



(51) МПК

*C08J 9/32* (2006.01)*B01J 13/02* (2006.01)*B32B 15/02* (2006.01)*C08F 120/02* (2006.01)*C09J 151/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2002109811/04, 30.08.2001

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
30.08.2001(30) Конвенционный приоритет:  
06.09.2000 (пп.1-56) US 60/230,365

(43) Дата публикации заявки: 27.12.2003

(45) Опубликовано: 10.02.2007 Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 4089802 A, 16.05.1978. US 4100103  
A, 11.05.1978. US 4444699 A, 24.04.1984. US  
4622267 A, 11.11.1986. SU 692543 A3, 15.10.1979.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:  
12.04.2002(86) Заявка РСТ:  
US 01/27003 (30.08.2001)(87) Публикация РСТ:  
WO 02/20683 (14.03.2002)

Адрес для переписки:

109240, Москва, Котельническая наб., 1/15,  
корп.А/Б, оф.№8, Фирма патентных поверенных  
"Константин Шилан и Ко.", пат.пов. К.А.Шилану

(72) Автор(ы):

ШВАНТС Тодд Арлин (US)

(73) Патентообладатель(и):

ЭППЛТОН ПЕЙПЕРЗ ИНК. (US)

## (54) СОСТАВ МИКРОКАПСУЛИРОВАННОГО СВЯЗУЮЩЕГО (ВАРИАНТЫ), СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И СУБСТРАТ

(57) Реферат:

Изобретение относится к сшиваемому полимерному связующему, в частности, к микрокапсулированным связующим и продукции, содержащей такое микрокапсулированное связующее. Описывается состав микрокапсулированного связующего, отличающийся тем, что связующее образуется на месте в капсулах, при этом состав микрокапсулированного связующего включает: в значительной степени водонерастворимый образующий связующее материал сердечника, при этом в состав упомянутого материала сердечника входит хотя бы первый форполимер присоединения, температура стеклования  $T_g$  гомополимера которого составляет менее приблизительно  $0^\circ\text{C}$ , температура воспламенения

не менее  $75^\circ\text{C}$  и температура кипения не менее  $175^\circ\text{C}$  при давлении в одну атмосферу; растворитель образующего связующее материала сердечника, при этом упомянутый растворитель в значительной степени водонерастворим и не вступает в реакцию с материалом форполимера; достаточное для эффективного катализа количество в значительной степени водонерастворимого свободно-радикального иницирующего вещества, при этом период полураспада упомянутого свободно-радикального иницирующего вещества составляет не менее 1 ч при  $25^\circ\text{C}$ , при этом упомянутое свободно-радикальное иницирующее вещество представляет собой азо иницирующее вещество, и оно растворимо в полимеризуемом материале форполимера и растворителе; микрокапсулы,

полученные путем составления водной смеси, в состав которой входит коллоидная дисперсия стенкообразующего материала для образования микрокапсул; при этом для получения частиц материала сердечника размером менее приблизительно 250 мкм водный раствор подвергается интенсивному перемешиванию; при этом перемешивание при первой температуре приводит к образованию стенки микрокапсулы из

стенкообразующего материала микрокапсулы; при этом нагрев до второй температуры обеспечивает полимеризацию форполимера материала сердечника с образованием связующего на месте в микрокапсулах. Описывается также способ образования связующего в микрокапсуле, микрокапсулированный состав связующего и субстрат. 4 н. и 52 з.п. ф-лы, 2 табл.

RU 2 2 9 3 0 9 3 C 2

RU 2 2 9 3 0 9 3 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*C08J 9/32* (2006.01)*B01J 13/02* (2006.01)*B32B 15/02* (2006.01)*C08F 120/02* (2006.01)*C09J 151/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2002109811/04, 30.08.2001**(24) Effective date for property rights: **30.08.2001**(30) Priority:  
**06.09.2000 (cl.1-56) US 60/230,365**(43) Application published: **27.12.2003**(45) Date of publication: **10.02.2007 Bull. 4**(85) Commencement of national phase: **12.04.2002**(86) PCT application:  
**US 01/27003 (30.08.2001)**(87) PCT publication:  
**WO 02/20683 (14.03.2002)**

Mail address:  
**109240, Moskva, Kotel'nicheskaja nab., 1/15,  
korp.A/B, of.№8, Firma patentnykh poverennykh  
"Konstantin Shilan i Ko.", pat.pov. K.A.Shilanu**

(72) Inventor(s):  
**ShVANTS Todd Arlin (US)**(73) Proprietor(s):  
**EhPPLTON PEJPERZ INK. (US)**(54) **COMPOSITION OF MICROCAPSULATED BINDER (VARIANTS), METHOD FOR PREPARATION THEREOF, AND SUBSTRATE**

(57) Abstract:

FIELD: polymer materials.

SUBSTANCE: invention relates to cross-linkable polymeric binders, in particular to microcapsulated binders and produce containing such microcapsulated binder, and discloses composition of microcapsulated binder characterized by that binder forms in situ in capsules and comprises: essentially water-insoluble binder-forming material of core, which core includes at least first addition-type prepolymer, vitrification temperature of homopolymer T<sub>g</sub> being less than about 0°C, inflammation temperature at least 75°C, and boiling temperature at least 175°C (at atmospheric pressure); solvent for binder-forming material of core, said solvent being essentially water-soluble and not reacting with prepolymer material; essentially water-insoluble free-radical-initiating substance in amount high enough for

efficient catalysis, said substance being, in particular, azo-type initiating substance with half-life period at least 1 h at 25°C, which is soluble in prepolymer material to be polymerized and in solvent. Microcapsules are prepared by composing aqueous mixture comprising colloidal dispersion of microcapsule wall-forming material. In order to obtain core material particles less than about 250 μm in size, aqueous solution is subjected to vigorous stirring. Stirring at a first temperature leads to formation of microcapsule wall from microcapsule wall-forming material, while heating to a second temperature provides polymerization of prepolymer material of the core to form binder in microcapsule. Formation of the binder in microcapsule as well as microcapsuled binder composition and substrate are also described.

EFFECT: simplified binding of microcapsuled material.

56 cl, 2 tbl, 18 ex

## 1. Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к сшиваемому полимерному связующему, в частности, к микрокапсулированным связующим и продукции, содержащей такое микрокапсулированное связующее.

## 5 2. Описание предшествующего уровня техники

Известны микрокапсулированные связующие, которые часто традиционным образом классифицируются по характеру активации, степени микрокапсулирования компонента, химии связующего, или пригодности для различных поверхностей.

10 Микрокапсулированные связующие могут включать системы на основе растворителей или системы химически активных и отверждаемых полимерных смол. Системы на основе растворителей основаны на регенерации связующего путем введения растворителя. Иногда микрокапсулы применяются в качестве средства транспортировки для удержания растворителя в течение требуемого времени. Другие активируемые системы основаны на использовании пластификатора или иницилирующего вещества ультрафиолетовой  
15 полимеризации, которые капсулируются вместо растворителя для повышения клейкости полимерной смолы при использовании.

Капсулы, содержащие растворитель для связующего, обычно диспергированы в неклеяком клеевом покрытии на субстрате. После разрушения капсулы выделяется растворитель и связующее становится клейким. Таким же образом для повышения  
20 клейкости связующего вместо растворителя или вместе с ним может быть капсулирован и использован пластификатор. Системы растворителя, основанные, главным образом, на органических растворителях, нежелательны с точки зрения охраны окружающей среды.

Системы химически активных полимерных смол обычно включают капсулированные системы отверждения. Может быть капсулирована либо вся композиция целиком, либо  
25 один компонент. Однако химически активные компоненты должны быть изолированы или содержаться отдельно до момента использования. Химически активные системы обычно используют эпоксидные смолы, эфиры изоциановой кислоты, сложные полиэфиры и т.п.

Другой формой капсулированного связующего является самодостаточная капсула. Обычно отверждающий агент приклеивается к поверхности капсулы. После разрыва стенки  
30 капсулы из нее вытекает полимерная смола, которая вступает в контакт с отверждающим агентом. Отверждающий агент может включать комплексы трехфтористого бора, катализаторы типа нитрила или анилина, хлорангидриды, гексаметилентетрамин, различные оксиды, дибутиллаурат олова и т.п.

Механизм разрушения капсулы может основываться на давлении, нагреве или  
35 растворении стенки капсулы. Системы, работающие от нагрева, отверждаются при нагреве выше температуры активации.

### Подробное описание изобретения

В настоящем изобретении предлагается новое и усовершенствованное связующее, состоящее из капсулированного связующего из мономеров, полимеризованных на месте  
40 внутри микрокапсулы с образованием связующего. В частности, в настоящем изобретении предлагается микрокапсула и способ образования микрокапсулы, который обеспечивает полимеризацию на месте внутри капсулы с образованием микрокапсулированного, чувствительного к давлению, или текучего связующего. Связующее образуется внутри микрокапсулы, вследствие образования капсулы или вслед за образованием капсулы.

45 Микрокапсулированное связующее состоит из материала стенки капсулы, на основе полимерного состава, внутри которой находится материал сердечника связующего на основе полимерного состава. Полимерный состав материала стенки капсулы образован из мономеров, которые полимеризуются при более низкой температуре, чем мономеры, образующие полимерный состав связующего материала сердечника.

50 Микрокапсулированное связующее может выполняться чувствительным к давлению или реагирующим на другие известные средства разрушения капсулы, включая воздействия, типа нагрева, трения, энергии звука или другой подводимой энергии, которая делает микрокапсулу проницаемой или разрушаемой. Связующее может быть чувствительным к

давлению или обладать текучестью. Разрушение капсулы любым из упомянутых выше способов приводит к получению связующего.

В отличие от систем регенерации связующего на основе растворителя, в настоящем изобретении описана новая система связующего. В настоящем изобретении описывается связующее, содержащее микрокапсулы (или микрокапсулированное связующее), отличающееся тем, что связующее образуется на месте в микрокапсуле. Состав включает в значительной степени водонерастворимый, образующий связующее материал сердечника. Материал сердечника содержит хотя бы первый форполимер присоединения, гомополимер которого имеет температуру стекловарения  $T_g$  менее приблизительно  $0^\circ\text{C}$ , температуру воспламенения не менее  $75^\circ\text{C}$  и температуру кипения не менее  $175^\circ\text{C}$ . В данный состав может также включаться и растворитель для образующего связующее материала сердечника. Растворитель в значительной степени является водонерастворимым и химически неактивным при взаимодействии с материалом форполимера. Растворитель прежде всего необходим для создания среды для различных форполимерных материалов, в которой проходит полимеризация и образование связующего, а не для регенерации связующего. К числу используемых растворителей относятся нефтепродукты, растительные масла, эфиры растительных масел, жидкие углеводородные смолы, жидкие пластификаторы и смеси из них.

