(19) DANMARK

PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **162580 B**

(21) Patentansøgning nr.: **2650/85**

(51) Int.Cl.[5] **B 01 J 13/16**

(22) Indleveringsdag: **12 jun 1985**

(41) Alm. tilgængelig: **14 dec 1985**

(44) Fremlagt: **18 nov 1991**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **13 jun 1984 DE 3421865**

(71) Ansøger: ***BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-W-5090 Leverkusen, DE**

(72) Opfinder: **Manfred *Dahm; DE, Gert *Jabs; DE, Georg *Wawra; DE**

(74) Fuldmægtig: **Budde, Schou & Co. A/S**

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af mikrokapsler

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

2650-85

Ved en fremgangsmåde til fremstilling af mikrokapsler ved grænseflade-polyaddition af polyisocyanater og H-aktive forbindelser gås der frem på den måde, at man i et første trin kontinuerligt fremstiller en blanding af en indifferent organisk fase og et i denne indifferente organiske fase uopløseligt polyisocyanat, kontinuerligt emulgerer denne inhomogene blanding i en vandig fase, og til den dannede emulsion sætter en di- eller polyamin, og polyadderer denne med polyisocyanatet ved grænsefladen.

DK 162580 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af mikrokapseldispersioner efter polyadditionsmetoden som angivet i krav 1's indledning.

Fremgangsmåder til fremstilling af mikrokapsler ved grænsefladepolyaddition mellem polyisocyanater og polyaminer er kendte og er f.eks. beskrevet i de tyske offentliggørelsesskrifter nr. 2.109.335, 2.251.381, 2.242.910, 2.120.921, 2.311.712 og 2.523.586.

Ved de kendte fremgangsmåder fås der kun mikrokapseldispersioner med god kvalitet og snæver kornstørrelsesfordeling, når det anvendte polyisocyanat er opløst i den disperse organiske fase. Anvender man som organisk fase blandinger af indifferente væsker og deri uopløselige polyisocyanater, kan en del af dråberne under emulgeringen i den vandige fase og den påfølgende omsætning koalescere, og der fås i størrelsen meget kraftigt divergerende dråber. Endvidere er fordelingen og koncentrationen af polyisocyanatet i "oliedråberne " uregelmæssig, således at der ved den følgende grænsefladepolyaddition fås mikrokapsler med forskellige vægtykkelser. Der kan endog fremkomme oliedråber i emulsionen, som slet intet isocyanat indeholder og derfor ikke kan omdannes til kapsler. Den således opnåede mikrokapseldispersion har under alle omstændigheder et dårligt, til tekniske formål ofte ubrugeligt bredt fordelingsspektrum for kapseldiameteren og indeholder utætte mikrokapsler samt frit kernemateriale.

Af de nævnte grunde har man ved de hidtil kendte grænsefladernetoder til mikrokapseldannelse kun anvendt polyisocyanater og kernematerialer, som er homogent blandbare og efter blandingen udgør en homogen organisk fase, der emulgeres og danner vægpolymeren. Når polyisocyanatet er uopløseligt i opløsningsmidlet, har man forsøgt at gøre det opløseligt ved hjælp af et letflygtigt hjælpeopløsningsmiddel. Da dette hjælpeopløsningsmiddel ved eller under kapselvægdannelsen igen skal fjernes, er denne arbejdsmåde særdeles omstændelig.

Netop til mikrokapsler indeholdende farvestof-forstadier til brug ved fremstilling af carbonfri gennemskrivningspapirer er et snævert fordelingsspektrum for kapseldiameteren nødvendig til opnåelse af god skriftskarphed i gennemskrivningerne. Utætte mikrokapsler frigør farvestof--forstadier uden trykanvendelse, hvorved papiret misfarves. Tynde kapselvægge forøger på grund af deres trykfølsomhed papirets tilbøjelighed til tilsmudsning, medens for kraftige kapselvægge bevirker, at mikrokapslerne ikke lader sig itubryde ved svagt skrifttryk, hvilket forringer gennemskrivningen.

