

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B01J 13/02
C08J 3/20



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99805501.8

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 22 日 [11] 授权公告号 CN 1207090C

[22] 申请日 1999.4.27 [21] 申请号 99805501.8 [30] 优先权 [32] 1998. 4.27 [33] US [31] 60/083,127 [86] 国际申请 PCT/US1999/009105 1999.4.27 [87] 国际公布 WO1999/055454 英 1999.11.4 [85] 进入国家阶段日期 2000.10.26 [71] 专利权人 陶氏化学公司 地址 美国密执安州 [72] 发明人 D·K·霍夫曼 S·P·比特勒 审查员 赵 明	[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利 商标事务所 代理人 黄淑辉
权利要求书 2 页 说明书 23 页	

[54] 发明名称 包囊化活性材料
[57] 摘要

本发明为包囊化活性试剂，它包含包在可结晶或热塑性聚合物中的活性试剂，其中包囊化活性试剂的颗粒尺寸为 3,000 微米或更小，其中在室温条件下，活性试剂不被大量从颗粒中提取出。在另一个具体实施方案中，本发明为制备包囊试剂的过程，它包括 a) 用可结晶或热塑性聚合物接触活性试剂，其中的聚合物是熔化的，并且在接触的条件下，活性试剂不挥发；b) 形成 3000 微米或更小的颗粒；和 c) 将颗粒暴露在颗粒在表面或表面附近部分进行快速固化的条件。本发明的包囊化活性试剂不需要冲洗，以使它们在可固化组合物中稳定。这些包囊化活性试剂可以设计为在适当温度下释放活性试剂。本发明的包囊化活性试剂在室温下显示了优良的稳定性，并且一旦释放活性试剂，就显示了相当快的反应性。而且，在制备后，包囊剂的存在不会造成固化组合物的粘合性或弹性的劣化。

1. 包囊化活性试剂，它包含分散在可结晶聚合物中的活性试剂，其中包囊化活性试剂的颗粒尺寸为 3000 微米或更小，其中在室温条件下，在颗粒形成后的第一次提取过程中，当所述活性试剂与所述活性试剂的溶剂或增塑剂接触时，1 重量 % 或更少的活性试剂从颗粒上提取出，并且所述活性试剂在颗粒形成的条件下不会挥发。

2. 权利要求 1 的包囊化活性试剂，其中所述颗粒具有在颗粒表面或颗粒表面附近的壳层。

3. 根据权利要求 2 的包囊化活性试剂，其中所述壳层不含大量的活性试剂。

4. 根据权利要求 1 的包囊化活性试剂，其中所述颗粒具有在颗粒表面或颗粒表面附近的壳层和被所述壳层包围的颗粒的内部部分，其中所述壳层具有与内部部分的结晶结构不同的结晶结构。

5. 根据权利要求 1 到 4 项中任何一项的包囊化活性试剂，其中所述可结晶聚合物为聚烯烃、聚酯、聚乳酸、苯氧基热塑性聚合物、聚酰胺或侧链可结晶的聚合物。

6. 根据权利要求 5 的包囊化活性试剂，其中所述可结晶性聚合物为侧链可结晶聚合物，它包含丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的聚合物或共聚物，其中所述聚合物具有 6 到 50 个碳原子的取代或未取代的侧链。

7. 根据权利要求 6 的包囊化活性试剂，其中所述聚合物或共聚物包含 C₂₂ 侧链烷基丙烯酸酯。

8. 制备根据权利要求 1 到 7 项中任何一项的包囊化活性试剂的方法，它包括：

a) 用可结晶聚合物接触活性试剂，其中所述聚合物是熔化的，并且在接触的条件下，所述活性试剂不挥发；

b) 形成 3000 微米或更小的颗粒；和

c) 将颗粒暴露在颗粒表面或表面附近部分进行快速固化的条件下，这样形成的颗粒在颗粒表面或表面附近处具有不同的结晶结构；其中在室

温条件下，在颗粒形成后的第一次提取过程中，当所述活性试剂与所述活性试剂的溶剂或增塑剂接触时，1重量%或更少的活性试剂从形成的颗粒上提取出。

9. 根据权利要求8的制备包囊化活性试剂的方法，它包括在聚合物熔化的条件下加热可结晶聚合物；用熔化的聚合物接触活性试剂，以在聚合物中分散或溶解活性试剂；将分散或溶解在聚合物中的活性试剂倒于旋转盘上，这样形成活性试剂在聚合物中的颗粒，颗粒从盘上旋转并固化；其中所述活性试剂在操作的条件下不挥发。

包囊化活性材料

本专利申请涉及到包囊化的活性材料，并且优选地涉及到包囊化的催化剂、加速剂和固化剂。

在许多场合，为了获得最终的固化，被用作粘合剂、密封剂、涂料或在复合应用中，例如那些基于聚硅氧烷、环氧树脂、聚氨酯、乙烯基酯树脂、聚酯树脂、烯丙基树脂、聚硫醚树脂、酚醛树脂、氨基树脂的那些配方需要与催化剂物质、加速剂或固化剂接触。在室温或略高于室温下，一旦马上使催化剂物质、加速剂或固化剂与可固化组合物相接触接触，固化就可开始。因此，需要保持催化剂物质、加速剂或固化剂与可固化组合物不相互接触，直到需要固化。一种通常采用的途径是配制双部分复合物，在这里催化剂种类、加速剂或固化剂在一个部分中，而可固化组合物在另外一部分中。双部分复合物需要装载两个分开的部分，并且为催化剂、加速剂或固化剂和可固化组合物的分开的容器，以及用来混合物质的混合设备，可能需要额外的资金。分开的装载和复杂的设备，例如测量仪和配制设备，大大增加了该体系的费用。

因此，需要开发单部分可固化组合物，该组合物不需要以两部分装载或用于混合和应用的复杂设备。Hoffman 等的 US 5,601,761 公开了在与活性材料不相容并具有高于室温的熔点或转变温度的涂料中包囊化活性材料的方法。该方法包括在足以熔化涂料的温度下，将活性材料分散在涂料中；形成被涂料分散开的活性材料的液滴；冷却液滴以固化涂料来形成颗粒；并用溶解活性材料但不溶解涂料的溶剂接触颗粒，以从颗粒表面除去活性材料。

用溶剂接触颗粒的需要来自于大量的活性材料包含在在形成的颗粒表面或是从颗粒中提取出的事实。表面上的或可被提取的大量活性材料造成单部分可固化配方稳定性的缺乏。结果，专利权所有人通过采用活性材料的溶剂接触含有活性材料的颗粒，除去了在表面的活性材料。这样

产生了稳定的包囊化活性材料和含有包囊化活性材料的稳定组合物。问题是在形成后冲洗颗粒造成活性物质的浪费，所述活性物质是由溶剂带走的，并且由于冲洗颗粒的额外操作步骤而增加了费用。

