



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101489665 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 09

(21) 申请号 200780026622. X

(22) 申请日 2007. 07. 05

(30) 优先权数据

06117092. 4 2006. 07. 13 EP

06122418. 4 2006. 10. 17 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 01. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/056786 2007. 07. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02008/006762 DE 2008. 01. 17

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 H-P·亨策 D·耐德尔-博格

H·维莱克斯 J·伯格

D·帕斯夸尔吉奈普

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

B01J 13/22(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2006039976 A1, 2006. 02. 23, 全文.

JP 59046126 A, 1984. 03. 15, 全文.

US 6375968 B1, 2002. 04. 23, 全文.

JP 56086790 A, 1981. 07. 14, 全文.

RO 92076 A2, 1987. 07. 30, 全文.

US 6514362 B1, 2003. 02. 04, 全文.

审查员 谭兴林

权利要求书 2 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

聚电解质改性的微胶囊

(57) 摘要

本发明涉及一种微胶囊, 包含胶囊核和由硬性聚合物构成的胶囊壁, 并涉及排列在胶囊壁外表面上的聚电解质, 所述聚电解质的平均分子量为 500-1 千万 g/mol。本发明还涉及所述微胶囊的生产方法及其在粘合剂、织物、传热流体和散堆料方面的用途。

1. 一种微胶囊,包含由大于 95 重量%亲油性物质构成的胶囊核及由热固性聚合物构成的胶囊壁,以及在所述胶囊壁的外表面上设置的平均分子量为 500g/mol 至 1 千万 g/mol 的聚电解质。

2. 如权利要求 1 所述的微胶囊,其中所述聚电解质的量基于所述微胶囊总重为 0.1-10 重量%。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的微胶囊,其中所述聚电解质包括一种或多种阳离子型聚电解质。

4. 如权利要求 1 或 3 所述的微胶囊,其中所述聚电解质选自聚丙烯酸、苯酚磺酸树脂、聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚乙烯基胺和聚乙烯亚胺及部分水解的聚乙烯基甲酰胺。

5. 如权利要求 1-4 中任一项所述的微胶囊,其中所述热固性聚合物选自交联甲醛树脂、交联聚脲、交联聚氨酯及甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯聚合物。

6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的微胶囊,其中所述胶囊壁具有以下组成:  
10-100 重量%一种或多种丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸的 C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> 烷基酯作为单体 I,  
0-80 重量%不溶于水或基本不溶于水的二 - 或多官能单体作为单体 II, 及  
0-90 重量%其它单体作为单体 III,  
全部基于单体总重。

7. 如权利要求 1-6 中任一项所述的微胶囊,其中所述胶囊壁具有以下组成:  
30-99 重量%一种或多种丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸的 C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> 烷基酯作为单体 I,  
1-70 重量%不溶于水或基本不溶于水的二 - 或多官能单体作为单体 II, 及  
0-90 重量%其它单体作为单体 III。

8. 如权利要求 1-7 中任一项所述的微胶囊,其中所述胶囊核为固 / 液相变温度为 -20°C 至 120°C 的亲油性物质。

9. 如权利要求 1-8 中任一项所述的微胶囊,其通过将一种或多种聚电解质应用至包含胶囊核和由热固性聚合物构成的胶囊壁的微胶囊的表面上而获得。

10. 如权利要求 6 所述的微胶囊,其通过将一种或多种聚电解质应用至包含胶囊核和胶囊壁的微胶囊的表面上而获得,所述胶囊壁具有以下组成:

10-100 重量%一种或多种丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸的 C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> 烷基酯作为单体 I,  
0-80 重量%不溶于水或基本不溶于水的二 - 或多官能单体作为单体 II, 及  
0-90 重量%其它单体作为单体 III,  
全部基于单体总重。

11. 如权利要求 6 或 10 所述的微胶囊,其通过包含单体、亲油性物质和保护胶体的水包油乳液的自由基聚合而获得并随后用聚电解质处理所述微胶囊以及如果合适随后进行喷雾干燥。

12. 如权利要求 1-11 中任一项所述的微胶囊,其中亲油性物质选自脂族烃化合物、芳族烃化合物、饱和或不饱和的 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 脂肪酸、脂肪醇、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 脂肪胺、脂肪酸的 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基酯、天然蜡及合成蜡以及卤代烃。

13. 一种生产如权利要求 1-12 中任一项所述的微胶囊的方法,使微胶囊与一种或多种聚电解质在含水介质或水中接触。

14. 如权利要求 13 所述的生产微胶囊的方法,使包含单体、亲油性物质和保护胶体的

水包油乳液自由基聚合,并向所得微胶囊分散体加入一种或多种聚电解质。

15. 如权利要求 1-12 中任一项所述的微胶囊在改性纤维中的应用。
16. 如权利要求 1-12 中任一项所述的微胶囊在改性纺织品中的应用。
17. 如权利要求 1-12 中任一项所述的微胶囊在改性无机粘合建筑材料中的应用。
18. 如权利要求 1-12 中任一项所述的微胶囊在散堆料中的应用。
19. 如权利要求 1-12 中任一项所述的微胶囊在生产传热流体中的应用。

## 聚电解质改性的微胶囊

[0001] 本发明涉及微胶囊,其包含胶囊核和由热固性聚合物构成的胶囊壁,以及在胶囊壁的外表面上设置的平均分子量为  $500\text{g/mol}$  至  $1$  千万  $\text{g/mol}$  的聚电解质,还涉及生产该微胶囊的方法及它们在粘合建筑材料、织物、传热流体和散堆料 (Schüttungen) 中的应用。

[0002] 微胶囊在各种实施方式中已知并根据胶囊壁的紧密度而用于非常不同的目的。例如,它们保护核材料直到胶囊壁被特殊方式机械地破坏才释放,例如用于无炭黑复写纸的染料或包封的香料。已知该应用领域的胶囊壁材料基于明胶、聚氨酯树脂、三聚氰胺-甲醛树脂或聚丙烯酸酯。因为胶囊壁必需可渗透以允许活性成分可控释放和定向输送,所以包含活性作物保护成分或药物成分作为核材料的壁材料必需满足其它要求。这里已知胶囊既可以通过机械-物理方法又可以通过化学方法生产。

[0003] EP-A 1 064 087 教导了具有可渗透的壁的微胶囊的生产,其中将有机微球体用阳离子型和阴离子型聚电解质层交替包住,随后该微球体被溶解掉以留出空腔或空隙空间。

[0004] 潜热储集材料,也称为相变材料 (PCM) 的封装是微胶囊的一个绝对不同的应用。

[0005] PCM 的功能建立在固/液相转变期间产生的焓变上,该焓变意味着从环境吸收能量或向环境释放能量。它们因此被用于保持温度在一固定温度范围内不变。因为 PCM 既可以以液态又可以以固态存在(取决于温度),所以它们不能与织物或纤维直接加工,因为必须预见到它们会与纤维或织物分离。

[0006] 例如在 WO 2005/116559 中描述了具有基于聚甲基丙烯酸甲酯的壁的微胶囊的生产。通过包含单体、亲油性物质和保护胶体的水包油乳液的加聚而生产微胶囊。在聚合期间存在的这种保护胶体共混入胶囊壁(在 Pickering 体系的情况下)或仍溶解在水相中(取决于它们的溶解度)。

[0007] EP-A 1 321 182 教导了包含由高度交联甲基丙烯酸酯聚合物构成的胶囊壁的微胶囊包封潜热储集材料并详细说明了它们在织物中的应用。

[0008] 织物领域中整理剂应用的重要标准是耐干洗,即抗氯化或全氯化溶剂性。经常观察到传统的微胶囊由于不够紧密或者是有缺陷的胶囊而失重。这种冲洗失重的范围可能是 5-15 重量%。

[0009] 在先申请 PCT/EP 2006/060439 提出了对于该问题的解决方案,使用由基于高度交联甲基丙烯酸酯的微胶囊构成的且初级粒度为  $0.5\text{--}30\ \mu\text{m}$  且平均粒度为  $150\text{--}400\ \mu\text{m}$  的微胶囊粉末。但是,少数应用领域需要更精细的微胶囊粉末。

[0010] 本发明一方面提供具有潜热储集材料作为胶囊核且具有提高的耐干洗性的微胶囊。本发明另一方面提供具有更高紧密度以防止核材料扩散的微胶囊。

[0011] 因此我们发现了包含胶囊核和由热固性聚合物构成的胶囊壁的微胶囊,所述胶囊壁的外表面上设置有平均分子量为  $500\text{g/mol}$  至  $1$  千万  $\text{g/mol}$  的聚电解质。

[0012] 本发明微胶囊包含胶囊核和由热固性聚合物构成的胶囊壁。胶囊核主要包含大于 95 重量%的亲油性物质。取决于温度,胶囊核为固体或液体。取决于生产方法和进行该方法所选择的保护胶体,该保护胶体同样可以是微胶囊的一部分。因此,基于微胶囊的总重,保护胶体可以最高达 3 重量%。在该实施方案中,微胶囊在其热固性聚合物表面上具有保

护胶体且该保护胶体形成胶囊壁的外表面。相信根据本发明,聚电解质被设置在其上。

[0013] 胶囊的平均粒度(Z-平均,通过光散射)为0.5-100 $\mu\text{m}$ ,优选为1-80 $\mu\text{m}$ ,特别是1-50 $\mu\text{m}$ 。胶囊核与热固性聚合物的重量比通常为50 : 50-95 : 5。优选核/壁比为70 : 30-93 : 7。

