



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT

71077

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 24 11 1986

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ B 01 J 13/02

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus — Patentansökning	824350
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	17.12.82
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	17.12.82
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	22.06.83
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pym. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	14.08.86
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	21.12.81
USA(US) 332385 Toteennäytetty-Styrkt	

(71) Appleton Papers Inc., Delaware, US; P.O. Box 359, 825 East Wisconsin Avenue, Appleton, Wisconsin 54912, USA(US)

(72) Robert W. Brown, Appleton, Wisconsin,
Lester A. Balster, Appleton, Wisconsin, USA(US)

(74) Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

(54) Menetelmä mikrokapselien jatkuvaksi valmistamiseksi -
Förfarande för kontinuerlig framställning av mikrokapslar

(57) Tiivistelmä

Menetelmässä mikrokapselien jatkuvaksi valmistamiseksi kapselin ydinaine ja seinämänmuodostuskemikaalit sekoitetaan putkessa ennen niiden johtamista emulgointisekoittimen läpi. Syntynyt emulsio virtaa ilman turbulenssia kapselointiputken läpi, joka kulkee kohotetussa lämpötilassa pidetyn vakiolämpöisen vesivaippaisen reaktorin läpi, ja poistuu putkesta valmiiden mikrokapselien dispersiona. Seinämänmuodostuskemikaalit ovat (a) metylolimidamiini tai eetteröity metylolimidamiini tai niiden pienmolekyylliset polymeerit tai näiden aineiden yhdistelmä ja (b) negatiivisesti varattu polyelektrolyytti, jolla on suora alifaattinen hiilivetyrunko, joka 4-6 runko - hiiltä kohti sisältää keskimäärin kaksi karboksyyli ryhmää. Syntyneitä kapsleita voidaan käyttää paineherkissä jäljentämismateriaaleissa.

(57) Sammandrag

I ett förfarande för kontinuerlig framställning av mikrokapslar blandas kapselkärnmaterial och väggbildningskemikalier i ett rör innan de transporteras genom en emulgeringskvarn. Den erhållna emulsionen strömmar utan turbulens genom en kapslingsrör vilket passerar genom en reaktor med vattenmantel som hålles vid en konstant förhöjd temperatur och utgår från röret i form en dispersion av färdiga mikrokapslar. Väggbildningskemikalierna är (a) metylolmelamin eller företrad metylolmelamin eller lågmolekylära polymerer därav, eller en kombination av dessa ämnen och (b) ett negativt laddad polyelektrolyt med ett rakt alifatiskt kolväteskelett, som per varje 4-6 kolatom innehåller i medeltal två karboxylgrupper. De erhållna kapslarna kan användas i tryckkänsliga kopieringspapper.

Menetelmä mikrokapselien jatkuvaksi valmistamiseksi -
Förfarande för kontinuerlig framställning av mikro-
kapslar

Tämä keksintö liittyy menetelmään erityisesti mutta ei
5 yksinomaisesti paineherkissä jäljentämisjärjestelmissä käyt-
tettävien mikrokapselien jatkuvaksi valmistamiseksi.

Tyypiltään laajimmin käytetyssä paineherkässä jäljentä-
misjärjestelmässä ylemmän arkin alapinta päällystetään vä-
rittömän värinmuodostajan liuosta sisältävillä mikrokapse-
10 leilla (tämä ylempi arkki tunnetaan taustapäällystettynä-
tai CB-arkkina), ja alemman arkin yläpinta päällystetään
värin kehittäväällä aineella, kuten happamalla savella tai
fenolihartsilla (tämä alempi arkki tunnetaan etupäällystet-
tynä- tai CF-arkkina). Tavallisesti käytetään myös joukkoa
15 väliarkkeja, joista kunkin alapinta on päällystetty mikro-
kapseleilla ja yläpinta värikehiteaineella (nämä väliarkit
tunnetaan etu- ja taustapäällystettyinä tai CFB-arkkeina).
Kun arkkisarjaan kohdistetaan paine esimerkiksi käsin tai
koneella kirjoittamalla, mikrokapselit rikkoutuvat, ja vä-
20 rinmuodostajaliuos vapautuu viereisellä alemmalla arkilla
olevalle värinkehitysaineelle, ja seuraa kemiallinen reak-
tio, jossa värinmuodostajan väri kehittyy.

