



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

86036

C (15) Patentti myönnetty
Patent publicerat 10 07 1988

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

B 01J 13/18, B 41M 5/165

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	871369
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	27.03.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	27.03.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	01.10.87
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.03.92
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
31.03.86 US 846420 P	

(71) Hakija - Sökande

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

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Bowman, Richard P.**, 1614 E. Harding Dr., Appleton, Wis., USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: **Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä mikrokapselien valmistamiseksi
Förfarande för framställning av mikrokapslar

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 74218 (B 01J 13/02), DE A 2832637 (B 01J 13/02)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Menetelmään mikrokapselien valmistamiseksi kuuluu urea- tai melamiiniformaldehydipolymeerin prekursoriaineen in situ polymerointi valmistusvesiväliaineessa spesifisen akryyli-happo-alkyylimetakrylaattikopolymeerin läsnäollessa, joka sisältää kriittillisen määrän alkyylimetakrylaattia. Saatuja kapseleita voidaan käyttää paineherkissä jäljennösmateriaaleissa.

Ett förfarande för framställning av mikrokapslar omfattar in situ polymerisation av ett prekursormaterial av urea- eller melamin-formaldehydpolymer i ett vattenhaltigt framställningsmedium i närvaro av en specifik akrylsyra-alkylmetakrylatkopolymer innehållande en kritisk mängd alkyylimetakrylat. De resulterande kapslarna kan användas i tryckkänsliga kopieringsmaterial.

Menetelmä mikrokapselien valmistamiseksi.
Förfarande för framställning av mikrokapslar.

Tämä keksintö koskee menetelmää sellaisten mikrokapselien valmistamiseksi, joilla on urea- tai melamiini-formaldehydi-polymeerimateriaalia olevat seinämät.

Mikrokapselien tähän mennessä laajimmalle levinnyt käyttö on ollut tietyn tyyppisissä paineherkissä jäljennösjärjestelmissä. Erääseen tällaiseen järjestelmään, joka on kuvattu US-patentissa 2 730 456, ja joka yleisesti tunnetaan siirto- tai monistustallennusmateriaalina, kuuluu yläarkki ja alaarkki. Yläarkin alapinta on päällystetty värittömän kromogeenisen aineen liuosta sisältävien mikrokapselien muodostamalla kerroksella, ja kerros sisältää tavallisesti vielä suojaavaa tukiainetta ja sideainetta. Tukiaineena ovat suositeltavasti keittämättömät tärkkelyshiukkaset, kuten UK-patentissa 1 252 858 on kuvattu. Yläarkkia kutsutaan tämän jälkeen takaa päällystetyksi eli CB-(coated back-) arkiksi. Monistustallennusmateriaalin ala-arkin yläpinta on päällystetty värin kehittäväällä koreaktanttiaineella, esim. happamalla savella, fenolihartisilla tai tietyillä orgaanisilla suoloilla (tämän jälkeen sitä kutsutaan päältä päällystetyksi eli CF-(coated front-) arkiksi). Käyttösovellutuksiin, joissa tarvitaan enemmän kuin kaksi tallennusmateriaalin kerrosta, käytetään myös tiettyä määrää välikerroksia, joista kunkin alapinta on päällystetty mikrokapseleilla ja yläpinta happamalla värin kehittäväällä aineella. Arkkeihin käsin tai koneella kirjoittamalla kohdistettu paine rikkoo mikrokapselit siten vapauttaen kromogeenisen aineen liuoksen seuraavaksi alinna olevalle koreaktanttiaineelle, mikä synnyttää kemiallisen reaktion, joka kehittää kromogeenisen aineen värin.

Eräässä toisessa järjestelmässä, joka tunnetaan itsesisältävänä järjestelmänä ja on kuvattu US-patenteissa 2 730 457 ja 4 197 346, kromogeenisen aineen liuosta sisältävät mikrokap-

selit ja koreaktanttiaine on päällystetty paperiarkin samalle pinnalle. Arkkiin käsin tai koneella kirjoittamalla kohdistettu paine aikaansaa kapselien rikkoontumisen, mikä vapauttaa kromogeenisen aineen, joka sitten reagoi koreaktanttiaineen kanssa synnyttäen värin.

Edellä kuvatuissa paineherkissä jäljennösjärjestelmissä käytettäville mikrokapseleille asetetaan eräitä tiukkoja laatuvaatimuksia optimijäljennösjärjestelmän aikaansaamiseksi. Näitä vaatimuksia ovat kapselien lujuus, säädetty kokojakautuma-alue ja seinämän yhtenäisyys (läpäisemättömyys).