[0014] 根据本发明,聚电解质设置在胶囊壁的外表面上。取决于聚电解质的量,聚电解质在表面上的排列可以采取点、斑点或圆点的形式,或采取可以延伸至使聚电解质形成类似层、鞘、壳或封套的均匀排列的区间形式。

[0015] 通常,基于载有聚电解质的微胶囊的总重,聚电解质的分数为0.1-10重量%。优选基于载有聚电解质的微胶囊的总重,聚电解质的分数为0.5-5重量%,特别是1-3重量%。

[0016] 取决于应用领域可能必需不同的壁厚,所以可以进一步基于壁中单体的总量而确定聚电解质的量。

[0017] 因此在一个实施方案中,优选聚电解质的量基于壁材料中单体的总量为10-30重量%。

[0018] 在另一个实施方案中,优选聚电解质的量基于壁材料中单体的总量为5-15重量%。

[0019] 术语聚电解质通常指的是具有可电离或离子解离的基团(其可以是聚合物链组分或取代基)的聚合物。通常,这些可电离或离子解离的基团在聚电解质中的数量非常多以使该聚合物是水溶性或溶胀性的(以其离子形式)(也称为聚离子)。优选25 $^{\circ}\text{C}$ 时在水中的溶解度 $\geq 4\text{g/l}$ 的聚电解质,特别是在水中具有无限的溶解度或溶胀度的聚电解质。优选聚电解质在每一个重复单元上都带有电解质官能团。

[0020] 不像保护胶体,聚电解质通常如果有的话只有很小的乳化效果,主要是有增稠效应。在本发明范围内,聚电解质的平均分子量为500-10000000 $\text{g/mol}$ ,优选为1000-100000 $\text{g/mol}$ ,特别是1000-10000 $\text{g/mol}$ 。可以使用线性或支化的聚电解质。

[0021] 不像本发明范围所使用的保护胶体(其在聚合之前加入以生产水包油乳液),本发明范围的聚电解质为具有可电离或离子解离的基团的聚合物,所述聚电解质在含水介质(优选水)中与微胶囊接触(聚合之后)。含水介质包括含有基于该含水介质至多为10重量%的水混溶性溶剂(在25 $^{\circ}\text{C}$ 和1巴下与水以所需用量混溶)的含水混合物。含水介质包括醇如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇、甘油和甲氧基乙醇及水溶性醚如四氢呋喃和二噁烷以及质子惰性混合物如二甲基甲酰胺或二甲亚砜。

[0022] 取决于可解离基团的特性,有阳离子型和阴离子型聚电解质(也称为聚离子)。判断聚离子所带电荷时不包括反离子。阳离子型聚电解质由含有碱性基团的聚合物(聚碱)通过加入质子或季铵化作用而形成。

[0023] 阴离子型聚电解质由含有酸性基团的聚合物(聚酸)通过除去质子而形成。

[0024] 聚电解质根据所得聚离子的净电荷(即不包括反离子)分类。当聚电解质主要具有带正电荷的解离基团时,它是阳离子型聚电解质。当它主要具有带负电荷的基团时,它是阴离子型聚电解质。

[0025] 优选使用一种或多种阳离子型或者一种或多种阴离子型聚电解质。特别优选选择一种或多种阳离子型聚电解质。相信接连加入多种带不同电荷的聚电解质会导致建立多个

层,条件是每种情况下聚电解质的量足够建立一层。一般而言,基于载有聚电解质的微胶囊的总重为至少 1 重量%的聚电解质会导致涂敷一层。但是,优选只应用一层聚电解质。该层可以包含一种聚电解质或多种具有相同电荷的聚电解质的混合物。

[0026] 例如可以通过烯键式不饱和阴离子单体在含水介质中的自由基聚合得到阴离子型聚电解质。有用的烯键式不饱和阴离子单体例如包括单烯键式不饱和  $C_3-C_5$  羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸和衣康酸,磺酸如乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸和丙烯酰氨基甲基丙烷磺酸以及膦酸如乙烯基膦酸,和 / 或分别为其碱金属、碱土金属和 / 或铵盐。

[0027] 优选的阴离子单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸和丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸。特别优选基于丙烯酸的聚合物水分散体。阴离子单体可以单独聚合形成均聚物或彼此混合形成共聚物。实例为丙烯酸均聚物、甲基丙烯酸均聚物或丙烯酸和马来酸共聚物、丙烯酸和甲基丙烯酸共聚物以及甲基丙烯酸和马来酸共聚物。

[0028] 但是,阴离子单体也可以在至少一种其它烯键式不饱和单体的存在下聚合。这些单体可以是非离子的或者带阳离子电荷。

[0029] 非离子共聚单体的实例为丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,  $N-(C_1-C_3 \text{ 烷基})$  丙烯酰胺,  $N$ -乙烯基甲酰胺,具有 1-20 个碳原子的一元醇的丙烯酸酯如特别是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丁酯和丙烯酸正丁酯,具有 1-20 个碳原子的一元醇的甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯,以及乙酸乙烯酯和丙酸乙酯。

[0030] 用于与阴离子单体共聚的有用的阳离子单体包括丙烯酸二烷基氨基乙基酯、甲基丙烯酸二烷基氨基乙基酯、丙烯酸二烷基氨基丙基酯、甲基丙烯酸二烷基氨基丙基酯、二烷基氨基乙基丙烯酰胺、二烷基氨基乙基甲基丙烯酰胺、二烷基氨基丙基丙烯酰胺、二烷基氨基丙基甲基丙烯酰胺、二烯丙基二甲基氯化铵、乙烯基咪唑,以及每种情况下用无机酸中和 / 或季铵化的阳离子单体。阳离子单体的特殊实例为丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸二乙氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、丙烯酸二甲氨基丙酯、甲基丙烯酸二甲氨基丙酯、丙烯酸二乙氨基丙酯和甲基丙烯酸二乙氨基丙酯、二甲氨基乙基丙烯酰胺、二甲氨基乙基甲基丙烯酰胺、二甲氨基丙基丙烯酰胺、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺、二乙氨基乙基丙烯酰胺和二乙氨基丙基丙烯酰胺。

[0031] 阳离子单体可以完全或只部分中和或季铵化,例如每种情况下为 1-99%。硫酸二甲酯是优选的阳离子单体季铵化剂。但是,该单体也可以用硫酸二乙酯或烷基化剂季铵化,特别是烷基卤如氯代甲烷、氯乙烷或苄基氯。制备阴离子型聚电解质的共聚单体的用量例如为使所得聚合物分散体在用水稀释且在高于 pH 7.0 和 20°C 下为水溶性的且具有阴离子电荷。基于用于聚合的单体总量,非离子和 / 或阳离子共聚单体的量例如为 0-99 重量%,优选为 5-75 重量%,通常为 5-25 重量%。所用阳离子单体的量最多为使所得聚电解质在 pH < 6.0 和 20°C 下具有净阴离子电荷。形成的两性聚合物中过量的阴离子电荷例如至少为 5mol%,优选至少为 10mol%,特别是至少为 30mol%,最优选至少为 50mol%。

[0032] 优选的共聚物的实例为由 25-90 重量%丙烯酸和 75-10 重量%丙烯酰胺组成的共聚物。优选至少一种烯键式不饱和  $C_3-C_5$  羧酸在不存在其它单烯键式不饱和单体的情况下聚合。特别优选可以通过丙烯酸在不存在其它单体的情况下的自由基聚合而获得的丙烯酸均聚物。

[0033] 制备支化聚电解质的有用的交联剂包括分子中具有至少两个烯键式不饱和双键的所有化合物。这种化合物例如用于制备交联聚丙烯酸如高吸水性聚合物,参见 EP-A 0 858 478 第 4 页第 30 行至第 5 页第 43 行。交联剂的实例为三烯丙基胺,季戊四醇三烯丙基醚,季戊四醇四烯丙基醚,亚甲基二丙烯酰胺, N, N' - 二乙基亚乙基脒,多元醇如山梨醇、1,2- 乙二醇、1,4- 丁二醇、三羟甲基丙烷、甘油、二甘醇的至少二烯丙基醚或至少二乙烯基醚,及糖类如蔗糖、葡萄糖、甘露糖的至少二烯丙基醚或至少二乙烯基醚,完全丙烯酸化或甲基丙烯酸化的具有 2-4 个碳原子的二元醇如二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸丁二醇酯、二丙烯酸丁二醇酯,分子量为 300-600 的聚乙二醇的二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯,乙氧基化的三亚甲基丙烷三丙烯酸酯或乙氧基化的三亚甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,2,2- 二(羟甲基)丁醇三甲基丙烯酸酯,季戊四醇三丙烯酸酯,季戊四醇四丙烯酸酯以及三烯丙基甲基氯化铵。当交联剂用于制备本发明分散体时,每种情况下所用交联剂的量基于聚合中所用单体的总量例如为 0.0005-5.0 重量%,优选为 0.001-1.0 重量%。优选的交联剂为季戊四醇三烯丙基醚,季戊四醇四烯丙基醚,N,N'- 二乙基亚乙基脒,糖类如蔗糖、葡萄糖或甘露糖的至少二烯丙基醚及三烯丙基胺,以及其混合物。

