

NORGE**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131663**

(51) Int. Cl. ² B 01 J 13/02
B 41 M 5/12

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(21) Patentsøknad nr.	1975/71
(22) Inngitt	26.05.71
(23) Løpedag	26.05.71
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra	29.11.71
(44) Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt	01.04.75
(30) Prioritet begjært fra:	26.05.70 Sveits, nr. 7813/70

-
- (71)(73) CIBA-GEIGY AG,
Klybeckstrasse 141, CH-4002 Basel, Sveits.
- (72) SCHIBLER, Luzius, Riehen,
HARRIS, Melvin, Arlesheim, Sveits.
- (74) Bryns Patentkontor A/S
- (54) Fremgangsmåte for innkapsling av
stoffer som foreligger finfordelt i en væske.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for innkapsling av stoffer, spesielt fargestoffer eller plantevernmidler, som er finfordelt i en væske, ved hjelp av reaktive tensider, dannet på basis av aminoplastforkondensat, hvor man dispergerer stoffet som skal innkapsles i et fordelingsmiddel i nærvær av det reaktive tensid som er i stand til å danne en uoppløselig forbindelse i fordelingsmidlet, overfører tensidet i denne dispersjon til den irreversibelt uoppløselige tilstand under dannelsen av en primærkapsel-suspensjon, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at man tilsetter suspensjonen av kapslene en oppløsning av aminoplast-forkondensater med lav overflateaktivitet, og overfører disse aminoplastforkondensater i suspensjon til den irreversibelt uoppløselige tilstand idet de utfelles på

131663

kapselveggen og herdes under dannelse av kapsler med forsterkede kapselvegger.

Med tensider forstår man her generelt stoffer som er oppløselige i vann eller også i organiske oppløsningsmidler og som nedsetter oppløsningsmidlets overflatespenning og således virker som emulgatorer eller dispergeringsmidler. Tensidmolekyler har altså både hydrofobe og hydrofile grupper og har den egenskap å anrikes på fasegrensene (f.eks. olje-vann). De danner voluminøse og stabile skum når de rystes sammen med oppløsningsmidlet. I fortynnet oppløsning kan forbindelsene nedsette oppløsningsmidlets overflatespenning betraktelig. Reaktive tensider er videre i stand til under bestemte forhold, fortrinnsvis i surt miljø eller ved høy temperatur, å polymerisere eller å nettdanne, slik at det oppstår uoppløselige harpiksaktige kondensater som ikke lenger har tensidegenskaper. Særlig reaktive tensider av denne type avledes av aminoplaster, fortrinnsvis urea- eller melamin-formaldehydforbindelser som er substituert både med hydrofobe og med hydrofile grupper. Slike reaktive tensider som anvendes i henhold til oppfinnelsen er kjent f.eks. fra de franske patenter 1.065.686, 1.381.811, 1.470.103 og 1.581.989.

Reaktive tensider av denne type egner seg fremragende til fremstilling av findisperserte systemer, deriblant emulsjoner og dispersjoner, hvor partikkeldiameteren som regel er gjennomsnittlig $1/\mu$, fortrinnsvis sogar under $1/\mu$. Fortynnet på egnet måte går slike dispersjoner gjennom vanlige filtere uten filterrester, eventuelt også gjennom herdede filtere. Selv tungdispergerbare stoffer som f.eks. viskøse klebestoffoppløsninger kan i egnede apparater bringes i finfordeling ved hjelp av slike tensider.

Den generelle egenskap hos tensider å anrikes på fasegrensene og deres evne til, særlig i surt miljø, å polymerisere, gjør tensidene egnet for innkapslingsteknikken. En fremgangsmåte hvor finfordelte stoffer innkapsles ved hjelp av reaktive tensider er kjent fra fransk patent 1.487.905.

Denne fremgangsmåte har den ulempe for visse formål at kapselveggene ikke er særlig sterke, dvs. at de forholdsvis lett gjennomtrenges eller skades mekanisk.