Alalla tunnetaan lukuisia mikrokapselointimenetelmiä.
Useimmat niistä ovat eräkäyttöisiä. Periaatteessa jatkuvat
25 menetelmät tarjoavat etuja eräkäyttöisiin verrattuna, ja
useita jatkuvia menetelmiä on ehdotettu, kts. esimerkiksi
US-patentit 3812056 ja 3816331. US-patentissa 3812056 esi-
tetään menetelmä, jossa neste-nestefaasierotus suoritetaan
pyöreässä kapselinvalmistusputkijohdossa, jossa on yksi
30 tuloaukko ja yksi lähtöaukko. US-patentissa 3816331 esitet-
ty menetelmä on samanlainen kuin patentissa 3812056 paitsi
että valmistusputkessa on useita tuloaukkoja ja yksi lähtö-
aukko. Näitä menetelmiä rajoittaa se seikka, että kapselin-
valmistusväliaine täytyy johtaa turbulenteissa virtausolois-
35 sa putken läpi muodostuvien kapselialkijoiden agglomeroitu-

misen estämiseksi. On myös ylläpidettävä lämpötilagradientti putkea pitkin tarkoitetun kapselin ydinaineen ympäröimiseksi seinämäaineella. Tässä menetelmässä esitetään kapselin seinämäaineen prekursorina käytettäväksi metyloitua mety-

5 lolimelamiinia.

Yksi näiden aikaisemmin tunnettujen jatkuvien kapselointimenetelmien pääongelmia on tarve pitää kapselointisysteemin ainekomponentteja tasaisesti turbulentteina kapselointiputken koko pituudelta syntyneiden kapselien agglomeroitumisen estämiseksi. Nämä jatkuvat kapselointimenetelmät vaativat myös lämpötilagradienttien synnyttämisen ja ylläpitämisen putken pitkin, erillisen kapseliseinämäaine-

10 faasin muodostamiseksi, erottuneen faasin tekemiseksi viskoosimmaksi, dispergoitujen kapselien ytimiksi tarkoitettujen aineiden ympäröimiseksi erottuneella faasilla ja seinämäaineen kiinteyttämiseksi ja/tai geelilyttämiseksi sellaisen kapselien saamiseksi, joiden seinämät ovat itsekantavia.

Toinen aikaisempi ehdotus on löydettävissä japanilaisesta patenttijulkaisusta 55-124534. Se liittyy menetelmään

20 mikrokapselien jatkuvaksi valmistamiseksi reaktioastioiden monivaiheisessa sarjassa, ja siinä käytetään kapselin seinämän muodostukseen rajapintapolymeraatiomenetelmää.

Vielä eräs ehdotus voidaan löytää US-patentista 4105823. Siinä esitetään mikrokapseleiden valmistamiseksi

25 kapselointimenetelmä, jossa kapselin seinämäaine valmistetaan vesiliukoisen ureaformaldehydiesikondensaatin ja vesiliukoisen melamiiniformaldehydiesikondensaatin happokatalyyysillä vesiliukoisen polymeerin läsnäollessa, jonka sanotut esikondensaatit voivat ristisidostaa. Tämän patentin

30 esimerkki 8 liittyy tämän menetelmän käyttöön kapseleiden valmistamiseksi jatkuvalla menetelmällä, jossa kapselinvalmistusväliaine virtaa astiasarjan läpi painovoiman vaikutuksesta ylivuotoputkien kautta. Tämän menetelmän suorituskyky on sellainen, että aineelta kestää kaksi tuntia kul-

35 kea systeemin läpi.

Todellisuudessa japanilaisen patenttijulkaisun 55-124534 ja US-patentin 4105823 menetelmät ovat vain sarja eräprosesseja, joissa tuote vastaavan menetelmän kussakin vaiheessa pelkästään painovoiman avulla virtaa prosessin seuraavaan vaiheeseen. Näissä menetelmissä halutun ydinaineen ensiksitulleilla (vanhoilla) pisaroilla on suurempi taipumus saada paksummat seinämät myöhemmin tulleiden (uusien) pisaroiden kustannuksella. Reaktio-olojen tällainen epähomogeenisuus johtaa laadultaan epätasaisiin kapseluihin; ts. joillakin kapsелеilla on paksut seinämät ja toisilla on ohuet seinämät.

Eräs paremmista kapseloinnin eräprosesseista, jota on menestyksellisesti käytetty kaupallisesti, on esitetty US-patentissa 4100103. Tässä menetelmässä kapselointi suoritetaan in situ reaktiolla vesiväliaineessa, jossa on mela-

miinia ja formaldehydiä, ja/tai monomeerisen metylolimidamiinin tai eetteröidyn metylolimidamiinin (EMM), tai niiden pienimolekyyllipainoisten polymeerien polykondensaatiolla, halutun kapseliydinaineen ja vesiväliaineeseen liuotetun, negatiivisesti varatun karboksyyli-substituoidun suoran alifaattisen hiilivety-polyelektrolyyttiaineen muodossa olevan systeemimodifioijan läsnäollessa.

Kuitenkin, kun EMM:ia käytetään tämentyyppisessä eräkapselointimenetelmässä, polymeraatio alkaa sillä hetkellä kun EMM ja negatiivisesti varautunut polyelektrolyyttiaine tulevat kosketuksiin toistensa kanssa. Tämän menetelmän tuotantomittakaavaisessa laitteistossa, jossa emulgointi voi kestää 35-40 minuuttia ja erän lämpötila voi olla noin 45°C, EMM:n ja muiden systeemikomponenttien lisääminen erään ennen kysymykseen tulevan nestekapseliydinaineen emulgoitumista johtaa kapselien seinämäaineen muodostumiseen ja kerrostumiseen ennenkuin on saavutettu nestekapseliydinaineen oikea pisarakoon pieneneminen. Tämä ennenaikainen seinämänmuodostus johtaa huoneen seinämäaineiden hyväksikäyttöön, jolloin osa syntyneistä mikrokapseleista on myös hyväksyttävän kokoalueen ulkopuolella.