Mikrokapselien valmistamiseksi on ehdotettu lukuisia menetelmiä, joista monissa käytetään aineita, joilla saadaan mikrokapseleja, joiden seinämät ovat urea- tai melamiini-formaldehydipolymeeria. US-patenteissa 4 001 140, 4 087 376, ja 4 089 802 on esimerkiksi kuvattu kapselointimenetelmä in situ polymeeraatiolla, johon kuuluu urean ja formaldehydin välinen reaktio tai monomeeristen dimetyliurean tai metyloidun dimetyliurean tai niiden pienimolekyylipainoisten polymeerien polykondensaatio vesiväliaineessa, jolloin se suoritetaan väliaineeseen liuotetun negatiivisesti varatun, karboksyyli-substituoidun, lineaarisen alifaattisen hiilivety-polyelektrolyyttisysteemimodifioija-aineen läsnäollessa.

US-patentissa 4 100 103 on kuvattu kapselointimenetelmä in situ polymeeraatiolla, johon kuuluu melamiinin ja formaldehydin välinen reaktio tai monomeeristen metyylimelamiinin tai eetteröidyn metyylimelamiini tai niiden pienimolekyylipainoisten polymeerien polykondensaatio vesiväliaineessa, jolloin se suoritetaan väliaineeseen liuotetun negatiivisesti varatun, karboksyyli-substituoidun lineaarisen alifaattisen hiilivety-polyelektrolyyttisysteemimodifioija-aineen läsnäollessa.

US-patenttien 4 001 140, 4 087 376, 4 089 802 ja 4 100 103 mukaisia menetelmiä on onnistuneesti käytetty kapseloimaan

paineherkissä jäljennöspapereissa käytettävien kromogeenisten aineiden liuoksia. Sanotuissa patenteissa kuvatuissa sopivista karboksyyli-substituoiduista systeemimodifioijista ovat suositeltavia hydrolysoidut maleiininhydriidikopolymerit. Kuvatuista hydrolysoiduista maleiininhydriidikopolymeereista suositeltavin on poly(ety-leeni-ko-maleiininhydridi) (jota tämän jälkeen kutsutaan EMA:ksi) johtuen sen kapselointimenetelmiin aikaansaamasta ominaisuuksien tasapainosta.

EMA:n hinta suhteessa muihin sopiviin systeemimodifioijiin on aina ollut kaalliimpi, mikä on aikaansaanut vastaavasti kalliimman hinnan mikrokapseleille, jotka on valmistettu menetelmillä, joissa EMA muodostaa systeemimodifioijan. Hinta- ja saatavuussyistä johtuen poly(akryylihapo) (tämän jälkeen PAA) on EMA:n looginen korvike systeemimodifioijana. Vaikka mikrokapselit, jotka on valmistettu US-patenttien 4 001 140, 4 087 376, 4 089 802 ja 4 10 0 103 mukaisilla menetelmillä, joissa PAA muodostaa systeemimodifioijan, ovatkin kaupallista laatua paineherkässä jäljennöspaperissa käytettäväksi, niillä ei saada sitä optimia ominaisuuksien tasapainoa, joka EMA:a käytettäessä saavutetaan.

Systeemimodifioijan eräs tehtävä sanottujen patenttien menettimissä on ottaa aktiivisesti osaa niiden lähtöaineiden polymeraatioreaktion säätöön ja hillintään, joita käytetään syntyvät kapseliseinämät muodostavan kondensaatiopolymeerin muodostamiseen.

Systeemimodifioijien toisena tehtävänä sanottujen patenttien menetelmissä on toimia emulgointiaineena tarkoitetun kapselin ydinaineen yksittäisten pisaroiden erottumisen edistämiseksi ja ylläpitämiseksi valmistusvesiväliaineessa.

Kun PAA:ta käytetään systeemimodifioijana, tarvitaan tarkoitetun kapselien ydinaineen emulgointiin enemmän energiaa ja

aikaa, ja saadaan huonompi pisarakokajakautuma, kuin EMA:ta käytettäessä. PAA:n huonompaa emulgointikykyä voidaan kompensoida US-patentin 4 100 103 menetelmän ollessa kyseessä sekoittamalla ennen emulgointia ne lähtöaineet (esim. metyloitu metyloylimelamiini), joita käytetään in situ polymerointireaktiossa sen kondensaatiopolymeerin muodostamiseksi, joka muodostaa syntyvät kapseliseinämät. Metyloidun metyloylimelamiinin tai sen pienimolekyylipainoisen polymeerin (tämän jälkeen MMM) läsnäolo tarkoitetun sydänaineen emulgoitivaiheen aikana voi johtaa MMM:n ennenaikaiseen polymeroitumiseen. Tätä MMM:n taipumusta ennenaikaiseen reagointiin näissä olosuhteissa vähennetään nostamalla PAA-MMM-luoksen pH:ta suurimpaan arvoon, jossa tarkoitetun ydinaineen emulgoituminen voidaan aikaansaada. Emulsion pH on alennettava heti kun tyydyttävä tarkoitetun ydinaineen emulsio on aikaansaatu, jotta tyydyttävien kapseliseinämien saostuminen saavutettaisiin kohtuullisessa ajassa. Tätä menetelmää voidaan edelleen parantaa tiettyjä suoloja lisäämällä, kuten US-patentissa 4 444 699 on kuvattu. Myös PAA:n käyttö systeemimodifioijana yhdistelmänä polystyreenisulfonihapon tai sen suolan kanssa voi olla edullista, jos polystyreenisulfonihappoa on läsnä tietyllä suhteellisen määrän alueella, kuten US-patentissa 4 490 313 on kuvattu.