Det er også kjent å innkapsle vannuoppløselige, faste eller flytende stoffer, dvs. omgi dem med et harpiksskall, ved at

disse stoffer dispergeres ved hjelp av en hurtigløpende rører i en oppløsning av et primærkondensat fremstilt på vanlig måte av f.eks. urea og formaldehyd, hvilken blanding surgjøres og røres videre uten avbrytelse mens harpiksen dannes, hvorved de dispergererte partikler stadig holdes i fordeling eller sammenløpte og agglomererte partikler stadig rives fra hverandre. Denne kjente fremgangsmåte fører av flere grunner til et utilfredsstillende resultat. For det første har oppløsningen av slike primærkondensater en beskjeden dispergeringsvirkning slik at man bare kan fremstille relativt grove partikler med i det minste noen mikron i diameter. I mange tilfeller ønsker man imidlertid å gjøre kapslene så små som mulig fordi innholdet da kan bringes til å virke bedre og jevnere. Man skal huske på at allerede en fordobling av diameteren fra ca. 1 μ til 2 μ gir kapsler med ca. 8 ganger så stort innhold, med andre ord at en kapsel med 2 μ diameter tilsvarer åtte kapsler med 1 μ diameter. Fordelingen av det virksomme stoff blir således åtte ganger bedre med de små kapsler.

For det andre vil den nødvendige sterke røring som kreves for å opprettholde fordelingen av partiklene, f.eks. ved innkapsling av spesifikk lettere organiske væsker, en jevn og tett omgivende kapsel. Det er således vanskelig og for mange formål umulig å fremstille kapsler med tilstrekkelig tetthet og styrke.

For det tredje kan stoffer som er forholdsvis tungt dispergerbare, som f.eks. viskøse klebestoffer, overhodet ikke bringes i fordeling i de vanlige primærkondensatoppløsninger. Forsøker man å tvinge slike stoffer til å dispergere ved tilsetning av emulgatorer av vanlig type, så finner man at det deretter ikke kan oppnås noen innkapsling da emulgatoren har besatt partiklenes overflate.

Disse ulemper ved de kjente innkapslingsmetoder blir derimot unngått i henhold til foreliggende fremgangsmåte, idet det overraskende har vist seg at en kombinasjon av de kjente og enkeltvis delvis utilfredsstillende fremgangsmåter fører til en ny fremgangsmåte som byr uventede og fordelaktige resultater.

I henhold til oppfinnelsen går man frem slik at det først fremstilles en primæremulsjon eller -dispersjon, hvorefter denne herdes, d.v.s. at det reaktivtensid som brukes til dispergeringen overføres til en uoppløselig harpiks, hvorefter man på de således fremstilte relativt tynnveggede kapsler påfører et sekundært

131663

harpikssjikt, d.v.s. forsterker den første kapselveggen idet man til den dannede kapseldispersjon setter en oppløsning av et vanlig aminoplastforkondensat og polykondenserer sistnevnte. For fremstilling av den første emulsjon eller dispersjon kreves et kraftig røreverk, mens den egentlige innkapsling, d.v.s. herding av reaktivtensidet samt dannelsen av det sekundære andre sjikt kan foregå praktisk talt uten røring, siden de dannede partikler er så små at de underkastes de Brown-ske bevegelser slik at suspensjonen holder seg homogen også uten røring. Dette gjelder særlig når den spesifikke vekt for det innkapslede stoffet ikke er særlig forskjellig fra egenvekten for det omgivende oppløsningsmiddel.

Det dreier seg fortrinnsvis om sterkt overflateaktive aminoplastforkondensater for bruk som reaktive tensider i henhold til oppfinnelsen.