转让 Landec Polymer 的 Stewart 等的美国专利 5,120,349 公开了在侧链可结晶的丙烯酸酯基聚合物中包囊化活性组分，例如除草剂、杀虫剂、杀菌剂或肥料的过程。这些包囊化活性物质是通过将活性组分溶解或分散在热的侧链可结晶的丙烯酸酯聚合物中，冷却混合物并结晶混合物来制备的。然后，将形成的颗粒研磨。Bitler 等的 WO 96/27641 公开了改性剂的制备，其中的改性剂包含了例如催化剂或固化剂的活性化学成分，和结晶性聚合物物质，其中的活性化学物质被化学键合在结晶聚合物物质上。这些是以 Stewart 公开的方法制备的。被公开的是可以将这些颗粒加入以改性可固化体系。当暴露在足以熔化结晶聚合物物质的热下，并且因此使活性化学物质与可固化体系相接触时，它们改性了可固化的体系。该体系显示了好的稳定性，但是对于一些应用该体系的反应性太慢。Bitler 等的 WO 98/11166 公开了用于可固化体系的改性剂，它包括含有物理键合而不是化学键合到聚合物成分的活性化学成分的结晶性聚合物。活性化学组分和体系是与在 WO 96/27641 中公开的那些是类似的。Landec 销售了 Intelimer® 5012 名称的产品，它是用侧链可结晶的丙烯酸酯包囊化的二月桂酸二丁基锡。活性组分是部分处于颗粒的表面和/或可从颗粒上提取出。在一些应用中，活性组分在颗粒表面的存在或活性材料从颗粒上的可提取性，造成了含有包囊化活性物质的一些配方的不稳定。在一些配方中，通过可固化组合物的预熟化固化，可以显示这种不稳定。这是通过组合物粘度的增加来显示的。

需要这样的包囊化试剂，它在形成后不需要额外的操作步骤，例如冲洗，并且在单部分配方中可稳定相当长的时间，其中当需要时，通过施加一些外部作用例如压力、剪切或加热，其中的活性组分可被释放出。以另外的话说，该体系在室温下是稳定的，即不会产生固化而显示出的大幅度粘度增加，并且一旦暴露在释放包囊化活性试剂的条件下，例如包囊化试剂的熔融温度，它会快速固化。

在一个具体实施方案中，本发明为颗粒形式的包囊化活性试剂，该颗粒包含了在可结晶或热塑性聚合物中包囊化的活性试剂，其中包囊化活性试剂的颗粒尺寸为 3,000 微米或更小，其中在室温下，在颗粒形成后的第一次提取过程中，活性试剂不被大量从颗粒上提取出。在优选的具体实施方案中，包囊化颗粒在表面和在表面附近有壳层，它用来防止在室温下释放或提取活性试剂。优选地，壳层基本上不含活性试剂或含有不会不利地影响加入了它的任何配方的稳定性的低含量的活性试剂。在优选的具体实施方案中，本发明的颗粒具有在和接近颗粒表面的壳层和被壳层包围的颗粒的内部部分，其中壳层具有与内部部分的结晶结构不同的结晶结构，这样在室温条件下，在颗粒形成后的第一次提取过程中，活性试剂基本上不会从颗粒上提取掉。在优选的具体实施方案中，包囊剂为可结晶的聚合物，并且更优选地为侧链可结晶的聚合物，它包括了丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的共聚物或均聚物，其中聚合物具有 6 到 50 个碳原子的取代或未取代的侧链。在另一个具体实施方案中，热塑性或可结晶的聚合物具有 40℃ 到 250℃ 的转变点。优选地，活性试剂不被化学键合到包囊剂上。

在另一个具体实施方案中，本发明为制备包囊化试剂的方法，它包括 a) 用可结晶或热塑性聚合物接触活性试剂，其中的聚合物为熔融的，并且在接触的条件下活性试剂不挥发或显示低的挥发性；b) 形成 3000 微米或更小的颗粒；c) 以及将颗粒暴露在颗粒表面或表面附近的部分进行快速固化的条件下。在优选的具体实施方案中，本发明为制备包囊化活性试剂的方法，它包括在聚合物熔化的条件下加热可结晶或热塑性聚合物；用熔化的聚合物接触活性试剂，以将活性试剂分散或溶解在聚合物中；将分散或溶解在聚合物中的活性试剂倒在旋转盘上，这样形成了活性试剂在聚合物中的颗粒，颗粒从盘上旋转并固化；在该过程的条件下，其中的活性试剂不挥发，并且在室温条件下，在颗粒形成后的第一次提取中，活性试剂不会大量从形成的颗粒上提取掉。在另外一个具体实施方案中，本发明为以该段落中介绍的方法制备的产品。

在一个优选的具体实施方案中，活性试剂为包囊化的有机金属催化剂。

本发明的包囊化活性试剂不需要冲洗或抽取，以使它们在可固化组合物中稳定。这些包囊化活性试剂可以设计为在需要的温度下释放活性试剂。在室温下，本发明的包囊化活性试剂显示了优良的稳定性，并且一旦释放活性试剂就显示出相当快的反应性。而且，在制备后，包囊剂的存在不会造成固化组合物的粘接性或弹性的劣化。

活性试剂可以是任何的材料，这种材料在环境中是反应性的，并且它需要与环境分离直到需要活性试剂在环境中反应。活性试剂的实施例包括催化剂、加速剂、固化剂、生物活性化合物，例如药物、除草剂、肥料或杀虫剂。优选地，活性试剂为催化剂、加速剂、固化剂或它们的混合物。在包囊剂为液体状态，即熔化的温度下，活性试剂可以是任何溶解或与包囊剂形成非均相淤浆的材料。优选地，活性试剂可溶解在包囊剂中。在室温下，活性试剂可以是液体或固体之一，但是在操作温度下，它优选地为液体。活性试剂的熔点可以高于、小于或等于包囊剂的熔点。

优选地，活性试剂为有机金属或有机催化剂、固化剂或加速剂，在包囊化过程的温度下，它不会挥发或降解。优选地，活性试剂为硅烷醇缩合催化剂；氢化硅烷化催化剂；用于制备预聚物或热固性树脂的催化剂、固化剂或加速剂，例如聚氨酯预聚物或聚氨酯组合物、环氧树脂、乙烯基酯树脂、聚酯树脂、烯丙基树脂、聚硫树脂、酚醛树脂、氨基树脂。

在一个优选的具体实施方案中，活性试剂为有机金属催化剂，在包囊化的条件下，它不会挥发或降解。可以采用的其它催化剂种类为加速聚氨酯预聚物湿气固化的催化剂。用于聚氨酯反应的催化剂包括羧酸锡、有机硅钛酸酯、烷基钛酸酯、叔胺、硫醇锡；铅、钴、锰、铋或铁的环烷酸盐或链烷酸盐。有用的氨基甲酸酯形成的催化剂对于本领域技术人员是广为人知的，并且可以找到许多实例，例如在《聚氨酯手册》，第三章，§ 3.4.1 的 90-95 页，和在《聚氨酯化学和技术》，IV 章，129-217 页。优选的锡化合物包括有机羧酸的锡(II)盐，例如二乙酸锡(II)、二辛酸锡(II)、二乙基己酸锡(II)和二月桂酸锡(II)；有机羧酸的二烷基锡(IV)盐，例如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡；和羧酸的亚锡盐，例如辛酸亚锡、油酸亚锡、乙酸

亚锡和月桂酸亚锡。用于促进聚氨酯固化的其它催化剂包括二吗啉基二烷基醚、N-烷基苄基胺、N-烷基吗啉、N-烷基脂族多胺、N-烷基哌嗪、三乙撑二胺、脒，例如 2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶、叔胺，例如三乙胺三丁基胺、二甲基苄基胺、N-甲基，N-乙基，N-环己基吗啉、N,N,N',N'-四甲基乙撑二胺，N,N,N',N'-四甲基丁烷二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,6-己烷二胺，五甲基二乙撑三胺、四甲基二氨基乙醚、双(二甲基氨基丙基)脒、二甲基哌嗪、1,2-二甲基咪唑、1-氮杂双环[3.3.0]辛烷和 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷。