Вместе с форполимером присоединения и растворителем включается также и достаточное для эффективного катализа количество в значительной степени водонерастворимого свободно-радикального иницирующего вещества. Свободно-радикальное иницирующее вещество выбирается таким образом, чтобы его период полураспада составлял не менее 10 ч при  $25^\circ\text{C}$ , но лучше, чтобы период полураспада составлял не менее 1 ч при  $25^\circ\text{C}$ . Свободно-радикальное иницирующее вещество должно быть растворимо в полимеризуемом форполимерном материале и растворителе. Свободно-радикальное иницирующее вещество может выбираться из группы иницирующих веществ, в состав которой входит азо-иницирующее вещество, пероксид, диалкилпероксид, алкилпероксид, сложный пероксиэфир, перкарбонат, перкетон и пердикарбонат. В частности, свободно-радикальное иницирующее вещество выбирается из группы материалов, в состав которой входит 2,2'-азобис(изобутилнитрил), 2,2'-азобис(2,4-диметилпентаненитрил), 2,2'-азобис(2,4-диметилвалеронитрил), 2,2'-азобис(2-метилпропаненитрил), 2,2'-азобис(метилбутиронитрил), 1,1'-азобис(циклогексанкарбонитрил), 1,1'-азобис(цианоциклогексан), пероксид бензоила, пероксид деканоила, пероксид лауроила, ди(н-пропил)пероксидикарбонат, ди(сек-бутил)пероксидикарбонат, ди(2-этилгексил)пероксидикарбонат, 1,1-диметил-3-гидроксibuтилпероксинеодеканоат,  $\alpha$ -кумилпероксинеогептаноат, т-амилпероксинеодеканоат, т-бутилпероксинеодеканоат, т-амилпероксипивалат, т-бутилпероксипивалат, 2,5-диметил 2,5-ди(2-этилгексаноилперокси)гексан, т-амилперокси-2-этил-гексаноат, т-бутилперокси-2-этилгексаноат, т-бутилпероксиацетат, ди-т-амилпероксиацетат, т-бутилпероксид, ди-т-амилпероксид, 2,5-диметил-2,5-ди-(т-бутилперокси)гексин-3, гидропероксид кумена, 1,1-ди-(т-бутилперокси)-3,3,5-триметилциклогексан, 1,1-ди-(т-бутилперокси)-циклогексан, 1,1-ди-(т-амилперокси)-циклогексан, этил-3,3-ди-(т-бутилперокси)-бутират, т-амилпербензоат, т-бутилпербензоат и этил 3,3-ди-(т-амилперокси)-бутират.

Микрокапсулы получают из водного раствора, содержащего коллоидную дисперсию гидрофильного стенкообразующего материала для образования микрокапсул. Водный раствор интенсивно перемешивается с образованием частиц материала сердечника размером приблизительно от 0,1 до 250 мкм, желательнее от 0,1 до 100 мкм, но лучше всего от 0,1 до 50 мкм. Перемешивание при первой температуре приводит к образованию стенки микрокапсулы из стенкообразующего материала микрокапсулы. Нагрев до второй температуры, которая может быть такой же, как и первая, хотя обычно бывает выше, обеспечивает полимеризацию мономера материала сердечника с образованием

связующего на месте в образованных микрокапсулах.

При использовании стенкообразующих материалов на основе желатина температура первого этапа нагрева является сравнительно низкой и составляет 5°C для этапа стенкообразования и 25°C или выше, обычно от 60 до 90°C, для этапа образования связующего или полимеризации связующего. При использовании в качестве материалов стенки сополимера алкилакрилата и акриловой кислоты температура стенкообразования обычно равна приблизительно 60°C, а температура этапа образования связующего составляет приблизительно 90°C. Соответствующие температуры этапа стенкообразования и этапа образования связующего зависят от температуры полимеризации выбранного стенкообразующего материала и форполимеров связующего. Первая и вторая температуры могут быть в значительной степени одинаковыми, если выбраны соответствующие материалы, хотя такое положение не является предпочтительным. Желательно, чтобы эти температуры отличались друг от друга на 2-3 градуса, что обеспечит минимизацию окклюзии связующего в материале стенки. Помимо перемешивания при первой температуре величина pH может быть понижена путем использования многих стенкообразующих материалов, что способствует образованию стенки микрокапсулы.

Настоящее изобретение описывает новую систему связующего и способ ее получения, приводящий к получению на месте в микрокапсуле чувствительного к давлению или текучего связующего. Микрокапсула может образовываться из материалов, содержащих желеобразные коллоиды, карбоксиметилцеллюлозу, желатин, желатин и аравийскую камедь, метилированный метилол-меламинный полимер, меламинный формальдегид, диметилломочевина, формальдегидная мочевины, метилолмеламин, метилированная диметилломочевина, желатин-анионный полимер, сополимер алкилакрилата и акриловой кислоты или другие часто используемые полимерные материалы, применяемые в коацервации.

Способы микрокапсулирования хорошо известны. В патентах США №2730456, 2800457 и 2800458 описаны способы образования капсулы. Другие способы получения микрокапсул рассмотрены в патентах США №4001140, 4081376 и 4089802, описывающих реакцию между мочевиной и формальдегидом; в патенте США №4100103, описывающем реакцию между меламинами и формальдегидом; в патенте Великобритании №2062570, описывающем способ получения микрокапсул со стенками, выполненными полимеризацией меламина и формальдегида в присутствии стиролсульфоновой кислоты. Более предпочтительным является способ получения микрокапсул из карбамидоформальдегидного полимера и/или меламиноформальдегидного полимера, что описано в патентах США №4001140, 4081376, 4089802, 4100103, 4105823, 4444699 или капсул из сополимера алкилакрилата и акриловой кислоты, что описано в патенте США №4552811, каждый из этих патентов представлен в данном случае в качестве ссылки, при этом каждый из них является руководством по способам микрокапсулирования и использованию материалов.

Полимеризация на границе раздела - способ, в котором стенка микрокапсулы полиамида, эпоксидной смолы, полиуретана, полимочевины или т.п., образуется на границе раздела двух фаз. В патенте США №4622267, представленном в данном случае в качестве ссылки, описан способ полимеризации на границе раздела для получения микрокапсул. Сначала материал сердечника растворяется в растворителе и добавляется алифатический диизоцианат, растворимый в смеси растворителя. Затем добавляется осадитель алифатического диизоцианата, пока не будет достигнута точка мутности. Затем эта органическая фаза в водном растворе превращается в эмульсию и в водную фазу вводится химически активный амин. Амин диффундирует к поверхности раздела, где вступает в реакцию с диизоцианатом с образованием полимерных полиуретановых оболочек. Такой же способ, применяемый для капсулирования в полиуретановые оболочки солей, которые умеренно растворимы в воде, описан в патенте США №4547429. Способы микрокапсулирования по патенту США №3516941 также представлены в данном случае в

качестве ссылки. В этом патенте описаны реакции полимеризации, в которых капсулируемый материал или материал сердечника растворяется в органической, гидрофобной масляной фазе, которая диспергирована в водной фазе. В состав водной фазы также входят растворимые материалы, образующие аминопласт, который после полимеризации образует стенку микрокапсулы. Введение кислотного катализатора инициирует поликонденсацию с образованием аминопласта внутри водной фазы, что приводит к образованию полимера аминопласта, который нерастворим в обеих фазах. По мере прохождения полимеризации полимер аминопласта отделяется от водной фазы и осаждается на поверхности дисперсных капель масляной фазы с образованием стенки капсулы на поверхности раздела двух фаз, в результате чего капсулируется материал сердечника. В результате использования данного способа получают микрокапсулы. Процессы полимеризации, включающие амины и альдегиды, известны как капсулирование аминопласта. Образование капсул из полимеров карбомидоформальдегида, мочевино-резорцино-формальдегида, мочевино-меламино-формальдегида меламинформальдегида протекает таким же образом. При полимеризации на границе раздела материалы для образования стенки капсулы находятся в разных фазах, один из материалов находится в водной фазе, а другой - в фазе наполнителя (fill phase). Полимеризация происходит на границе раздела фаз. Таким образом, с помощью полимерной стенки оболочки капсулы на границе раздела двух фаз образуется капсулированный материал сердечника. Образование стенки капсул из сложного полиэфира, полиамида и полимочевины протекает путем полимеризации на границе раздела.

Процессы микрокапсулирования можно рассматривать как серию этапов. Во-первых, материал сердечника, который необходимо капсулировать, превращается в эмульсию или дисперсию в соответствующей дисперсной среде. Желательно, чтобы это была водная среда с образованием фазы, обогащенной полимером. Чаще всего этой средой является раствор заданного материала стенки капсулы. Характеристики среды как растворителя меняются таким образом, чтобы отделить фазу материала стенки. Таким образом, материал стенки содержится в жидкой фазе, которая также диспергирована в той же среде как заданный материал сердечника капсулы. Жидкая фаза материала стенки осаждается сама как сплошное покрытие вокруг дисперсных капель внутренней фазы или материала сердечника капсулы. Затем материал стенки отверждается. Этот процесс обычно известен как коацервация.

Хорошо известен желатин или содержащий желатин материал микрокапсулы. Процессы отделения фаз, или процессы коацервации, описаны в патентах США №2800457 и 2800458, которые включены в данном случае в качестве ссылок. В патенте США №2730456 описано применение таких капсул.

Как описано в патенте США №4552811, который включен в данном случае в качестве ссылки, самыми последними процессами микрокапсулирования, которым отдается предпочтение в данной работе, являются полимеризация мочевины и формальдегида, мономерных полимеров или полимеров малой молекулярной массы или диметилполмочевины или метилированной диметилполмочевины, меламина и формальдегида, мономерных полимеров или полимеров малой молекулярной массы метилолмеламина или метилированного метилолмеламина. Эти материалы диспергированы в водном средстве транспортировки и реакция проходит в присутствии сополимеров алкилакрилата и акриловой кислоты.

Желательно, чтобы стенкообразующий материал был свободен от ангидрида карбоновой кислоты или ее массовое содержание было бы ограничено и не превышало бы 0,5% массы материала стенки.