EMA:n ja PAA:n edellä kuvattujen haittojen välttämiseksi on US-patentissa 4 552 811 ehdotettu tiettyjä akryylihappoalkyyliakrylaattikopolymeereja käytettäväksi systeemimodifioijina in situ polymerointikapselointimenetelmissä.

Edellä kuvattujen yleisten menetelmien mikrokapselien valmistamiseksi edelleen parantaminen on kuitenkin yhä tarkoituksenmukaista parantamalla mikrokapselien ominaisuuksia siinä suhteessa kuin niitä arvostellaan edellä mainittujen tiekköjen tuotevaatimusten mukaan ja/tai löytämällä vaihtoehtoisia edullisia systeemimodifioija-aineita, ja tämä keksintö kohdistuu tällaiseen parannukseen.

Nyt on selvitetty, että kun US-patenttien 4 001 140, 4 087 376, 4 089 802 ja 4 100 103 menetelmät suoritetaan käyttäen näissä neljässä patentissa nimenomaisesti kuvattujen systeemimodifioijien sijasta tiettyjä akryylihappo-alkyylietakrylaattikopolymeereja systeemimodifioijina, saavutetaan tekniikan tasosta aikaisemmin tunnettuun verrattuna odottamattomia etuja. Tarkoitettujen kapselien yhdistäen parantunut emulgoituminen ja pisarakokajakautuma, saanut emulsion olennaisesti parantunut destabiloitumiskeskeisyys kapselointiprosessin aikana sekä saatujen mikrokapselien parantunut läpäisemättömyys ovat sellaisia etuja, jotka voidaan saavuttaa verrattuna tuloksiin, jotka saadaan PAA:ta tai ei-suositeltua kopolymeeriä käyttämällä.

Akryylihappo-alkyylietakrylaattikopolymeerien käyttö kapselointimenetelmissä, joihin kuuluu urea- tai melamiini-formaldehydipolymeerin prekursorin in situ polymerointi, ei sinänsä ole uutta.

Esimerkiksi US-patentissa 4 221 710 on kuvattu kapselointimenetelmä polymeroimalla ureaa ja formaldehydiä arabikumin läsnäollessa. Tässä patentissa on lisäksi esitetty, että arabikumin kanssa voidaan, myös käyttää anionisia suurimolekyyliä painoisia elektrolyyttejä. Esimerkkejä näistä anionisista suurimolekyyliä painoisista elektrolyyteistä ovat akryylihappo- ja metakryylihappo-kopolymeerit, ja erityisinä esimerkkeinä akryylihappo- ja metakryylihappo-kopolymeereista on lueteltu alkyylietakrylaattien ja akryylihaponkopolymeereja, joihin kuuluu metyylietakrylaatti-akryylihappo- ja butyylietakrylaatti-akryylihappo-kopolymeerit.

US-patenteissa 4 251 386 ja 4 356 109 on kuvattu menetelmä mikrokapselien valmistamiseksi polymeroimalla ureaa ja formaldehydiä anionisen polyelektrolyytin ja hapon ammoniumsuolan läsnäollessa. Esimerkkeinä anionisista polyelektrolyyteistä ovat akryylihapon ja metakryylihapon kopolymeerit, ja erityisinä esimerkkeinä akryylihapon ja

metakryylihapon kopolymeereista on lueteltu alkyylimetakrylaattien ja akryylihapon kopolymeereja mukaanlukien metyylimetakrylaatti- akryylihapo- ja butyylimetakrylaatti-akryylihapo-kopolymeerit.

US-patentissa 4 328 119 on kuvattu menetelmä mikrokapselien valmistamiseksi anionimodifioidun aminoaldehydihartsin polykondensaatiolla anionisen kolloidiaineen läsnäollessa. Esimerkkeinä anionisesta kolloidiaineesta ovat metakryylihapoesterin ja akryylihapon kopolymeerit.