可用于本发明的活性试剂包括硅烷醇缩合催化剂，它可以促进活泼硅基的反应。硅烷醇缩合催化剂的实例为钛酸酯，例如四丁基钛酸酯、四丙基钛酸酯等；有机锡化合物，例如二月桂酸二丁基锡，马来酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、辛酸锡、环烷酸锡、二烷基锡的氧化物、二烷基锡的氧化物与邻苯二甲酸酯或烷烃二酮的反应产物、二(乙酰丙酮酸)二烷基锡(也通常表示为乙酰丙酮酸二烷基锡)；有机铝化合物，例如三乙酰乙酸铝、三乙基乙酸铝、二异丙氧基乙基乙酸铝等；铋盐和有机羧酸的反应产物，例如铋的三(2-乙基己酸盐)，铋的三(新癸酸盐)等；螯合化合物，例如四乙酰丙酮酸锆、四乙酰丙酮酸钛等；有机铅化合物，例如辛酸铅；有机钒化合物；胺化合物，例如丁基胺、辛基胺、二丁基胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二乙撑三胺、三乙撑四胺、油基胺、环己胺、苄基胺、二乙基氨基丙胺、亚二苄基二胺、三乙撑二胺、脒、二苄基脒、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、吗啉、N-甲基吗啉、2-乙基-4-甲基咪唑、1,1-二氮杂双环(5,4,0)十一碳烯-7(DBU)等，或它们与羧酸的盐等；由过量多元胺和多元酸得到的低分子量聚酰胺树脂；过量多元胺与环氧化合物的反应产物等。这些硅烷醇催化剂可以单独采用，或 2 种或多种结合使用。在这些硅烷醇缩合催化剂中，从固化性角度来看，有机金属化合物或有机金属化合物与胺化合物的结合是优选的。优选的硅烷醇缩合催化剂是有机金属化合物。更优选的是有机锡化合物，例如二丁基锡的氧化物、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、辛酸锡、环烷酸锡，二丁基氧化锡和邻苯二甲酸酯的反应产

物、二(乙酰丙酮酸)二丁基锡。

在另外一个具体实施方案中,活性试剂可以是环氧树脂组合物的固化促进剂。该促进剂优选地为脲或咪唑。优选的脲包括 3-苯基-1,1-二甲基脲; 3-(4-氯代苯基)-1,1-二甲基脲; 3-(3,4-二氯代苯基)-1,1-二甲基脲; 1,1'-(4-甲基间苯撑)双(3,3'-二甲基脲); 3-异甲基二甲基脲-3,5,5-三甲基环己基二甲基脲; 或 4,4'-甲撑双(苯基二甲基脲)。最优选的脲为 3-苯基-1,1-二甲基脲(PDMU)。优选的咪唑包括烷基或芳基咪唑,例如 2-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、2-乙基咪唑、2-异丙基咪唑和 2-苯基-4-甲基咪唑; 1-氟乙基的衍生物,例如 1-氟乙基-2-甲基咪唑, 1-氟乙基-2-苯基咪唑, 1-氟乙基-2-十一烷基咪唑和 1-氟乙基-2-异丙基咪唑; 和羧酸盐,例如 1-氟乙基-2-乙基-4-甲基咪唑-偏苯三酸酯。在本发明中可用作活性试剂的用于固化环氧树脂组合物的其它催化剂包括在美国专利 5,344,856 中有关部分公开的那些。

在另一个具体实施方案中,活性试剂可以是氢化硅烷化催化剂。这些氢化硅烷化催化剂在美国专利 5,567,833 在 17 栏, 26 到 54 行, 美国专利 5,409,995, 美国专利 3,971,751 和美国专利 5,223,597 中被介绍了。最优选的氢化硅烷化催化剂为氯铂酸。

在另一个具体实施方案中,活性试剂可以是胺或咪唑,它用作聚合物固化反应中的催化剂、固化剂或加速剂。在这里介绍的有用的胺包括是初级、二级或叔胺。

在另一个具体实施方案中,活性试剂为自由基催化剂或引发剂。自由基催化剂或引发剂在技术上是广为人知的,实施例在美国专利 4,618,653 和美国专利 5,063,269 在第 6 栏 37 到 54 行被公开了。

优选地,活性试剂为有机金属化合物,更优选地,活性试剂为有机锡化合物。进一步更加优选地,有用的有机锡化合物为二烷基氧化锡,例如二丁基氧化锡、二(乙酰丙酮酸)二烷基锡或二丁基氧化锡与邻苯二甲酸酯或戊烷二酮的反应产物。

在其中活性试剂为有机基活性试剂的具体实施方案中,必须注意要保证这样选择有机活性试剂和包囊剂,即在有机活性试剂不挥发的温度下,

有机活性试剂可在包囊剂中被包囊化。采用活性试剂可溶解的包囊剂降低了活性试剂的挥发性并促进所需颗粒的形成。在这里不挥发表明在包囊化活性试剂颗粒形成的条件下，在室温下，在颗粒形成后的第一次提取过程中，形成的颗粒基本上不显示活性试剂被提取。优选的，在颗粒形成的条件下，活性试剂具有低的分压。在具有极性性质的包囊剂中，例如聚酯、聚酰胺和侧链晶体高分子中，活性试剂显示了增高的溶解性。

包囊剂为热塑性或可结晶性聚合物，它具有从 40℃ 到 250℃ 的转变点。在这里采用的转变点表示在该温度下，热塑性或可结晶性聚合物发生了转变的温度，这造成了活性试剂的释放。一个转变点是热塑性或可结晶性聚合物融化并释放活性试剂的温度。另外一个转变点是热塑性或可结晶性聚合物变化到足以使活性试剂渗出颗粒的温度。优选的使热塑性或可结晶性聚合物物质应当在相对小的温度范围内越过转变点，例如熔化，这样可以很快发生活性试剂的释放。优选地，热塑性或可结晶性聚合物具有 40℃ 或更高，更优选地 50℃ 或更高，并且最优选地 60℃ 或更高的转变点。优选地，该热塑性或可结晶性聚合物具有在 250℃ 或更小，更优选地 200℃ 或更小，并且最优选地 110℃ 或更小的转变点。优选地，包囊剂为结晶性聚合物。

优选的热塑性聚合物包括苯乙烯类、苯乙烯丙烯腈类、低分子量的氯代聚乙烯类、可溶性纤维素类，丙烯酸类，例如基于甲基丙烯酸甲酯或环状脂肪族丙烯酸酯的聚合物。

优选地，结晶性聚合物为聚烯烃、聚酯、聚酰胺、苯氧基热塑性树脂、聚乳酸、聚醚、聚烷撑二醇或侧链可结晶性聚合物。更优选地，可结晶性聚合物为聚乙烯、聚丙烯、聚醚、聚乙二醇、苯氧基热塑性树脂、聚乳酸或侧链可结晶性聚合物。进一步更优选地，结晶性聚合物为聚乙烯、聚乙二醇或侧链可结晶性聚合物，以侧链丙烯酸酯聚合物为最优选。