Muutettaessa tämä tuotantomittakaavainen eräprosessi siten, että EMM lisään emulgoitumisen loputtua, emulsiossa tapahtuu osittainen epästabiloituminen, mikä johtaa ko. nesteydinaineen pisarakoon kasvuun. Käytettyihin tekniikkoihin tämän emulsion pisarakoon kasvun minimoimiseksi kuuluu EMM:n lisääminen seokseen yhdessä osan kanssa negatiivisesti varautunutta polyelektrolyyttiainetta ja koko erän pitäminen alemmissa lämpötiloissa.

Toinen eräprosessien, kuten US-patentissa 4100103 kuvattun, ongelma on se, että menetelmän suorittamiseksi kohtuullisessa ajassa on astiaa, jossa kapselointi suoritetaan, lämmitettävä. Tämä lämmittäminen toteutetaan joko astian lämpövaipalla tai astiassa olevalla uppokuumentimella. Johdettujen useiden eräsarjojen valmistamisesta näissä astioissa tapahtuu niissä pinnoissa, joissa lämmitetty osa tulee kosketukseen kapselinvalmistusväliaineen kanssa, kiintoaineen kerääntymistä. Nämä kerääntymät on aika ajoin poistettava ylläpitopuhdistushuollolla. Tämä tarvittava puhdistaminen sekä lisää kapselien tuotantokustannuksia että käytetystä ajasta johtuen johtaa alentuneeseen kapselien tuotantomäärään.

Nyt on havaittu, että yleisesti US-patentissa 4100103 eräprosessin yhteydessä kuvattu kapselointitekniikka sopii käytettäväksi jatkuvassa prosessissa, ja että tällä jatkuvalla menetelmällä vältetään monet, ellei kaikki, juuri kuvattuun eräprosessiin ja aikaisemmin tunnettuihin jatkuviin prosesseihin liittyvät haitat.

Siten tämä keksintö perustuu siihen yllättävään havaintoon, että jatkuva kapselointimenetelmä voidaan suorittaa putkessa, jossa ei tarvita lämpötilagradienttia tai turbulენტtia virtausta kokojakautumaltaan kapea-alaisten, korkealaatuisten yksiytimisten mikrokapselien valmistamiseksi, jos kapselien seinämäaine valmistetaan metyloylimelamiinin tai eetteröidyn metyloylimelamiinin polymeeraatiolla in situ tiettyjen negatiivisesti varattujen karboksyyli-

substituoitujen suorien alifaattisten hiilivety-polyelektrolyyttiaineiden läsnäollessa.

Tämän keksinnön mukaisesti on aikaansaatu menetelmä mikrokapselien jatkuvaksi valmistamiseksi, johon kuuluu olennaisesti veteen liukenemattoman kapselien ydinaineen hiukkasten tai pisaroiden jatkuva emulgoiminen valmistus-vesiväliaineessa, joka sisältää:

a) seoksen, jossa on vesiliukoista kapselin seinämän prekursoriainetta, joka on valittu monomeerisesta metylolimelamiinista tai eetteröidystä metylolime-

lamiinista tai niiden pienimolekyyllipainoisista polymeereista, tai mistä tahansa näiden aineiden yhdistelmästä; ja

b) negatiivisesti varatun polymeerisen polyelektrolyytin, jolla on suora alifaattinen hiilivetyrunko, joka neljä - kuusi runkoshiiltä kohti sisältää keskimäärin kaksi karboksyyli-ryhmää,

ja näin muodostetun emulsion jatkuva johtaminen putkenmuotoisen reaktorin läpi kohotetussa lämpötilassa, jolloin virtausnopeus, lämpötila ja reaktorin pituus ovat sellaiset, että viipymisaika reaktorissa on kapselin seinämän prekursoriaineelle riittävä polymeroitumista varten seinämien muodostamiseksi kapselin ydinaineen hiukkasten tai pisaroiden ympärille, niin että putkireaktorista poistuu valmiiden mikrokapselien dispersio jäännösvalmistus-väliaineessa.