Det har nu vist sig, at man kan anvende "inhomogene" organiske faser uden ulempe til fremstilling af mikrokapsler, når man kontinuerligt sammenfører egnede vægdannende polyisocyanater og kernematerialer på passende måde under anvendelse af turbulens, hvorefter der sammen med den vandige fase fremstilles en emulsion, og grænsefladereaktionen gennemføres.

Opfindelsen angår således en kontinuerlig fremgangsmåde til fremstilling af mikrokapsler ved grænseladepolyaddition af polyisocyanater og H-aktive forbindelser, og denne fremgangsmåde er ejendommelig ved, at man i et første trin under kraftig turbulens kontinuerligt fremstiller en blanding ud fra en indifferent organisk væske og et i den indifferente væske uopløseligt polyisocyanat, og at man i et andet trin kontinuerligt emulgerer den således fremkomne, inhomogene blanding i en vandig fase og til den dannede emulsion sætter en di- eller polyamin og polyadderer denne med polyisocyanatet ved grænsefladen.

Opfindelsen angår desuden fremstillingen af mikrokapsler indeholdende farvestof-forstadier som angivet i krav 2.

Til gennemførelsen af den her omhandlede fremgangsmåde kan der anvendes følgende forbindelser:

Som polyisocyanatforbindelser: aliphatiske, cycloaliphatiske, araliphatiske, aromatiske og heterocycliske

polyisocyanater, som de f.eks. er beskrevet af W. Siefken i Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, side 75-136, f.eks. ethylen-diisocyanat, 1,4-tetramethylendiisocyanat, 1,6-hexamethylendiisocyanat, 1,12-dodecandiisocyanat, cyclobutan-1,3-diisocyanat, cyclohexan-1,3- og -1,4-diisocyanat, samt vilkårlige blandinger af disse isomere, 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (DE-AS 1.202.785, USA-patentskrift 3.401.190), 2,4- og 2,6-hexa-hydrotoluylendiisocyanat, samt vilkårlige blandinger af disse isomere, hexahydro-1,3- og/eller -1,4--phenylendiisocyanat, perhydro-2,4'- og/eller -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- og 1,4-phenylendiisocyanat, 2,4- og 2,6-toluylendiisocyanat, samt vilkårlige blandinger af disse isomere, diphenylmethan-2,4'- og/eller -4,4'-diisocyanat, naphthylen-1,5-diisocyanat, triphenylmethan-4,4',4"--triisocyanat, polyphenyl-polymethylen-polyisocyanater, således som de fås ved anilinformaldehyd-kondensation og efterfølgende phosgenering og f.eks. er beskrevet i de britiske patentskrifter nr. 874.430 og 848.671, m- og p-isocyanatophenyl-sulfonylisocyanater ifølge USA-patentskrift nr. 3.454.606, perchlorerede arylpolyisocyanater, som de f.eks. er beskrevet i tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.157.601 (USA-patentskrift nr. 3.277.138), carbodiimidgrupper indeholdende polyisocyanater, således som de er beskrevet i det tyske patentskrift nr. 1.092.007 (USA-patentskrift nr. 3.152.162), diisocyanater, således som de beskrives i USA-patentskrift nr. 3.492.330, allophanat-gruppeholdige polyisocyanater, således som de f.eks. beskrives i det britiske patentskrift nr. 761.626 og i den offentliggjorte hollandske patentansøgning nr. 7.102.524, isocyanurat--gruppeholdige polyisocyanater, således som de f.eks. er beskrevet i USA-patentskrift nr. 3.001.973, i de tyske patentskrifter nr. 1.022.789, 1.222.067 og 1.027.394, samt i de tyske offentliggørelsesskrifter nr. 1.929.034 og 2.004.048, urethangruppe-holdige polyisocyanater, således som de f.eks. beskrives i det belgiske patent-