Særlig egnede reaktive tensider er metylolgruppeholdige aminoplastforkondensater som

- a) inneholder rester av monohydroksyforbindelser med minst 4 C-atomer, og
- b₁) rester av et hydroksylgruppeholdig amin eller
- b₂) rester av en polyetylenglykol eller
- b₃) rester av en alkohol inneholdende minst to hydroksylgrupper og rester av Me-O₃S-grupper bundet til karbonatomer, hvor Me betegner et alkalimetallatom eller
- b₄) rester av alifatiske hydrokarbonsyrer som er bundet med hydroksylgruppen til aminoplast-forkondensatet, samt eventuelt et hydroksylgruppeholdig amin,

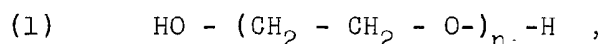
Med aminoplastforkondensater som foreliggende reaktive tensider avledes fra, menes addisjonsprodukter av formaldehyd og metylolerbare nitrogenforbindelser. Som slike aminoplastdannere fremheves her: 1,3,5-aminotriaziner som N-substituerte melaminer, av typen N-butylmelamin, N-trihalogenmetylmelaminer samt ammelin, guanaminer som benzoguanamin, acetoguanamin eller også diguanaminer. Videre alkyl- eller aryl-ureaforbindelser og -tioureaforbindelser, alkylenureaer eller -diureaer, f.eks. etylenurea, propylenurea, acetylendiurea eller 4,5-dihydroksyimidazolidon-2 og derivater av denne, f.eks. 4,5-dihydroksyimidazolidon-2 som i 4-stilling på hydroksylgruppen er substituert med resten $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OH}$. Fortrinnsvis brukes metylolforbindelsen av urea og melamin. Særlig verdifulle produkter får man generelt av de høyest metylolerte

produkter. Som utgangsstoffer egner seg både overveiende mono-molekylære og høyere forkondenserte forbindelser. Aminoplast-forkondensatene som brukes som utgangsprodukter for fremstilling av reaktivtensidene kan også foreligge som etere av alkanoler med 1 - 3 C-atomer, særlig som metyletere.

Man foretrekker således som reaktive tensider sterkt overflateaktive foretrede metylolmelaminer eller metylolurea-forbindelser.

Blant de mange reaktive tensider som er egnet til fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen finnes ikke-ioniske, anioniske og kationiske tensider.

Særlig egnede ikke-ioniske reaktive tensider er f.eks. aminoplastforkondensater som inneholder herdbare foretrede metylol-grupper, hvor metylolgruppene delvis er foretret med hydroksy-forbindelser med formel



hvor n betegner et helt tall fra 2 til 115, og er delvis foretret med en monoalkohol inneholdende 4 - 7 C-atomer.

Forbindelser med formel (1) er fortrinnsvis poly-etylenglykoler. Monoalkoholene er f.eks. amylalkoholer, heksanol-(1), 2-etylbutanol-(1), dodecanol, benzylalkohol, stearylalkohol eller fremfor alt n-butanol.

Av særlig interesse som reaktive tensider er herdbare etere av metylolureaforbindelser eller metylolmelaminer hvor metylolgruppen er delvis foretret med en polyetylenglykol med gjennomsnittlig molvekt 1000 - 5000 og delvis med en alkanol med 4 - 7 C-atomer. Reaktivtensider av denne typen beskrives i fransk patent 1.381.811.

Som reaktive tensider med anionisk karakter bruker man f.eks. aminoplastforkondensater som inneholder foretrede metylol-grupper hvor metylolgruppene delvis er omsatt med monohydroksy-forbindelser inneholdende minst 4 C-atomer og delvis med alkoholer inneholdende minst 2 hydroksylgrupper, og som inneholder $\text{Me-O}_3\text{S-}$ grupper som er bundet til karbonatomer, idet Me betegner et alkali-metallatom. Me kan altså være et natrium-, kalium- eller litium-atom f.eks. Særlig egnede tensider av denne typen er særlig foretrede metylolureaforbindelser eller metylolmelaminer hvor metylolgruppen er delvis foretret med alkanoler inneholdende 4 - 18

131663

C-atomer og delvis med alkoholer med formel $H-(O-CH_2-CH_2)_m-OH$, hvor m er et helt tall på høyst 25, og som inneholder $Me-O_3S$ -grupper bundet til karbonatomer, hvor Me er et alkalimetallatom. Slike anioniske reaktivtensider er beskrevet i fransk patent nr. 1.470.103.