Missään edellä mainituista US-patenteista 4 221 710, 4 521 386, 4 328 119 tai 4 356 109 ei ole nimenomaista kuvausta, joka koskisi propyyylimetakrylaatti-akryylihapo-, amyylimetakrylaatti-akryylihapo-, heksyyylimetakrylaatti-akryylihapo- tai sykloheksyyylimetakrylaatti-akryylihapo-kopolymeerien käyttöä. Näissä patenteissa viitatuille spesifisille alkyylimetakrylaatti-akryylihappopolymeereille ei ole kuvattu mitään selvää alkyylimetakrylaatin spesifistä osuutta, ja erityisesti kuvatuille butyylimetakrylaatti-akryylihappokopolymeereilla ei ole esitetty mitään, mikä koskisi butyylimetakrylaatin osuutta niissä. Lisäksi ei ole tiedostettu tai huomattu lainkaan kopolymeereissa olevan alkyylimetakrylaattipitoisuuden tietyn prosentuaalisen alueen kriittillisyyttä, kun tällaisia kopolymeereja käytetään systeemimodifioija-aineena kapselointimenetelmissä.

Keksinnön mukaisesti on saatu aikaan menetelmä mikrokapselien valmistamiseksi, johon kuuluu vaiheet joissa:

(a) muodostetaan olennaisesti liukenemattoman kapselien ydinaineen hiukkasten tai pisaroiden dispersio valmistusvesiväliaineeseen, joka sisältää:

(i) kapseliseinämien prekursoriainetta, joka on valittu melamiinista ja formaldehydistä; monomeerista metyloylimela-

miinista tai metyloidusta metylolimelamiinista tai niiden pienimolekyylipainoisista polymeereista; ureasta ja formaldehydistä; monomeerista dimetylioliureasta tai metyloidusta dimetylioliureasta tai niiden pienimolekyylipainoisista polymeereista; tai edellisten mistä tahansa yhdistelmistä; ja

(ii) akryylihappo-alkyyliimetakrylaattikopolymeeria; ja

(b) muodostetaan polymeerikuoret, jotka yksittäin ympäröivät kapselien ydinaineen hiukkasia, kapseliseinämien prekursoriaineesta in situ polymeraatiolla, ja sille ollessa tunnusomaista, että akryylihappo-alkyyliimetakrylaattikopolymeeria on läsnä määrä, joka on noin 0,4 - noin 15 paino% valmistusvesiväliaineesta, ja jolloin se on:

akryylihappo-propyyliimetakrylaattikopolymeeria, joka sisältää noin 1 - noin 20 paino% propyyliimetakrylaattia; akryylihappo-butyylimetakrylaattikopolymeeria, joka sisältää noin 0,5 - noin 20 paino% butyylimetakrylaattia; akryylihappo-amyylimetakrylaattikopolymeeria, joka sisältää noin 0,5 - noin 15 paino% amyylimetakrylaattia; akryylihappo-heksyylimetakrylaattikopolymeeria, joka sisältää noin 0,5 - noin 10 paino% heksyylimetakrylaattia; tai akryylihappo-sykloheksyylimetakrylaattikopolymeeria, joka sisältää noin 0,5 - noin 10 paino% sykloheksyylimetakrylaattia. Juuri mainituista akryylihappo-alkyyliimetakrylaattikopolymeereista ovat suositeltavia akryylihappo-butyylimetakrylaattikopolymeerit, jotka sisältävät noin 1 - noin 6 paino%, suositeltavammin noin 1 - 2 paino% ja vielä suositeltavammin noin 2 paino% butyylimetakrylaattia.

Keksintö koskee myös juuri määritellyllä menetelmällä valmistettuja mikrokapseleita ja paineherkkää tallennusmateriaalia, joka sisältää tällaisia mikrokapseleita.

Edellä määritelyihin alkyylimetakrylaatin osuuksiin kopolymeereissa päädyttiin sillä perusteella, että nämä osuu-

det aikaansaavat odottamattomia etuja yhdellä tai useammalla seuraavista kriteereistä arvosteltuna:

(1) kyky valmistaa tarkoitetun kapselin ydinaineen emulsio, jolla on hyväksyttävä pisarakokajakautuma;

(2) sanotun emulsion kestävyys destabiloitumista vastaan lisättäessä lähtöaineita kapselien seinämänmuodostusta varten;

(3) sanotun emulsion kestävyys destabiloitumista vastaan kapselointiprosessin aikana; ja

(3) saatujen mikrokapselien läpäisemättömyys.

Systemimodifioija voi olla akryylihapon ja useamman kuin yhden alkyylimetakrylaatin seoksen kopolymeeri.

