. 170 g osiin syntynyttä emulsiota lisättiin  
vaihtoehtoisesti yksi seuraavista aineista.

| Esimerkki | Lisätty aine                                                       |
|-----------|--------------------------------------------------------------------|
| 4P        | 30 g 10 % $KH_2PO_4$                                               |
| 15 4Q     | 30 g 20% KCl                                                       |
| 4R        | 30 g 10% $K_2SO_4$                                                 |
| 4S        | 30 g 20% $KNO_3$                                                   |
| 4T        | 30 g liuosta, joka sisälsi 2,5 g sitruu-<br>nahappoa ja 1,0 g KOH. |

20 Kullekin esimerkin 4 eristä suoritettiin kapselililietteen  
viskositeetti- ja päällystettyjen kapselien permeabiliteet-  
titestit käyttäen aikaisemmin kuvattuja menetelmiä. Viskosi-  
teettia mitattaessa akselinopeus oli 60 kierr/min, ja akse-  
linumero oli 1 kaikille erille 4 P - T. Saadut tulokset on  
25 esitetty alla.

| Esimerkki | Lisätty suola   | erän pH kapse-<br>loinnin jäl-<br>keen | lopull. vis-<br>kositeetti | permeabili-<br>teetti |
|-----------|-----------------|----------------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| 4P        | kaliumfosfaatti | 5,10                                   | 46 cps                     | 4,6%                  |
| 4Q        | kaliumkloridi   | 5,00                                   | 35 cps                     | 3,9%                  |
| 4R        | kaliumsulfaatti | 5,10                                   | 48 cps                     | 4,3%                  |
| 4S        | kaliumnitraatti | 5,10                                   | 49 cps                     | 3,8%                  |
| 4T        | kaliumsitraatti | 4,90                                   | 24 cps                     | 4,6%                  |

Edelliset tulokset osoittavat, että suolat, jotka sisäl-  
tävät yleisten, vahvojen epäorgaanisten happojen anioneja,  
ja vesiliukoisten, vahvojen orgaanisten happojen anioneja,  
ovat tehokkaita tämän keksinnön käytännön suorituksessa.

#### 5 Esimerkki 5:

Esimerkin 1 menettely toistettiin olennaisesti käyttäen  
komponenttien samoja suhteellisia määriä emulgointivaiheen  
läpi, sillä poikkeuksella, että poly(akryylihapo)korvat-  
tiin poly(etyleeni-ko-maleiininianhydridillä, M.P. noin  
10 75 000 - 90 000 ("EMA-31", Monsanto Company, St. Louis,  
Missouri), yhtä suurella suhteellisella paino-osuudella,  
ja EMA neutraloitiin osittain 11,97 g:lla tri-isopropano-  
liamiinia.

170 g osiin syntynyttä emulsiota lisättiin vaihtoehtoi-  
15 sesti yksi seuraavista aineista:

| Esimerkki | Lisätty aine                      |
|-----------|-----------------------------------|
| 5U        | 30 g vettä                        |
| 5V        | 30 g 20% $\text{KH}_2\text{PO}_4$ |

Kapselililietteen viskositeetti- ja päällystettyjen kapse-  
20 lien permeabiliteettitestit suoritettiin esimerkin 5 eril-  
le käyttäen edellä kuvattuja menetelmiä. Viskositeettia mi-  
tattaessa akselinopeus oli 60 kierr/min ja akselinumero 2  
erälle 5U ja 1 erälle 5V. Saadut tulokset on esitetty alla.

| Esimerkki | Lisätty suola   | erän pH kapse-<br>loinnin<br>jälkeen | lopull. erän viskositeetti | permeabi-<br>liteetti |
|-----------|-----------------|--------------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| 5U        | ei              | 5,05                                 | 220 cps                    | 6,6%                  |
| 5V        | kaliumfosfaatti | 4,80                                 | 71 cps                     | 3,8%                  |

Edelliset tulokset osoittavat, että tällä keksinnöllä käytettynä muun US-patentin 4 100 103 karboksyyli-ryhmän polyelektrolyytin kuin PAA:n kanssa on jonkin verran pienempi mutta kuitenkin merkittävä ja odottamaton teho tuloksena olevan kapselierän viskositeettiin ja permeabiliteetti-ominaisuuksiin.

#### Esimerkki 6:

Esimerkin 1 menettely toistettiin olennaisesti käyttäen komponenttien samoja suhteellisia määriä emulgointivaiheen läpi sillä poikkeuksella, että poly(akryylihappo) korvattiin poly(styreeni-ko-maleiininanhydridillä) (tämän jälkeen SMA) (Scripset 520, Monsanto Company, St. Louis, Missouri) samalla suhteellisella paino-osuudella. SMA hydrolysoitiin sekoittamalla lämpimään veteen sellaisen lisätyn KOH-määrän kanssa, että kaliumionin ekvivalenttisuhte SMA:n karboksyylihappoon oli 0,3:1. Esimerkissä 6 ei käytetty trisopropanoliamia.