Tämän keksinnön suositellussa suoritusmuodossa vesiliukoinen kapselin seinämän prekursori vesiväliaineessa, olennaisesti veteen liukenematon kapselin ydinaine ja polyelektrolyytti vesiliuoksessa sekoitetaan toisiinsa dispersion muodostamiseksi ennenkuin ne johdetaan emulgointilaitteeseen, kuten in-line emulgointisekoittimeen. Tämä voidaan tehdä pumpaamalla kukin näistä kapselointikomponenteista säiliöistä putkeen, joka johtaa emulgointilaitteeseen, siten että ne sekoittuvat ennen emulgointia. Olennaisesti veteen liukenemattoman kapseliydinaineen pisarakoon

määrää, osaksi, kapselointikomponenttien virtausnopeus emulgointilaitteen läpi, joka riippuu nopeudesta, jolla ne pumpataan emulgointilaitteeseen johtavaan putkeen. Suositellun suoritusmuodon laitteeseen voidaan liittää virtausmittarit
5 mittaamaan kapselointikomponenttien virtausmäärää.

Syntynyt emulsio virtaa emulgointilaitteesta putkimaiseen reaktoriin. Suositellussa suoritusmuodossa putkireaktori pidetään yhdessä ja samassa kohotetussa lämpötilassa, suositeltavasti 40-95°C, suositeltavammin 60-95°C. Putki-
10 reaktorin fysikaalisten olojen seuraamiseksi on suositeltavaa liittää putkireaktoriin lämpötila- ja paineanturit.

Mahdollisista kapselin seinämän prekursoriaineista suositellaan eetteröityä metyloolimelamiinia.

Negatiivisesti varattu polymeerinen polyelektrolyytti
15 on suositeltavasti poly(etyleeniko-maleiininianhydridi), poly(akryylihappon), poly(metyylivinyylieetteri-ko-maleiininianhydridi), poly(propyleeni-ko-maleiininianhydridi), poly(butadieeni-ko-maleiininianhydridi) tai poly(vinyyliasetaattiko-maleiininianhydridi).

20 Tämän keksinnön menetelmää käytettäessä tullaan havaitsemaan, että monet aikaisemmin tunnetuilla kapselointimenetelmillä todetut haitat on poistettu.

Tämän keksinnön menetelmässä ei tarvita aikaisempien jatkuvien kapselointiprosessien tarvitsemaa turbulenttia
25 virtausta, joka ei ole edullinen eikä useissa tapauksissa edes käytännöllinen. Samoin ei enää ole tarvetta säilyttää hankalaa lämpötilagradienttia, koska tätä menetelmää käytettäessä voidaan reaktorissa ylläpitää yhtä kohotettua lämpötilaa, mikä on yksinkertaisempaa ja sopivampaa kuin lämpö-
30 tilagradientin aikaansaaminen.

Havaitaan myös, että tämän keksinnön jatkuvassa menetelmässä jokainen lisäyserä tuo tuoreita, halutun ydinaineen hiukkasia ja tuoreita reaktantteja antaen kaikille öljypisaroille saman mahdollisuuden saada seinämäainetta, mistä
35 on tuloksena kapselituotteen suuri tasalaatuisuus.

Tämän keksinnön jatkuvalla menetelmällä poistetaan aikaisempien eräprosessien epäkohdat. Tässä keksinnössä kaikki komponentit sekoitetaan ennen ydinaineen emulgoinnin aloittamista ilman epäsuotuisia vaikutuksia mikrokapselien kokoon, koska EMM:n lisäyksen ja emulgoinnin lopettamisen välillä kulunut kokonaisaika on laskettavissa vain sekunneissa (13,5 sekuntia suositellussa suoritusmuodossa). Komponenttien täydellinen sekoittuminen jatkuvassa emulgointisekoittimessa ja poistuvan emulsion korkeampi lämpötila johtaa EMM:n nopeaan polymeroitumiseen ja sitä seuraavaan seinämäaineen kerrostumiseen mikrokapselien muodostamiseksi ilman emulsion destabiloitumista. Tämän keksinnön menetelmällä valmistettujen mikrokapselien pisarakokajakautuma on kapea ja pieni, ja aikaisempaan kokemukseen verrattuna tulos on tosiaan yllättävä.

Tämän menetelmän lisäetuna on, että reaktioastiaan ei keräänny kiintoaineita, minkä ansiosta välttytään kalliilta ja aikaavievältä säännölliseltä huollolta tämän kerrostuman poistamiseksi.

On huomattava, että tämän menetelmän seinämänmuodostuskemia on olennaisesti samanlainen kuin US-patentissa 4100103 ja sen GB-vastineessa 1542058. Näistä patenteista selviävät lisätiedot raaka-aineista, joita tässä menetelmässä voidaan käyttää, mukaanlukien esimerkiksi kapselin ydinaineet.

Tämän keksinnön menetelmän ymmärtämisen helpottamiseksi viitataan seuraavaksi piirustukseen, jossa esitetään kaaviomaisesti ja esimerkinomaisesti sen yksi suoritusmuoto, ja jossa on kaaviollisesti esitetty menetelmän virtauskaavio.