skrift nr. 752.261 eller i USA-patentskrift nr. 3.394.164, acylerede urinstofgrupper indeholdende polyisocyanater ifølge det tyske patentskrift nr. 1.230.778, biuretgruppe-holdige polyisocyanater, således som de f.eks. er beskrevet i det tyske patentskrift nr. 1.101.394 (USA-patentskrifter nr. 3.124.605 og 3.201.372) samt i det britiske patentskrift nr. 889.050, ved telomerisationsreaktioner fremstillede polyisocyanater, således som de f.eks. er beskrevet i USA-patentskrift nr. 3.654.106, estergruppe-holdige polyisocyanater, således som de f.eks. er nævnt i de britiske patentskrifter nr. 965.474 og 1.072.956, i USA-patentskrift nr. 3.567.763 og i det tyske patentskrift nr. 1.231.688, omsætningsprodukter af de ovennævnte isocyanater med acetaler ifølge det tyske patentskrift nr. 1.072.385, og polymere fedtsyrerester indeholdende polyisocyanater ifølge USA-patentskrift nr. 3.455.883.

Det er også muligt at anvende de ved den tekniske isocyanatfremstilling fremkommende, isocyanatgruppe-holdige destillationsremanenser, eventuelt opløst i ét eller flere af de ovennævnte polyisocyanater. Endvidere er det muligt at anvende vilkårlige blandinger af de ovennævnte polyisocyanater.

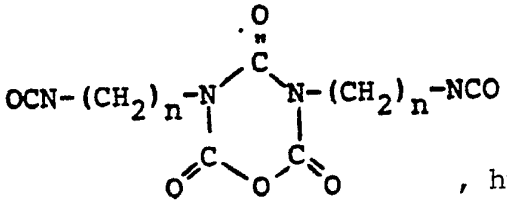
Egnede modificerede aliphatiske isocyanater er sådanne på basis af hexamethylen-1,6-diisocyanat, m-xylylen-diisocyanat, 4,4'-diisocyanat-dicyclohexylmethan eller isophorondiisocyanat, som pr. molekyle mindst har to funktionelle isocyanatgrupper.

Egnede er endvidere polyisocyanater på basis af derivater af hexamethylen-1,6-diisocyanat med biuret-struktur ifølge DE-AS 1.101.394, DE-AS 1.543.178, DE-OS 1.568,017 og DE-OS 1.931.055.

Der kan endvidere anvendes polyisocyanato-polyuretoniminer, således som de dannes ved carbodiimidisering af biuretgruppe-holdigt hexamethylen-1,6-diisocyanat med phosphor-organiske katalysatorer, og ved videre omsætning af primært dannede carbodiimidgrupper med isocyanatgrupper til uretonimingrupper.

Der kan også anvendes isocyanurat-modificerede polyisocyanater med mere end to endestillede isocyanatgrupper. Specielt er der i DE-OS nr. 2.839.133 beskrevet fremstillingen af isocyanurat-modificerede polyisocyanater på basis af hexamethylen-diisocyanat. De øvrige kan fås på analog måde.

Egnede er endvidere diisocyanater med formlen (I):



$$OCN-(CH_2)_n-N\left(C(=O)-C(=O)-O-C(=O)\right)N-(CH_2)_n-NCO \qquad (I)$$

, hvor $n = 3 - 6$.

Der kan også anvendes blandinger af de nævnte modificerede aliphatiske og de nævnte aromatiske isocyanater, især diphenylmethan-diisocyanater, der eventuelt kan være modificerede.

Til grænsefladereaktionen med isocyanaterne egnede "tværbindingsmidler" er aliphatiske, primære eller sekundære di- og polyaminer, f.eks. ethylendiamin-(1,2), bis-(3-aminopropyl)-amin, hydrazin, hydrazinethanol-(2), bis-(2-methylaminoethyl)-methylamin, 1,4-diaminocyclohexan, 3-amino-1-methyl-aminopropan, N-hydroxy-ethyl-ethylendiamin, N-methyl-bis-(3-aminopropyl)-amin, 1,4-diamino-n-butan, 1,6-diamino-n-hexan, ethylen-(1,2)-diamin-N-ethyl-sulfonsyre (som alkalimetalsalt), 1-aminoethylendiamin-(1,2) og bis-N,N'-aminoethyl)-ethylendiamin-(1,2).