Способ капсулирования с использованием реакции между мочевиной и формальдегидом или поликонденсации мономерных полимеров или полимеров малой молекулярной массы диметилполмочевины или метилированной диметилполмочевины в водном средстве транспортировки, проходящих в присутствии отрицательно заряженного, карбоксил-замещенного, линейного полиэлектролитного алифатического углеводородного материала,

растворенного в средстве транспортировки, как описано в патентах США №4001140, 4087376 и 4089802, которые приводятся в данном случае в качестве ссылок.

5 Способ капсулирования путем полимеризации на месте, включая реакцию меламина с формальдегидом, или поликонденсацию мономерных полимеров или полимеров малой молекулярной массы метилолмеламина или эфериризованного метилолмеламина в водном средстве транспортировки, проходящих в присутствии отрицательно заряженного, карбоксил-замещенного, линейного полиэлектролитного алифатического углеводородного материала, растворенного в средстве транспортировки, как описано в патенте США №4100103, который приводятся в данном случае в качестве ссылки.

10 Способ капсулирования с помощью полимеризации мочевины и формальдегида в присутствии арабийской камеди, как описано в патенте США №4221710, который приводится в данном случае в качестве ссылки. В данном патенте также говорится о том, что вместе с арабийской камедью могут также применяться и анионные электролиты большой молекулярной массы. Примерами анионных электролитов большой молекулярной массы могут служить сополимеры акриловой кислоты. В качестве отдельных примеров сополимеров акриловой кислоты могут быть сополимеры алкилакрилатов и акриловой кислоты, включая сополимеры метилакрилата и акриловой кислоты, этилакрилата и акриловой кислоты, бутилакрилата и акриловой кислоты и октилакрилата и акриловой кислоты.

20 Способ получения микрокапсул с помощью полимеризации мочевины и формальдегида в присутствии анионного полиэлектролита и соли аммония, как описано в патентах США №4251386 и 4356109, которые приводятся в данном случае в качестве ссылок. Примерами анионных полиэлектролитов могут быть сополимеры акриловой кислоты. В качестве примеров сополимеров акриловой кислоты могут быть сополимеры алкилакрилатов и акриловой кислоты, включая сополимеры метилакрилата и акриловой кислоты, этилакрилата и акриловой кислоты, бутилакрилата и акриловой кислоты и октилакрилата и акриловой кислоты.

Микрокапсула и процесс образования микрокапсулы по настоящему изобретению предусматривают полимеризацию на месте форполимеров внутри образующейся капсулы с образованием микрокапсулированного связующего. Форполимерами по-существу являются пре-адгезивы. Термин «форполимер присоединения» применяется в неограничивающем смысле с целью описания соединения многих более мелких молекулярных единиц с образованием большой молекулы или полимера. Это присоединение осуществляется через катионы, анионы, свободные радикалы, цепную реакцию полимеризации или ступенчатую реакцию полимеризации. Форполимер присоединения может выбираться из группы материалов, в состав которой входит алкилакрилат, аралкилакрилат, циклоалкилакрилат, алкоксиакрилат, циклоалкоксиакрилат, бициклоалкилакрилат, алкокси (алкокси)<sub>n</sub> акрилат, алкилметакрилат, аралкилметакрилат, циклоалкилметакрилат, алкоксиметакрилат, бициклоалкилметакрилат, циклоалкоксиметакрилат, и алкокси (алкокси)<sub>n</sub> метакрилат. Желательно, чтобы алкил-участки состояли из атомов углерода числом от 1 до 16, циклоалкил-участки - из атомов углерода числом от 4 до 8, а n являлось целым числом от 1 до 6.

В частности, форполимер присоединения, гомополимер которого имеет температуру стекловарения T<sub>g</sub> менее приблизительно 0°C, температуру воспламенения не менее 75°C и температуру кипения не менее 175°C, выбирается из группы материалов, в состав которой входит n-пентилакрилат, 2-метилбутилакрилат, 2-этилгексилакрилат, n-октилакрилат, n-децилакрилат, n-додецилакрилат, лаурилметакрилат, лаурилакрилат, 2-этилгексилметакрилат, n-октилметакрилат, изооктилакрилат, изооктилметакрилат, изононилакрилат, 2-этоксиэтилметакрилат, бутилдигликольметакрилат, тетрагидрофурфурилакрилат, 2-феноксиэтилакрилат, изодецилакрилат, тридецилакрилат, тридецилметакрилат, этоксилированный нонилфенолакрилат и им подобные и смеси из них.

При необходимости при образовании микрокапсулы, содержащей связующее, помимо



полимеризуемого форполимера, в ее состав может входить терпеновый полимер. Терпеновые полимеры по настоящему изобретению включают канифоль, сложные эфиры живичной канифоли, терпен, модифицированный стиолом, и терпенфенольные полимеры. Терпеновые полимеры действуют как вещества, повышающие клейкость. К числу терпеновых полимеров относятся канифоли, так как они обычно содержат терпен или терпенфенольные полимеры (CAS #259094-71-8). В качестве примеров терпеновых полимеров можно привести модифицированные терпеновые полимеры типа Sylvares™ или Zonatic™ (компания Аризона Кемикл, г.Панама, шт.Флорида, США) или модифицированные сложным эфиром или сложным эфиром многоатомного спирта терпеновые полимеры типа Sylvalite™ (CAS #8050-26-8) и т.п.

По выбору при образовании микрокапсулы, содержащей связующее, образующий связующее материал сердечника может содержать второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер, который обладает многофункциональностью, имея не менее двух дополнительных полимеризуемых участков. Эти дополнительные полимеризуемые участки взаимодействуют с другими дополнительными полимеризуемыми участками при трансформации форполимеров в капсулированный клейкий материал связующего.

Второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер, который обладает многофункциональностью, имея не менее двух дополнительных полимеризуемых участков, может выбираться из группы материалов, в состав которой входит аллилметакрилат, алкенгликольдиметакрилат, алкилдиметакрилат, алкилдиолдиметакрилат, алкоксиалканолдиакрилат, триалканолтриакрилат, алкокси (алкокси)<sub>n</sub> алкилтриакрилат, алкокси (алкокси)<sub>n</sub> алкилдиметакрилат, аралкилдиметакрилат, циклоалкилдиметакрилат, алкоксидиметакрилат, бициклоалкилдиметакрилат, циклоалкоксидиметакрилат, аллилакрилат, алкенгликольдиакрилат, алкилдиакрилат, алкилдиолдиакрилат, алкоксиалканолдиметакрилат, триалканолтриметакрилат, алкокси (алкокси)<sub>n</sub> алкилтриметакрилат, алкокси (алкокси)<sub>n</sub> алкилдиакрилат, аралкилдиакрилат, циклоалкилдиакрилат, алкоксидиакрилат, бициклоалкилдиакрилат, циклоалкоксидиакрилат, при этом алкил-участки состоят из атомов углерода числом от 1 до 16, циклоалкил-участки состоят из атомов углерода числом от 4 до 8, а n является целым числом от 1 до 6.

В частности, второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер, имеющий хотя бы два дополнительно полимеризуемых участка, может выбираться из группы материалов, в состав которой входит алкилметакрилат, триэтиленгликольдиметакрилат, этиленгликольдиметакрилат, тетраэтиленгликольдиметакрилат, полиэтиленгликольдиметакрилат, 1,3-бутиленгликольдиакрилат, 1,4-бутанедиолдиметакрилат, 1,4-бутанедиолдиакрилат, диэтиленгликольдиакрилат, диэтиленгликольдиметакрилат, 1,6-гексанедиолдиакрилат, 1,6-гексанедиолдиметакрилат, неопентилгликольдиакрилат, неопентилгликольдиметакрилат, полиэтиленгликольдиакрилат, тетраэтиленгликольдиакрилат, триэтиленгликольдиакрилат, 1,3-бутиленгликольдиметакрилат, трипропиленгликольдиакрилат, этоксилированный бифенолдиакрилат, этоксилированный бифенолдиметакрилат, дипропиленгликольдиакрилат, алкоксилированный гексанедиолдиакрилат, алкоксилированный циклогександиметанолдиакрилат, пропоксилированный неопентилгликольдиакрилат, триметилпропантриметакрилат, триметилпропантриакрилат, пентаэритритолтриакрилат, этоксилированный триметилпропантриакрилат, пропоксилированный триметилпропантриакрилат, пропоксилированный глицерилтриакрилат, дитриметилпропантетраакрилат, дипентаэритритолпентаакрилат, этоксилированный пентаэритритолтетраакрилат и т.п., и смеси из них.

Второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер может иметь не менее трех различных механизмов образования клейкого связующего с первым форполимером. Второй полимеризуемый форполимер может иметь два химически активных участка или полифункциональных участка для реагирования с первым

форполимером. В другом случае второй форполимер может выбираться таким образом, чтобы в его состав входили полярные группы типа кислородной, аминной, группы простого эфира, группы сложного эфира, спиртовой группы, кетонной группы, гидроксигруппы, эпокси-группы, группы карбоновой кислоты или ариловой кислоты без ограничений для

5 образования водородных связей с другими полярными группами образующегося связующего полимера. В соответствии еще с одной возможностью второй форполимер выбирается таким образом, чтобы он приводил к стерическим переплетениям или стерическим препятствиям на пути движения взаимодействующих цепей, образующих полимер связующего.

10 Под выражением «в значительной степени водонерастворимый» понимается, что в воде растворяется не более 2% массы данного материала, лучше - менее 1%.

Второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер с полярными группами может выбираться из группы материалов, в состав которой входит алкоксиакрилат, алкоксиметакрилат, акрилат на основе сложных полиэфиров, метакрилат

15 на основе сложных полиэфиров, алкокси (алкокси)<sub>n</sub> алкилакрилат, алкокси (алкокси)<sub>n</sub> алкилметакрилат, акрилаталкоксифталиевая кислота, метакрилаталкоксифталиевая кислота, глицидилметакрилат, глицидилакрилат, циклоалкоксиакрилат, циклоалкоксиметакрилат и ароксиякрилат, ароксиметакрилат, при этом упомянутые алкил-участки содержат от одного до шестнадцати атомов углерода, в то время как циклоалкил-участки содержат от четырех

20 до восьми атомов углерода, а n является целым числом от одного до шести.