结晶性聚合物可以从单个聚合物或从聚合物的混合物衍生来，并且聚合物可以是均聚物、两种或多种共聚单体的共聚物，包括无规共聚物、接枝共聚物、嵌段共聚物和热塑性弹性体。优选地，至少部分可结晶性聚合物是从侧链可结晶性 (SCC) 聚合物衍生来的。SCC 聚合物可以从例如

一种或多种丙烯酸类、甲基丙烯酸类、烯烃类、环氧类、乙烯基类、含有酯键、含有酰胺键或含有醚键的单体衍生来。优选的 SCC 聚合物种类在下面被详细介绍了。但是，本发明包括具有所需性能的其它结晶性聚合物。这些其它的聚合物包括例如在其中结晶性完全或主要由聚合物骨架造成的聚合物，例如含有 2 到 12 个，优选地 2 到 8 个碳原子的 α -烯烃的聚合物，例如具有结构式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 单体的聚合物，其中 R 为氢、甲基、丙基、丁基、戊基、4-甲基戊基、己基或庚基，以及其它的聚合物，例如聚酯、聚酰胺和聚烷撑氧化物，例如聚四氢呋喃。结晶度即 DSC 熔化热至少为 10J/g，特别地至少 20J/g 为优选的。聚合物种类的立体性质也极大地决定了活性基团的可获得性。

可以用于本发明的 SCC 聚合物种类包括从已知的 SCC 聚合物衍生来的那些，例如从一种或多种单体衍生来的聚合物，例如取代和未取代的丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类、氟代丙烯酸酯类、乙烯基酯类、丙烯酰胺类、甲基丙烯酰胺类、马来酰亚胺类、 α -烯烃类、对烷基苯乙烯类、烷基乙烯基醚类、烷基乙烯氧化物类、烷基磷腈类和氨基酸类；多异氰酸酯类；聚氨酯类；聚硅烷类；聚硅氧烷类；和聚醚类；含有长链可结晶基团的所有这些聚合物。适合的 SCC 聚合物已被介绍在例如 J. Poly. Sci., 60, 19(1962), J. Poly. Sci. (聚合物化学) 7, 3053 (1969), 9, 1835, 3349, 3351, 3367, 10, 1657, 3347, 18, 2197, 19, 1871, J. Poly. Sci. 聚合物物理版. 18, 2197(1980), J. Poly. Sci. Macromol. Rev. 8, 117 (1974), 《大分子》, 12, 94 (1979), 13, 12, 15, 18, 2141, 19, 611, JACS 75, 3326 (1953), 76; 6280, Polymer J. 17, 991 (1985) 和 Poly. Sci. USSR 21, 241 (1979)。

被优选地用于本发明的 SCC 聚合物种类可以广义地定义为含有下面一般结构式的重复单元的种类：



其中 Y 为组成聚合物骨架一部分的有机基团并且 Cy 包含可结晶的基团。可结晶基团可以直接或通过二价有机或无机基团连接到聚合物骨架上，

例如酯基、羰基、酰胺基、羟基(例如苯撑)、氨基或醚键,或通过离子盐连接(例如羧基烷基的铵、铊或铋的离子对)。基团 Cy 可以是脂肪族或芳香族的,例如至少 10 个碳的烷基、至少 6 个碳的氟代烷基或对烷基苯乙烯,其中的烷基含有 6 到 24 个碳原子。SCC 种类可以含有具有一般结构式的两种或多种不同的重复单元。SCC 也可以含有其它重复单元,但是这些其它单元的量优选地满足可结晶基团的总重量至少等于例如剩余链段重量的两倍。

优选的 SCC 种类包含含有总共为该聚合物骨架的碳原子的至少 5 倍的碳原子的侧链,特别地,侧链包含含有 12 到 50 个,特别地 14 到 22 个碳原子的线型聚甲撑基团,或含有 6 到 50 个碳原子的线型的全氟代或基本上全氟代的聚甲撑基团。含有这些侧链的聚合物可以通过聚合一种或多种相应的线型脂肪族丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类或类似的单体,例如丙烯酰胺类或甲基丙烯酰胺类来制备。可以以单独单体或已确认单体的混合物形式从商业上得到大量这些单体,例如 C12A, C14A, C16A, C18A, C22A; C18A, C20A 和 C22A 的混合物, C26A 到 C40A 的混合物, 氟代 C8A(来自美国 Hoechst 的 AE800)和氟代 C8A, C10A 和 C12A 的混合物(来自美国 Hoechst 的 AE12)。聚合物也可以任选地含有从一种或多种其它共聚单体衍生来的单元,这些单体优选地选自其它的烷基、羟基烷基、和烷氧基烷基的丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类(例如甲基丙烯酸缩水甘油酯); 丙烯酰胺类和甲基丙烯酰胺类; 丙烯酸类和甲基丙烯酸类; 丙烯酰胺; 甲基丙烯酰胺; 马来酸酐; 和含有酰胺基团的共聚单体。这些其它的共聚单体一般以总重量小于 50%, 特别地小于 35%, 更特别地小于 25%, 例如 0 到 15% 的总量出现。加入它们可以改性聚合物的转变点或其它物理性能。含有这些聚甲撑侧链的聚合物的转变点受可结晶侧链上的碳原子数的影响。例如, C12A, C14A, C18A, C20A, C22A, C30A, C40A 和 C50A 的均聚物分别典型地具有 20, 36, 49, 60, 71, 76, 96 和 102℃ 的熔点, 而相应的甲基丙烯酸正-烷基酯的均聚物典型地具有 10, 26, 39, 50, 62, 68, 91 和 95℃ 的熔点。这些单体的共聚物一般具有中间的熔点。与其它单体, 例如丙烯酸或丙烯酸丁酯的共聚物典型地具有较低一些的熔点。

可以提供 SCC 基团以用于本发明的其它聚合物包括正烷基的 α -烯烃类的无规立构和全同立构聚合物(例如分别具有 T_m 为 30℃ 和 60℃ 的 C_{16} 烯烃的无规立构和全同立构聚合物); 正烷基甘油基醚类聚合物(例如 C_{18} 烷基缩水甘油基醚的聚合物); 正烷基乙烯基醚类的聚合物(例如具有 T_m 为 55℃ 的 C_{18} 烷基乙烯基醚的聚合物; 具有 T_m 为 60℃ 的正烷基- α -环氧化物的聚合物); 氧羰基酰氨基乙基甲基丙烯酸正烷基酯类(例如分别具有 T_m 为 56℃、75℃ 和 79℃ 的 C_{18} IEMA、 C_{22} IEMA 和 C_{30} IEMA 的聚合物); 正氟代烷基的丙烯酸酯类的聚合物(例如分别具有 T_m 为 74℃ 和 88℃ 的 C_8 的十六氟代烷基的丙烯酸酯的聚合物和 C_{8-12} 烷基的氟代丙烯酸酯类混合物的聚合物); 正烷基噁唑啉类的聚合物(例如具有 T_m 为 155℃ 的 C_{16} 烷基噁唑啉的聚合物); 通过丙烯酸羟烷基酯或甲基丙烯酸羟烷基酯与烷基异氰酸酯反应得到的聚合物(例如通过反应丙烯酸羟乙酯与 C_{18} 或 C_{22} 烷基异氰酸酯反应得到的聚合物, 并且分别具有 78℃ 和 85℃ 的 T_m); 和通过反应二官能度的异氰酸酯、丙烯酸羟烷基酯或甲基丙烯酸羟烷基酯和一级脂肪醇得到的聚合物(例如通过反应六亚甲基二异氰酸酯、丙烯酸 2-羟基乙酯和 C_{18} 或 C_{22} 醇得到的聚合物, 它们分别具有 103℃ 和 106℃ 的 T_m)。