Andre interessante reaktive tensider med anionisk karakter er f.eks. aminoplastforkondensater som inneholder foretrede metylolgrupper hvor metylolgruppene er foretret delvis med monohydroksyforbindelser inneholdende 4 - 22 C-atomer, og delvis med alifatiske hydroksykarbonsyrer inneholdende 2 - 4 C-atomer, og eventuelt delvis med et alkanolamin inneholdende 2 - 6 C-atomer. Blant disse reaktivtensider foretrekkes særlig foretrede metylolureaforbindelser eller metylolmelaminer hvor metylolgruppene er foretret delvis med alkanoler inneholdende 4 - 22 C-atomer, delvis med mettede hydroksyalkankarbonsyrer inneholdende 2 - 4 C-atomer og eventuelt delvis med etanol-, dietanol- eller trietanolamin. Slike anioniske reaktivtensider er beskrevet i fransk patent nr. 1.581.989.

Som såkalte kationiske reaktive tensider foretrekkes aminoplastforkondensater hvor metylolgruppene delvis er omsatt med en alkanol eller en fettsyre hvorav hver inneholder minst 4 C-atomer og delvis med en alkanolamin som inneholder 2 - 6 C-atomer. Særlig egnede representanter for tensider av denne typen er metylolmelaminer hvor metylolgruppene er delvis foretret med en alkanol inneholdende 4 - 22 C-atomer og delvis med etanol-, dietanol- eller trietanolamin. Kationiske reaktivtensider av denne typen er beskrevet i fransk patent 1.065.686.

Fremstillingen av primærkapsselemulsjonen foretas nå ved hjelp av et reaktivt tensid av den angitte type i henhold til fremgangsmåten i fransk patent 1.487.905.

For fremstilling av aminoplastforkondensater med lav overflateaktivitet kan man gå ut fra de samme aminoplastdannere som er angitt for de reaktive tensider. Som aminoplastforkondensat med lav overflateaktivitet foretrekkes en metylolmelamin og/eller en tilsvarende metylolureaforbindelse som er uforetret eller foretret med alkoholer inneholdende høyst 3 C-atomer. Av særlig interesse er di- til hekso-metylolmelaminer. I motsetning til reaktivtensidene danner aminoplastforkondensatene med lav overflateaktivitet etter blanding og rysting med et oppløsningsmiddel

praktisk talt intet stabilt skum. Som regel påvirker slike aminoplastforkondensater i fortynnet oppløsning bare i uvesentlig grad oppløsningsmidlets overflatespenning.

Fremstillingen av slike aminoplastforkondensater er kjent og skjer i vandig medium f.eks. ved at man oppløser 1 mol urea eller melamin i så mye vandig, ca. 37 %ig formaldehydoppløsning at det pr. 1 mol urea går ca. 1,2 - 2 mol, og pr. 1 mol melamin ca. 3 - 6 mol formaldehyd. Eventuelt blir de dannede oppløsninger fortynnet noe med vann og forkondensert ved pH over 8 og svakt forhøyet temperatur i noen tid. De aminoplastforkondensat-oppløsninger som er fremstilt på denne måten tilsettes til de allerede fremstilte primærkapselsuspensjoner idet man passer på at suspensjonen holdes dispergert. Hver enkelt kapsel må være fritt bevegelig, hvilket oppnås ved å tilsette tilstrekkelig mengde vann. Det sekundære harpiksbelegg dannes i løpet av noen timer ved en pH som for urea-formaldehyd ligger på ca. 2,0 og med melamin-formaldehyd ligger på ca. 4,0. Røring er som regel ikke nødvendig, men man kan påskynde harpiksdannelsen ved å øke temperaturen til 40 - 60°C.