[0034] 有用的阴离子型聚电解质还包括缩聚物如苯酚磺酸树脂。合适的是醛缩合物,特别是基于甲醛、乙醛、异丁醛、丙醛、戊二醛和乙二醛的,非常特别是基于苯酚磺酸的甲醛缩合物。胺和酰胺,特别是碳酸的那些,例如脒、三聚氰胺或双氰胺是可以共同用于制备苯酚磺酸树脂的其它反应化合物的实例。

[0035] 苯酚磺酸树脂优选以盐的形式存在。本发明缩合产物优选具有 1-20 的缩合度和 500-10 000g/mol 的平均分子量。优选以与 EP-A 816 406 中指示的方法类似的方法制备苯酚磺酸树脂。

[0036] 有用的阳离子型聚电解质包括例如来自以下组的聚合物:

[0037] (a) 包含乙烯基咪唑鎓单元的聚合物,

[0038] (b) 聚二烯丙基二甲基卤化铵,

[0039] (c) 包含乙烯基胺单元的聚合物,

[0040] (d) 包含乙烯亚胺单元的聚合物,

[0041] (e) 包含丙烯酸二烷基氨基烷基酯和 / 或甲基丙烯酸二烷基氨基烷基酯单元的聚合物,及

[0042] (f) 包含二烷基氨基烷基丙烯酰胺和 / 或二烷基氨基烷基甲基丙烯酰胺单元的聚合物。

[0043] 这种聚合物是已知的且可市购。作为 a-f 组的阳离子型聚电解质的基础的单体可以用于以游离碱的形式聚合,但是优选以其与无机酸如盐酸、硫酸或磷酸的盐的形式以及以季铵化的形式聚合。有用的季铵化剂例如包括硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、氯代甲烷、氯乙烷、鲸蜡基氯或苜基氯。

[0044] 阳离子型聚电解质的实例为:

[0045] (a) 乙烯基咪唑鎓甲基硫酸盐的均聚物和 / 或乙烯基咪唑鎓甲基硫酸盐与 N- 乙烯基吡咯烷酮的共聚物,

[0046] (b) 聚二烯丙基二甲基氯化铵,

[0047] (c) 聚乙烯胺以及部分水解的聚乙烯基甲酰胺,

[0048] (d) 聚乙烯亚胺,

[0049] (e) 聚丙烯酸二甲氨基乙酯、聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酰胺与丙烯酸二甲氨基乙酯的共聚物和丙烯酰胺与甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的共聚物,其中碱性单体也可以以与无机酸的盐的形式或以季铵化形式存在,以及

[0050] (f) 聚二甲氨基乙基丙烯酰胺、聚二甲氨基乙基甲基丙烯酰胺及丙烯酰胺与二甲氨基乙基丙烯酰胺的共聚物,其中阳离子单体也可以以与无机酸的盐的形式或以季铵化形式存在。

[0051] 阳离子型聚电解质的平均摩尔质量  $M_w$  至少为 500g/mol。该平均摩尔质量例如为 500g/mol 至 1 千万 g/mol,优选为 1000-500000g/mol,通常为 1000-5000g/mol。

[0052] 优选使用的阳离子型聚合物为:

[0053] (a) 每种情况下平均摩尔质量  $M_w$  为 500-10000g/mol 的乙烯基咪唑鎓甲基硫酸盐均聚物和 / 或乙烯基咪唑鎓甲基硫酸盐与 N- 乙烯基吡咯烷酮的共聚物,

[0054] (b) 平均摩尔质量  $M_w$  为 1000-10000g/mol 的聚二烯丙基二甲基氯化铵,

[0055] (c) 平均摩尔质量  $M_w$  为 500-10000g/mol 的聚乙烯基胺和部分水解的聚乙烯基甲酰胺,以及

[0056] (d) 平均摩尔质量  $M_w$  为 500-10000g/mol 的聚乙烯亚胺。

[0057] (a) 下提及的乙烯基咪唑鎓甲基硫酸盐与 N- 乙烯基吡咯烷酮的共聚物包含例如 10-90 重量%以聚合单元形式引入的 N- 乙烯基吡咯烷酮。代替 N- 乙烯基吡咯烷酮,还可以使用至少一种选自如下的化合物作为共聚单体:烯键式不饱和  $C_3-C_5$  羧酸如特别是丙烯酸或甲基丙烯酸,或者这些羧酸与含有 1-18 个碳原子的一元醇的酯如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸正丁酯。

[0058] 优选的 (b) 组聚合物为聚二烯丙基二甲基氯化铵。还合适的是二烯丙基二甲基氯化铵与丙烯酸二甲氨基乙酯的共聚物、二烯丙基二甲基氯化铵与甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的共聚物、二烯丙基二甲基氯化铵与丙烯酸二乙氨基乙酯的共聚物、二烯丙基二甲基氯化铵与丙烯酸二甲氨基丙酯的共聚物、二烯丙基二甲基氯化铵与二甲氨基乙基丙烯酰胺的共聚物及二烯丙基二甲基氯化铵与二甲氨基丙基丙烯酰胺的共聚物。二烯丙基二甲基氯化铵的共聚物包含例如 1-50mol%,通常 2-30mol%的以聚合单元形式引入的至少一种所述共聚单体。

[0059] 包含乙烯基胺单元的聚合物 (c) 可以通过使 N- 乙烯基甲酰胺聚合 (如果合适在共聚单体的存在下),并水解聚乙烯基甲酰胺消除甲酰基生成氨基而获得。该聚合物的水解度可以是例如 1-100%,通常为 60-100%。在本发明范围中,部分水解的聚乙烯基甲酰胺具有  $\geq 50\%$ ,优选  $\geq 90\%$  的水解度。例如在 US 6,132,558 第 2 栏第 36 行至第 5 栏第 25 行详细描述了 N- 乙烯基甲酰胺均聚物和共聚物的制备以及水解这些聚合物以形成包含乙烯基胺单元的聚合物。本发明的公开中以引用的方式并入其中的陈述。包含乙烯基胺单元的聚合物例如由 BASF Aktiengesellschaft 以牌号 **Catofast**<sup>®</sup>和 **Polymin**<sup>®</sup>出售。

[0060] 包含乙烯亚胺单元的 (d) 组聚合物如聚乙烯亚胺同样为市售产品。它们例如由 BASF Aktiengesellschaft 以名称 **Polymin**<sup>®</sup>出售,例如 **Polymin**<sup>®</sup> SK。这些阳离子型聚

合物为通过乙烯亚胺在含水介质中在少量酸或成酸化合物如卤代烃如氯仿、四氯化碳、四氯乙烷或氯乙烷的存在下聚合而制备的乙烯亚胺聚合物,或者表氯醇与包含氨基的化合物如一元胺或多胺如二甲基胺、二乙基胺、乙二胺、二亚乙基三胺和三亚乙基四胺或氨的缩合物。它们的摩尔质量  $M_w$  例如为 500-1 百万 g/mol, 优选为 1000-500000g/mol。

[0061] 该组阳离子聚合物还包括乙烯亚胺在具有伯或仲氨基的化合物如二羧酸与聚胺的聚酰胺基胺上的接枝聚合物。与乙烯亚胺接枝的聚酰胺基胺如果合适还可以与二官能交联剂如表氯醇或聚亚烷基二醇的双氯乙醇醚反应。

[0062] 合适的 (e) 组阳离子型聚合物为包含丙烯酸二烷基氨基烷基酯和 / 或甲基丙烯酸二烷基氨基烷基酯单元的聚合物。在聚合中, 这些单体可以以游离碱的形式使用, 但是优选以与无机酸如盐酸、硫酸或磷酸的盐的形式, 以及季铵化形式使用。合适的季铵化剂例如为硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、氯代甲烷、氯乙烷、鲸蜡基氯或苄基氯。由这些单体既可以制备均聚物又可以制备共聚物。合适的共聚单体例如为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N- 乙烯基甲酰胺、N- 乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯及所述单体的混合物。

[0063] (f) 组的阳离子型聚合物为包含二甲氨基乙基丙烯酰胺或二甲氨基乙基甲基丙烯酰胺单元且优选以与无机酸的盐的形式或季铵化形式包含阳离子单体的聚合物。这些可以是均聚物和共聚物。实例为用硫酸二甲酯或苄基氯完全季铵化的二甲氨基乙基丙烯酰胺均聚物, 用硫酸二甲酯、氯代甲烷、氯乙烷或苄基氯完全季铵化的二甲氨基乙基甲基丙烯酰胺均聚物和丙烯酰胺与用硫酸二甲酯季铵化的二甲氨基乙基丙烯酰胺的共聚物。

[0064] 除了那些只由阳离子单体组成的聚阳离子外, 还可以使用两性聚合物作为阳离子聚合物, 条件是它们整体上携带阳离子电荷。两性聚合物中阳离子电荷过量例如至少 5mol%, 优选至少 10mol%, 通常为 15-95mol%。具有过量阳离子电荷的两性聚合物的实例为:

[0065] - 丙烯酰胺、丙烯酸二甲氨基乙酯和丙烯酸的共聚物, 其包含以聚合单元形式引入的丙烯酸二甲氨基乙酯比丙烯酸至少多 5mol%,

[0066] - 乙烯基咪唑鎓甲基硫酸盐、N- 乙烯基吡咯烷酮和丙烯酸的共聚物, 其包含以聚合单元形式引入的乙烯基咪唑鎓甲基硫酸盐比丙烯酸至少多 5mol%,

[0067] -N- 乙烯基甲酰胺与烯键式不饱和  $C_3-C_5$  羧酸 ( 优选丙烯酸或甲基丙烯酸 ) 的水解共聚物, 其中乙烯基胺单元的含量比烯键式不饱和羧酸单元至少高 5mol%,