Более конкретно материал сердечника, образующий связующее, может также включать и второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер, который в значительной степени водонерастворим и имеет полярные группы с целью обеспечения водородных связей с другими полярными группами соответствующих

25 форполимеров. Конкретными примерами второго в значительной степени водонерастворимого полимеризуемого форполимера могут служить материалы, выбранные из группы материалов, в состав которой входит

бутилдиэтиленгликольметакрилат, 2-метоксиэтилакрилат, 2-этоксиэтилметакрилат, бутилдигликольметакрилат, т-бутиламиноэтилметакрилат, 2-(2-оксоимидазолидин-1-ил-этил)метакрилат, тетрагидрофурфурилметакрилат,

30 тетрагидрофурфурилакрилат, 2-феноксиэтилакрилат, 2-феноксиэтилметакрилат, глицидилметакрилат, этоксилированный нонилфенолакрилат, этоксилированный гидроксиэтилметакрилат, алкоксилированный тетрагидрофурфурилакрилат, этоксилированный нонилфенолметакрилат, алкоксилированный нонилфенолакрилат,

35 капролактонакрилат, 2-акрилоксиэтокси-о-фталиевая кислота, 2-акрилокси-1-метилэтокси-о-фталиевая кислота и 2-акрилокси-1-метилэтокси-о-дигидро-(3,6)-фталиевая кислота.

Как отмечено выше, еще одним вариантом второго в значительной степени водонерастворимого полимеризуемого форполимера для взаимодействия с полимеризуемыми дополнительными участками первого форполимера с образованием

40 связующего являются форполимеры, которые приводят к стерическим переплетениям или стерическим препятствиям на пути движения взаимодействующих цепей, образующих полимер связующего.

Образующий связующее материал сердечника микрокапсулы может также включать второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер,

45 который является стерическим препятствием на пути движения взаимодействующих цепей. Такой второй водонерастворимый форполимер может выбираться из группы материалов, в состав которой входит, например, алкилакрилат из более чем 14 атомов углерода, метакрилат из более чем 14 атомов углерода, циклоалкилакрилаты, циклоалкилметакрилат, мультициклический алкилакрилат, мультициклический алкилметакрилат, аралкилакрилат,

50 аралкилметакрилат, циклоалкоксиакрилат, циклоалкоксиметакрилат, где алкил-участки содержат не менее 14 атомов углерода, а циклоалкил-участки содержат не менее 6 атомов углерода.

Второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер,

который является стерическим препятствием на пути движения первого водонерастворимого полимеризуемого форполимера, может выбираться из особой группы материалов, в состав которой входит стеарилакрилат, стеарилметакрилат, акрилат С18-22, дициклопентенилоксиэтилметакрилат, изоборнилметакрилат, изоборнилакрилат, бензилакрилат, бензилметакрилат, циклогексилакрилат, циклогексилметакрилат и цетилакрилат. Некоторые из материалов идентифицируются как ранее участвующие в водородных связях, например, акрилат и метакрилат могут также функционировать как форполимеры, образующие стерическое препятствие.

При образовании содержащей связующее микрокапсулы из гидрофильных стенкообразующих материалов образуется водная смесь. Вместе со свободно-радикальным иницирующим веществом к водному раствору добавляется материал сердечника в виде в значительной степени водонерастворимого образующего связующее форполимера (или мономера). Образующий связующее материал сердечника выбирается таким образом, чтобы его температура стекловарения  $T_g$  была менее приблизительно  $0^{\circ}\text{C}$ , температура воспламенения не менее  $75^{\circ}\text{C}$  и температура кипения не менее  $175^{\circ}\text{C}$ . Растворитель для образующего связующее форполимера выбирается таким образом, чтобы обеспечить сольватацию компонента мономера и обычно является водонерастворимым пластификатором или углеводородным материалом или полимерной смолой.

В настоящем изобретении предлагается также способ образования на месте в микрокапсуле чувствительного к давлению или текучего связующего путем получения водной смеси из полиакрилового материала стенки с частично метилированным полимером на основе метилолмеламина.

К водной смеси добавляются в значительной степени водонерастворимый материал сердечника и свободно-радикальное иницирующее вещество, при этом материал сердечника содержит образующий связующее форполимер с температурой стекловарения  $T_g$  менее приблизительно  $0^{\circ}\text{C}$ , температурой воспламенения не менее  $75^{\circ}\text{C}$  и температурой кипения не менее  $175^{\circ}\text{C}$ , и по выбору второй форполимер, например, диакрилат, диметакрилат или акрилат на основе сложного полиэфира для обеспечения взаимодействия или сшивания полимерных цепочек.

Водная смесь интенсивно перемешивается с образованием капель размером менее приблизительно 250 мкм, желательнее, чтобы этот размер составлял менее 100 мкм, но лучше всего - менее 50 мкм. В некоторых случаях желательнее, чтобы размер капель составлял около 10 мкм. Смесь перемешивается при первой температуре с образованием стенки капсулы. Следует понимать, что при этом может смещаться уровень рН материала стенки типа желатина, что обеспечивает отделение фаз на этапе образования стенки, как описано в патентах США №2800457 и 2800458, включенных в данном случае в качестве ссылок. Эта смесь нагревается до второй температуры для полимеризации первого и второго мономеров материала сердечника с образованием на месте в полученных капсулах связующего.

При постепенном нагреве до первой температуры вокруг комбинации мономеров (или форполимера), добавок и свободно-радикального иницирующего вещества образуется стенка капсулы. Непрерывное перемешивание эмульсии при одновременном нагреве до второй температуры приводит к полимеризации мономера связующего.

Связующее может быть получено из единственного форполимера или из смеси таких форполимеров. Для целей, поставленных в настоящем изобретении, необходимо, чтобы температура стекловарения гомополимеров  $T_g$  была менее приблизительно  $0^{\circ}\text{C}$ , температура воспламенения не менее  $75^{\circ}\text{C}$  и температура кипения не менее  $175^{\circ}\text{C}$ .

Обычно в качестве источника свободного радикала используется азо-иницирующее вещество или перекись органического соединения в количестве до 1,5% массы.

Температура воспламенения гомополимера первого форполимера должна быть  $75^{\circ}\text{C}$  или выше и измеряться стандартными средствами. Для этих целей температура воспламенения определялась в соответствии с руководством общества инженеров-

механиков США Tag Closed Cup ASTM D56.

Предполагается, что температура кипения измеряется при давлении 1 атм. Для понимания целей настоящего изобретения следует иметь ввиду, что материалы, которые сравнительно устойчивы при температуре до 175°C и которые при более высокой

5 температуре могут разлагаться, сублимировать или по каким-то другим причинам менять свое состояние, не имея при этом явно выраженной температуры кипения, тем не менее, будут считаться соответствующими данному изобретению, так как их температура кипения составляет не менее 175°C. Параметр температуры кипения явно является средством отбора для идентификации функциональных гомополимеров. Устойчивость до 175°C важна  
10 в противоположность тому, когда материал разлагается сразу же перед тем, как достигается температура выше 175°C.

Таблица 1			
Материал	Температура стекловарения, °C	Температура кипения, °C	Температура воспламенения, °C
Изобутилакрилат	-40	139	30
Н-пропилакрилат	-52	44	-
Н-бутилакрилат	-54	148	47
Этилакрилат	-22	100	16
Изопропилакрилат	-5	52	-
2-этилгексилакрилат	-70	>213	92
Лаурилметакрилат	-65	292	110
Изодецилакрилат	-60	>175	93
Изооктилакрилат	-54	>175	81
Тридецилметакрилат	-46	>175	150
Тридецилакрилат	-55	>175	132
Лаурилакрилат	-30	>175	93
2-этилгексилметакрилат	-10	>175	92
Капролактонакрилат	-53	226	136

Массовая доля первого форполимера может составлять до 100% связующего или материала сердечника капсулы. Желательно, чтобы массовая доля первого форполимера составляла от 40 до 75% материала сердечника капсулы.

30 Массовая доля второго форполимера может составлять до 50%, но желательно, чтобы она составляла от 1 до 25% материала сердечника капсулы.

Массовая доля растворителя может составлять от 0 до 40%, но желательно, чтобы она составляла от 0 до 15% материала сердечника капсулы.

При необходимости в состав материалов сердечников капсул могут входить модификаторы, реологические средства, вещества для повышения клейкости, прорезиненные частицы, замасливающие вещества и пластификаторы. Обычно образующий связующее материал не содержит красящее вещество или тонер. При необходимости, хотя этому и не отдается предпочтение, красящее вещество может быть включено в количестве до 0,05 массовых частей на 100 массовых частей полимерной  
40 смолы материала сердечника.

Получаемые капсулы могут применяться «как есть» в качестве покрытия или включаться в более улучшенное покрытие путем диспергирования в растворимом водном средстве транспортировки вместе со связующим типа поливинилового спирта или латекса. Покрытие из микрокапсулированного связующего может наноситься, например, хотя бы на часть  
45 одной поверхности субстрата. Покрытие после сушки является неклеяким. При разрыве капсул в результате приложенного давления или действия других средств, связующее выделяется из капсул и поверхность покрывается клейким связующим.

Пример 1

Первая смесь готовилась из 208 г воды и 5 г сополимера алкилакрилата и акриловой кислоты. Путем добавления уксусной кислоты уровень кислотности этой первой смеси доводился до pH 5,0.

Материал сердечника капсулы, содержащий связующее, готовился из 1,25 г свободно-радикального иницирующего вещества (2,2'-азобис(метилбутиронитрил)) (Vazo 67),

смешанного с 187,5 г мономера 2-этилгексилакрилата, и 61,25 г растворителя на основе углеводородного полимера. При температуре 25°C 250 г этого материала сердечника капсулы смешивалось с первой смесью с образованием эмульсии.

Ингредиенты для получения материала стенки капсулы готовились следующим образом:  
 5 смешивалось 9 г соответствующего форполимера сополимера материала стенки капсулы (сополимер бутилакрилата и акриловой кислоты) и 90,0 г воды, уровень кислотности полученной смеси доводился до pH 5,0. К этой смеси добавлялось 28 г частично метилированного раствора полимера метилолмеламина ("Cymel 385", 80% твердого вещества, Cytac). Эта смесь добавлялась к описанной выше эмульсии и перемешивалась  
 10 при температуре 25°C. Для получения частиц размером 6,5 мкм применялось интенсивное перемешивание. Температура смеси постепенно повышалась до 65°C и поддерживалась на этом уровне в течение ночи при непрерывном перемешивании, при этом начиналось, а затем и заканчивалось капсулирование.

Температура химически активной смеси поднималась до 90°C и поддерживалась на  
 15 этом уровне в течение 16 ч для обеспечения полимеризации форполимеров связующего. Получаемое микрокапсулированное полимеризованное связующее находилось в виде взвеси. Капсулы во взвешенном состоянии наносились в виде покрытия на субстрат типа бумаги и высушивались. При этом поверхность бумаги оставалась неклеякой. Эта  
 20 поверхность становилась клейкой после того, как капсулы разрывались под действием приложенного давления.