Viitaten sitten piirustukseen, jossa syöttösäiliöt 1, 2 ja 3, joissa pidetään menetelmässä käytettäviä eri komponentteja, on varustettu vastaavilla putkilla 4, jotka johtavat yhteiseen putkijohtoon 6. Kuhunkin putkeen 4 on järjestetty vastaavat pumput 5. Putki 6 johtaa jatkuvaan

emulsiosekoittimeen 7, jonka poistosta tullaan kapselointi-
putken 8 muodossa olevaan putkimaiseen reaktoriin. Putki 8
kulkee reaktorin 9 läpi poistoaukkoon 10. Osa reaktorin 9
sisällä olevasta putkesta on kierukan 9 muodossa sen ajan
5 pidentämiseksi, jonka putkessa 8 oleva aine on reaktorissa
9. Reaktori 9 on olennaisesti kierukan 11 vesivaippa. Käy-
tössä komponentit säiliöistä 1, 2 ja 3 johdetaan jatkuvasti
putkista 4 putkeen 6 pumppuja 5 käyttäen. Tuloksena oleva
seos kulkee jatkuvaan emulgointisekoittimeen 7, jossa ta-
10 pahtuu täydellinen sekoittaminen ja emulgointi halutun kap-
seliydinaineen emulsion valmistamiseksi väliaineessa, joka
sisältää kapselointisysteemin muut komponentit. Senjälkeen
tämä emulsio kulkee emulgointisekoittimesta 7 putkireakto-
rin 9 putkeen 8, jossa se pidetään samassa kohotetussa läm-
15 pötilassa reaktorissa 9 olevan kuuman veden avulla. Valmis-
tusväliaineeseen dispergoituneet pisarakokojakautumaltaan
kapeat yksiytimiset kapselit poistetaan kapselointiputken
8 poistoaukosta 10.

Seuraavaksi keksintöä kuvataan seuraavalla esimerkillä,
20 jossa käytetään piirustukseen viittaamalla juuri kuvattua
menetelmää, ja jossa kaikki osat ja prosentit ovat painon
mukaan, ellei toisin ole mainittu.

Säiliö 1 sisälsi taulukon 1 mukaista poly(etyleenihy-
maleiininhydridi)-aineiden seoksen vesiliuosta. Kun tämä
25 liuos oli valmistettu, sen pH säädettiin arvoon 4 20%
natriumhydroksidilla, ja se pidettiin noin 25°C:een lämpö-
tilassa.

Taulukko 1

Konsentraatio	Aine	Molekyylipaino	Toimittaja
1,4%	EMA-31	75 000 - 90 000	Monsanto Chemical Co. St. Louis, Missouri
2,6%	EMA-1103	5 000 - 7 000	Monsanto Chemical Co. St. Louis, Missouri

Säiliö 2 sisälsi tarkoitettuna kapseliydinaineena taulukon 2 mukaista kromogeenisten yhdisteiden liuosta.

Taulukko 2

Konsentraatio	Kromogeeninen aine
1,7 %	3,3-bis(p-dimetyyliaminofenyyli)-6-dimetyyli-amino-ftalidi
0,55 %	2'-anilino-3'-metyyli-6'-dietyyliaminofluoraani
0,55 %	3,3-bis(1-etyyli-2-metyyli-indol-3-yyli)-ftalidi

Kromogeenisten yhdisteiden liuoksen liuotin oli seos, jossa oli 65 osaa C₁₀ - C₁₃ alkyylibentseeniä ja 35 osaa bentsyyliksyleeniä. Säiliö 2 pidettiin noin 100°C:n lämpötilassa.

Säiliö 3 sisälsi metyloidun metylolimidamiinin (Resimene 714, Monsanto Chemical Company, St. Louis, Missouri) 57%:sta vesiliuosta, jota pidettiin noin 25°C:n lämpötilassa.

Putket 4 olivat ruostumattomasta teräksestä, ja niiden ulkohalkaisija oli 9,53 mm (3/8 tuumaa) ja sisähalkaisija 7,75 mm (0,305 tuumaa). Pumput 5 olivat venttiilittömiä, muuttuvavirtauksisia uppo-

pumppuja, toimittaja Fluid Metering Inc., Oyster Bay, New York, joita on kuvattu yhdessä tai useammassa US-patenteista 3 168 872, 3 257 953 ja 4 008 003.

Jokaista pumppua seurasi välittömästi virtausmittari, joka seurasi pumpattavan aineen virtausmäärää. Putki 6 oli ruostumattomasta teräksestä, ja sen ulkohalkaisija oli 9,53 mm (3/8 tuumaa).

Säiliöitten 1, 2 ja 3 sisällöt syötettiin putkien 4 läpi putkeen 6 pumppujen 5 avulla. Virtausmäärät olivat taulukon 3 mukaiset.