[0068] - 乙烯基咪唑、丙烯酰胺和丙烯酸的共聚物, 选择 pH 值使得以聚合单元形式引入的带阳离子电荷的乙烯基咪唑比丙烯酸至少多 5mol%。

[0069] 对于本发明, 有用的聚电解质还包括生物高分子如藻酸、阿拉伯树胶、核酸、果胶、蛋白质, 以及化学改性的生物高分子如离子型或可离子化的多糖, 实例为羧甲基纤维素、脱乙酰壳多糖、脱乙酰壳多糖硫酸盐和木素磺酸盐。

[0070] 优选从包括聚丙烯酸、苯酚磺酸预缩合物、聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚乙烯基胺、部分水解的聚乙烯基甲酰胺和聚乙烯亚胺的组中选择聚电解质。

[0071] 一个实施方案优选阴离子型聚电解质, 特别是聚丙烯酸和苯酚磺酸树脂。

[0072] 一个实施方案优选阳离子型聚电解质, 特别是 (b)、(c) 和 (d) 组, 即聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚乙烯基胺和部分水解的聚乙烯基甲酰胺及聚乙烯亚胺。特别优选使用聚二烯丙基二甲基氯化铵作为阳离子型聚电解质。

[0073] 相信聚电解质由于静电相互作用而聚集在带静电的微胶囊壁上。但是,观察到不仅阳离子型聚电解质导致微胶囊壁更紧密,而且加入阴离子型聚电解质同样增加胶囊壁的紧密度。相信这些聚电解质与微胶囊壁通过氢键或反离子相互作用。

[0074] 通过用一种或多种聚电解质处理微胶囊而得到本发明微胶囊。为此,使微胶囊与一种或多种聚电解质在含水介质优选水中接触。在一个实施方案中,使微胶囊粉末分散在含水介质或水中并与聚电解质接触。在另一个实施方案中,使微胶囊粉末分散在聚电解质水溶液中。优选通过包含单体、亲油性物质和保护胶体的水包油乳液的自由基聚合而获得微胶囊,并随后用一种或多种聚电解质进行处理以及如果合适随后喷雾干燥。第一步自由基聚合生产原始微胶囊分散体,将其在第二步中用聚电解质处理。

[0075] 优选将聚电解质加入没有溶剂的原始微胶囊分散体中或溶液中,优选为水溶液。基于原始微胶囊分散体,聚电解质的量为 0.1-5 重量%,优选为 0.25-1.5 重量%。

[0076] 胶囊壁为热固性聚合物。在这里热固性指的是由于其交联度,不软化,但是在高温下分解的壁材料。有用的热固性壁材料包括例如交联甲醛树脂、交联聚脲、交联聚氨酯以及交联的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯聚合物。

[0077] 甲醛树脂是甲醛与以下物质的反应产物或其混合物:

[0078] - 三嗪如三聚氰胺

[0079] - 碳酰胺如脲

[0080] - 酚类如苯酚、间甲酚和雷琐酚

[0081] - 氨基和酰胺基化合物如苯胺、对甲苯磺酰胺、亚乙基脲和胍

[0082] 优选作为胶囊壁材料的甲醛树脂为脲-甲醛树脂、脲-雷琐酚-甲醛树脂、脲-三聚氰胺树脂和三聚氰胺-甲醛树脂。类似优选的是这些甲醛树脂的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基醚,尤其是甲基醚以及这些甲醛树脂的混合物。特别优选三聚氰胺-甲醛树脂和/或它们的甲基醚。

[0083] 熟悉的无炭黑复写纸方法利用这些树脂作为预聚物。该预聚物仍然可溶于水相,并在缩聚期间迁移至界面并包围油滴。使用甲醛树脂的微囊封装方法是公知常识,例如在 EP-A 562 344 和 EP-A 974 394 中有所描述。

[0084] 由聚脲和聚氨酯构成的胶囊壁同样由无炭黑复写纸已知。该胶囊壁由带 NH<sub>2</sub><sup>-</sup> 或 OH<sup>-</sup> 的反应物与二-和/或多异氰酸酯反应形成。有用的异氰酸酯例如包括亚乙基二异氰酸酯、1,4- 四亚甲基二异氰酸酯、1,6- 六亚甲基二异氰酸酯及 2,4- 和 2,6- 甲苯二异氰酸酯。还可以提及的是多异氰酸酯如具有缩二脲结构的衍生物、聚二氮杂环丁酮亚胺 (polyuretonemine) 和异氰酸酯。有用的反应物包括胍、胍及其盐,羟胺,二-或多胺及氨基醇。该界面加聚方法例如由 US 4,021,595、EP-A 392 876 和 EP-A 535 384 已知。

[0085] 优选其胶囊壁为基于丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的聚合物的微胶囊。

[0086] 该胶囊壁由 10-100 重量%,优选 30-99 重量%一种或多种丙烯酸和/或甲基丙烯酸的 C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> 烷基酯作为单体 I 构成。该聚合物还可以以共聚形式包含至多 80 重量%,优选 1-70 重量%,更优选 5-60 重量%,尤其是 10-50 重量%二-或多官能单体作为单体 II,其不溶于水或微溶于水。另外,该聚合物可以以共聚形式包含至多 90 重量%,优选 0.5-50 重量%,尤其是 1-30 重量%其它单体 III。

[0087] 有用的单体 I 包括丙烯酸和/或甲基丙烯酸的 C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> 烷基酯。特别优选的单体 I 是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯和丙烯酸正丁酯和/或相应的甲基丙烯酸酯。优

选丙烯酸异丙酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯和丙烯酸叔丁酯及相应的甲基丙烯酸酯。还必须提及的是甲基丙烯腈。通常优选甲基丙烯酸酯。

[0088] 有用的单体 II 包括不溶或微溶于水但是在亲油物质中有良好至有限的溶解度的二-或多官能单体。微溶的意思应理解为 20°C 下溶解度小于 60g/l。二-或多官能单体为具有至少两个非共轭烯式双键的化合物。主要感兴趣的是在聚合期间影响胶囊壁交联的二乙烯基和多乙烯基单体。

[0089] 优选的二官能单体为二醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的二酯以及这些二醇的二烯丙基和二乙烯基醚。

[0090] 优选的二乙烯基单体为乙二醇二丙烯酸酯、二乙烯基苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、甲代烯丙基甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸烯丙酯。特别优选丙二醇二丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯、戊二醇二丙烯酸酯和己二醇二丙烯酸酯或相应的甲基丙烯酸酯。

[0091] 优选的多乙烯基单体为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯、季戊四醇三烯丙基醚和季戊四醇四丙烯酸酯。

[0092] 有用的单体 III 包括其它单体 III 如乙酸乙烯基酯、丙酸乙烯基酯、乙烯基吡啶和苯乙烯。特别优选带有电荷或可电离基团且不同于单体 I 和 II 的单体 III, 比如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、丙烯酸 2-羟基乙基酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙基酯、丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、丙烯腈、甲基丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯和甲基丙烯酸二乙氨基乙酯。

[0093] 特别优选其中微胶囊的胶囊壁具有以下组成的实施方案:30-99 重量%一种或多种丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸的 C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> 烷基酯作为单体

[0094] I,

[0095] 1-70 重量%, 优选 5-60 重量%, 尤其是 10-50 重量%二-或多官能单体作为单体 II, 其不溶或微溶于水,

[0096] 0.5-50 重量%, 优选 1-30 重量%其它单体 IIIa, 全部基于单体总重。

[0097] 在另一个优选的实施方案中, 形成壁的聚合物由 30-90 重量%甲基丙烯酸、10-70 重量% (甲基) 丙烯酸烷基酯 (优选甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸苯酯和甲基丙烯酸环己基酯) 和 0-40 重量%其它烯键式不饱和单体形成。这些其它烯键式不饱和单体可以是至今还没有为本实施方案提及的单体 I、II 和 / 或 III。因为它们通常对本实施方案的微胶囊没有重要影响, 所以它们的分数优选 < 20 重量%, 尤其是 < 10 重量%。这种微胶囊分散体以及它们的生产在 EP-A 1 251 954 中有所描述, 在此以引用方式明确地并入本发明。

[0098] 优选的微胶囊分散体以及它们的生产由 EP-A 457 154、DE-A 101 39171、DE-A 102 30 581 和 EP-A 1 321 182 已知, 在此以引用方式明确地并入本发明。因此, 通过由单体、自由基引发剂、保护胶体和待封装的亲油性物质制备稳定的水包油乳液 (其中它们以分散相存在) 而生产微胶囊。然后这些单体的聚合通过加热而触发并通过另外的温度增加而控制, 所得聚合物形成包围亲油性物质的胶囊壁。

[0099] 用于自由基聚合反应的自由基引发剂包括常规的过氧化合物和偶氮化合物, 有利地基于单体总重为 0.2-5 重量%。

[0100] 取决于自由基引发剂的物理状态和其溶解特性,可以加入自由基引发剂本身,但是优选以溶液、乳液(液体中液体)或悬浮液(液体中固体)的形式加入,其尤其可以提高计量少量自由基引发剂的精确度。

[0101] 优选的自由基引发剂为过氧新癸酸叔丁酯、过氧新戊酸叔戊酯、过氧化二月桂酰、过氧-2-乙基己酸叔戊酯、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基)戊腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、过氧化二苯甲酰、过-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化二叔丁基、氢过氧化叔丁基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷和氢过氧化枯烯。