用于本发明的优选的 SCC 聚合物种类包含 30 到 100%, 优选地 40 到 100% 的从至少一种单体衍生来的单元, 该单体是选自丙烯酸烷基酯类、甲基丙烯酸烷基酯类、N-烷基丙烯酰胺类、N-烷基甲基丙烯酰胺类、烷基噁唑啉类、烷基乙烯基醚类、烷基乙烯基酯类、 α -烯烃类、烷基 1,2-环氧化物类和烷基缩水甘油基醚类, 其中烷基为含有 12 到 50 个碳原子的正烷基, 和相应的氟代烷基单体, 其中热致烷基(thermoalkyl)基团为含有 6 到 50 个碳原子的正氟代烷基; 包含 0 到 20% 的从至少一种单体衍生来的单元, 该单体是选自丙烯酸烷基酯类、甲基丙烯酸烷基酯类、N-烷基丙烯酰胺类、烷基乙烯基醚类和烷基乙烯基酯类, 在这里烷基为含有 4 到 12 个碳原子的正烷基; 并且包含 0 到 15% 的至少一种极性单体衍生来的单元, 该单体是选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、醋酸乙烯酯和 N-乙基吡咯烷酮。这些 SCC 基团也可含有由其它单体衍生来的单元, 以改变与基质的相容性, 或

提高含有改性试剂的反应产物的模量；这些单体包括苯乙烯、醋酸乙烯酯、单丙烯酸官能度的聚苯乙烯。优选地，采用的侧链液晶聚合物不含大量的官能团，例如具有活泼氢原子的那些，因为大量活泼氢原子的存在增加了聚合物的粘度，并且可以不利地影响用于制备包囊化活性试剂颗粒的过程。

SCC 聚合物种类数均分子量优选地为小于 200,000，更优选地小于 100,000，特别地小于 50,000，更特别地为 1,000 到 20,000。可以调节 SCC 聚合物种类的分子量（例如通过反应条件的选择和加入链转移剂），以优化连接基团的反应性而基本上不改变 T_m 。

包囊化的活性试剂可以通过下面的过程来制备：a) 在温度足以熔化包囊剂材料并且不高到使活性试剂挥发的温度下，将活性试剂分散或溶解在包囊剂材料中；b) 形成被包囊剂材料分散的活性试剂的液滴；和 c) 冷却液滴以固化包囊剂。任选地，该过程可以进一步包括 d) 用溶解活性试剂但不溶解包囊剂的溶剂接触液滴，以从包囊剂材料的表面除去活性试剂。优选的是不用最后一步。该过程在美国专利 5,601,761 中被介绍了。更特别地将包囊剂加热直到它处于液体状态，即熔化。这之后，将活性试剂分散在包囊剂中。优选地，在包囊剂熔化的条件下，活性试剂不挥发。混合物优选地形成 3000 微米或更小的颗粒。可以采用液体组合物或分散体并将它形成需要尺寸的颗粒或液滴的任何方法，例如以任何方法雾化颗粒或将液体组合物滴在旋转盘上。这之后，将颗粒暴露在颗粒表面快速固化的条件下。快速固化表示，在室温下在颗粒制备后的第一次提取过程中，在形成的颗粒中的活性试剂基本上不会从形成的颗粒上提取出。快速固化另外的证据是形成了颗粒的壳，其中与颗粒的内部相比，包囊剂具有不同的结晶结构。一般，快速固化表明颗粒在表面以大约数秒，优选地十秒或更少和更优选地 5 秒或更少时间固化。确信的是将颗粒暴露在快速淬冷下，得到了颗粒所需的结构和性能。可以采用使颗粒在表面快速固化的任何方法。在室温下，将颗粒通过空气或惰性气体区或通过冷却区是快速固化颗粒表面的一种方法。可以采用将熔化配方的颗粒分散在冷却区，例如空气区的任何过程。

在进行该过程中，选择该过程的温度使包囊剂处于熔化或液体形式，并具有对使用的操作技术，例如旋转盘适当的粘度。而且，应该选择温度和其它操作条件，以使活性试剂不挥发。一般，在这里采用的不挥发或低挥发性表示活性试剂具有低的分压。本领域中的技术人员可以很容易决定适当的条件和组分以及可接受的挥发水平。一般，活性试剂与包囊剂接触的优选的温度为 40℃或更高，更优选地 100℃或更高，最优选地 120℃或更高，和最优选地 250℃或更低，更优选地 200℃或更低并且最优选地 180℃或更低。

用于制备颗粒的优选的过程是旋转盘过程。在旋转盘过程中，优选地是制备的混合物具有适合旋转盘使用的粘度。优选地，材料的粘度为 500 厘泊或更小，更优选地 100 厘泊或更小，并且最优选地 50 厘泊或更小。为了达到高粘度聚合物加工的适当粘度，需要向混合物中加入溶剂或增塑剂。这不是优选的，这在于溶剂的存在会造成费用增加和安全以及环境问题。在本过程的优选的具体实施方案中，活性试剂溶解在熔化的聚合物中。确信的是这样获得了更好的分散和分布，并且降低了活性试剂的挥发性。在活性试剂或它的混合物不挥发的温度下，活性试剂优选地与在熔融状态下的包囊剂混合。在这些条件下，在室温下制备的颗粒不会显示出活性试剂的大量提取。这产生了非常稳定的包囊化活性试剂，并且从这种活性试剂制备了非常稳定的粘合剂配方。优选地，被倒于盘上的熔融混合物的温度为 75℃或更高，更优选地，100℃或更高，并且最优选地 120℃或更高，并且为优选地 250℃或更低，更优选地 200℃或更低，并且最优选地 180℃或更低。优选地，盘以 500 转/分钟或更高，更优选地 1,000 转/分钟或更高，并且最优选地 5,000 转或更高的转速旋转。盘的旋转速度的上限是实际性。

在一个优选的具体实施方案中，包囊化活性试剂优选地显示了结晶性聚合物的壳，其中分散了活性试剂的聚合物的混合物。该壳层的结晶结构与包囊化试剂的颗粒内部的结晶结构是不同的。优选地，在颗粒表面或表面附近的壳中没有大量的活性试剂。确信的是在颗粒表面或表面附近的壳层防止了活性试剂的溶剂提取活性试剂。当颗粒与活性试剂的溶