Taulukko 3

Komponentti	Lämpötila	Suhteellinen virtausmäärä	Tyypillinen virtausmäärä
Säiliön 1 sisältö	25°C	1,00	6,66 gs ⁻¹ (400 gmin ⁻¹)
Säiliön 2 sisältö	100°C	0,72	4,8 gs ⁻¹ (288 gmin ⁻¹)
Säiliön 3 sisältö	25°C	0,28	1,86 gs ⁻¹ (112 gmin ⁻¹)

Tuloksena kapselointikomponenttien virtausvaikutuksesta putkeen 6 komponentit sekoittuivat osittain ennen saapumista jatkuvaan emulgointisekoittimeen 7. Emulsiosekoitin oli jatkuva automaattisekoitin, johon kuului sekoituspää, joka käsitti liikkuvan hammastetun roottorin ja kaksi staattoria, toimittaja E.T. Oakes Corporation, Islip, NY, ja jota on kuvattu yhdessä tai useammassa US-patenteista 2 572 049, 2 600 569, 2 679 866 ja 3 081 069. Uppo-

5 pumpput 5 aikaansaavat kapselointikomponenttien paineistetun ja mitatun virtauksen emulsiosekoittimen 7 sekoituskamion läpi. Nesteen virtausmäärän, nesteen lämpötilan ja roottorin nopeuden yhdistelmä määrää tarkoitetun kapseliydinaineen jakautumisen (ts. pisarakoon) valmistusväliaineeseen. Alan ammattimies voi helposti määrittää tarvittavat parametrit vähäisellä kokeilulla.

10

Valmistusväliaineessa oleva halutun kapseliydinaineen emulsio virtasi emulsiosekoittimesta 55-60°C:n lämpötilassa lämpötila- ja paineanturien kautta putken 8 siihen osuuteen joka oli reaktorin 9 sisällä vesihauteessa, jota pidettiin 70-75°C:ssa. Putken 8 reaktorin 9 sisällä oleva osuus muodostui 45,72 m:n (150 jalk.) kumiletkusta. Letkun ensimmäisten 15,24 m:n (50 jalk.) sisähalkaisija oli 19,05 mm (3/4 tuumaa), ja lopun 30,48 m:n (100 jalk.) sisähalkaisija oli 15,88 mm (5/8 tuumaa).

20

25 Taulukossa 4 on esitetty putken 8 fysikaaliset mitat, joista voidaan laskea kapselointikomponenttien kunkin osuu-

den viipymisaika reaktorissa 9.

Taulukko 4

Letkun sisähalk.	Tilavuus/ metri	Tilavuus/ jalka	Pituus metr. (jalk.)	Kokonais- tilavuus
19,05 mm (3/4 tuu- maa)	287 cm ³	87,5 cm ³	15,24 (50)	4350 cm ³
15,88 mm (5/8 tuu- maa)	198 cm ³	60,5 cm ³	30,48 (100)	6050 cm ³
				10400 cm ³

Taulukossa 3 laskettuna kaikkien komponenttien virtausmäärä oli 13,33 grammaa sekunnissa (800 grammaa minuutissa). Komponenttiseoksen ominaispaino oli noin yksi, ja siten kapselointikomponenttiseoksen jokaisen määrätyn osan viipymisaika reaktorin 9 putkessa 8 oli 780 sekuntia (13 minuuttia).

Valmis kapselidispersio poistui putken 8 poistopäästä noin 70°C:n lämpötilassa.

Valmis kapselidispersio testattiin sitten kapselin seinämuodostuksen suhteen. Käytetty testi kapselien seinämuodostuksen määrittämiseksi on niinkutsuttu CF-vastetesti (drawdown test). Valmis kapselidispersio päällystettiin reaktiiviselle CF-paperille, jonka reaktiivisena päällysteenä oli metallimodifioitua fenolihartsia, kuten US-patentissa 3732120 on esitetty. Havaitaan, että jos kapseloitumista ei ole tapahtunut tai se on epätäydellinen tai kapselien seinämät ovat hyvin heikot, muodostuu väri väriaineen ja CF-päällysteen välisen reaktion seurauksena. Kuitenkin jos seinämuodostus on tapahtunut, ei minkäänlaista väritymistä esiinny, tai se on vain lievää. Värityksen määrä määritetään reflektanssimittauksilla käyttämällä opasiteettimittaria. Päällysteen, jossa käytettiin juuri kuvatulla tavalla valmistettuja kapseleita, reflektanssi opasiteettimittarilla mitattuna oli 72. Tämä osoittaa erinomaisen tyydyttävää kapselien seinämuodostusta vain 13 minuutin viipymisajan jälkeen reaktorissa.

Vertailun vuoksi valmistettiin kapseleita US-patentin 4 100 103 esimerkin 18 mukaisella eräprosessilla, jossa reaktantteja käsiteltiin 70°C:n lämpötilassa tunnin ajan, jolloin saatiin opasiteettimittarilla reflektanssi 70.

5 Koska suuremmat reflektanssiluvut edustavat vähäisempää väritymistä ja vastaavasti parempaa seinämänmuodostusta, tämän keksinnön menetelmällä saatiin parempia kapseleita vertailukelpoisessa lämpötilassa paljon lyhyemmässä ajassa.