[0102] 特别优选的自由基引发剂为二(3,5,5-三甲基己酰基)过氧化物、4,4'-偶氮双异丁腈、过新戊酸叔丁酯和2,2'-偶氮双异丁酸二甲酯。它们在30-100℃的温度范围内的半衰期为10小时。

[0103] 进行聚合的温度通常为20-100℃,优选为40-95℃。取决于所想要的亲油性物质,水包油乳液将在其核材料为液态/油状的温度下形成。因此,所选择的自由基引发剂的分解温度要高于这个温度,且同样聚合要在高于这个温度2-50℃的温度下进行,所以如果合适选择分解温度高于亲油性物质熔点的自由基引发剂。

[0104] 对于熔点至多为60℃的亲油性物质的普通方法变型为反应温度从60℃开始,在反应期间升至85℃。有利的自由基引发剂在45-65℃的温度范围内具有10个小时的半衰期,如过新戊酸叔丁酯。

[0105] 在熔点高于60℃的亲油性物质的另一个方法变型中,选择从相对较高的反应温度开始的温度程序。对于初始温度为约85℃时,优选在70-90℃的温度范围内半衰期为10个小时的自由基引发剂,如过-2-乙基己酸叔丁酯。

[0106] 聚合在大气压力下方便地进行,但是也可以在降低的或稍微升高的压力下进行,例如在高于100℃的聚合温度下,即比如说0.5-5巴。

[0107] 聚合的反应时间一般为1-10小时,通常为2-5小时。

[0108] 优选通过逐步加热水包油乳液而形成微胶囊。这里逐步的意思是通过升温导致自由基引发剂分解而诱发该反应,并且通过连续加热控制聚合,其可以连续地或周期性地进行。聚合速率可以通过选择温度和自由基引发剂的量而控制。优选利用升温程序完成。为此,整个聚合时间可以细分为两个或更多个阶段。第一聚合阶段的特征为聚合引发剂的缓慢分解。反应混合物的温度在第二聚合阶段升高,且如果合适其它聚合阶段加快聚合引发剂的分解。可以一步或多于一步或线性连续地或非线性连续地升温。聚合开始和结束之间的温度差可以最高达50℃。该温度差通常为3-40℃,优选为3-30℃。

[0109] 当达到最终温度之后,聚合方便地持续约最高达2小时以降低残留单体含量。当实际聚合反应达到转化率为90-99重量%以后,通常有利的是从微胶囊水分散体中去除大量的带气味的物质,如残留单体和其它有机挥发性组分。这可以以本身已知的方法通过物理方法通过蒸馏去除(特别是通过蒸汽蒸馏)或者通过用惰性气体汽提而实现。还可以通过化学方法进行,如在WO 9924525中所述,有利地通过氧化还原引发聚合,如在DE-A-4435423、DE-A-4419518和DE-A-4435422中所述。

[0110] 这样可以生产包含平均粒度为0.5-30μm的微胶囊的微胶囊分散体,可以用本身已知的方法通过剪切力、搅拌速度、保护胶体和其浓度调整粒度。

[0111] 优选的保护胶体为水溶性聚合物,因为其将水的表面张力从最大值73mN/m降至

45-70mN/m, 并因此确保密封胶囊壁的形成, 并形成平均粒度为 0.5-30  $\mu\text{m}$ , 优选为 2-12  $\mu\text{m}$  的微胶囊。

[0112] 通常, 微胶囊在至少一种有机保护胶体 (其可以是阴离子型或中性的) 的存在下生产。还可以一起使用阴离子型和非离子型保护胶体。优选使用无机保护胶体, 如果合适与有机保护胶体或非离子型保护胶体混合。

[0113] 在另一个实施方案中优选有机中性保护胶体。

[0114] 有机中性保护胶体为纤维素衍生物, 比如羟乙基纤维素、甲基羟乙基纤维素、甲基纤维素和羧甲基纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮共聚物、明胶、阿拉伯树胶、黄原胶、藻酸钠、酪蛋白、聚乙二醇, 优选聚乙烯醇和部分水解的聚乙酸乙烯酯和甲基羟丙基纤维素。

[0115] 合适的阴离子型保护胶体为聚甲基丙烯酸, 丙烯酸磺基乙基酯和甲基丙烯酸磺基乙基酯、丙烯酸和甲基丙烯酸的磺基丙基酯、N-(磺基乙基) 马来酰亚胺、2-丙烯酰胺基-2-烷基磺酸、苯乙烯磺酸和乙烯基磺酸的共聚物。

[0116] 优选的阴离子型保护胶体为萘磺酸和萘磺酸-甲醛缩合物, 特别是聚丙烯酸和苯酚磺酸-甲醛缩合物。

[0117] 基于乳液水相, 阴离子型和非离子型保护胶体的用量通常为 0.1-10 重量%。

[0118] 优选无机保护胶体, 所谓的 Pickering 体系, 其能够通过非常精细的固体颗粒稳定且不溶于但是可分散在水中或者不溶且不可分散在水中, 但是可以通过亲油性物质润湿。

[0119] 它们的作用模式和用途在 EP-A-1 029 018 和 EP-A-1 321 182 中有所描述, 两者均以引用方式明确地并入本发明。

[0120] 此时 Pickering 体系可以只由固体颗粒组成或额外地包括助剂, 其提高颗粒在水中的分散性或亲油相对该颗粒的润湿性。

[0121] 无机固体颗粒可以是金属盐, 比如钙、镁、铁、锌、镍、钛、铝、硅、钡和锰的盐、氧化物或氢氧化物。实例为氢氧化镁、碳酸镁、氧化镁、草酸钙、碳酸钙、碳酸钡、硫酸钡、二氧化钛、氧化铝、氢氧化铝和硫化锌。同样可以提及的是硅酸盐、膨润土、羟基磷灰石和水滑石。特别优选细碎的二氧化硅、焦磷酸镁和磷酸三钙。

[0122] Pickering 体系可以首先加入水相, 或加入搅拌的水包油乳液。一些精细的固体颗粒可通过如在 EP-A 1 029 018 和 EP-A 1 321 182 中所述的沉淀而制备。

[0123] 细碎的二氧化硅可以作为精细的固体颗粒而分散在水中。但是, 还可以在水中使用所谓的二氧化硅胶态分散体。胶态分散体为碱性的二氧化硅含水混合物。在碱性 pH 范围内, 该颗粒在水中溶胀且稳定。为将这些分散体用作 Pickering 体系, 如果用酸将水包油乳液的 pH 值调节至 2-7 是有利的。

[0124] 基于水相, 无机保护胶体的用量通常为 0.5-15 重量%。

[0125] 基于水相, 有机中性保护胶体的用量通常为 0.1-15 重量%, 优选为 0.5-10 重量%。

[0126] 优选用本身已知的方式选择制备稳定水包油乳液的分散条件, 使油滴具有所想要的微胶囊的尺寸。

[0127] 如果合适, 在喷雾干燥阶段加入喷雾助剂以有利于喷雾干燥操作或获得特定的粉

末性能,例如低粉尘、流动性或改进的再分散性。喷雾助剂的多样性是本领域熟练技术人员熟悉的。喷雾助剂的实例可以在 DE-A19629525、DE-A 19629526、DE-A 2214410、DE-A 2445813、EP-A 407889 或 EP-A 784449 中找到。有利的喷雾助剂例如为聚乙烯醇型的水溶性聚合物或部分水解的聚乙酸乙烯酯,纤维素衍生物如羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、甲基纤维素、甲基羟乙基纤维素和甲基羟丙基纤维素,聚乙烯基吡咯烷酮,乙烯基吡咯烷酮共聚物,明胶,优选聚乙烯醇和部分水解的聚乙酸乙烯酯和甲基羟丙基纤维素。

[0128] 优选使用有机中性保护胶体生产微胶囊分散体,因为此时不需要在喷雾干燥阶段添加喷雾助剂。有机中性保护胶体还可以用作喷雾助剂,所以它们的使用是特别有利的。

[0129] 取决于亲油性物质,本发明微胶囊可用于无炭黑复写纸,化妆品中,香水化学品、合成香料或粘合剂的包封或作物保护中。本发明微胶囊特别可用于潜热储集材料。

[0130] 潜热储集材料定义为在进行传热的温度范围内具有相变的物质。优选亲油性物质在  $-20^{\circ}\text{C}$  至  $120^{\circ}\text{C}$  的温度范围内具有固 / 液相变。

[0131] 合适的物质的实例为:

[0132] - 脂族烃化合物如饱和或不饱和的  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{40}$  烃,其为支化的或优选为线性的,例如正十四烷、正十五烷、正十六烷、正十七烷、正十八烷、正十九烷、正二十烷、正二十一烷、正二十二烷、正二十三烷、正二十四烷、正二十五烷、正二十六烷、正二十七烷、正二十八烷和环烃,例如环己烷、环辛烷、环癸烷;

[0133] - 芳族烃化合物,比如苯、萘、联苯、邻或 *n*- 三联苯,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$  烷基取代的芳族烃,比如十二烷基苯、十四烷基苯、十六烷基苯、己基萘或癸基萘;

[0134] - 饱和或不饱和  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$  脂肪酸,比如月桂酸、硬脂酸、油酸或山嵛酸,优选癸酸与例如肉豆蔻酸、棕榈酸或月桂酸的低共熔混合物;