170 g osiin syntynyttä emulsiota lisättiin vaihtoehtoisesti yksi seuraavista aineista.

| Esimerkki | Lisätty aine                      |
|-----------|-----------------------------------|
| 6W        | 30 g vettä                        |
| 6X        | 30 g 10% $\text{KH}_2\text{PO}_4$ |

Kapselililietteen viskositeetti- ja päällystettyjen kapselien permeabiliteettitestit suoritettiin esimerkin 6 erille käyttäen aikaisemmin kuvattuja menetelmiä. Viskositeettia mitattaessa akselinopeus oli 60 kierr/min ja akselinumero 2 erälle 6W ja 1 erälle 6X. Saadut tulokset on esitetty alla.

| Esimerkki | Lisätty suola   | erän pH kapseloinnin jälkeen | lopull. erän viskositeetti | permeabiliteetti |
|-----------|-----------------|------------------------------|----------------------------|------------------|
| 6W        | ei              | 5,95                         | 332 cps                    | 74%              |
| 6X        | kaliumfosfaatti | 5,55                         | 46 cps                     | 20%              |

Edelliset tulokset osoittavat, että tällä keksinnöllä sovellettuna prosessiin käyttäen SMA:ta systeemimodifioijana on merkittävät ja odottamattomat edulliset tulokset tuloksena olevan kapselierän viskositeettiin ja permeabiliteetti-

Esimerkki 7:

Esimerkin 6 menettely toistettiin olennaisesti komponenttien samoilla suhteellisilla määrillä sillä poikkeuksella, että osittain metyloitu metylolamelamiinihartsia korvattiin melamiinin ja formaldehydin reaktiotuotteella, yhtä suurella suhteellisella paino-osuudella. Melamiinin ja formaldehydin reaktiotuote valmistettiin kuumentamalla seosta, jossa oli 15 g melamiinia, 37,5 g 37% formaldehydiä ja 52,5 g vettä, 76°C:een sekoittaen kunnes saatiin kirkas liuos (noin 20 minuuttia). Tätä liuosta käytettiin sitten aikaisemmin kuvatus Cymelin sijasta.

170 g osiin syntyneitä emulsiota lisättiin vaihtoehtoisesti yksi seuraavista aineista:

| Esimerkki | Lisätty aine                      |
|-----------|-----------------------------------|
| 7Y        | 30 g vettä                        |
| 7Z        | 30 g 10% $\text{KH}_2\text{PO}_4$ |

Kapselien permeabiliteettitestit suoritettiin esimerkin 7 erille käyttäen aikaisemmin kuvattua menetelmää. Saatut tulokset on esitetty alla.

| Esimerkki | Lisätty suola   | erän pH kapseloinnin jälkeen | permeabiliteetti |
|-----------|-----------------|------------------------------|------------------|
| 7Y        | ei              | 6,15                         | 25,4%            |
| 7Z        | kaliumfosfaatti | 5,60                         | 6,1%             |

Edelliset tulokset osoittavat, että tällä keksinnöllä sovellettuna US-patentin 4 233 178 prosessiin on merkittävät ja edulliset tulokset tuloksena olevan kapselierän permeabiliteettiominaisuuksiin.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä pienien kapselien valmistamiseksi, joka käsittää vaiheen, jossa muodostetaan olennaisesti veteen liukenemattoman kapseliydinaineen pisaroiden tai hiukkasten dispersio happamaan valmistusvesiväliaineeseen, joka sisältää:

- a) kapseliseinämän prekursoriainetta, joka on valittu melamiinista ja formaldehydistä; monomeerisesta metylolamelamiinista tai sen pienimolekyyllipainoisesta polymeerista; monomeerisesta metyloidusta metylolime-lamiinista tai sen pienimolekyyllipainoisesta polymeerista; tai näiden mistä tahansa yhdistelmästä; ja
- b) negatiivisesti varattua polymeerista polyelektrolyyttiä, jolla on suora alifaattinen hiilivetyrunko, jossa on keskimäärin kaksi karboksyyli ryhmää jokaista 4-6 runkoshiiltä kohden;

jolloin vesiliukoinen kapseliseinämän prekursoriaine polykondensoituu muodostaen kondensaatiopolymeerin, mistä on tuloksena

- i) muodostuneen kondensaatiopolymeerin neste-neste faasierottuminen sen molekyyllipainon yläpuolella, joka on liukoinen valmistusvesiväliaineeseen, ja
- ii) erottuneen polymeraatiotuotteen jatkettua polykondensaation jälkeen kiinteään kapseliseinämäaineeseen muodostuminen, joka yksittäisesti ympäröi dispergoituneen kapseliydinaineen hiukkasia,

t u n n e t t u siitä, että sanottu dispersio sisältää myös jaksollisen ryhmän 1A kationin tai tertiäärisen tai kvaternäärisen ammoniumkationin ja vahvan hapon anionin suolaa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensin muodostetaan negatiivisesti varattua polymeerisen polyelektrolyytin liuos valmistusvesiväliaineeseen, sitten lisätään kapseliseinämän prekursoriaine; sen jälkeen dispergoidaan kapseliydinaine valmistusvesiväli-

neeseen ja sitten lisätään suola, minkä jälkeen tapahtuu kapseliseinämän prekursoriaineen polykondensaatio.