剂相接触时, 该层的存在是由没有被大量提取的活性试剂来显示的。颗粒抵抗用溶剂提取活性试剂的能力是在室温下, 包囊化活性试剂稳定存在配方中的表现, 这说明在室温下, 不会有大量的活性试剂与可固化组合物相接触并引发固化。在一个优选的具体实施方案中, 确信的是本发明的包囊化活性试剂优选地具有结晶性聚合物的壳, 该聚合物具有与颗粒内部的聚合物的结构有些不同的结晶结构。优选地, 活性试剂不被大量地从在包囊剂中的活性试剂的颗粒中提取出。用基本上不提取表明不需要用溶剂冲洗颗粒的表面, 以使颗粒在粘合剂配方中稳定。当颗粒与活性试剂溶剂或增塑剂接触时, 优选地, 基于在包囊化活性试剂中的活性试剂的量, 基本上不提取表明 10%或更少, 更优选地 5%或更少, 进一步更优选地 1%或更少, 进一步更优选地 0.5%重量或更少和最优选地 0.1%重量或更少的活性试剂被溶剂或增塑剂提取掉。在一些具体实施方案中, 被提取的活性试剂的量低于用来测定活性试剂的分析技术的测定限度, 如在这里的实施例 36 中显示。当释放时, 活性试剂可快速地活化或引发反应或固化。优选地, 颗粒具有 3000 微米或更小, 更优选地 300 微米或更小, 进一步更优选地 150 微米或更小, 并且最优选地 70 微米或更小的颗粒尺寸。优选地, 颗粒具有 10 微米或更大, 更优选地 30 微米或更大, 并且进一步更优选地 50 微米或更大的颗粒尺寸。确信的是窄的颗粒尺寸分布提高了本发明的颗粒在所需应用中的性能。优选地, 颗粒显示了窄的颗粒尺寸分布。在这里, 窄的颗粒尺寸分布表明不存在大量的具有尺寸高于颗粒的中值颗粒尺寸 5 倍, 并且更优选地高于中值颗粒尺寸的 2 倍的颗粒。在这里采用的颗粒尺寸可以通过在实施例 36 中公开的激光散射颗粒尺寸分析来测定。在优选的具体实施方案中, 颗粒具有低的长宽比并且更优选地为球型形状。活性试剂在包囊剂颗粒中的浓度优选地为 1 重量%或更高, 更优选地 20 重量%或更高, 并且最优选地 25 重量%或更高。基于活性试剂和包囊剂材料的总重量, 活性试剂在颗粒中的浓度优选地为 70 重量%或更低, 更优选地 65 重量%或更低, 进一步更优选地到 50 重量%或更低, 并且最优选地到 45 重量%或更低。

本发明的包囊化活性试剂显示了快速的活化时间。活化时间表示使固

化反应开始需要的时间，它是以凝胶化起始显示的。该时间是通过将组合物暴露在使包囊试剂释放活性试剂的方式，例如热源，下的时间到可察觉的凝胶出现的时间来测定的。包囊化活性试剂显示的活化时间接近未包囊化活性试剂的活化时间。因此，活性试剂的包囊化不会大大减慢可固化组合物的活化反应。在优选的具体实施方案中，在暴露在活化条件下 10 分钟或更短，并且更优选地 5 分钟或更短，并且最优选地 5 分钟或更短后，含有包囊化活性试剂的配方开始固化。

本发明的包囊化活性试剂可以用于需要控制活性材料释放的任何环境中。可将包囊化活性试剂混合到活性组分或其它辅剂的配方中。为了活化反应，将配方暴露在释放活性试剂的条件下。这些条件可以是暴露在必要的温度下，在该温度下，包囊材料熔化或活性试剂可以渗透包囊剂。另外，条件可以是剪切或暴露在超声波下，这使得包囊材料释放活性材料。本发明的包囊化活性试剂可用于粘合剂和涂料配方中。

在可固化配方中，本发明的包囊化活性试剂显示了优良的稳定性。当暴露在环境条件 (23℃ 和 50% 的相对湿度) 下，含有包囊化活性试剂的配方优选地显示了超过 3 天，并且进一步更优选地 5 天或更长的稳定性。稳定性表明组合物不完全固化，并且优选地表明组合物没有进行通过粘度增加显示的明显的交联。

将下面的实施例包括进来只是为了说明的目的，并且不限制权利要求书的范围。除了另外说明，所有份和百分数都是用重量表示。

实施例 1

将 C₂₂ 聚丙烯酸酯均聚物 (从 Landec Corporation, MenloPark, California 得到) (800g) 加热到熔化 (熔点大于 70℃) 并加入 Neostann® U-220 二(乙酰丙酮酸) 二丁基锡 (200g)。锡催化剂溶解在熔化的聚合物中，并将溶液加热到 130℃。以 132 克/分钟的速度将在聚丙烯酸酯中的锡催化剂溶液泵送到已被加热到 125℃ 并且以 15,000 转/分钟的速度旋转的旋转盘的表面。熔化溶液形成了颗粒，在 7 到 8 分钟内，它被旋转到在收集室的环境空气中。颗粒沉积在底板上并被收集到“包肉”纸上。最终的产品为具有以光学显微镜观察到的 20-80 微米范围内的颗粒尺寸

的黄色粉末固体。

实施例 2

以在实施例 1 中介绍的同样方法将 C_{22} 丙烯酸酯单体和 1% 的丙烯酸的共聚物(从 Landec Corporation, Menlo Park, California 得到, 批号 10011) (800g) 加热到熔化(熔点大于 70°C) 并加入 Neostann® U-220 二(乙酰丙酮酸) 二丁基锡(200g)。同样, 锡催化剂溶解在熔化的聚合物中, 并将溶液加热到 155°C 。以 132 克/分钟的速度将在聚丙烯酸酯中的锡催化剂溶液泵送到已被加热到 159°C 的旋转盘的表面。熔化溶液形成的颗粒, 在 7 分钟内, 它被旋转和在收集室中的环境空气中。形成的颗粒沉积在底板上并被收集到包肉纸上。最终的产品为具有以光学显微镜观察到的 20-80 微米范围内颗粒尺寸的本色粉末固体。

将包囊化锡催化剂配制成模型硅酮室温可硫化(RTV)配方, 并评价稳定性和反应性。

配方 1

5.0 g Kaneka S-303H 甲氧基甲硅烷基封端的聚丙烯氧化物基料的聚醚
2.0 g Palatinol 711P 混合的线型邻苯二甲酸烷基酯增塑剂
0.175 g 在实施例 1 中介绍制备的 Neostann U-220 锡催化剂

对比配方 1

5.0 g Kaneka S-303H 甲氧基甲硅烷基封端的聚丙烯氧化物基料的聚醚
2.0 g Palatinol 711P 混合的线型邻苯二甲酸烷基酯增塑剂
0.035 g Neostann U-220 锡催化剂(未包囊化)

在室温条件下, 配方 1 具有 16-17 天的储存稳定性而不会凝胶化。但是, 对比配方 1 在数小时内凝胶。

在储存 17 天后, 在固定于 100°C 的热板上对配方 1 加热 2.5 分钟, 固化被启动并且在数小时内(一个晚上)出现凝胶。

实施例 3 到 35

由不同的包囊剂和催化剂材料制备几种包囊化活性试剂。包囊剂的催化剂材料罗列如下。表 1 为制备的包囊化活性材料、负载量、颗粒尺寸和操作温度的清单。制备颗粒的过程在实施例 1 中介绍了。

包囊化材料

- A. 8,000 分子量的聚乙二醇
- B. 95%重量的 5,000 分子量的甲氧基聚乙二醇和 5%重量的 100,000 分子量的聚乙二醇的混合物。
- C. 98%重量的 5,000 分子量的甲氧基聚乙二醇和 2%重量的 Monamide S 的混合物。
- D. 95%重量的 8,000 分子量的聚乙二醇和 5%重量的聚乙二醇的混合物。
- E. Polywax 500 聚乙烯蜡