[0135] - 脂肪醇,比如月桂醇、硬脂醇、油醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇,混合物如椰子脂肪醇,及所谓的由  $\alpha$ - 烯烃的加氢甲酰基化和进一步反应得到的羰基合成醇;

[0136] -  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$  脂肪胺,比如癸胺、十二烷基胺、十四烷基胺或十六烷基胺;

[0137] - 酯如脂肪酸的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  烷基酯,比如棕榈酸丙基酯、硬脂酸甲基酯或棕榈酸甲基酯,优选它们的低共熔混合物或肉桂酸甲基酯;

[0138] - 天然或合成蜡,比如根据费托法的褐煤酸蜡、褐煤酯蜡、巴西棕榈蜡、聚乙烯蜡、氧化蜡、聚乙烯基醚蜡、乙烯 / 乙酸乙烯酯蜡或硬蜡;

[0139] - 卤代烃,比如氯代石蜡、溴十八烷、溴十五烷、溴十九烷、溴二十烷、溴二十二烷。

[0140] 这些物质的混合物也是合适的,条件是熔点不低得超出所需范围,或者混合物的熔化热对于合理应用来说太低。

[0141] 例如,纯正烷烃、纯度大于 80% 的正烷烃、作为工业级馏出物生产的烷烃混合物及直接市购的烷烃混合物的使用是有利的。

[0142] 另外,有利地可以在形成胶囊核的物质中加入在其中可溶的化合物以防止冰点降低,冰点有时随非极性物质升高。如在 US-A 5 456 852 中所述,使用熔点高于实际核物质 20-120K 的化合物是有利的。合适的化合物为上文作为亲油性物质提及的脂肪酸、脂肪醇、脂肪酰胺和脂族烃化合物。它们加入的量基于胶囊核为 0.1-10 重量%。

[0143] 根据其中热储集介质所需要的温度范围选择潜热储集材料。例如,对于在温和气候中的建筑材料中热储集介质,优选使用在  $0$ - $60^{\circ}\text{C}$  的温度范围内发生固 / 液相变的潜热储

集材料。因此,对于内部应用,通常选择转化温度为 15-30°C 的单个材料或混合物。在应用太阳能作为储集介质或避免透明绝热材料过热的情况下,如在 EP-A-333 145 中所述,转化温度为 30-60°C 是尤其合适的。

[0144] 优选的潜热储集材料为脂族烃,特别优选上面通过实例列举的那些。特别优选具有 14-20 个碳原子的脂族烃及其混合物。

[0145] 本发明微胶囊粉末具有不同的用途。它对于改性纤维制品和纺织品如织造织物和非织造织物(例如棉絮)非常有用。此时有用的应用尤其包括微胶囊涂料、含有微胶囊的泡沫和微胶囊改性的织物纤维。对于涂料,微胶囊与聚合物粘合剂和如果合适其它辅助材料(通常以分散体的形式)一起应用至纺织品。常规织物粘合剂为玻璃化转变温度为 -45°C 至 45°C,优选 -30°C 至 12°C 的成膜聚合物。例如在 WO 95/34609 中描述了该微胶囊涂料的生产,在此以引用方式明确地并入本发明。以与在 DE 981576T 和 US 5955188 中描述的相似方法用微胶囊进行泡沫的改性。用含粘合剂的微胶囊分散体对预发泡基质(优选聚氨酯或聚醚)进行表面处理。随后通过应用降低的压力使粘合剂-微胶囊混合物进入开孔泡沫结构,其中粘合剂固化并将微胶囊粘合至该基质。进一步可能的加工为如在 US 2002/0054964 中所述通过从熔体或水分散体纺丝而改性织物纤维自身。熔纺工艺用于尼龙纤维、聚酯纤维、聚丙烯纤维和类似纤维,而湿纺工艺尤其用于生产丙烯酸纤维。

[0146] 本发明微胶囊粉末具有良好的耐干洗性。

[0147] 其它广泛领域的应用为粘合建筑材料,包括无机粘合剂、硅酸盐粘合剂或聚合物粘合剂。成型制品和涂料组合物之间有区别。它们以对含水且通常呈碱性的含水材料的水解稳定性著称。

[0148] 术语无机成型制品指的是成型后,由无机粘合剂、水、集料以及如果合适助剂通过无机粘合剂/水混合物在或不在高温作用下随时间硬化而形成的成型制品。无机粘合剂为公知常识。它们包括细碎的无机物质如石灰、石膏、粘土、壤土和/或水泥,其通过与水调节变成可立即使用的形式,并且当以此形式把它们放置在空气中或甚至在水下时,它们会在或不在高温作用下随着时间而固化成类似石头的块体。

[0149] 集料通常由粒状的或纤维状的天然或合成岩石(砂砾、沙子、玻璃纤维或矿物纤维)组成,或者在特殊情况下,由金属或有机集料或其混合物组成,每种情况下具有适合常规方式应用的粒度或纤维长度。在许多情况下,为着色目的还使用彩色颜料作为集料。

[0150] 有用的助剂特别包括加速或延迟硬化或影响该固化无机成型制品的弹性或孔隙率的那些物质。它们特别是由例如 US-A 4 340 510、GB-PS15 05 558、US-A 3 196 122、US-A 3 043 790、US-A 3 239 479、DE-A43 17 035、DE-A 43 17 036、JP-A 91/131 533 及其它文献已知的聚合物。

[0151] 本发明微胶囊适于改性包含由 70-100 重量%水泥和 0-30 重量%石膏组成的无机粘合剂的无机粘合建筑材料(类似灰浆的制剂)。当水泥是唯一的无机粘合剂的时候尤其如此。本发明的效果基本与水泥类型无关。因此,取决于手边的产品,还可以使用高炉水泥、油页岩水泥、卜特兰水泥、疏水化卜特兰水泥、快干水泥、高膨胀水泥或高铝水泥,证明卜特兰水泥的使用特别有利。进一步的详情可以参考 DE-A 19 623 413。通常,基于无机粘合剂的量,无机粘合建筑材料的干燥组合物包含 0.1-20 重量%微胶囊。

[0152] 本发明微胶囊优选应用在无机涂料组合物如打底剂中。这种用于内部区域的打底

剂通常由石膏粘合剂组成。石膏 / 微胶囊的重量比通常为 95 : 5-70 : 30。当然微胶囊的分数可以更高。

[0153] 用于外部区域如外表面或潮湿环境的涂料可以包含水泥（水泥打底剂）、石灰或水玻璃（无机或硅酸盐打底剂）或聚合物分散体（合成树脂打底剂）与填料和如果合适颜料（为着色）一起作为粘合剂。微胶囊占总固体的分数对应于与石膏打底剂的重量比。

[0154] 本发明微胶囊进一步可用于聚合物成型制品或聚合物涂料组合物中。聚合物成型制品和聚合物涂料组合物指的是热塑性和热固性塑料，其加工不会破坏微胶囊。实例为环氧树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂、聚氨酯树脂和有机硅树脂以及涂料（溶剂型、高固体分、粉末涂料或水性涂料）和分散体膜。微胶囊粉末也适于引入聚合物泡沫和纤维。泡沫的实例为聚氨酯泡沫、聚苯乙烯泡沫、泡沫胶乳和三聚氰胺树脂泡沫。

[0155] 本发明微胶囊进一步可用于木素纤维素成型制品如刨花板中。

[0156] 如果本发明微胶囊在经过发泡的无机成型制品中加工，则可以进一步获得有利的效果。

[0157] 本发明微胶囊进一步可用于改性石膏糊墙纸板。微胶囊粉末引入的量基于石膏糊墙纸板（干物质）的总重优选为 5-40 重量%，特别是 20-35 重量%。石膏糊墙纸板（包括微囊包封潜热储集介质）的生产是公知常识且在 WO-A 1421243 中有描述，在此以引用方式并入本发明。代替纤维素基卡片，还可以使用可供选择的纤维状结构作为“石膏糊墙纸板”的两侧封面。可供选择的材料为由例如聚丙烯、聚酯、聚酰胺、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸腈及类似物组成的聚合物纤维。玻璃纤维也合适。可供选择的材料可以以织造织物和非织造织物的形式利用。该建筑纸板例如由 US 4, 810, 569、US 4, 195, 110 和 US 4, 394, 411 已知。

[0158] 本发明微胶囊还可用于生产传热流体。这里传热流体不仅指传热流体而且指传冷流体，即冷却流体。这两种情况传递热能的原理相同，只是传递方向不同。

[0159] 本发明微胶囊还适于散堆料。

[0160] 下面用实施例解释本发明。实施例中的百分数为重量百分数。

[0161] 使用 3600E Malvern Particle Sizer 根据文献中记载的标准测量方法测定微胶囊粉末的粒度。

[0162] 测定蜡胶囊耐干洗性的方法

[0163] 将 5g 微胶囊粉末与 45g 四氯乙烯用磁搅拌器在室温下搅拌 2 小时，然后经由槽纹过滤器分离出粉末。与四氯乙烯的搅拌溶解了脱离的蜡，但不是胶囊壁。随后测定金属盘中溶液和溶剂蒸发后的残留物的重量。基于微胶囊粉末的初始重量，残留物的量等于冲洗损失。

[0164] 蒸发率的测定

[0165] 作为预处理，将 2g 微胶囊分散体在铝制盘中在 105°C 下干燥 2 小时以去除所有残留水。然后测定重量 ( $m_0$ )。在 180°C 下加热 1 小时并冷却后，再测定重量 ( $m_1$ )。基于  $m_0$  的重量差 ( $m_0 - m_1$ ) 指示了蒸发率。