Hydrazin og dets salte anses i den foreliggende sammenhæng ligeledes som diaminer.

Eksempler på farvestof-forstadier er triphenylmethanforbindelser, diphenylmethanforbindelser, xanthenforbindelser, thiazinforbindelser og spiropyranforbindelser.

Følgende forbindelser er især egnede: triphenylmethanforbindelser: 3,3-bis-(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid ("Krystalvioletlacton", i det følgende betenget "C.V.L" og 3,3-bis-(p-dimethylaminophenyl)-phthalid

("Malachitgrøntlacton"); diphenylmethanforbindelser: 4,4'--bis-dimethylaminobenzhydrylbenzylether, N-halogenphenylleucauramin, N-β-naphthylleucauramin, N-2,4,5-trichlorphenylleucauramin, N-2,4-dichlorphenylleucauramin; xanthenforbindelser: rhodamin-β-anilinolactam, rhodamin-β-(p-nitroanilin)-lactam, rhodamin-β-(p-chloranilin)-lactam, 7--dimethyl-amin-2-methoxy-fluoran, 7-diethylamin-3-methoxyfluoran, 7-diethylamin-3-methylfluoran, 7-diethylamin-3--chlorfluoran, 7-diethylamin-3-chlor-2-methylfluoran, 7--diethylamin-2,4-dimethylfluoran, 7-diethylamin-2,3-dimethylfluoran, 7-diethylamin-(3-acetylmethylamin)-fluoran, 7-diethyl-amin-3-methylfluoran, 3,7-diethylaminfluoran, 7--diethylamino-3-(dibenzylamin)-fluoran, 7-diethylamin-3--(methylbenzylamin)-fluoran, 7-diethylamin-3-(chlorethylmethylamino)-fluoran, 7-diethylamin-3-(dichlorethylamin)--fluoran, 7-diethylamin-3-(diethylamin)-fluoran; thiazinforbindelser: N-benzoylleucomethylenblåt, o-chlorbenzoylleucomethylenblåt, p-nitrobenzoylleucomethylenblåt; spiroforbindelser: 3-methyl-2,2'-spiro-bis(benzo(f)-chromen).

Opløsningsmidler, der opløser disse farvestofforstadier, er f.eks. chloreret diphenyl, chloreret paraffin, bomuldsfrøolie, jordnøddeolie, siliconeolie, tricresylphosphat, monochlorbenzen, endvidere delhydrerede terphenyler, alkylerede diphenyler, alkylerede naphthaliner, arylethere, arylalkylethere og højere alkyleret benzen.

Ofte sættes der til opløsningsmidlerne fortyndingsmidler, f.eks. kerosin, n-paraffiner eller isoparaffiner.

Den til emulgering af farvegiver-opløsningen anvendte fase indeholder emulgatorer og/eller dispergeringsmidler. Som dispergeringsmiddel kan der f.eks. anvendes delvis forsæbet polyvinylacetat.

Et til gennemførelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen egnet anlæg er vist skematisk på tegningen.

I en beholder 1 befinder der sig det ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte polyisocyanat, og i en beholder 2 den indifferente organiske fase, der skal anven-

des. Begge dele doseres kontinuerligt via doseringspumper 5a respektive 5b til en blandingszone 6 i det ønskede forhold.

Som doseringspumperne 5 kan der anvendes handelsgængse pumper, der tillader en nøjagtig dosering af væsker, f.eks. tandhjuls-, membran- eller slangepumper.

Som blanderen 6, der frembringer en kraftig turbulens, kan der f.eks. anvendes en statisk blander.

Fra en beholder 3 tildoseres den vandige fase kontinuerligt via en doseringspumpe 5c i det ønskede forhold til den inhomogene blanding af polyisocyanat og indifferent organisk fase og ledes til et emulgeringsapparat 7. Herved dannes der en dobbeltemulsion.