10 Valmis kapselidispersio testattiin myös muodostamalla ja päällystämällä CB-arkki ja testaamalla tämä ensin metalimodifioidun fenolihartsin CF-arkilla niinsanotussa konekirjoitusintensiteettitestissä (Typewriter Intensity Test) ja sitten uunisäilytystestissä.

15 Konekirjoitusintensiteettitesti (TI) testaa kapselien kykyä rikkoutua ja muodostaa väri, kun sitä käytetään paineherkässä jäljentämisjärjestelmässä, ja siinä lasketaan arvo, joka osoittaa reflektanssisuhdetta - jolloin reflektanssit on mitattu CF-arkille syntyneistä merkeistä, kun
20 se on yhdistetty CB-arkkiin ja päällekkäisille arkeille on kirjoitettu koneella, ja vastaavasti paperitaustasta:

$$TI = \frac{\text{kirjasinjäljen reflektanssi} \times 100}{\text{taustan reflektanssi}}$$

Korkea arvo osoittaa vähäistä värin kehittymistä, ja matala arvo osoittaa hyvää värin kehittymistä.

25 Uunisäilytystesti mittaa sitä määrää, minkä kapselipäällystetty paperi menettää kyvystään synnyttää siirtäjälkiä konekirjoitustestissä, kun sitä on säilytetty uunisäilytys-
sa määrättyssä lämpötilassa määrätty aika. (Uunisäilytystesti on tarkoitettu simuloimaan sitä, mitä tapahtuu pitkän aikavälin kuluessa huoneenlämpötilassa). CB/CF-pariin
30 kirjoitetaan koneella, ja sitten CB-arkki pannaan 95°C:seen uuniin 18 tunniksi, minkä jälkeen CB/CF-parille kirjoitetaan uudelleen säilytyksen jälkeen. Tällaisen uunisäilytyksen aikana huonot kapselit menettävät suurimmaksi osaksi
35 tai kokonaan kykynsä muodostaa siirtäjälki, kun taas hyvät

kapselit kestävät tällaista säilytystä menettäen vain vähän tai ei lainkaan kykyään värin muodostamiseen. Näissä testeissä lähtökonekirjoitusintensiteetti oli 56, ja konekirjoitusintensiteetti CB-arkin yön yli säilytyksen jälkeen 95°C:ssa uunissa oli 59. Nämä tiedot osoittavat että kapseleilla on pitkä säilytyskestävyys sekä hyvä stabilisuus ja hyvät säilytysominaisuudet.

US-patentit 3 812 056 ja 3 816 331 määrittelevät nesteen turbulentin virtauksen putkessa tapahtuvan, kun dimensioton Reynoldsin luvuksi kutsuttu suure on suurempi kuin noin 2000. Reynoldsin lukua on seuraavassa yhtälössä merkitty R:llä:

$$R = \frac{DV\rho}{\mu}$$

jossa D on putken halkaisija,

V on putken läpi kulkevan nesteen etupinnan poikkileikkauksen nopeus,

ρ on virtaavan nesteen tiheys, ja

μ on virtaavan nesteen viskositeetti.

Laskettaessa Reynoldsin luku äsken kuvatulle tämän keksinnön esimerkille, on putken 8 ensimmäisellä osuudella seuraavat arvot:

$$D = 1,9 \text{ cm} = 3/4 \text{ tuumaa}$$

$$V = \text{virtaus/poikkileikkaus}$$

$$\text{virtaus} = 800 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1} = 13,3 \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$$

$$\text{poikkileikkaus} = \pi r^2 = 3,14(0,95)^2 = 2,83 \text{ cm}^2$$

$$V = \frac{13,3}{2,83} = 4,7 \text{ cms}^{-1}$$

$$\rho = 1 \text{ gcm}^{-3}$$

$$\mu = 100 \text{ senttipoisea} = 1 \text{ poisi eli } 1 \text{ g (cm-s)}^{-1}$$

$$R = \frac{(1,9)(4,7)(1)}{1} = 8,9$$

Jos turbulentti virtaus edellyttää Reynoldsin luvuksi luvun 2000 tai suuremman luvun, virtaus tämän keksinnön laitteen putken 8 19,05 mm:n osuudessa on epäilemättä ei-turbulentti.

Analoginen laskutoimitus putken 8 toiselle osuudelle osoittaa:

$$D = 1,6 \text{ cm} = 5/8 \text{ inch}$$

$$\text{virtaus} = 13,3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{poikkileikkaus} = \pi r^2 = 3,14(0,8)^2 = 2,01 \text{ cm}^2$$

$$V = \frac{13,3}{2,01} = 6,6 \text{ cms}^{-1}$$

$$5 \quad R = \frac{(1,6)(6,6)(1)}{1} = 10,6$$

Virtaus tämän keksinnön suositellun suoritusmuodon laitteen putken 8 toisessa osuudessa on epäilemättä samoin eiturbulentti.