Для получения стенки капсулы из сополимера алкилакрилата и акриловой кислоты алкильная группа сополимера может выбираться из этиловой группы, бутиловой группы, амильной группы, гексильной группы, циклогексильной группы, группы 2-этилгексила или  
 25 других алкильных групп с количеством атомов углерода от одного до шестнадцати, желательнее от одного до восьми.

Размеры частиц измерялись после эмульгирования и после завершения процесса капсулирования. Размеры частиц измерялись прибором Accusizer Model 780 (изготовлен компанией Particle Sizing Systems) и визуалью с использованием микроскопа.

#### Пример 2

30 Способ получения микрокапсул, описанный в Примере 1, был применен при замене 250 г образующего связующее материала сердечника с включением дифункционального форполимера для сшивания первого форполимера.

#### Материал сердечника капсулы

35	187,25 г	2-этилгексилакрилата
	62,5 г	полибутиленового полимера
	0,25 г	диэтиленгликольдиметакрилата
	1,25 г	азоиницирующего вещества (Vazo™ 67)

Образование капсул проходило в течение 8 ч при температуре 65°C.

40 Затем температура доводилась до 90°C и при непрерывном перемешивании в течение 16 ч на месте происходило образование связующего. Получаемые капсулы образовывали сухое покрытие, которое при разрыве капсул становилось клейким.

#### Пример 3

45 Способ получения микрокапсул, описанный в Примере 1, был применен при замене 250 г образующего связующее материала сердечника с включением форполимера для образования водородных связей с полярными группами с целью образования связующего.

#### Материал сердечника капсулы

50	210 г	2-этилгексилакрилата
	2,5 г	капролактонакрилата
	37,5 г	полибутиленового полимера
	1,4 г	азоиницирующего вещества (Vazo™ 67)

Образование капсул проходило в течение 16 ч при температуре 65°C.

Затем температура доводилась до 90°C и при непрерывном перемешивании в течение

16 ч на месте происходило образование связующего. Получаемые капсулы образовывали сухое покрытие» которое при разрыве капсул становилось клейким.

Пример 4

Способ получения микрокапсул, описанный в Примере 1, был применен при замене 250 г образующего связующее материала сердечника с включением форполимера, который стерически препятствует движению взаимодействующих цепей, принадлежащих полимеру образующегося связующего.

Материал сердечника капсулы

175 г	лаурилметакрилата
25 г	тетрагидрофурулиметакрилата
50 г	полибутенового полимера
1 г	азоиницирующего вещества (Vazo™ 67)

Образование капсул проходило в течение 16 ч при температуре 65°C.

Затем температура доводилась до 90°C и при непрерывном перемешивании в течение 16 ч на месте происходило образование связующего. Получаемые капсулы образовывали сухое покрытие, которое при разрыве капсул становилось клейким.

Пример 5

Способ получения микрокапсул, описанный в Примере 1, был применен при замене 250 г образующего связующее материала сердечника следующими материалами.

Материал сердечника капсулы

250 г	лаурилметакрилата
1,6 г	азоиницирующего вещества (Vazo™ 67)

Образование капсул проходило в течение 8 ч при температуре 65°C.

Затем температура доводилась до 90°C и при непрерывном перемешивании в течение 8 ч на месте происходило образование связующего. Получаемые капсулы образовывали сухое покрытие, которое при разрыве капсул становилось клейким.

Пример 6

Способ получения микрокапсул, описанный в Примере 1, был применен при замене 250 г образующего связующее материала сердечника следующими материалами.

Материал сердечника капсулы

225 г	лаурилметакрилата
25 г	диизодециладипата
1,4 г	азоиницирующего вещества (Vazo™ 67)

Образование капсул проходило в течение 8 ч при температуре 65°C.

Затем температура доводилась до 90°C и при непрерывном перемешивании в течение 8 ч на месте происходило образование связующего. Получаемые капсулы образовывали сухое покрытие, которое при разрыве капсул становилось клейким.

Пример 7

Способ получения микрокапсул, описанный в Примере 1, был применен при замене 250 г образующего связующее материала сердечника следующими материалами.

Материал сердечника капсулы

225 г	этилгексилакрилата
25 г	дитридециладипата
0,1 г	азоиницирующего вещества (Vazo™ 67)

Образование капсул проходило в течение 8 ч при температуре 65°C.

Затем температура доводилась до 90°C и при непрерывном перемешивании в течение 8 ч на месте происходило образование связующего. Получаемые капсулы образовывали сухое покрытие, которое при разрыве капсул становилось клейким.

Пример 8

Способ получения микрокапсул, описанный в Примере 1, был применен при замене 250 г образующего связующее материала сердечника следующими материалами.

**Материал сердечника капсулы**

5	12,5 г	полимера Sylvatac (экстракционная канифоль), RE 100NS, выпускаемого компанией Arizona Chemical Company
	12,5 г	полибутенового полимера (Indopol™ H-100)
	1,25 г	капролактонакрилата
	223,75 г	этилгексилакрилата
	0,3 г	азоиницирующего вещества (Vazo™ 67)

Образование капсул проходило в течение 8 ч при температуре 65°C.

Затем температура доводилась до 90°C и при непрерывном перемешивании в течение 8 ч на месте происходило образование связующего. Получаемые капсулы образовывали сухое покрытие, которое при разрыве капсул становилось клейким.

**Пример 9**

Способ получения микрокапсул, описанный в Примере 1, был применен при замене 250 г образующего связующее материала сердечника следующими материалами.

**Материал сердечника капсулы**

15	25 г	полимера Sylvares ZT 105 LT, терпеновый полимер, модифицированный стиролом, выпускаемого компанией Arizona Chemical Company
	12,5 г	полибутенового полимера (Indopol™ H-100)
	2,5 г	диэтиленгликольдиметакрилата
	1,25 г	капролактонакрилата
	211 г	этилгексилакрилата
20	0,9 г	азоиницирующего вещества (Vazo™ 67)

Образование капсул проходило в течение 8 ч при температуре 65°C.

Затем температура доводилась до 90°C и при непрерывном перемешивании в течение 8 ч на месте происходило образование связующего. Получаемые капсулы образовывали сухое покрытие, которое при разрыве капсул становилось клейким.

**Пример 10**

Способ получения микрокапсул, описанный в Примере 1, был применен при замене 250 г образующего связующее материала сердечника следующими материалами.

**Материал сердечника капсулы**

30	62,5 г	полимера Sylvares ZT 105 LT, терпеновый полимер, модифицированный стиролом, выпускаемого компанией Arizona Chemical Company
	3 г	диэтиленгликольдиметакрилата
	1,5 г	капролактонакрилата
	12,5 г	полибутенового полимера (Indopol™ H-100)
	171 г	этилгексилакрилата
35	2,5 г	азоиницирующего вещества (Vazo™ 67)

Образование капсул проходило в течение 16 ч при температуре 65°C.

Затем температура доводилась до 90°C и при непрерывном перемешивании в течение 16 ч на месте происходило образование связующего. Получаемые капсулы образовывали сухое покрытие, которое при разрыве капсул становилось клейким.

**Пример 11**

Способ получения микрокапсул, описанный в Примере 1, был применен при замене 250 г образующего связующее материала сердечника следующими материалами.

**Материал сердечника капсулы**

45	25 г	полимера Sylvares ZT 105 LT, терпеновый полимер, модифицированный стиролом, выпускаемого компанией Arizona Chemical Company
	12,5 г	полибутенового полимера (Indopol™ H-100)
	2 г	тетрагидрофурфурилметакрилата
	0,125 г	диэтиленгликольдиметакрилата
	210 г	лаурилметакрилата
50	1,3 г	азоиницирующего вещества (Vazo™ 67)

Образование капсул проходило в течение 8 ч при температуре 65°C.

Затем температура доводилась до 90°C и при непрерывном перемешивании в течение 8 ч на месте происходило образование связующего. Получаемые капсулы образовывали сухое покрытие, которое при разрыве капсул становилось клейким.

**Пример 12**

Способ получения микрокапсул, описанный в Примере 1, был применен при замене 250 г образующего связующее материала сердечника следующими материалами.

**Материал сердечника капсулы**

12,5 г	полимера Sylvares ZT 105 LT, терпеновый полимер, модифицированный стиролом, выпускаемого компанией Arizona Chemical Company
12,5 г	полибутиенового полимера (Indopol™ H-100)
0,5 г	диэтиленгликольдиметакрилата
1,25 г	капролактонакрилата
223 г	этилгексилакрилата
1,35 г	азоиницирующего вещества (Vazo™ 67)

Образование капсул проходило в течение 8 ч при температуре 65°C.

Затем температура доводилась до 90°C и при непрерывном перемешивании в течение 8 ч на месте происходило образование связующего. Получаемые капсулы образовывали сухое покрытие, которое при разрыве капсул становилось клейким.

**Пример 13**

Способ получения микрокапсул, описанный в Примере 1, был применен при замене 250 г образующего связующее материала сердечника следующими материалами.

**Материал сердечника капсулы**

100 г	полимера Sylvares ZT 105 LT, терпеновый полимер, модифицированный стиролом, выпускаемого компанией Arizona Chemical Company
5 г	полибутиенового полимера (Indopol™ H-100)
0,25 г	диэтиленгликольдиметакрилата
2 г	тетрагидрофурфурила
142 г	лаурилметакрилата
1,1 г	азоиницирующего вещества (Vazo™ 67)

**Примеры 14-17**

Способ получения микрокапсул, описанный в Примере 1, был применен для получения различных вариантов форполимеров, которые были использованы в качестве образующего связующее материала сердечника.