3. Patenttivaatimuksien 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että negatiivisesti varattu polymeerinen polyelektrolyytti on poly(akryylihapo), poly(styreeni-ko-maleiininianhydridi), poly(etyleeni-ko-maleiininianhydridi), poly(metyyylivinyylieetteri-ko-maleiininianhydridi), poly(propyleeni-ko-maleiininianhydridi), poly(butadieeni-ko-maleiininianhydridi), tai poly(vinyylisasetaatti-ko-maleiininianhydridi).

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että negatiivisesti varattua polymeerista polyelektrolyyttiä on läsnä määränä noin 0,4 - noin 15 paino-% laskettuna valmistusvesiväliaineen painosta.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vahvan hapon suola on kloridi-, sulfaatti-, fosfaatti-, nitraatti-, polyfosfaatti-, sitraatti-, maleaatti- tai fumaraattisuola.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suola on kaliumfosfaatti.

7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suolaa on läsnä määränä noin 1 - noin 10 paino-% laskettuna valmistusvesiväliaineen painosta.

8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polykondensaatioreaktio suoritetaan noin 40-95°C:n lämpötilassa.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polykondensaatioreaktio suoritetaan noin 50-60°C:n lämpötilassa.

10. Arkkimateriaali, joka on päällystetty pienillä kapsелеilla, t u n n e t t u siitä, että ne on valmistettu jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaisella menetelmällä.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av små kapslar omfattande ett steg, i vilket man bildar en dispersion av droppar eller partiklar av en väsentligen vattenolöslig kapselkärnmateriäl i ett surt vattenhaltigt framställningsmedium, som innehåller:

- a) ett kapselvägg-prekursormateriäl, valt bland melamin och formaldehyd; monomer metylolmelamin eller dess polymer med låg molekylvikt; monomer metylerad metylolmelamin eller dess polymer med låg molekylvikt; eller vilken som helst av deras kombinationer; och
- b) en negativt laddad polymer polyelektrolyt, som har en rak alifatisk kolvätestamme med i medeltal två karboxylgrupper per varje 4-6 stomkolatomer;

varvid det vattenlösliga kapselvägg-prekursormaterialet polykondenser under bildning av en kondensationspolymer, vilket resulterar i

- i) en vätske-vätske fasavskiljning av den bildade kondensationspolymer över en molekylvikt, som är lösliq i det vattenhaltiga framställningsmediumet, och
- ii) efter fortsatt polykondensation av den separerande polymerisationsprodukten, en bildning av ett fast kapselväggmateriäl, som individuellt omsluter partiklar av det dispergerade kapselkärnmaterialet,

k ä n n e t e c k n a t därav, att den nämnda dispersionen även innehåller ett salt av en katjon från den periodiska gruppen IA eller en tertiär eller kvaternär ammoniumkatjon och en anjon av en stark syra.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man bildar först en lösning av den negativt laddade polymera polyelektrolyten i det vattenhaltiga framställningsmediumet, sedan tillsätter kapselvägg-prekursormaterialet, därefter dispergerar kapselkärnmaterialet i det vattenhaltiga framställningsmediumet och sedan tillsätter saltet, varefter polykondensationen av kapselvägg-prekur-

sormaterialet sker.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att den negativt laddade polymera polyelektrolyten är poly(akrylsyra), poly(styren-ko-maleinanhydrid), poly(etylen-ko-maleinanhydrid), poly(metylvinyleter-ko-maleinanhydrid), poly(propylen-ko-maleinanhydrid), poly(butadien-ko-maleinanhydrid) eller poly(vinylacetat-ko-maleinanhydrid).

4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att den negativt laddade polymera polyelektrolyten är närvarande i en mängd av ca 0,4 - ca 15 vikt-% räknat på vikten av det vattenhaltiga framställningsmediumet.

5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att saltet av den starka syran är ett klorid-, sulfat-, fosfat-, nitrat-, polyfosfat-, citrat-, maleat- eller fumaratsalt.

6. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att saltet är kaliumfosfat.

7. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att saltet är närvarande i en mängd av ca 1 - ca 10 vikt-% räknat på vikten av det vattenhaltiga framställningsmediumet.

8. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att polykondensationsreaktionen utförs i en temperatur av ca 40-95°C.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att polykondensationsreaktionen utförs i en temperatur av ca 50-60°C.

10. Arkmaterial, som har belagts med små kapslar, k ä n n e t e c k n a t därav, att de har framställts medelst förfarandet enligt något av de föregående patentkraven.

#### Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 811041 (B 01 J 13/02).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 4 251 386 (B 01 J 13/02).