Kapseliseinämien prekursoriaineet, joita käytetään muodostamaan kondensaatiopolymeeri, joka muodostaa syntyvät kapseliseinämät, voivat olla US-patenteissa 4 001 140, 4 087 386, 4 089 802 ja 4 100 103 kuvatun kaltaisia. Samaten voidaan näissä patenteissa kuvattuja mikrokapselointimenetelmiä käyttää nyt käsillä olevan menetelmän suoritukseen.

Tämä menetelmä voidaan suorittaa laajalla lämpötila-alueella, mutta lämpötila-alue noin 40°C - noin 95°C on suositeltava. Vielä suositeltavampi on lämpötila-alue noin 50°C - noin 70°C.

Tietyissä olosuhteissa US-patentissa 4 444 699 kuvattujen suolojen mukaanottaminen aikaansaa lisäparannuksen syntyvän mikrokapselilietteen viskositeettiin. Tällaisten suolojen käyttäminen ei kuitenkaan ole olennaista tämän keksinnön suorittamiselle ja sen edullisten ominaisuuksien saavuttamiselle.

Keksintöä kuvataan seuraavaksi oheisilla esimerkeillä, joissa:

- (1) kaikki osat ja prosenttiosuudet ovat painon mukaan, ellei muuta ole mainittu;
- (2) kaikki liuokset, ellei muuta ole mainittu ovat vesiliuoksia;
- (3) tarkoitettu kapselien ydinaine oli kaikissa tapauksissa seuraavassa taulukossa 1 lueteltujen kromogeenisten yhdisteiden liuos seoksessa, jossa oli 65 osaa C₁₀ - C₁₃ alkyylibentseeniä ja 35 osaa bentsyloituja ksyleenejä (US-patentti 4 130 299).

TAULUKKO I

<u>Konsentraatio</u>	<u>Kromogeeninen aine</u>
1,7%	3,3-bis(p-dimetyyliaminofenyyl)-6-dimetyyliaminoftalidi
0,55%	2'-anilino-3'-metyyli-6'-dietyyliaminofluoraani
0,55%	3,3-bis(1-etyyli-2-metyyliindol-3-yyli)ftalidi

Esimerkit 1-28 ja 34

Kussakin esimerkissä 1-28 ja 34 käytettiin seuraavaa yleistä menettelyä. 153 g:aan seosta, jossa oli 149,5 g vettä ja 3,5 g alkyylietakrylaati-akryylihappokopolymeeria säädettyinä noin 4,7 pH:hon, emulgoitiin 180 g tarkoitettua kapselien

yhdinainetta. Valmistettiin toinen seos, jossa oli 6,5 g samaa kopolymeeria ja 65,0 g vettä, ja pH säädettiin noin 4,0:aan, ja lisättiin 20 g osittain metyloidun metylolimelamiinihartsin liuosta ("Resimene 714", kiintoainepitoisuus 80%, Monsanto Company, St. Louis, Missouri), ja tämä seos lisättiin vuorostaan samalla sekoittaen edellä kuvattuun emulsioon. Syntynyt seos pantiin säiliöön, joka asetettiin huoneenlämpöiseen vesihauteeseen, sekoitettiin jatkuvasti, lisättiin 4,5 g natriumsulfaattia ja 9 g 37%:n formaldehydiä haude kuumennettiin 65°C:seen ja pidettiin tässä lämpötilassa noin 21 tuntia kapseloitumisen käynnistämiseksi ja päättämiseksi.

Kussakin näistä esimerkeistä mitattiin hiukkaskoko emulgoinnin jälkeen, osittain metyloidun metylolimelamiinihartsiliuoksen ja lisäkopolymerin seoksen lisäämisen jälkeen, ja kapselointiprosessin päättämisen jälkeen. Hiukkaskokomitaukset suoritettiin sekä Microtrac Particle Size Analyser'illa (valmistaja Leeds and Northrup Instruments, St. Petersburg, Florida) että visuaalisesti mikroskooppia käyttäen. Molempia tapoja käytettiin, koska vaikka Particle Size Analyzer on varsin hyvä ja sillä saadaan luotettavia hiukkaskokotietoja pienikokoisilla hiukkasilla, se voi epäonnistua suurten pisaroiden havaitsemisessa, jotka voidaan helposti havaita mikroskoopilla.

Taulukossa 2 on lueteltu esimerkit 1-28 ja 34 sekä vastaavat akrylihappo-alkyylimetakrylaattikopolymeerit (ts. alkyyliryhmän luonne) ja vastaavan alkyylimetakrylaatin painoprosentti kopolymeerissa.