		Таблица 2			
Составляющие связующее		Пример 14	Пример 15	Пример 16	Пример 17
Форполимер	2-этилгексилакрилат, %		18,61	59,24	74,49
	Лаурилметакрилат, %	64,45	55,84	19,75	
Растворитель	Полибутиеновый полимер (Indopol™ H-40)	25	15		15
Растворитель	Полибутиеновый полимер (Indopol™ H-100)			15	
Добавки	Повышающее клейкость вещество Sylvares™ ZT105LT (модифицированный терпеновый полимер), %	5		0,125	0,5
Добавки	Повышающее клейкость вещество Wingtack™, на основе углеводородного полимера, %		0,5	0,375	
Сшивающий форполимер	1,6-гексанедиолдиметакрилат, %	0,05			0,01
Сшивающий форполимер	Диэтиленгликольдиметакрилат, %		0,05	0,01	
Стерический форполимер	Изоборнилметакрилат, %	0,5	5		
	2-феноксипропилакрилат, %			5	5
Водород-связывающий форполимер	Бутилдиэтиленгликольметакрилат, %	5	5		5
	Тetraгидрофурфурилметакрилат, %			0,5	
Азо-иницирующее вещество	Иницирующее вещество Vazo™ 67, % от мономера	0,65	0,65	0,75	0,75
Первая температура	Продолжительность реакции при 65°C	8 ч	16	16	16
Вторая температура	Продолжительность реакции при 90°C	16 ч	16	16	16
	Прочность бумаги при растяжении на 1 кв. дюйм	23,4	22	24,4	23,8
	Прочность металла при растяжении на 1 кв. дюйм	14,6	14,5	11	10,4

(Относительное содержание приводится в процентах внутренней фазы, за исключением случаев, оговоренных отдельно)

**Пример 18**

**Капсулы желатина и аравийской камеди**

К 200 г дистиллированной воды добавляется 25 г желатина. Уровень pH доводится до 6,5. Отдельно также готовится раствор аравийской камеди. Приблизительно в 182 г



раствора желатина концентрацией 11% растворяется 160 г внутренней фазы образующего связующее форполимера, растворитель и азо-иницирующее вещество в растворе. Этот раствор внутренней фазы добавляется к желатину при интенсивном перемешивании с получением капель размером приблизительно 50 мкм. Раствор аравийской камеди добавляется к эмульсии. При 55°C осуществляется коацервация. Кроме того для обеспечения сепарации фаз путем введения уксусной кислоты понижается уровень pH. Капсулы могут быть упрочнены путем введения глутарового альдегида. Приблизительно после 8 ч температура поднимается до 90°C, что обеспечивает получение связующего внутри образованных микрокапсул.

В представленном описании приводятся принципы, предпочтительные варианты и способы действия по настоящему изобретению. Описанные варианты должны трактоваться скорее как иллюстративные, а не как ограничивающие настоящее изобретение. Специалисты могут представить различные варианты и модификации настоящего изобретения без изменения его объема и сущности.

#### Формула изобретения

1. Состав микрокапсулированного связующего, отличающийся тем, что связующее образуется на месте в капсулах, при этом состав микрокапсулированного связующего включает:

в значительной степени водонерастворимый образующий связующее материал сердечника, при этом в состав упомянутого материала сердечника входит хотя бы первый форполимер присоединения, температура стеклования  $T_g$  гомополимера которого составляет менее приблизительно 0°C, температура воспламенения не менее 75°C и температура кипения не менее 175°C при давлении в одну атмосферу;

растворитель образующего связующее материала сердечника, при этом упомянутый растворитель в значительной степени водонерастворим и не вступает в реакцию с материалом форполимера;

достаточное для эффективного катализа количество в значительной степени водонерастворимого свободно-радикального иницирующего вещества, при этом период полураспада упомянутого свободно-радикального иницирующего вещества составляет не менее 1 ч при 25°C, при этом упомянутое свободно-радикальное иницирующее вещество представляет собой азоиницирующее вещество и оно растворимо в полимеризуемом материале форполимера и растворителе;

микрокапсулы, полученные путем составления водной смеси, в состав которой входит коллоидная дисперсия гидрофильного стенкообразующего материала для образования микрокапсул;

при этом для получения частиц материала сердечника размером менее приблизительно 250 мкм водный раствор подвергается интенсивному перемешиванию;

при этом перемешивание при первой температуре приводит к образованию стенки микрокапсулы из стенкообразующего материала микрокапсулы;

при этом нагрев до второй температуры обеспечивает полимеризацию форполимера материала сердечника с образованием связующего на месте в микрокапсулах.

2. Состав микрокапсулированного связующего по п.1, отличающийся тем, что свободно-радикальное иницирующее вещество выбирается из группы иницирующих веществ, в состав которой входят 2,2'-азобис(изобутилнитрил), 2,2'-азобис(2,4-диметилпентаненитрил), 2,2'-азобис(2,4-диметилвалеронитрил), 2,2'-азобис(2-метилпропаненитрил), 2,2'-азобис(метилбутиронитрил), 1,1'-азобис(циклогексанкарбонитрил), 1,1'-азобис(цианоциклогексан), пероксид бензоила, пероксид деканоила, пероксид лауроила, ди(н-пропил)пероксидикарбонат, ди(сек-бутил)пероксидикарбонат, ди(2-этилгексил)пероксидикарбонат, 1,1-диметил-3-гидроксibuтилпероксинеодеканоат,  $\alpha$ -кумилпероксинеогептаноат, т-амилнеодеканоат, т-бутилпероксинеодеканоат, т-амилпероксипивалат, т-бутилпероксипивалат, 2,5-диметил 2,5-

ди(2-этилгексаноилперокси)гексан, т-амилперокси-2-этил-гексаноат, т-бутилпероксид, ди-т-амилпероксид, 2,5-диметил-2,5-ди-(т-бутилперокси)гексин-3, гидропероксид кумена, 1,1-ди-(т-бутилперокси)-3,3,5-триметил-циклогексан, 1,1-ди-(т-бутилперокси)-циклогексан, 1,1-ди-(т-амилперокси)-циклогексан, этил-3,3-ди-(т-бутилперокси)-бутират, т-амилпербензоат, т-бутилпербензоат и этил 3,3-ди-(т-амилперокси)-бутират.

3. Состав микрокапсулированного связующего по п.1, отличающийся тем, что растворитель выбирается из группы материалов, в состав которой входят нефтепродукты, растительные масла, эфиры растительных масел, жидкие углеводородные смолы и жидкие пластификаторы.

4. Состав микрокапсулированного связующего по п.1, отличающийся тем, что форполимер присоединения выбирается из группы материалов, в состав которой входят алкилакрилат, аралкилакрилат, циклоалкилакрилат, алкоксиакрилат, циклоалкоксиакрилат, бициклоалкилакрилат, алкокси (алкокси)<sub>n</sub> акрилат, алкилметакрилат, аралкилметакрилат, циклоалкилметакрилат, алкоксиметакрилат, циклоалкоксиметакрилат, бициклоалкилметакрилат, алкокси (алкокси)<sub>n</sub> метакрилат, при этом алкил-участки состоят из атомов углерода числом от 1 до 16; при этом циклоалкил-участки состоят из атомов углерода числом от 4 до 8; при этом n является целым числом от 1 до 6.

5. Состав микрокапсулированного связующего по п.4, отличающийся тем, что помимо полимеризуемого форполимера он включает также терпеновый полимер.

6. Состав микрокапсулированного связующего по п.1, отличающийся тем, что форполимер присоединения выбирается из группы материалов, в состав которой входят н-пентилакрилат, 2-метилбутилакрилат, 2-этилгексилакрилат, н-октилакрилат, н-децилакрилат, н-додецилакрилат, лаурилметакрилат, лаурилакрилат, 2-этилгексилметакрилат, н-октилметакрилат, изооктилакрилат, изооктилметакрилат, изононилакрилат, изодецилакрилат, 2-феноксипентилакрилат, изогексилакрилат, тридецилакрилат, тридецилметакрилат, этоксилированный нонилфенолакрилат и смеси из них.

7. Состав микрокапсулированного связующего по п.1, отличающийся тем, что образующий связующее материал сердечника содержит также второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер, который обладает многофункциональностью, имея не менее двух дополнительных полимеризуемых участков.

8. Состав микрокапсулированного связующего по п.1, отличающийся тем, что образующий связующее материал сердечника содержит также второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер, который обладает многофункциональностью, имея не менее двух дополнительных полимеризуемых участков, который выбирается из группы материалов, в состав которой входят аллилметакрилат, алкенгликольдиметакрилат, алкилдиметакрилат, алкилдиолдиметакрилат, алкоксиалканолдиакрилат, триалканолтриакрилат, алкокси (алкокси)<sub>n</sub> алкилтриакрилат, алкокси (алкокси)<sub>n</sub> алкилдиметакрилат, алкилдиметакрилат, аралкилдиметакрилат, циклоалкилдиметакрилат, алкоксидиметакрилат, бициклоалкилдиметакрилат, циклоалкоксидиметакрилат, аллилакрилат, алкенгликольдиакрилат, алкилдиакрилат, алкилдиолдиакрилат, алкоксиалканолдиметакрилат, триалканолтриметакрилат, алкокси (алкокси)<sub>n</sub> алкилтриметакрилат, алкокси (алкокси)<sub>n</sub> алкилдиакрилат, аралкилдиакрилат, циклоалкилдиакрилат, алкоксидиакрилат, бициклоалкилдиакрилат, циклоалкоксидиакрилат, при этом алкил-участки состоят из атомов углерода числом от 1 до 16; при этом циклоалкил-участки состоят из атомов углерода числом от 4 до 8; при этом n является целым числом от 1 до 6.

9. Состав микрокапсулированного связующего по п.1, отличающийся тем, что образующий связующее материал сердечника включает также второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер, имеющий хотя бы два дополнительно полимеризуемых участка, который может выбираться из группы, в состав которой входят алкилметакрилат, триэтиленгликольдиметакрилат, этиленгликольдиметакрилат, тетраэтиленгликольдиметакрилат,

полиэтиленгликольдиметакрилат, 1,3-бутиленгликольдиакрилат, 1,4-бутандиолдиметакрилат, 1,4-бутандиолдиакрилат, диэтиленгликольдиакрилат, диэтиленгликольдиметакрилат, 1,6-гександиолдиакрилат, 1,6-гександиолдиметакрилат, неопентилгликольдиакрилат, неопентилгликольдиметакрилат,

5 полиэтиленгликольдиакрилат, тетраэтиленгликольдиакрилат, триэтиленгликольдиакрилат, 1,3-бутиленгликольдиметакрилат, трипропиленгликольдиакрилат, дипропиленгликольдиакрилат, алкоксилированный гександиолдиакрилат, этоксилированный бифенолдиметакрилат, алкоксилированный циклогександиметанолдиакрилат, пропоксилированный неопентилгликольдиакрилат,  
10 триметилпропантриметакрилат, триметилпропантриакрилат, пентаэритритолтриакрилат, этоксилированный триметилпропантриакрилат, пропоксилированный триметилпропантриакрилат, пропоксилированный глицерилтриакрилат, дитриметилпропантетраакрилат, дипентаэритритолпентаакрилат, этоксилированный пентаэритритолтетраакрилат и смеси из них.