[0166] 微胶囊分散体的生产

[0167] 实施例 1

[0168] 水相：1304kg 水、664kg 羟丙基纤维素（水中 5%）、166kg 聚乙烯醇（水解度：79%）、7.3kg 亚硝酸钠

[0169] 油相 :1507kg 十八烷、31.5kg 石蜡 (熔点 :68-70°C)、34kg 甲基丙烯酸 (基于全部单体为 20 重量%)、68.5kg 甲基丙烯酸甲酯 (40 重量%)、68.5kg 丙烯酸丁二醇酯 (40 重量%)、2.45kg 过新戊酸叔丁酯

[0170] 进料流 1 :18.79kg 氢过氧化叔丁基,水中 10%

[0171] 进料流 2 :1.05kg 抗坏血酸、15kg 氢氧化钠 (水中 25%)、100kg 水

[0172] 进料流 3 :190kg 聚丙烯酸 ( $M_w = 1200\text{g/mol}$ , 45% 水溶液)

[0173] 将上述水相作为初始进料在室温下引入,并用 10% 硝酸将 pH 值调节至 4。加入油相,并用高速溶解器在 4200rpm 下分散该混合物。分散 40 分钟后,得到粒度为 2-12  $\mu\text{m}$  (直径) 的稳定乳液。将该乳液经由 40 分钟加热至 56°C,再经由 20 分钟加热至 70°C,再经由 60 分钟加热至 85°C,一直用锚式搅拌器搅拌。加入进料流 1 之前将形成的微胶囊分散体搅拌冷却至 70°C。在 70°C 下经 80 分钟以一定计量速率搅拌加入进料流 2。随后冷却并以一定计量速率搅拌加入聚电解质 (进料流 3)。形成的微胶囊分散体的固体含量为 44%,平均粒度  $D(4,3) = 8.2\mu\text{m}$  (使用 Fraunhofer 衍射测量,体积平均)。胶囊壁与核材料 (石蜡) 的比为 10 : 90。实施例 1 对应于对比试验 V5 (没有进料流 3) 或 6 (见表)。

[0174] 实施例 2

[0175] 水相 :330kg 水、180kg 聚乙烯醇 (水解度 :80%)、1.8kg 亚硝酸钠 (水中 2.5%)

[0176] 油相 :440kg 正十四烷、9kg 石蜡 (熔点 :68-70°C)、15kg 甲基丙烯酸、77kg 甲基丙烯酸甲酯、28kg 丙烯酸丁二醇酯、1.35kg 过新戊酸叔丁酯

[0177] 进料流 1 :1.09kg 氢过氧化叔丁基,水中 70%

[0178] 进料流 2 :0.34kg 抗坏血酸、56kg 水

[0179] 进料流 3 :34.2kg 聚二烯丙基二甲基氯化铵 ( $M_w = 400000\text{g/mol}$ , 30% 水溶液)

[0180] 将上述水相作为初始进料在室温下引入。加入油相,并用高速溶解器在 4500rpm 和 40°C 下分散该混合物。分散 40 分钟后,得到粒度为 2-12  $\mu\text{m}$  (直径) 的稳定乳液。将该乳液经由 60 分钟从 40°C 加热至 70°C,再经由 60 分钟从 70°C 加热至 85°C,一直用锚式搅拌器搅拌。加入进料流 1 之前将形成的微胶囊分散体搅拌冷却至 70°C。在 70°C 下经 100 分钟以一定计量速率搅拌加入进料流 2。随后冷却并以一定计量速率加入聚电解质 (进料流 3)。形成的微胶囊分散体的固体含量为 48.0%,平均粒度为 4.7  $\mu\text{m}$  (使用 Fraunhofer 衍射测量,体积平均)。

[0181] 实施例 3

[0182] 水相 :1304kg 水、670kg 羟乙基纤维素 (水中 5%)、180kg 聚乙烯醇 (水解度 :79%)、7.9kg 亚硝酸钠

[0183] 油相 :1504kg 正十八烷、68.5kg 甲基丙烯酸甲酯、54.8kg 丙烯酸丁二醇酯、13.7kg 甲基丙烯酸二甲氨基乙基酯、2.45kg 过新戊酸叔丁酯

[0184] 进料流 1 :18.79kg 氢过氧化叔丁基,水中 10%

[0185] 进料流 2 :1.05kg 抗坏血酸、15kg 苛性钠 (水中 25%)、100kg 水

[0186] 进料流 3 :98.4kg 苯酚磺酸 - 甲醛树脂 (50% 水溶液,  $M_w = 7000\text{g/mol}$ )

[0187] 将上述水相作为初始进料在室温下引入。加入油相,并用高速溶解器在 3800rpm 下分散该混合物。分散 40 分钟后,得到粒度为 2-12  $\mu\text{m}$  (直径) 的稳定乳液。将该乳液经由 40 分钟加热至 56°C,再经由 20 分钟加热至 70°C,再经由 60 分钟加热至 85°C,一直用锚

式搅拌器搅拌。加入进料流 1 之前将形成的微胶囊分散体搅拌冷却至 70°C。在 70°C 下经 80 分钟以一定计量速率搅拌加入进料流 2。随后冷却并加入聚电解质（进料流 3）。形成的微胶囊分散体的固体含量为 42%，平均粒度为 5.8 μm（使用 Fraunhofer 衍射测量，体积平均）。

[0188] 实施例 4

[0189] 水相：1606.7kg 水、825.5kg 羟乙基纤维素（水中 5%）、221.8kg 聚乙烯醇（水解度：79%）、9.7kg 亚硝酸钠

[0190] 油相：1027.4kg 正十八烷、34.3kg 甲基丙烯酸甲酯、11.4kg 丙烯酸丁二醇酯、68.5kg 甲基丙烯酸、2.45kg 过新戊酸叔丁酯

[0191] 进料流 1：18.79kg 氢过氧化叔丁基，水中 10%

[0192] 进料流 2：1.05kg 抗坏血酸、15kg 氢氧化钠（水中 25%）、100kg 水

[0193] 进料流 3：98.4kg 苯酚磺酸-甲醛树脂（50%水溶液， $M_w = 7000\text{g/mol}$ ）

[0194] 将上述水相作为初始进料在室温下引入。加入油相，并用高速溶解器在 3800rpm 下分散该混合物。分散 40 分钟后，得到粒度为 2-12 μm（直径）的稳定乳液。将该乳液经由 40 分钟加热至 56°C，再经由 20 分钟加热至 70°C，再经由 60 分钟加热至 85°C，一直用锚式搅拌器搅拌。加入进料流 1 之前将形成的微胶囊分散体搅拌冷却至 70°C。在 70°C 下经 80 分钟以一定计量速率搅拌加入进料流 2。随后冷却并加入聚电解质（进料流 3）。形成的微胶囊分散体的固体含量为 30.1%，平均粒度为 9.8 μm（使用 Fraunhofer 衍射测量，体积平均）。

[0195] 实施例 5-15

[0196] 与实施例 1 类似，由表中记录的单体和聚电解质生产本发明微胶囊。实施例 V5、V7、V9、V11 和 V14 为用聚电解质改性之前的样品。聚电解质改性的微胶囊为实施例 6、8、10、12、13 和 15。

[0197] 表中记录了蒸发率和冲洗损失。

[0198] 结果表明本发明微胶囊在紧密度和耐清洗性方面提供了显然更好的值。

[0199]

实施例	全部单体 [重量%]	MMA [重量%]	MA [重量%]	BDA-2 [重量%]	DMAEMA [重量%]	固体含量 [重量%]	聚电解质 [重量%]	蒸发率 [%]	冲洗损 失[%]
V5	10	40	20	40	0	-	-	73	-
6	10	40	20	40	0	44	5%聚丙烯酸	2.9	-
V7	15	70	5	25	0	-	-	9.1	6.4
8	15	70	5	25	0	45	3%苯酚磺酸-甲醛树脂	4.1	4.1
V9	10	50	0	40	10	-	-	5.6	-
10	10	50	0	40	10	45	3%苯酚磺酸-甲醛树脂	3.3	-
V11	15	65	10	25	0	-	-	6.9	-
12	15	65	10	25	0	-	1%苯酚磺酸-甲醛树脂	1.1	-
13	15	65	10	25	0	43	3%聚二烯丙基二甲基 氯化铵	1.7	-
V14	10	30	60	10	0	-	-	3.4	-
15	10	30	60	10	0	30	1%苯酚磺酸-甲醛树脂	3.1	-

MMA: 甲基丙烯酸甲酯; MA: 甲基丙烯酸; BDA-2: 丙烯酸 2-丁二醇酯;

DMAEMA: 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯;

单体量基于全部单体

全部单体的重量百分数基于微胶囊。全部单体是壁厚量的量度。

[0200] 实施例 B1

[0201] 水相: 1304kg 水、664kg 5 重量%羟丙基纤维素水溶液、166kg 10 重量%聚乙烯醇

水溶液（水解度：79%）**Mowiol**<sup>®</sup> 15-79、7.3kg 2.5 重量%亚硝酸

[0202] 钠水溶液

[0203] 油相：1507kg 十八烷、31.5kg 石蜡（熔点：68-70℃）、34kg 甲基丙烯酸（20 重量%，基于全部单体）、68.5kg 甲基丙烯酸甲酯（40 重量%）、68.5kg 丙烯酸丁二醇酯（40 重量%）、2.45kg 75 重量%在脂族烃中的过新戊酸叔丁酯溶液