Når innkapslingen er avsluttet, kan man innstille pH-verdien på en ønsket verdi ved å tilsette en base som ammoniakk eller alkalihydroksyd. De fremstilte kapselmasser og suspensjoner inneholder ved sammenslåing av mindre kapsler med for det meste under 1 μ diameter større eller mindre klumper. Alt etter mengden av tilsatte aminoplastforkondensater med lav overflateaktivitet får man kapsler med forskjellige veggtykkelser, forskjellig egenvekt og forskjellig mekanisk styrke.

De tilsatte mengder reaktivtensid, aminoplastforkondensat og typen innkapslet stoff kan være meget forskjellig, alt etter kapslenes formål og typen innkapslet stoff. For innkapsling av væsker har det vist seg gunstig pr. 100 vektdeler væske å benytte 5 til 50 vektdeler reaktivtensid og 10 til 50 vektdeler aminoplastforkondensat. For innkapsling av faste stoffer ligger nedre grense for disse mengder som regel noe høyere, det vil si pr. 100 vektdeler fast stoff bruker man f.eks. 30 til 50 vektdeler reaktivtensid og 30 til 50 vektdeler aminoplastforkondensat. Vektdelene reaktivtensid og aminoplastforkondensat er her naturligvis utregnet på basis av tørrprodukt.

Ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan overføringen av de reaktive tensider henholdsvis aminoplast-

131663

forkondensater med lav overflateaktivitet til den irreversibelt uoppløselige tilstand startes og avsluttes ved hjelp av forskjellige forholdsregler. Særlig skal man nevne temperaturforhøyelse, innstilling av bestemte pH-verdier, tilsetning av stoffer som omsetter seg med tensidene og aminoplastforkondensatene under dannelsen av høymolekylære produkter, men særlig tilsetning av såkalte herdekatalysatorer som reagerer surt.

Hvis innkapslingen foretas i vandig medium, ligger preparatets pH med fordel på 2 - 5. For innstilling av pH-verdien egner seg fremfor alt alifatiske lavmolekylære karbonsyrer som maursyre, eddiksyre eller sitronsyre, eller uorganiske syrer som saltsyre eller fosforsyre, videre sure eller hydrolyserbare salter som aluminiumsulfat, titanoksyklorid, magnesiumklorid, ammoniumsalter av sterke syrer som ammoniumklorid, -nitrat, -sulfat eller -dihydrogenfosfat. Man kan også bruke oksydasjonsmidler som kan oksydere formaldehyd til maursyre, som f.eks. hydrogenperoksyd. Syrene har vist seg mest gunstig for formålet.

Som allerede nevnt foretrekkes vann som fordelingsmiddel, idet man som finfordelt stoff benytter et vannuoppløselig og overfor vann inert stoff. Omvendt kan man imidlertid som fordelingsmiddel bruke organiske oppløsningsmidler som ikke er blandbare med vann og som finfordelt stoff vannoppløselige stoffer eller vandige oppløsninger av disse.

Eksempler på slike fordelingsmidler er alifatiske og aromatiske hydrokarboner og halogenhydrokarboner som benzen, toluen, klorbenzen, tetra- og deca-hydronaftalen, trikloretylen eller tetraklorkarbon.

Mengdeforholdet innkapslet forbindelse i forhold til hele kapselmassens vekt kan være meget forskjellig. Mengdeforholdet kan ligge på bare 20 vekt-% eller opp til 99 vekt-%. Fortrinnsvis er mengdeforholdet 70 - 95 vekt-%. Alt etter bruken kan primærkapselveggene gjøres mer eller mindre sterke. Veggene kan gjøres hårde eller mykere. Kapselveggenes porøsitet kan også innstilles etter ønske.

De ferdige kapsler kan, hvis de skal brukes som sådanne, befris for fuktighet ved filtrering og/eller tørking (f.eks. sprøytetørking). De tørre kapsler utgjør et fint fritt-flytende pulver. De kan videre brukes som suspensjoner i en væske, som formlegemer, presset til tabletter, som overtrekk på en over-

flate eller forarbeides på hvilken som helst annen måte hvor kapslene til å begynne med beholdes som sådanne.