15 10. Состав микрокапсулированного связующего по п.1, отличающийся тем, что образующий связующее материал сердечника включает также второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер с полярными группами для обеспечения водородных связей, который может выбираться из группы материалов, в состав которой входят алкоксиакрилат, алкоксиметакрилат, акрилат на основе сложных  
20 полиэфиров, метакрилат на основе сложных полиэфиров, алкокси (алкокси)<sub>n</sub> алкилакрилат, алкокси (алкокси)<sub>n</sub> алкилметакрилат, акрилаталкоксифталиевая кислота, глицидилметакрилат, циклоалкоксиметакрилат, циклоалкоксиакрилат, ароксиякрилат, метакрилаталкоксифталиевая кислота, глицидилакрилат, ароксиметакрилат, при этом упомянутые алкил-участки содержат от 1 до 16 атомов углерода; при этом n является  
25 целым числом от 1 до 6.

11. Состав микрокапсулированного связующего по п.1, отличающийся тем, что образующий связующее материал сердечника включает также второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер с полярными группами для обеспечения водородных связей, при этом данные полярные группы включают аминную  
30 группу, группу простого эфира, группу сложного эфира, спиртовую группу, гидроксигруппу, эпоксигруппу, группы карбоновой кислоты, группу ариловой кислоты и кетонную группу.

12. Состав микрокапсулированного связующего по п.1, отличающийся тем, что образующий связующее материал сердечника включает также второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер, который в значительной степени водонерастворим и имеет полярные группы для обеспечения водородных связей с первым форполимером присоединения, при этом упомянутый второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер выбирается из группы материалов, в состав которой входят бутилдиэтиленгликольметакрилат, 2-  
40 метоксиэтилакрилат, 2-этоксиэтилметакрилат, бутилдигликольметакрилат, т-бутиламиноэтилметакрилат, 2-(2-оксоимидазолидин-1-ил-этил) метакрилат, тетрагидрофурфурилметакрилат, тетрагидрофурфурилакрилат, 2-феноксиэтилакрилат, 2-феноксиэтилметакрилат, глицидилметакрилат, капролактонакрилат, этоксилированный нонилфенолакрилат, этоксилированный гидроксиэтилметакрилат, этоксилированный тетрагидрофурфурилакрилат, этоксилированный нонилфенолметакрилат,  
45 алкоксилированный нонилфенолакрилат, 2-акрилокси-1-метилэтокси-о-фталиевая кислота и 2-акрилокси-1-метилэтокси-о-дигидро-(3,6)-фталиевая кислота.

13. Состав микрокапсулированного связующего по п.1, отличающийся тем, что образующий связующее материал сердечника включает также второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер, который является стерическим препятствием, при этом упомянутый второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер выбирается из группы материалов, в состав которой входят алкилакрилат, алкилметакрилат, циклоалкилакрилат, циклоалкилметакрилат,

мультициклический алкилакрилат, мультициклический алкилметакрилат, аралкилакрилат, аралкилметакрилат, циклоалкоксиакрилат и циклоалкоксиметакрилат, при этом алкил-участки содержат не менее 14 атомов углерода; при этом циклоалкил-участки содержат не менее 6 атомов углерода.

5 14. Состав микрокапсулированного связующего по п.1, отличающийся тем, что образующий связующее материал сердечника включает также второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер, который является стерическим препятствием, при этом упомянутый второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер выбирается из группы материалов, в состав которой входят

10 стеарилметакрилат, алкилакрилат, где алкил является C18-C22 алкилом, дициклопентенилоксиэтилметакрилат, изоборнилметакрилат, изоборнилакрилат, бензилакрилат, бензилметакрилат, циклогексилакрилат, циклогексилметакрилат, цетилакрилат и дициклопентенилоксиэтилметакрилат.

15 15. Состав микрокапсулированного связующего по п.1, отличающийся тем, что стенкообразующий материал является гидрофильным и включает материал, выбираемый из группы материалов, в состав которой входят желеобразные коллоиды, карбоксиметилцеллюлоза, желатин, желатин и аравийская камедь, меламинный формальдегид, меламинный метанол, формальдегидная мочеви́на, диметилполмочевина, метилированная диметилполмочевина, желатин-анионный полимер или сополимер

20 алкилакрилата и акриловой кислоты.

16. Состав микрокапсулированного связующего по п.1, отличающийся тем, что помимо перемешивания при первой температуре для образования стенки микрокапсулы применяется снижение уровня pH.

25 17. Субстрат, имеющий верхнюю и нижнюю поверхности с покрытием, наносимым хотя бы на часть одной поверхности, при этом данное покрытие содержит микрокапсулированное связующее по п.1.

18. Способ образования связующего на месте в микрокапсуле, включающий получение водной смеси, содержащей коллоидную дисперсию гидрофильного стенкообразующего материала для образования микрокапсул;

30 введение в значительной степени водонерастворимого, образующего связующее материала сердечника, при этом упомянутый материал сердечника включает хотя бы первый форполимер присоединения, температура стеклования  $T_g$  гомополимера которого составляет менее приблизительно  $0^\circ\text{C}$ , температура воспламенения не менее  $75^\circ\text{C}$  и температура кипения не менее  $175^\circ\text{C}$  при давлении в одну атмосферу;

35 введение растворителя образующего связующее материала сердечника, при этом упомянутый растворитель в значительной степени водонерастворим и не вступает в реакцию с материалом форполимера,

40 введение в водную смесь достаточного для эффективного катализа количества в значительной степени водонерастворимого свободно-радикального иницирующего вещества, при этом период полураспада упомянутого свободно-радикального иницирующего вещества составляет не менее 1 ч при  $25^\circ\text{C}$ , при этом упомянутое свободно-радикальное иницирующее вещество представляет собой азоиницирующее вещество и оно растворимо в полимеризуемом материале форполимера и растворителе;

45 обеспечения интенсивного перемешивания водной смеси с получением частиц материала сердечника размером менее приблизительно 250 мкм;

перемешивания при первой температуре с обеспечением образования стенки микрокапсулы из стенкообразующего материала микрокапсулы и

нагрева до второй температуры для полимеризации форполимера материала сердечника с образованием связующего на месте в образуемых микрокапсулах.

50 19. Способ по п.18, отличающийся тем, что свободно-радикальное иницирующее вещество выбирается из группы материалов, в состав которой входят 2,2'-азобис(изобутилнитрил), 2,2'-азобис(2,4-диметилпентаненитрил), 2,2'-азобис(2,4-диметилвалеронитрил), 2,2'-азобис(2-метилпропаненитрил),

2,2'-азобис(метилбутиронитрил), 1,1'-азобис(циклогексанкарбонитрил),  
1,1'-азобис(цианоциклогексан), пероксид бензоила, пероксид деканоила, пероксид  
лауроила, ди(н-пропил)пероксидкарбонат, ди(сек-бутил)пероксидкарбонат, ди(2-  
этилгексил)пероксидкарбонат, 1,1-диметил-3-

5 гидроксibuтилпероксинеодеканат,  $\alpha$ -кумилпероксинеогептанат, т-  
амилпероксинеодеканат, т-бутилпероксинеодеканат, т-амилпероксипивалат, т-  
бутилпероксипивалат, 2,5-диметил 2,5-ди(2-этилгексаноилперокси)гексан, т-амилперокси-  
2-этил-гексаноат, т-бутилперокси-2-этилгексаноат, т-бутилпероксиацетат, ди-т-  
10 амилпероксиацетат, т-бутилпероксид, ди-т-амилпероксид, 2,5-диметил-2,5-ди-(т-  
бутилперокси)гексин-3, гидропероксид кумена, 1,1-ди-(т-бутилперокси)-3,3,5-триметил-  
циклогексан, 1,1-ди-(т-бутилперокси)-циклогексан, 1,1-ди-(т-амилперокси)-циклогексан,  
этил-3,3-ди-(т-бутилперокси)-бутират, т-амилпербензоат, т-бутилпербензоат и этил 3,3-  
ди-(т-амилперокси)-бутират.

15 20. Способ по п.18, отличающийся тем, что растворитель выбирается из группы  
материалов, в состав которой входят нефтепродукты, растительные масла, эфиры  
растительных масел, жидкие углеводородные смолы и жидкие пластификаторы.

21. Способ по п.18, отличающийся тем, что форполимер присоединения выбирается из  
группы материалов, в состав которой входят алкилакрилат, аралкилакрилат,  
20 циклоалкилакрилат, алкоксиакрилат, циклоалкоксиакрилат, бициклоалкилакрилат, алкокси  
(алкокси)<sub>n</sub> акрилат, алкилметакрилат, аралкилметакрилат, циклоалкилметакрилат,  
алкоксиметакрилат, бициклоалкилметакрилат, циклоалкоксиметакрилат, и алкокси  
(алкокси)<sub>n</sub> метакрилат, при этом алкил-участки состоят из атомов углерода числом от 1  
до 16; при этом циклоалкил-участки состоят из атомов углерода числом от 4 до 8; при  
этом n является целым числом от 1 до 6.

25 22. Способ по п.18, отличающийся тем, что помимо упомянутого материала сердечника  
вводится терпеновый полимер.

23. Способ по п.18, отличающийся тем, что форполимер присоединения выбирается из  
группы материалов, в состав которой входят н-пентилакрилат, 2-этилгексилакрилат, 2-  
метилбутилакрилат, н-октилакрилат, лаурилметакрилат, лаурилакрилат, н-децилакрилат, н-  
30 додецилакрилат, изогексилакрилат, 2-этилгексилметакрилат, н-октилметакрилат,  
изооктилакрилат, изооктилметакрилат, изононилакрилат, 2-этоксиэтилметакрилат,  
бутилдигликольметакрилат, тетрагидрофурфурилакрилат, 2-феноксиэтилакрилат,  
изодецилакрилат, тридецилакрилат, тридецилметакрилат, этоксилированный  
нонилфенолакрилат и смеси из них.

35 24. Способ по п.18, отличающийся тем, что в состав образующего связующее мономера  
входит также второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый  
форполимер, при этом данный форполимер является многофункциональным и имеет не  
менее двух дополнительных полимеризуемых участков.