TAULUKKO 2

<u>Esimerkki no</u>	<u>Kopolymeerin alkyyliryhmän luonne</u>	<u>Kopolymeerissä oleva alkyylimetakrylaatti%</u>
1	metyyli	15,0
2	etyyli	10,0
3	etyyli	12,0
4	propyyli	0,50
5	propyyli	4,0
6	propyyli	20,0
7	butyyli	0,25
8	butyyli	0,50
9	butyyli	1,0
10	butyyli	2,0
11	butyyli	4,0
12	butyyli	6,0
13	butyyli	8,0
14	butyyli	10,0
15	butyyli	15,0
16	butyyli	20,0
17	butyyli	25,0
18	amyyli	0,50
19	amyyli	2,0
20	amyyli	15,0
21	heksyyli	0,5
22	heksyyli	2,0
23	heksyyli	10,0
24	sykloheksyyli	0,5
25	sykloheksyyli	2,0
26	sykloheksyyli	10,0
27	2-etyyliheksyyli	2,0
28	dodekyyli	2,0
34	propyyli	1,0

Seuraavassa taulukossa 3 on esitetty esimerkkien 1-28 ja 34 suoritustulokset määriteltynä edellä kavatuilla hiukkaskomittauksilla. Tuloksista voidaan päätellä edulliset kopolymeerit sekä kunkin sellaisen kopolymeerin painoprosentti-alue.

TAULUKKO 3

Kopolymeerissa olevan alkyylimetarylaatin painoprosentti

0,25 0,5 1 2 4 6 8 10 12 15 20 25

Alkyyliryhmä

<u>Metyyli</u>											0		
<u>Etyyli</u>								0	0				
<u>Propyyli</u>			+		+								+
<u>Butyyli</u>		+	+	+	+	+	+	+			+	+	#
<u>Amyyli</u>		+		+								+	
<u>Heksyyli</u>		+		+				+					
<u>Sykloheksyyli</u>		+		+				+					
<u>2-etyyliheksyyli</u>													#
<u>Dodekyyli</u>													#

Merkkien selitys:

- 0 - käyttökelvoton emulsio
- + - hyväksyttävä emulsio ja hyväksyttävä kapseloituminen
- # - hyväksyttävä emulsio, mutta ei-hyväksyttävä koonmuutos lisättäessä osittain metyloitua metylohimelamiinihartsi-liuosta ja/tai kapseloinnin aikana

Tietyistä esimerkeistä 1-28 ja 34 saadut mikrokapselit sekoitettiin erikseen etoksyloituun maissitärkkelyssideaineeseen ja keittämöttömiin vehnätarkkelysrakeisiin seuraavassa lueteltuina kuivaosina, ja lisättiin riittävästi vettä, jotta saatiin kiintoaineeltaan 20%:n dispersio.

Osia, kuivanaAine

50	kapseleita
5	etoksyloitua maissitärkkelystä
12,5	vehnätarkkelysrakeita

Dispersio päällystettiin 50 g/m²:n pohjapaperille No. 12:n lankakieretyllä päällystyssauvalla ja kuvattiin. Kaikki saadut arkit testattiin konekirjoitusintensiiteetti- (Type Writer Intensity, TI-) testillä sekä uunihuononemistestillä (Oven Decline) kuten seuraavassa kuvataan.

TI-testiin käytettiin CF-arkkia, jolla oli päällyste, joka muodostui fenoliformaldehydinovolakkahartsin öljyliukoisesta metallisuolasta, ja joka oli valmistettu US-patenteissa 3 732 120 ja 3 455 721 kuvatuilla menettelyillä. TI-testissä kirjoitetaan iso-"X"-kirjainkuviota CB-CF-paperille, jonka päällystetyt pinnat ovat vastakkain. Kun kuvion on annettu kehittyä kaksikymmentä minuuttia, mitataan intensiteetti reflektanssimenetelmällä. Koneella kirjoitetun alueen reflektanssi on mitattuna CF-arkin värikehittymiselle, ja se ilmoitetaan kirjoitetun alueen reflektanssin (I) suhteena (I/I₀) CF-arkin taustareflektanssiin (I₀) prosentteina ilmaistuna. Suuri arvo osoittaa pientä värikehittymistä ja pieni arvo osoittaa hyvää värikehittymistä. Arvoa, joka on 60 tai pienempi, pidetään hyvin hyväksyttävänä.

Vastaava kapselien laatuun liittyvä testi on kapselipäällystetyn paperin kyvyn häviämisen määrä muodostaa siirto-merkkejä konekirjoitustestissä päällystetyn paperin varastoimisen uunnissa tietyssä lämpötilassa tietyn ajan jälkeen (uunihuononemistesti). Käyttökelpoinen tapa on suo-

rittaa TI-testi CB/CF-parille, asettaa CB 100°C:n uuniin 24 tunniksi ja sitten varastoinnin jälkeen kuvioida pari uudelleen. Näissä testeissä on hyväksyttävä alku- ja vanhenetun näytteen välinen TI-arvoero, joka on noin 5 tai pienempi.