Kapslene er meget holdbare.. Selv temperaturer på ca. 100°C virker ikke ødeleggende på kapslenes kvalitet forutsatt at det ikke er innkapslet varmeømfindtlige stoffer.

De innkapslede, finfordelte stoffer kan frigjøres fra kapslene på forskjellig måte. Som regel skjer dette mekanisk ved brudd av kapselveggen idet man trykker denne i stykker. Videre kan stoffet fremfor alt hvis det ikke er flyktig, også frigjøres ved å oppløse kapselveggen med et egnet oppløsningsmiddel, eller frigjøres ved hjelp av skjærkrefter, gnidning, varme, ultralyd, enzymer eller langsam diffusjon gjennom en delvis intakt kapselvegg.

De stoffer som skal finfordeles i kapslene i henhold til oppfinnelsen kan være faste, flytende eller gassformige stoffer.

Faste stoffer må dispergeres i nærvær av reaktivt tensid og eventuelt finmales så sterkt at det oppstår en stabil dispersjon.

Hvis det stoffet som skal innkapsles er en væske, må denne ikke være oppløselig i fordelingsmidlet, d.v.s. ikke være oppløselig eller i det minste ikke blandbar med den ytre fase. Generelt kan man si at den ytre og indre fase må velges slik at vesentlige mengder av den ene fase ikke oppløses av den andre, og at det heller ikke finner sted uønskede kjemiske omsetninger. Som dispergerte faste stoffer kan man bruke de forskjelligste materialer som pigmenter, fyllmidler, plantevernmidler, duftstoffer, fett, voks, parafin, gjødningsmidler eller farmasøytika. Flytende stoffer som skal emulgeres kan være ufortynnede, flytende materialer, som f.eks. parafinolje eller oppløsninger av flytende eller faste stoffer i egnede oppløsningsmidler. Man foretrekker i alminnelighet flytende stoffer som har et høyt kokepunkt, d.v.s. er tungtflyktige. Som eksempler nevnes ftalsyredibutylester og fosforsyre-trikresylester, eller klorert difenyl. Videre kommer andre vannuoppløselige oppløsningsmidler, som er mindre tungtflyktige, i betraktning, som f.eks. bensin, toluen eller xylen. Organiske oppløsningsmidler som er tungt oppløselige i vann kan således brukes til foreliggende oppfinnelse på to forskjellige måter, for det første som fordelingsmiddel for en indre vandig fase (vann i olje-emulsjon) eller som den indre fasen, idet oppløsningsmidlet generelt i oppløst form inneholder minst et annet stoff, f.eks. et fettfargestoff, en

131663

fargedanner, et klebestoff, etc. (olje i vann-emulsjon). Likeså kan vann og vandige oppløsninger komme i betraktning både som ytre og indre fase. I en indre vandig fase kan man f.eks. oppløse salter, fargestoffer eller klebestoffer. Det kan også være, som forholdet er ved fett, vokser eller parafiner, at den indre fasen som utgjør disse stoffer til å begynne med er flytende på grunn av en høyere arbeidstemperatur slik at det foreligger en emulsjon, og deretter etter avkjøling går over i fast tilstand. På lignende måte kan oppløste stoffer også utkrystallisere fra vandige oppløsninger i kapslene hvis stoffene er emulgert i en ikke-vandig ytre fase, i løpet av prosessen eller etter denne.

Kapsler fremstilt i henhold til oppfinnelsen egner seg særlig for fremstilling av trykkømfindtlig kopieringspapir. Fargestoffdannerne innkapsles da eventuelt sammen med antioksydationsmidler eller UV-absorbsjonsmidler og påføres eller innarbeides i papirmassen. Fargedannerne, som vanligvis er innkapslet som organisk oppløsning, kan f.eks. påføres på baksiden av et papir. Ved trykk sprenges kapslene og fargedanneroppløsningen overføres billedmessig til oversiden av et underliggende papir som er belagt med fremkaller. Denne fremgangsmåten kalles også "Chemical-Transfer"-metoden.