10 Samantyyppisiä yhtälöjä käyttäen laskettiin, että turbulentin virtauksen saamiseksi tämän keksinnön laitteen putkeen 8 käyttäen samaa virtausmäärää ja viipymisaikaa, putken olisi oltava halkaisijaltaan 0,085 mm ja pituudeltaan 1825 kilometriä (1130 mailia).

15 Siten on selvää, että tämän keksinnön menetelmän parametrit ovat sekä hyvin kaukana US-patenttien 3812056 ja 3816331 vastaavista, että myös tämän keksinnön laitteiston muuttaminen toimimaan tällaisten aikaisempien jatkuvien kapselointimenetelmien puitteissa olisi erittäin epäkäytännöllistä, ellei mahdotonta.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä mikrokapselien valmistamiseksi, johon kuuluu olennaisesti veteen liukenemattoman kapselien ydinaineen hiukkasten tai pisaroiden emulgoiminen valmistus-vesiväliaineessa, joka sisältää

a) seoksen, jossa on vesiliukoista kapselin seinämän prekursoriainetta, joka on valittu monomeerisesta metylololamelamiinista tai eetteröidystä metylololamelamiinista tai niiden pienimolekyyllipainoisista polymeereistä, tai mistä tahansa näiden aineiden yhdistelmästä, ja

b) negatiivisesti varatun polymeerisen polyelektrolyytin, jolla on suora alifaattinen hiilivetyrunko, joka neljä-kuusi runkoshiiltä kohti sisältää keskimäärin kaksi karboksyyli ryhmää,

t u n n e t t u siitä, että ydinaineen hiukkaset tai pisarat emulgoidaan jatkuvasti mainitussa valmistusväliaineessa, että näin muodostettu emulsio johdetaan jatkuvasti ei-turbulenttina virtauksena putkenmuotoisen reaktorin (8, 9) läpi kohotetussa lämpötilassa, jolloin virtausnopeus, lämpötila ja reaktorin pituus ovat sellaiset, että viipymisaika reaktorissa on kapselin seinämän prekursoriaineelle riittävä polymeroitumista varten seinämien muodostamiseksi kapselin ydinaineen hiukkasten tai pisaroiden ympärille, niin että putki-reaktorista poistuu valmiiden mikrokapselien dispersio jäänösvalmistus-väliaineessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä mikrokapselien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kapselin seinämän prekursoriaine, kapselin ydinaineen hiukkaset tai pisarat sekä polyelektrolyytti sekoitetaan keskenään ennen emulgointia.

3. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä mikrokapselien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että reaktori (9) pidetään samassa kohotetussa lämpötilassa.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä mikrokapse-

lien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että sama kothotettu lämpötila on noin 40°C - 95°C .

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä mikrokapsellen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että sama kothotettu lämpötila on noin 60°C - 95°C .

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av mikrokapslar, vilket omfattar emulgering av partiklar eller droppar av ett i huvudsak vattenolösligt kapselkärnmateriäl i ett vattenhaltigt framställningsmedium, vilket innehåller

a) en blandning av ett vattenlösligt kapselväggprekursormateriäl valt bland monomer metylolmelamin eller förettrad metylolmelamin eller lågmolekylära polymerer därav, eller av vilken som helst kombination av dessa materiäl och

b) en negativt laddad polymer elektrolyt med en lineär alifatisk kolvätestomme med i medeltal två karboxylgrupper per varje fyra-sex stomkolatomer,

k ä n n e t e c k n a t därav, att kärnmateriälpartiklarna eller -dropparna emulgeras kontinuerligt i nämnda framställningsmedium, att den så bildade emulsionen kontinuerligt leds som en icke-turbulent strömning genom en rörformig reaktor (8, 9) vid förhöjd temperatur, varvid strömningshastigheten, temperaturen och reaktorns längd är sådana att uppehållstiden i reaktorn är tillräcklig för att polymerisera kapselväggprekursormateriälet att bilda väggar runt kapselkärnmateriälpartiklarna eller -dropparna så att från den rörformiga reaktorn utgår en dispersion av färdiga mikrokapslar i resterande framställningsmedium.

2. Förfarande enligt patentkravet 1 för framställning av mikrokapslar, k ä n n e t e c k n a t därav, att kapselväggprekursormateriälet, kapselkärnmateriälpartiklarna eller -dropparna samt polyelektrolyten sammanblandas för emulge-

ringen.

3. Förfarande enligt något av de föregående patentkrav för framställning av mikrokapslar, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktorn (9) hålls vid samma förhöjda temperatur.

4. Förfarande enligt patentkravet 3 för framställning av mikrokapslar, k ä n n e t e c k n a t därav, att den samma förhöjda temperaturen är ca 40°C - 95°C.

5. Förfarande enligt patentkravet 4 för framställning av mikrokapslar, k ä n n e t e c k n a t därav, att den samma förhöjda temperaturen är ca 60°C - 95°C.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

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

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 4 100 103 (B 01 J 13/02), 3 812 056 (B 44 d 1/02).