Som emulgeringsapparatet 7 egner sig alle apparater, der frembringer en høj forskydningspåvirkning, f.eks. mekaniske rotor-stator-systemer eller ultralydaggregater.

Den dannede emulsion føres derpå umiddelbart efter at have forladt emulgeringsaggregatet 7 ind i en reaktionszone 8, hvor den blandes i det ønskede forhold med polyaminen fra en beholder 4 via en doseringspumpe 5d.

Dernæst overføres den dannede mikrokapseldispersion til en ikke vist beholder, hvor dispersionen eventuelt kan efterbehandles.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede mikrokapsler har en snæver kornstørrelsesfordeling og en høj diffusionstæthed mod kernematerialet.

De ved den her omhandlede fremgangsmåde fremstillede mikrokapsler, der indeholder opløsninger af farvestof-forstadium, anvendes til fremstilling af carbonfri gennemskrivningspapirer. Fremstillingen af reaktionsgennemskrivningspapirer ud fra mikrokapsler har længe hørt til den kendte tekniks stade.

Nærmere enkeltheder ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremgår af de følgende udførelseseksempler.

Eksempel 1

Der fremstilles en opløsning af 2,7 vægtprocent krystalvioletlacton og 0,9 vægtprocent N-benzoylleukomethylenblåt i en blanding af 80 vægtdele diisopropyldiphenyl og 20 vægtdele isohexadecan.

234,5 dele af denne opløsning doseres sammen med 39,5 dele biuretiseret hexamethylendiisocyanat via doseringspumperne 5a og 5b kontinuerligt til en statisk blander og sammenblandes der med hinanden. Den således dannede blanding er uklar og ikke nogen klar opløsning.

Strømmen af den organiske fase føres sammen med 320 dele af en 0,5%'s delvis forsæbet polyvinylacetatopløsning (88%'s forsæbningsgrad) kontinuerligt til et emulgeringsaggregat med høj forskydningspåvirkning.

Til den dannede emulsion sættes der under omrøring 76 vægtdele af en 7,2%'s vandig hydrazinhydratopløsning.

Den dannede mikrokapseldispersion opvarmes derefter til efterbehandling til 60°C og henstilles i to timer ved denne temperatur.

Sammenligningseksempel

Udgangsmaterialerne og de anvendte mængder er de samme som i eksempel 1, men farvegiveropløsningen og isocyanatet blandes imidlertid først diskontinuerligt med hverandre i en beholder under omrøring.

Derpå tilsættes, ligeledes under omrøring, i den samme beholder den vandige fase, og blandingen emulgeres ved hjælp af et emulgeringsaggregat med høj forskydningspåvirkning. Derefter foretages blandingen med den vandige hydrazinopløsning og efterbehandlingen i overensstemmelse med eksempel 1.

Til sammenligning af de i eksempel 1 og i sammenligningseksemplet fremstillede kapseldispersioner fastlægges følgende egenskaber:

1. Kornstørrelsesfordelingen og

2. Tætheden eller impermeabiliteten af kapselvæggen i forhold til kernematerialet.

Målingen af kornstørrelsesfordelingen sker med et i handelen gængs apparatur fra firmaet Coulter Electronics (Coulter Counter, Type TA II). Bred kornstørrelsesfordeling giver store volumenandele i området for den firedobbelte gennemsnitlige diameter.

Til måling af tætheden fortyndes 5,0 dele af den dannede kapseldispersion med 10 dele vand, og der sammenblandes derpå med 10 dele kiselsol (Kieselsol F 300 fra Bayer AG). Blandingen påføres på et råpapir i en mængde på ca. 5 g/m^2, tørres og behandles derpå i 2 timer ved 70°C og 75%'s relativ fugtighed. Eventuelle utætheder viser sig ved en stærk blåfarvning af papiret, eftersom ikke-indkapslet farvegiveropløsning reagerer med kiselsyre til dannelse af farvestoffet.