Ved såkalt "selvforsynt" eller "Chemical-Self-Contained"-metode er den innkapslede fargestoffdanner og fremkalleren påført papiret i ett enkelt sjikt slik at oversiden av hvert ark er permanent aktiv. Ved såkalte "Monoform"-papirer er kapslene og fremkalleren innarbeidet i papirmassen sammen.

Som fremkaller brukes f.eks. surt reagerende kaoliner.

Slike papirer belagt med kapsler fremstilt i henhold til oppfinnelsen utmerker seg ved stor lagringsstabilitet. Etter lagring i over 10 timer ved 100°C fikk man uforandrede gode kopier med skarpe skriftkanter.

Mengdeforhold og prosenter i de følgende fremstillingsforskrifter og eksempler er på vektbasis.

Fremstillingsforskrifter for reaktive tensider.

I. 206 deler 36,5 %ig vandig formaldehyd, 170 deler n-butanol og 60 deler urea tilsettes 8 deler 25 %ig ammoniakk og oppvarmes i en rørekolbe med påsatt kjøler i 2 timer ved 96°C hvorved det avdestilleres i alt 32 deler n-butanol-vann-blanding.

Det avkjøles til ca. 50°C og man tilsetter 1 del 85 %ig fosforsyre oppløst i 20 deler n-butanol. Man oppvarmer i vakuum ved 80°C hvorved vann og n-butanol avdestillerer.. Vannet skilles fra destillatet og n-butanolen føres tilbake i reaksjonskaret. Etter 4 timer er produktet praktisk talt vannfritt og kan blandes med benzen i alle forhold. Det nøytraliseres ved tilsetning av 5 deler trietanolamin og inndampes i vakuum til 212 deler, til et produkt som i det følgende kalles lakkharpiks A.

212 deler urea-formaldehyd-butanol-lakkharpiks A (tilsvarer 1 mol urea) oppvarmes sammen med 177 deler polyetylen-glykol med gjennomsnittlig molvekt 1540 så lenge ved 120 - 130°C til produktet er tydelig vannoppløselig. I løpet av dette avdestilleres ca. 24 deler butanol. Man tilsetter 35 deler trietanolamin og oppvarmer videre i en time ved 120°C. Det dannede kondensasjonsprodukt tilsettes så mye destillert vann at det dannes en 50 %ig svakt gul klar oppløsning som kan fortynnes med vann i ønsket forhold. Produktet viser seg å være en fremragende emulgator i alkalisk miljø (pH = 9,0) eller svakt sur oppløsning (pH = 5,0), i sterkt surt miljø polymeriseres det, særlig ved høy temperatur. Av 100 deler 50 %ig tensidoppløsning dannes ca. 6 deler uoppløselig harpiks.

II. 390 deler heksametylolmelaminheksametyleter, tilsvarende 1 mol melamin, oppvarmes med 372 deler (2 mol) dodecanol og 1540 deler (1 mol) polyetylen-glykol med gjennomsnittlig molvekt 1540 i nærvær av 3,35 deler 85 %ig fosforsyre, i 1 time ved 115 - 130°C, og man avdestillerte på denne måten 97 deler metanol. Reaksjonsproduktet ble nøytralisert med 10 deler trietanolamin. Man fikk et voksaktig lett vannoppløselig tensid. De vandige oppløsninger skummer og har en fremragende emulgerings- og dispergeringsvirkning.

III. 212 deler ureaformaldehyd-butanol-lakkharpiks A fra forskrift I (tilsvarer 1 mol urea) oppvarmes med 70 deler glykolsyrebutylester og 4 deler iseddik i vakuum ved 85 - 90°C inntil 42 deler n-butanol er avdestillert. Man rører i 1 time videre ved 100°C under tilbakeløp. Endelig fortynnes reaksjonsproduktet med 140 deler etanol, det tilsettes 35 deler fast kaliumhydroksyd og man oppvarmer i 15 minutter ved tilbakeløp slik at estergruppene forsåpes. Etter inndampning i vakuum har man 225 deler fast, svakt brunlig, lett vannoppløselig forbindelse. Tilsettes den sterkt

131663

skummende oppløsning noe syre, utfelles et polymerisert produkt som er uoppløselig i lut.