从 Landec Polymers F 得到的 C₂₂ 侧链可结晶聚丙烯酸酯均聚物。C₂₂ 侧链可结晶的聚丙烯酸酯具有含有 1%羧基的丙烯酸酯基团。

催化剂

- A. Neostann® U-220 二(乙酰丙酮酸) 二丁基锡
- B. 二(2-乙基己酸) 二丁基锡
- C. 二丁基氧化锡

表 1

实施例 编号	壳	核	负载量, %	盘速率 转/分钟	加料速度, 克/分	颗粒尺寸, 微米	操作温度, ℃
3	A	A	30	13,000	100	5-125	75
4	A	A	30	14,000	100	5-125	75
5	B	A	30	14,000	100	<300	80
6	C	A	30	14,000	100	<300	80
7	B	A	20	14,000	100	<300	100
8	B	B	30	14,000	100	<300	100
9	D	A	30			20-710	105
10	B	A	30	13,000	100	20-710	90
11	B	A	30	13,000	100	20-710	90
12	E	A	20	12,000	110	20-125	120
13	E	A	20	12,000	110	25-125	120
14	E	C	20	12,000	110	25-125	120
15	F	A	20	15,000	130	15-90	130
16	G	A	20	15,000	130	15-90	150
17	G	A	20	15,000	130	<100	150
18	G	A	50	15,000	130	<100	150
19	G	A	40	15,000	130	<100	150
20	G	A	30	15,000	130	<100	150
21	G	A	10	15,000	130	<100	150
22	G	D	20	15,000	130	<100	150
23	F	A	20	15,000	130	<100	150
24	H	A	20	15,000	130	15-125	150
25	H	A	20	15,000	130	20-100	150
26	F	A	20	15,000	130	20-100	150
27	F	A	20	15,000	130	20-100	150
28	F	A	20	15,000	130	20-100	150
29	F	A	20	15,000	130	20-100	150
30	F	A	20	15,000	130	20-100	150
31	F	A	20	15,000	130	20-100	150
32	F	A	20	15,000	130	20-100	150
33	F	A	20	15,000	130	20-100	150
34	F	A	20	15,000	130	20-100	150
35		无		15,000	130		150

实施例 36 和对比实施例 A 和 B

制备三种配方以将本发明的包囊化催化剂与根据 WO 98/11166 的公开说明书制备的包囊化催化剂作对比。模型配方 1 被用作测试的基准。用手混合样品直到树脂和增塑剂均匀，并且包囊被很好地分散。包囊剂为 C₂₂ 侧链聚丙烯酸酯聚合物，它具有 12,000 的平均分子量和 7,000 的数均分子量。催化剂为 Nitto Denko 在 Neostann U-220 商标和牌号下出售的乙酰丙酮酸二丁基锡。颗粒含有 80%重量的包囊剂和 20%重量的催化剂。包囊化锡颗粒的理论锡含量为 5.5%重量。在实施例 36 中，采用在实施例 1 介绍的过程制备包囊化催化剂。在对比实施例 A 中，采用在 WO 98/11166 中实施例 1 和 4 介绍的过程制备包囊化催化剂。在对比实施例 B 中，采用喷雾干燥过程制备包囊化催化剂。

对每个试样测定锡含量、颗粒尺寸、反应性、稳定性和催化剂的提取性。采用下面的测试过程。

用中子活化法进行元素锡的分析。试样和标样在中子场中被辐照以产生研究中的元素的放射线同位素。这些放射线同位素以活化元素释放 γ 射线的特征衰减。在锡的场合，两种同位素放射出能量为 160 和 332 KeV 的 γ 射线。这两种同位素的半衰期分别为 40.1 和 9.6 分钟。在一定的衰减期间后，采用高纯度锗检测剂，测定每个试样和标样的 γ 射线光谱。在对放射线同位素的衰减校正后，研究中的 γ 射线的峰面积(为 160 和 332 KeV)与已知浓度的标样的峰面积进行对比。然后，峰面积的比用来计算试样中所研究的元素的浓度。

将已知量的每个试样装到 2-打兰聚乙烯小瓶中，分散在高纯度石墨中，然后封闭。向 2-打兰小瓶中装载已知的量，用高纯度水稀释标样至适当的体积，然后封闭有制备标样的小瓶。然后，在核反应器的“Lazy Susan”设备中以 10 千瓦的能量水平辐照试样和标样 10 分钟。在 10 分钟衰减后，用基于计算机的多频道分析器，用两个高纯度锗检测仪获得 400 秒下它们各自的 γ 射线光谱。采用 Canberra●软件和标准对比技术计算锡的浓度。下面的核反应用来测定在催化剂试样中的锡。

$^{122}\text{Sn}(n, \bullet)^{123\text{m}}\text{Sn}; T_{1/2}=40.1 \text{ 分钟}; \bullet\bullet\text{能量: } 160\text{KeV}; ^{124}\text{Sn}(n, \bullet\bullet)^{152\text{m}}\text{Sn}; T_{1/2}=9.6 \text{ 分钟}; \bullet\text{能量: } 332\text{KeV}$

采用 Horiba LA 910 激光散射颗粒尺寸分析仪测定颗粒尺寸。通过将

包囊与 0.1%的 Aerosol OT 100 一起分散在 Isopar G 中来制备试样。试样用声波处理以破坏聚集体。

采用基于光模糊化的颗粒分析仪也分析了试样的颗粒尺寸。设备包括 Climet Cl-1000 信号处理机和 RLV2-100EH 或 RLV5-250EH 传感器。取大约 0.15g 材料并将它放置在 25 毫升小瓶中来制备试样。将 3-5 毫升的在异丙醇中的 1% Triton X-100 加入到干粉中以弄湿颗粒。然后，分散体用声波处理大约 30 秒以破坏任何的聚集体。然后，将大约 20 毫升的水加入到分散体中以进一步稀释它。使分散体通过 250 微米(60 目)的筛子，以除去任何的大颗粒。将通过筛子的大约 0.1 毫升的稀释分散体加入到大约 225 毫升的水中，并将最终的分散体转移到基于光模糊化的颗粒尺寸分析仪，即配以传感器的 Climet Cl-1000。通过分析聚苯乙烯球的单分散试样来评价测量的准确度。

对于反应性研究，将配方的大约 2-2.5g 试样倒入 1.4g 的铝称重盘。通过将盘放置在加热到 100℃的热板上 2.5 分钟来完成包囊的活化。然后，在室温下将试样储存在实验室工作台上并检测凝胶化反应。记录活化后形成凝胶的时间。

对于稳定性研究，将配方的大约 2-2.5g 试样倒入 1.4g 的铝称重盘。将试样放置在设定于 85° F 的烘箱中。记录形成凝胶的时间。

进行提取研究的配方为 10 份重量的包囊和 90 份重量的庚烷。将包囊和庚烷加入到 Erlenmeyer 烧瓶中。在室温下，在配以磁力搅拌棒的加盖烧瓶中混合包囊的分散体 30 分钟。试样在带有 1 号 Whatman 过滤纸的隔膜的布氏漏斗上过滤，干燥并分析锡。

表 2 显示了每个试样的元素锡分析。

表 2

实施例	说明	元素锡, %
对比 A	空气研磨的	5.78 ± 0.1
对比 B	喷雾干燥的	5.43 ± 0.1
实施例 36	旋转盘	5.48 ± 0.06

表 3 列出了由上面介绍的基于光模糊化的颗粒尺寸分析仪测定的包囊的颗粒尺寸。

表 3
包囊的颗粒尺寸

实施例	说明	数量平均, 微米	面积平均, 微米	体积平均, 微米	体积中值, 微米
对比 A	空气研磨的	9.0	20.0	49.5	27.7
对比 B	喷雾干燥的	10.6	40.7	108.2	67.4
36	旋转盘	22.5	49.6	61.0	59.7