[0204] 进料流 1：18.79kg 10 重量%氢过氧化叔丁基水溶液

[0205] 进料流 2：98.5kg 1 重量%抗坏血酸水溶液

[0206] 进料流 3：15kg 25 重量%氢氧化钠水溶液、105kg 水

[0207] 进料流 4：17.53kg 30%的**Viscalex**<sup>®</sup> HV 30 水溶液

[0208] 进料流 5：190kg 45 重量%聚丙烯酸水溶液 ( $M_w = 1200\text{g/mol}$ )

[0209] 将上述水相作为初始进料在室温下引入并用 10%硝酸将 pH 值调节至 4。加入油相，并用高速溶解器在 4200rpm 下分散该混合物。分散 40 分钟后，得到粒度为 2-12  $\mu\text{m}$ （直径）的稳定乳液。将该乳液经由 40 分钟加热至 56℃，再经由 20 分钟加热至 70℃，再经由 60 分钟加热至 85℃，一直用锚式搅拌器搅拌。加入进料流 1 之前将形成的微胶囊分散体搅拌冷却至 70℃。在 70℃下经 80 分钟以一定计量速率搅拌加入进料流 2。随后冷却，加入进料流 3 和 4，并以一定计量速率搅拌加入聚电解质（进料流 5）。形成的微胶囊分散体的固体含量为 44%，平均粒度  $D(4,3) = 8.2 \mu\text{m}$ （使用 Fraunhofer 衍射测量，体积平均）。胶囊壁与核材料（石蜡）的比为 10：90。实施例 B1 对应于对比试验 VB5（没有进料流 3）或 B6（见表）。

[0210] 实施例 B2

[0211] 水相：387.8kg 水、193.9kg 10 重量%聚乙烯醇水溶液（水解度：80%）、2.14kg 2.5 重量%亚硝酸钠水溶液

[0212] 油相：440kg 正十四烷、9.2kg 石蜡（熔点：68-70℃）、7.9kg 甲基丙烯酸、51.5kg 甲基丙烯酸甲酯、19.8kg 丙烯酸丁二醇酯、0.8kg 巯基乙酸乙基己基酯、0.71kg 75 重量%在脂族烃中的过新戊酸叔丁酯溶液

[0213] 进料流 1：5.5kg 10 重量%氢过氧化叔丁基水溶液

[0214] 进料流 2：28.9kg 1 重量%抗坏血酸水溶液

[0215] 进料流 3：34.2kg 30 重量%聚二烯丙基二甲基氯化铵水溶液 ( $M_w = 400000\text{g/mol}$ )

[0216] 将上述水相作为初始进料在室温下引入。加入油相，并用高速溶解器在 4500rpm 和 40℃下分散该混合物。分散 40 分钟后，得到粒度为 2-12  $\mu\text{m}$ （直径）的稳定乳液。将该乳液经由 60 分钟从 40℃加热至 70℃，再经由 60 分钟从 70℃加热至 85℃，一直用锚式搅拌器搅拌。加入进料流 1 之前将形成的微胶囊分散体搅拌冷却至 70℃。在 70℃下经 100 分钟以一定计量速率搅拌加入进料流 2。随后冷却并以一定计量速率加入聚电解质（进料流 3）。形成的微胶囊分散体的固体含量为 46.0%，平均粒度为 4.7  $\mu\text{m}$ （使用 Fraunhofer 衍射测量，体积平均）。

[0217] 实施例 B3

[0218] 水相：1062kg 水、531kg 5 重量%羟乙基纤维素溶液、132.8kg 10 重量%聚乙烯醇水溶液（水解度：79%）（**Mowiol**<sup>®</sup> 15-79）、5.9kg 2.5 重量%亚硝

[0219] 酸钠水溶液

[0220] 油相 :1230kg 正十八烷、68.5kg 甲基丙烯酸甲酯、54.8kg 丙烯酸丁二醇酯、13.7kg 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、1.96kg 75 重量%在脂族烃中的过新戊酸叔丁酯溶液

[0221] 进料流 1 :15.0kg 10 重量%氢过氧化叔丁基水溶液

[0222] 进料流 2 :79.1kg 1 重量%抗坏血酸水溶液

[0223] 进料流 3 :4.2kg 25 重量%氢氧化钠水溶液、4kg 水

[0224] 进料流 4 :18.7kg 30%增稠剂水溶液 ( **Viscalex**<sup>®</sup> HV 30)

[0225] 进料流 5 :98.4kg 50 重量%苯酚磺酸 - 甲醛树脂水溶液 ( $M_w = 7000\text{g/mol}$ )

[0226] 将上述水相作为初始进料在室温下引入。加入油相,并用高速溶解器在 3800rpm 下分散该混合物。分散 40 分钟后,得到粒度为 2-12  $\mu\text{m}$  (直径) 的稳定乳液。将该乳液经由 60 分钟加热至 70°C,再经由 60 分钟加热至 85°C 并在 85°C 保温 1 小时,一直用锚式搅拌器搅拌。通过搅拌将形成的微胶囊分散体与进料流 1 混合。当冷却至室温时,经由 90 分钟以一定计量速率搅拌加入进料流 2。接连加入进料流 3 和 4。随后加入聚电解质 (进料流 5)。形成的微胶囊分散体的固体含量为 42%,平均粒度为 5.6  $\mu\text{m}$  (使用 Fraunhofer 衍射测量,体积平均)。

[0227] 实施例 B4

[0228] 水相 :2100kg 水、443.5kg 5 重量%羟乙基纤维素水溶液、110.9kg 10 重量%聚乙烯醇水溶液 (水解度 :79%) ( **Mowiol**<sup>®</sup> 15-79)、4.9kg 2.5 重量%亚

[0229] 硝酸钠水溶液

[0230] 油相 :1027.4kg 正十八烷、34.3kg 甲基丙烯酸甲酯、11.4kg 丙烯酸丁二醇酯、68.5kg 甲基丙烯酸、1.6kg 75 重量%在脂族烃中的过新戊酸叔丁酯溶液

[0231] 进料流 1 :12.6kg 10 重量%氢过氧化叔丁基水溶液

[0232] 进料流 2 :66.0kg 1 重量%抗坏血酸水溶液

[0233] 进料流 3 :34.2kg 25 重量% NaOH 水溶液、3.33kg 水

[0234] 进料流 4 :15.6kg 30%增稠剂水溶液 ( **Viscalex**<sup>®</sup> HV 30)

[0235] 进料流 5 :98.4kg 50 重量%苯酚磺酸 - 甲醛树脂水溶液 ( $M_w = 7000\text{g/mol}$ )

[0236] 将上述水相作为初始进料在室温下引入。加入油相,并用高速溶解器在 3800rpm 下分散该混合物。分散 40 分钟后,得到粒度为 2-12  $\mu\text{m}$  (直径) 的稳定乳液。将该乳液经由 60 分钟加热至 70°C,再经由 60 分钟加热至 85°C 并在 85°C 保温 1 小时,一直用锚式搅拌器搅拌。通过搅拌将形成的微胶囊分散体与进料流 1 混合。当冷却至室温时,经由 90 分钟以一定计量速率搅拌加入进料流 2。接连加入进料流 3 和 4。随后加入聚电解质 (进料流 5)。形成的微胶囊分散体的固体含量为 30.1%,平均粒度为 9.8  $\mu\text{m}$  (使用 Fraunhofer 衍射测量,体积平均)。

[0237] 实施例 B5-B15

[0238] 与实施例 B1 类似,由表中记录的单体和聚电解质生产本发明微胶囊。实施例 VB5、VB7、VB9、VB11 和 VB14 为用聚电解质改性之前的样品。聚电解质改性的微胶囊为实施例 B6、B8、B10、B12、B13 和 B15。

[0239] 表中记录了蒸发率和冲洗损失。

[0240] 结果表明本发明微胶囊在紧密度和耐清洗性方面提供了显然更好的值。

[0241]

实施例	全部单体 [重量%]	MMA [重量%]	MA [重量%]	BDA-2 [重量%]	DMAEMA [重量%]	固体含量 [重量%]	聚电解质 [重量%]	蒸发率 [%]	冲洗损 失[%]
VB5	10	40	20	40	0	-	-	7.3	-
B6	10	40	20	40	0	44	5%聚丙烯酸	2.9	-
VB7	15	70	5	25	0	-	-	9.1	6.4
B8	15	70	5	25	0	45	3%苯酚磺酸-甲醛树脂	4.1	4.1
VB9	10	50	0	40	10	-	-	5.6	-
B10	10	50	0	40	10	45	3%苯酚磺酸-甲醛树脂	3.3	-
VB11	15	65	10	25	0	-	-	6.9	-
B12	15	65	10	25	0	-	1%苯酚磺酸-甲醛树脂	1.1	-
B13	15	65	10	25	0	43	3%聚二烯丙基二甲基氯化铵	1.7	-
VB14	10	30	60	10	0	-	-	3.4	-
B15	10	30	60	10	0	30	1%苯酚磺酸-甲醛树脂	3.1	-

MMA: 甲基丙烯酸甲酯; MA: 甲基丙烯酸; BDA-2: 丙烯酸 2-丁二醇酯;

DMAEMA: 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯;

单体量基于全部单体

全部单体的重量百分数基于胶囊核与单体的总量。全部单体为壁厚的度量。

聚电解质的量(重量%)基于微胶囊(胶囊核 + 单体 + 保护胶体)