Kuten seuraavan taulukon 4 arvot osoittavat, kaikkien testattujen CB-arkkien kapselit ovat hyvänlaatuisia CB-arkkien kyvyn säilymisen suhteen muodostaa hyvä TI-kuviointikapasiteetti univarastoinnin jälkeen.

0
0
0
0
0

0
0
0
0
0

TAULUKKO 4Konekirjoitusintensiiteetti

Esim. no.	Kopolymee- rissa oleva akryylimeta- kryolaatti %	Kopolymee- rin alkyyli- ryhmän luonne	Ennen uuni- varastointia	Uunivaras- toinnin jäl- keen
4	0,5	propyyli	55	57
34	1,0	propyyli	57	58
5	4,1	propyyli	54	56
6	20,0	propyyli	55	59
7	0,25	butyyli	55	56
8	0,5	butyyli	53	56
9	1,0	butyyli	55	55
10	2,0	butyyli	56	57
11	4,0	butyyli	55	57
12	6,0	butyyli	54	56
13	8,0	butyyli	55	58
14	10,0	butyyli	54	56
15	15,0	butyyli	54	57
16	20,0	butyyli	55	57
17	25,0	butyyli	56	61
18	0,5	amyyli	56	56
19	2,0	amyyli	52	56
20	15,0	amyyli	55	58
21	0,5	heksyyli	54	55
22	2,0	heksyyli	55	58
23	10,0	heksyyli	55	58
24	0,5	sykloheksyyli	55	56
25	2,0	sykloheksyyli	55	58
26	10,0	sykloheksyyli	55	59

Esimerkit 29-33

Esimerkeissä 29-33 suoritettiin sarja kapselointikokeita, jotka olivat samanlaisia kuin esimerkeissä 1-28 paitsi että käytettiin erilaista kapseliseinämien muodostusmenetelmää. Kussakin esimerkissä 29-33 käytettiin seuraavaa yleistä menettelyä. Seokseen, jossa oli 89,5 g vettä, 5 g ureaa, 0,5 g resorsimolia ja 0,5 g alkyylimetakrylaatti akryylihapokopolymeeria säädettynä pH 4:ään, emulgoitiin 90 g tarkoitettua kapselien ydinainetta. Emulgoinnin jälkeen syntynyt seos pantiin säiliöön, joka asetettiin huoneenlämpöiseen vesihauteeseen, sekoitettiin jatkuvasti, lisättiin 13 g 37%:n formaldehydiliuosta, ja haude kuumennettiin 65°C:seen ja pidettiin tässä lämpötilassa noin yhdeksän tunnin ajan kapseloitumisen käynnistämiseksi ja päättämiseksi.

Syntyneistä kapselieristä, jotka kaikki havaittiin onnistuneiksi hiukkaskoon määritystesteissä, muodostettiin CB-arkkeja kuten aiemmin (edellä) on kuvattu, ja näille CB-arkeille suoritettiin konekirjoitusintensiteetti- ja uuni-huononustestit, kuten aiemmin (edellä) on kuvattu. TI ja uunihuononustestien tulokset on esitetty taulukossa 5.

TAULUKKO 5Konekirjoitusintensiteetti

<u>Esim.</u> <u>no.</u>	<u>Kopolymerissä</u> <u>oleva alkyyl-</u> <u>metakrylaatti%</u>	<u>Kopolymerin</u> <u>alkyyliryhmän</u> <u>luonne</u>	<u>Ennen uuni-</u> <u>varastoin-</u> <u>tia</u>	<u>Uunivaras-</u> <u>toinnin</u> <u>jälkeen</u>
29	6	propyyli	56	56
30	4	butyyli	58	57
31	2	amyyl	56	57
32	2	heksyyli	56	56
33	2	sykloheksyyli	56	56

Konekirjoitusintensiiteetti- ja uunihuononustestien tulokset antavat lisätodisteita erilaisten alkyylimetakrylaatti-akryylihapopolymeerien tehokkuudesta, kun niitä käytetään menetelmässä mikrokapselien valmistamiseksi jossa polymeerikuoret valmistetaan urean ja formaldehydin in situ polymeroinnilla.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä mikrokapselien valmistamiseksi, johon kuuluu vaiheet, joissa:

(a) muodostetaan olennaisesti liukenemattoman kapselien ydinaineen hiukkasten tai pisaroiden dispersio valmistusväliaineeseen, joka sisältää:

(i) kapseliseinämien prekursoriainetta, joka on valittu melamiinista ja formaldehydistä; monomeerisista metyloylimelamiinista tai metyloidusta metyloylimelamiinista, tai niiden pienimolekyylipainoisista polymeereista; ureasta ja formaldehydistä; monomeerisista dimetyliureasta tai metyloidusta dimetyliureasta tai niiden pienimolekyylipainoisista polymeereista; tai edellisten mistä tahansa yhdistelmästä; ja

(ii) akryylihapo-alkyylietakrylaattikopolymeeria; ja

(b) muodostetaan polymeerikuoret, jotka yksittäin ympäröivät kapselien ydinaineen hiukkasia, kapseliseinämien prekursoriaineesta in situ polymeraatiolla t u n n e t t u siitä, että akryylihapo-alkyylietakrylaattikopolymeeria on läsnä määrää, joka on noin 0,4 - noin 15 % valmistusvesiväliaineen painosta, ja jolloin se käsittää:

akryylihapo-propyylietakrylaattikopolymeeria, joka sisältää noin 1 - noin 20 paino% propyylietakrylaattia;

akryylihapo-butyylimetakrylaattikopolymeeria, joka sisältää noin 0,5 - noin 20 paino% butyylimetakrylaattia;

akryylihapo-amyylimetakrylaattikopolymeeria, joka sisältää noin 0,5 - noin 15 paino% amyylimetakrylaattia;

akryylihapo-heksyylietakrylaattikopolymeeria, joka sisältää noin 0,5 - noin 10 paino% heksyylietakrylaattia, tai

akryylihapo-sykloheksyylietakrylaattikopolymeeria, joka sisältää noin 0,5 - noin 10 paino% sykloheksyylietakrylaattia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointi suoritetaan noin 40°C:n - 95°C:n lämpötilassa.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointi suoritetaan noin 50°C:n lämpötilassa.

4. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sanottu kopolymeeri sisältää noin 1 - noin 6 painoprosenttia butyylietakrylaattia.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sanottu kopolymeeri sisältää noin 1 - noin 2 painoprosenttia butyylietakrylaattia.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sanottu kopolymeeri sisältää noin 2 painoprosenttia butyylietakrylaattia.

7. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukaisella menetelmällä valmistetut mikrokapselit.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukaisia mikrokapseleita sisältävä arkkimateriaali.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av mikrokapslar, till vilket hör steg, i vilka:

(a) det bildas en väsentligen olöslig dispersion av partiklar eller droppar av kapslarnas kärnmaterial i framställningsmedlet, vilket innehåller:

(i) prekursormaterial för kapselväggarna, vilket är valt från melamin och formaldehyd; monomer metylolmelamin eller metylerad metylolmelamin, eller deras polymerer med låg molekylvikt; urea och formaldehyd; monomer dimetylolurea eller metylerad dimetylolurea eller deras polymerer med låg molekylvikt; eller någon kombination av de föregående; och

(ii) akrylsyra-alkylmetakrylatkopolymer; och

(b) det bildas polymerskal, vilka individuellt omsluter kapslarnas kärnmaterialpartiklar, av kapselväggarnas prekursormaterial genom in situ polymerisation, k ä n n e t e c k n a t därav, att akrylsyra-alkylmetakrylatkopolymeren är närvarande i en mängd på ca. 0,4 - ca. 15 % av vikten av framställningsvattenmedlet, och varvid den omfattar:

akrylsyra-propylmetakrylatkopolymer innehållande ca. 1 - ca. 20 vikt% propylmetakrylat;

akrylsyra-butylmetakrylatkopolymer innehållande ca. 0,5 - ca. 20 vikt% butylmetakrylat;

akrylsyra-amylmetakrylatkopolymer innehållande ca. 0,5 - ca. 15 vikt% amylmetakrylat;

akrylsyra-hexylmetakrylatkopolymer innehållande ca. 0,5 - ca. 10 vikt% hexylmetakrylat, eller

akrylsyra-cyklohexylmetakrylatkopolymer innehållande ca. 0,5 - ca. 10 vikt% cyklohexylmetakrylat.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t därav, att polymerisationen utförs vid ca. 40°C:s - 95°C:s temperatur.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k - n a t därav, att polymerisationen utförs vid ca. 50°C:s temperatur.

4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda kopolymer innehåller ca. 1 - ca. 6 viktprocent butylmetakrylat.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k - n a t därav, att nämnda kopolymer innehåller ca. 1 - ca. 2 viktprocent butylmetakrylat.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k - n a t därav, att nämnda kopolymer innehåller ca. 2 viktprocent butylmetakrylat.

7. Mikrokapslar framställda med ett förfarande enligt något av de patentkraven.

8. Arkmaterial innehållande mikrokapslar enligt patentkravet 7.