40 25. Способ по п.18, отличающийся тем, что образующий связующее материал  
сердечника включает также второй в значительной степени водонерастворимый  
полимеризуемый форполимер, который обладает многофункциональностью, имея не  
менее двух дополнительных полимеризуемых участков, и выбирается из группы  
материалов, в состав которой входят аллилметакрилат, алкенгликольдиметакрилат,  
45 алкилдиметакрилат, алкилдиолдиметакрилат, алкоксиалканолдиакрилат,  
триалканолтриакрилат, алкокси (алкокси)<sub>n</sub> алкилтриакрилат, алкокси (алкокси)<sub>n</sub>  
алкилдиметакрилат, аралкилдиметакрилат, циклоалкилдиметакрилат,  
алкоксидиметакрилат, бициклоалкилдиметакрилат, циклоалкоксидиметакрилат,  
аллилакрилат, алкенгликольдиакрилат, алкилдиакрилат, алкилдиолдиакрилат,  
алкоксиалканолдиметакрилат, триалканолтриметакрилат, алкокси (алкокси)<sub>n</sub>  
50 алкилтриметакрилат, алкокси (алкокси)<sub>n</sub> алкилдиакрилат, аралкилдиакрилат,  
циклоалкилдиакрилат, алкоксидиакрилат, бициклоалкилдиакрилат и  
циклоалкоксидиакрилат, при этом алкил-участки состоят из атомов углерода числом от 1  
до 16; при этом циклоалкил-участки состоят из атомов углерода числом от 4 до 8; при

этом n является целым числом от 1 до 6.

26. Способ по п.18, отличающийся тем, что образующий связующее материал сердечника включает также второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер, который выбирается из группы материалов, в состав которой входят алкилметакрилат, триэтиленгликольдиметакрилат, этиленгликольдиметакрилат, тетраэтиленгликольдиметакрилат, полиэтиленгликольдиметакрилат, 1,3-бутиленгликольдиакрилат, 1,4-бутандиолдиметакрилат, 1,4-бутандиолдиакрилат, диэтиленгликольдиакрилат, диэтиленгликольдиметакрилат, 1,6-гександиолдиакрилат, 1,6-гександиолдиметакрилат, неопентилгликольдиакрилат, неопентилгликольдиметакрилат, полиэтиленгликольдиакрилат, тетраэтиленгликольдиакрилат, триэтиленгликольдиакрилат, 1,3-бутиленгликольдиметакрилат, трипропиленгликольдиакрилат, дипропиленгликольдиакрилат, алкоксилированный гександиолдиакрилат, этоксилированный бифенолдиметакрилат, алкоксилированный циклогександиметанолдиакрилат, пропоксилированный неопентилгликольдиакрилат, триметилпропантриакрилат, триметилпропантриакрилат, пентаэритритолтриакрилат, этоксилированный триметилпропантриакрилат, пропоксилированный триметилпропантриакрилат, пропоксилированный глицерилтриакрилат, дитриметилпропантетраакрилат, дипентаэритритолпентаакрилат, этоксилированный пентаэритритолтетраакрилат и смеси из них.

27. Способ по п.18, отличающийся тем, что материал сердечника включает также второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер с полярными группами для обеспечения водородных связей, который может выбираться из группы материалов, в состав которой входят алкоксиакрилат, алкоксиметакрилат, акрилат на основе сложных полиэфиров, метакрилат на основе сложных полиэфиров, алкокси (алкокси)<sub>n</sub> алкилакрилат, алкокси (алкокси)<sub>n</sub> алкилметакрилат, акрилалкоксифталиевая кислота, глицидилметакрилат, циклоалкоксиметакрилат, циклоалкоксиакрилат, ароксиакрилат, метакрилаталкоксифталиевая кислота, глицидилакрилат и ароксиметакрилат, при этом упомянутые алкил-участки содержат от 1 до 16 атомов углерода; при этом n является целым числом от 1 до 6.

28. Способ по п.18, отличающийся тем, что материал сердечника включает также второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер с полярными группами для обеспечения водородных связей с первым форполимером присоединения, при этом данные полярные группы включают аминную группу, группу простого эфира, группу сложного эфира, спиртовую группу, гидроксигруппу, эпокси-группу, группы карбоновой кислоты, группу ариловой кислоты и кетонную группу.

29. Способ по п.18, отличающийся тем, что образующий связующее материал сердечника включает также второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер, который в значительной степени водонерастворим и имеет полярные группы с целью обеспечения водородных связей с первым форполимером присоединения, при этом упомянутый второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер выбирается из группы материалов, в состав которой входят бутилдиэтиленгликольметакрилат, 2-метоксиэтилакрилат, 2-этоксиэтилметакрилат, бутилдигликольметакрилат, т-бутиламиноэтилметакрилат, 2-(2-оксоимидазолидин-1-ил-этил) метакрилат, тетрагидрофурфурилметакрилат, тетрагидрофурфурилакрилат, 2-феноксиэтилакрилат, 2-феноксиэтилметакрилат, глицидилметакрилат, капролактонакрилат, этоксилированный нонилфенолакрилат, этоксилированный гидроксиэтилметакрилат, алкоксилированный тетрагидрофурфурилакрилат, этоксилированный нонилфенолметакрилат, алкоксилированный нонилфенолакрилат, 2-акрилокси-1-метилэтокси-о-фталиевая кислота и 2-акрилокси-1-метилэтокси-о-дигидро-(3,6)-фталиевая кислота.

30. Способ по п.18, отличающийся тем, что материал сердечника включает также в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер, который

выбирается из группы материалов, в состав которой входят алкилакрилат, алкилметакрилат, циклоалкилакрилат, циклоалкилметакрилат, мультициклический алкилакрилат, мультициклический алкилметакрилат, аралкилакрилат, аралкилметакрилат, циклоалкоксиякрилат и циклоалкоксиметакрилат, при этом алкил-участки содержат не менее 14 атомов углерода; при этом циклоалкил-участки содержат не менее 6 атомов углерода.

31. Способ по п.18, отличающийся тем, что второй в значительной степени водонерастворимый полимеризуемый форполимер, который является стерическим препятствием, выбирается из группы материалов, в состав которой входят стеарилметакрилат, алкилакрилат, где алкил является C18-C22 алкилом, дициклопентенилоксиэтилметакрилат, изоборнилметакрилат, изоборнилакрилат, бензилакрилат, бензилметакрилат, циклогексилакрилат, циклогексилметакрилат, цетилакрилат и дициклопентилоксиэтилметакрилат.

32. Способ по п.18, отличающийся тем, что стенкообразующий гидрофильный материал выбирается из группы материалов, в состав которой входят желеобразные коллоиды, карбоксиметилцеллюлоза, желатин, желатин и аравийская камедь, меламинный формальдегид, меламинный метанол, формальдегидная мочевиная, диметилполмочевиная, метилированная диметилполмочевиная, желатин-анионный полимер или сополимер алкилакрилата и акриловой кислоты.

33. Способ по п.18, отличающийся тем, что помимо перемешивания при первой температуре для образования стенки микрокапсулы применяется снижение уровня pH.

34. Способ по п.18, отличающийся тем, что для обеспечения водородной связи с полярными группами образующий связующее материал сердечника содержит C6-C10 алкилакрилат и форполимер.

35. Способ по п.18, отличающийся тем, что форполимер для обеспечения водородных связей с полярными группами является циклическим эфиром акриловой кислоты.

36. Способ по п.35, отличающийся тем, что в его состав входит также полиолефиновый полимер.

37. Способ по п.34, отличающийся тем, что в состав образующего связующее материала сердечника входят 2-этилгексилакрилат, капролактонакрилат и полибутеновый полимер.

38. Способ по п.37, отличающийся тем, что в его состав входит также азо-иницирующее вещество.

39. Способ по п.34, отличающийся тем, что в состав гидрофильного стенкообразующего материала входит сополимер алкилакрилата и акриловой кислоты.

40. Способ по п.39, отличающийся тем, что сополимер алкилакрилата и акриловой кислоты является сополимером бутилалкилакрилата и акриловой кислоты.

41. Способ по п.40, отличающийся тем, что в состав гидрофильного стенкообразующего материала входит также частично метилированный раствор полимера на основе метилполмеламина.

42. Способ по п.35, отличающийся тем, что в состав образующего связующее материала сердечника не входит красящее вещество или тонер.

43. Способ по п.35, отличающийся тем, что в состав образующего связующее материала сердечника входит красящее вещество или тонер в количестве до 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера, содержащегося в материале сердечника.

44. Состав микрокапсулированного связующего по п.10, отличающийся тем, что для обеспечения водородных связей с полярными группами образующий связующее материал сердечника включает C6-C10 алкилакрилат и форполимер.

45. Состав микрокапсулированного связующего по п.44, отличающийся тем, что форполимер для обеспечения водородных связей с полярными группами является циклическим эфиром акриловой кислоты.

46. Состав микрокапсулированного связующего по п.45, отличающийся тем, что в его состав входит также полиолефиновый полимер.

47. Состав микрокапсулированного связующего по п.44, отличающийся тем, что в состав

гидрофильного стенкообразующего материала входит сополимер алкилакрилата и акриловой кислоты.

48. Состав микрокапсулированного связующего по п.47, отличающийся тем, что сополимер алкилакрилата и акриловой кислоты является сополимером

5 бутилалкилакрилата и акриловой кислоты.

49. Состав микрокапсулированного связующего по п.48, отличающийся тем, что в состав гидрофильного стенкообразующего материала входит также частично метилированный раствор полимера на основе метилолмеламина.

10 50. Состав микрокапсулированного связующего по п.8, отличающийся тем, что в состав образующего связующее материала сердечника входит 2-этилгексилакрилат, капролактонакрилат и полибутеновый полимер.

51. Состав микрокапсулированного связующего по п.50, отличающийся тем, что в его состав входит также азоиницирующее вещество.

15 52. Состав микрокапсулированного связующего по п.50, отличающийся тем, что в состав гидрофильного стенкообразующего материала входит также частично метилированный раствор полимера на основе метилолмеламина.

53. Состав микрокапсулированного связующего по п.1, отличающийся тем, что в состав образующего связующее материала сердечника не входит красящее вещество или тонер.

20 54. Состав микрокапсулированного связующего по п.1, отличающийся тем, что в состав образующего связующее материала сердечника входит дополнительно красящее вещество или тонер в количестве до 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера, содержащегося в материале сердечника.

55. Состав микрокапсулированного связующего по п.1, отличающийся тем, что в него входит

25 материал стенки капсулы на основе полимерного состава, образованного из гидрофильных мономеров, которые полимеризуются при более низкой температуре, чем мономеры, образующие полимерный состав материала сердечника связующего, внутри капсулы находится связующий материал сердечника на основе полимерного состава.

30 56. Состав микрокапсулированного связующего по п.10, отличающийся тем, что массовое содержание ангидридов карбоновой кислоты в гидрофильном стенкообразующем материале находится в пределах от 0 до 0,5%.

35

40

45

50