Styrken af misfarvningen kan f.eks. måles som remissionsværdi med "Elrephomat" fra firmaet Zeiss. Remissionsværdierne beregnes efter følgende formel:

$$\frac{I_o - I}{I_o} \times 100 = \text{remissionsværdi i \%},$$

hvor

I_o = remissionsværdi af det ubelagte papir, og

I = målt værdi for prøven.

For sammenligningseksemplet og for eksempel 1 fås der følgende værdier for kornstørrelsesfordeling og tæthedsmåling:

Eksempel 1:		Sammenligningseksempel L
Gennemsnitlig kornstørrelse	7,2 µm	5,8 µm
Kornstørrelsesandel	0%	5,2 %
Tæthed (% remission)	5,6	21,4

Til trods for mindre gennemsnitlig kapselstørrelse er i sammenligningseksemplet volumenandelen af kapselstørrel-

ser over 24 µm større end i eksempel 1. Endvidere er kapslerne ifølge sammenligningseksemplet væsentligt mere utætte, hvilket kan ses af de høje remissionsværdier.

Eksempel 2

5 vægtdele af en farvegiver af aminofluoran-typen opløses i en blanding af 50 vægtdele dodecylbenzen og 50 vægtdele diisopropyldiphenyl. 223 dele af denne opløsning blandes kontinuerligt med 39,5 dele oxadiazintrion af Desmodur H (NCO-indhold 20,5%) på den i eksempel 1 beskrevne måde. Derpå udføres den kontinuerlige sammenblanding med 320 vægtdele 0,5%'s polyvinylalkoholopløsning og emulgering under forskydningspåvirkning. Tværbindingen sker med 76 vægtdele 9,0%'s diethylentriaminopløsning. Efterbehandlingen udføres i overensstemmelse med eksempel 1.

Der fås en 40% kapsler indeholdende dispersion med kapselstørrelsen 7,3 µm. Kapselandelen over 24 µm andrager 0,4%.

Eksempel 3

2 vægtdele af en farvegiver af fluoran-typen (Pergascript Rot 16B) opløses i 90 vægtdele dodecylbenzen og 10 vægtdele diisopropyldiphenyl.

223 vægtdele af denne opløsning doseres kontinuerligt sammen med 39,5 vægtdele af en blanding af 90% biuretiseret hexamethylendiisocyanat og 10% carbodiimid-modificeret polymethylenpolyphenyldiisocyanat (28% NCO, Desmodur CD fra Bayer AG) til den statiske blander 6. Den dannede organiske fase er uklar.

Denne fase blandes kontinuerligt med 367 dele 0,5%'s delvis forsæbet polyvinylacetat (forsæbningsgrad 88%) indeholdende vandig fase og tilføres et emulgeringsaggregat 7. Til den dannede emulsion sættes der 120 ml af en 5,6%'s vandig diethylentriamin-opløsning. Der fås en dispersion indeholdende 35% kapsler. Den gennemsnitlige kapseldiameter andrager 7,5 µm.