对比实验 A (空气研磨)和对比实验 B(喷雾干燥)具有大量保留在 250mm 筛上的颗粒。特别地, 从对比实验 B 得到的试样具有很大的颗粒存在。与其它两种试样任一相比, 由旋转盘方法制备的实施例 36 具有窄的颗粒尺寸分布。总之, 旋转盘试样具有明显更低的大于 250 微米的颗粒分率。

将粉末与 0.1 的 Aerosol OT 100 一起分散在 Isopar G 中, 采用的对比包囊化催化剂的颗粒尺寸也采用 Horiba LA 910 激光散射颗粒尺寸分析仪来测定。试样用声波处理来破坏聚集的颗粒。结果总结于表 4 中。

表 4

实施例	说明	1 号实验	2 号实验	3 号实验
对比 A	空气研磨	48	52	31
对比 B	喷雾干燥	41	46	51
36	旋转盘			63

表 5 显示了根据包囊化催化剂的反应性和稳定性的性能对比。

表 5

实施例	说明	反应性, 分钟	稳定性, 天
对比 A	空气研磨	<2	<<0.25
对比 B	喷雾干燥	<90	<2
36	旋转盘	0*	>21

*在热板上凝胶化

这些结果的对比显示, 与通过空气研磨(对比 A)或喷雾干燥(对比 B)制备的试样中任一个相比, 通过旋转盘过程制备的实施例 36 的催化剂明显具有更好的稳定性和反应性。

表 6 显示了提取研究的结果。

表 6					
实施例	说明	冲洗前的锡%	冲洗后的锡%	损失的锡%	稳定天数
对比 A	空气研磨	5.78 ± 0.1	3.77 ± 0.05	7	<<0.25
对比 B	喷雾干燥	5.43 ± 0.1	5.14 ± 0.09	35	<2
36	旋转盘	5.48 ± 0.06	5.59 ± 0.09	0	<21

在室温下，庚烷是 Neostann U-220 锡催化剂的良溶剂，但是为 Intelimer 8065 侧链结晶性丙烯酸酯聚合物的不良溶剂。因此，用庚烷冲洗包囊预计或者除去保留在包囊表面的锡催化剂，或者从包囊内部提取出锡。基于此，在这些测试结果和配方稳定性之间可以预测出相互关系。采用实施例 36(旋转盘)试样得到最好的稳定性(>21 天)，它也具有最低程度的流失锡量。这些结果证明根据实施例 36(旋转盘)制备的包囊优于根据实施例 A 或 B(空气研磨或喷雾干燥方法)制备的包囊。

对于实施例 36(旋转盘)试样，颗粒尺寸分布更窄，并具有较低的大于 250 微米的颗粒分率。实施例 36(旋转盘)试样的反应性更高，在这个实验系列中，固化是在热板上得到的。对比实施例 A(空气研磨)试样具有接近于实施例 36(旋转盘)试样的反应性。对比实施例 B(喷雾干燥)试样具有低得多的反应性。由旋转盘制备的实施例 36 试样的稳定性优于对比实施例 A(空气研磨)或对比实施例 B(喷雾干燥)试样中任一个。对比实施例 B(喷雾干燥)试样具有优于对比实施例 A(空气研磨)试样的稳定性。对于实施例 36(旋转盘)试样，稳定性和反应性的结合得最好，在反应性和稳定性研究两方面，性能上优于对比实施例 A(空气研磨)和对比实施例 B(喷雾干燥)试样任何一个。两种对比试样的性能表明用于它们制备的两种操作技术在稳定性和反应性之间的性能上造成了牺牲。该差别与颗粒尺寸有关。即与根据对比实施例 A(空气研磨)制备的颗粒相比，根据对比实施例 B(喷雾干燥)制备的较大颗粒具有更低的活性和更高的稳定性。在稳定性和可提取的锡催化剂之间存在着关系。在实施例 36(旋转盘)得到的很低程度的可提取锡对应了更高的稳定性。

实施例 37 和实施例 38 和对比实施例 C 到 J

用在实施例 36 和对比实施例 A 和 B 介绍的三种包囊化催化剂，并采用从 Nitto 得到的未包囊化的二乙酰丙酮酸二丁基锡 Neostan™ U220 制备根据配方 2 的配方。配方 2 包含 100 份重量的基于 Kaneka S-303H 的甲氧基甲硅烷基封端的聚丙烯氧化物的聚醚、40 份重量的混合邻苯二甲酸烷基酯增塑剂、Platinol™ 711P 增塑剂和 3.416 份包囊化催化剂或 0.5 份未包囊化的催化剂。另外，在配方 3 中，测定同样的四种催化剂体系。配方 3 包含 99 份重量的基于 Kaneka S-303H 的甲氧基甲硅烷基封端的聚丙烯氧化物的聚醚、1 份重量的水和 3 份重量的包囊化催化剂或 0.6 份重量的未包囊化催化剂。根据下面的过程测定配方。在设定于 100℃ 的热板上加热 7 克试样配方 2.5 分钟，并记录直到该配方凝胶的时间。注意并记录试样不粘的时间。注意并记录直到配方固化的时间。将 7 克每个配方暴露在 85° F 下并记录直到凝胶形成的时间。结果总结于表 7 中。

表 7

实施例	配方	催化剂种类	凝胶化时间, 分钟	不发粘时间, 分钟	固化时间, 分钟	稳定性, 天
对比 C	1	未包囊化	4	7	30	7
对比 D	1	未包囊化	4	7	30	7
37	1	旋转盘	3	12	180	10400
对比 E	1	喷雾干燥	25	48	400	1800
对比 F	1	空气研磨	3	13	185	800
对比 G	2	未包囊化	2.5	5	8	6
对比 H	2	未包囊化	2.5	5	8	6
38	2	旋转盘	3	20	160	9600
对比 I	2	喷雾干燥	10	65	520	1680
对比 J	2	空气研磨	3	18	150	640

在表 6 中介绍的配方也进行下面的测试。在 25℃ 下，用 4 号转子，采用型号 LVT 的 Brookfield 粘度计测定配方达到 50,000 厘泊的时间。对于短时间范围，试样连续测定，并且对于较长时间试样，进行点测定。

在 25℃ 下，对在铝盘中的 10 克试样测定凝胶时间。以试样可以用刮刀接触并且刮刀保持干燥的时间来测定凝胶时间。不粘时间为在该时间下，试样不再具有表面粘性，具有干燥表感的时间。在 25℃ 下测定的固化时间被测定为达到采用肖氏 A 硬度计测定的最终热固化性能的 90% 的时间。结果总结于表 8 中。

表 8

实施例	配方	催化剂种类	凝胶化时间, 分钟	不发粘时间, 分钟	固化时间, 分钟	稳定性, 天
对比 C	1	未包囊化	3.5	10	2	8
对比 D	1	未包囊化	3.5	10	2	8
37	1	旋转盘	90	>10080	>168	>168
对比 E	1	喷雾干燥	1500	2100	120	140
对比 F	1	空气研磨	40	420	10	20
对比 G	2	未包囊化	4	8	1	5
对比 H	2	未包囊化	4	8	1	5
38	2	旋转盘	120	>10080	>168	>168
对比 I	2	喷雾干燥	400	1900	100	120
对比 J	2	空气研磨	35	40	4	18