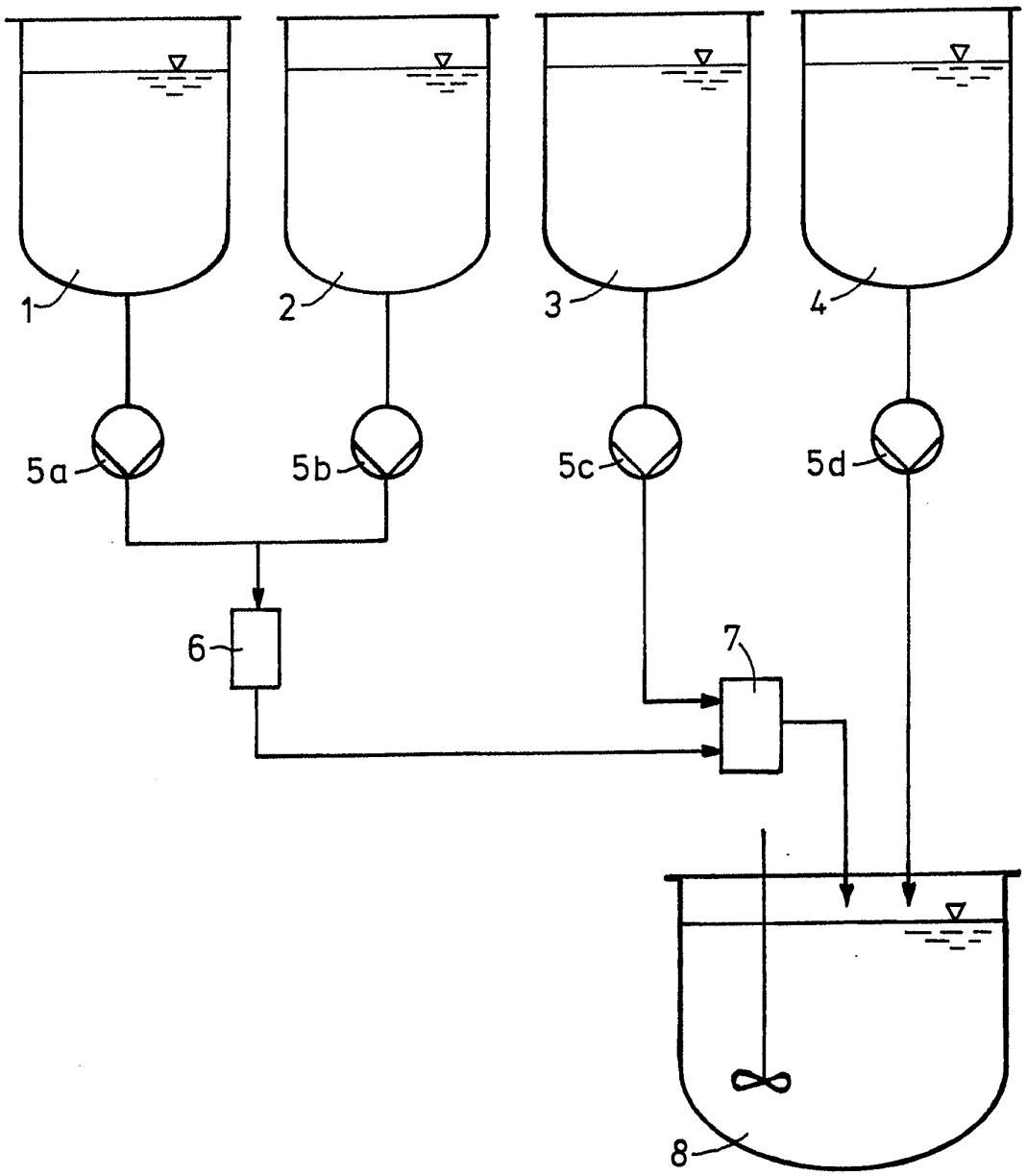
Eksempel 4

Der gås frem som beskrevet i eksempel 3, men som polyisocyanat anvendes der dog en blanding af 85% isocyanurat-modificeret Desmodur H (isocyanatindhold 20,5%) og 15% polymethylenpolyphenyldiisocyanat. Der fås en dispersion indeholdende 35% kapsler. Den gennemsnitlige kapseldiameter andrager 7,0 µm.

P a t e n t k r a v.

1. Fremgangsmåde til fremstilling af mikrokapsler ved grænseflade-polyaddition af polyisocyanater og H-aktive forbindelser, k e n d e t e g n e t ved, at man i et første trin under kraftig turbulens kontinuerligt fremstiller en blanding af en indifferent organisk væske og et i denne indifferente organiske væske uopløseligt polyisocyanat, og i et andet trin kontinuerligt emulgerer denne inhomogene blanding i en vandig fase, og til den dannede emulsion sætter en di- eller polyamin og polyadderer denne med polyisocyanatet ved grænsefladen.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g - n e t ved, at man anvender en organisk fase, der indeholder opløst farvestof-forstadium.


1
2
3
4
5a
5b
5c
5d
6
7
8