IV. 126 deler melamin oppløses under tilsetning av 18 deler 25 %ig ammoniakk i 590 deler 36,5 %ig metanolholdig vandig formaldehyd ved 60°C. Man oppvarmer til 80°C og avdestillerer i vakuum i løpet av 20 minutter 132 deler av en blanding av metanol og vann. Man tilsetter 490 deler n-butanol og destillerer videre i vakuum hvorved blandingen av vann og n-butanol som går over skilles. n-butanolen føres tilbake i reaksjonskolben mens 118 deler vandig sjikt kastes. Man tilsetter 3 deler 85 %ig maursyre oppløst i 5 deler n-butanol, og avdestillerer totalt 452 deler n-butanol som river med de siste rester av vann. Man får 532 deler viskøs, fargeløs harpiks som kan blandes med benzen i alle forhold, og i det følgende betegnes som lakkharpiks B.

532 deler melamin-n-butanol-lakkharpiks B (som inneholder 1 mol melamin) oppvarmes med 104 deler trietanolamin under røring i 1 1/2 time ved 120°C og deretter i 1 1/2 time ved 135 - 140°C, og 76 deler n-butanol destillerer av. Man har etter avkjøling 560 deler produkt som er klart og viskøst og lett oppløselig i 10 %ig eddiksyre. De sure oppløsninger har fremragende emulgeringsevne. Ved pH = 4,0 og noe forhøyet temperatur dannes en uoppløselig harpiks. Disse egenskaper karakteriserer produktet som reaktivt tensid. Produktet har et tørrstoffinnhold (faststoffinnhold) på 80 til 85 %. I 5 %ig vandig oppløsning nedsetter reaktivtensidet overflatespenningen hos vann fra 72,75 dyn/cm til 37,6 dyn/cm.

V. 445 deler lakkharpiks B fra forskrift IV tilsettes 50 deler polyetylglykol med gjennomsnittlig molvekt 4000. Man oppvarmer ved 95 - 100°C og tilsetter 3 deler iseddik. Man oppvarmer videre så lenge ved 95 - 100°C inntil en prøve av reaksjonsproduktet oppløses til klarhet i vann. Man tilsetter nå 70 deler trialkanolamin, rører ut og oppvarmer i 2 timer ved 120°C. Etter avkjøling har man en fargeløs, voksaktig forbindelse som lett blandes med vann ved 60°C. Ved tilsetning av samme mengde vann og noe eddiksyre får man en 50 %ig svakt uklar tensidoppløsning med pH-verdi 8,1 til 8,2. I 5 %ig vandig oppløsning bevirker dette reaktivtensid en nedsettelse av overflatespenningen i vann fra 72,75 dyn/cm til 41,0 dyn/cm.

Eksempel 11.1 Fremstilling av primæremulsjonen

20,0 g reaktivtensid fra forskrift IV oppløses i en blanding av 98,0 g vann og 2,0 g iseddik. Man emulgerer 200 g fargestoffoppløsning bestående av 3,6 g krystallfiolett-lakton, 2,4 g benzoyl-leuko-metylenblått i 97,0 g klorert difenyl og 97,0 g parafinolja, ved hjelp av en hurtigrører og reaktiv-tensidoppløsning. Emulsjonen innstilles med 400 ml vann og med 6 ml 85 %ig fosforsyre på en pH-verdi 2,1. Emulsjonens partikkelstørrelse er ca. 1 μ .

1.2 Herding av primæremulsjonen

Primæremulsjonen holdes i 3 timer ved romtemperatur og 2 timer ved 60°C. Man innstiller med 24 %ig ammoniakk på pH = 6,0.

1.3 Fremstilling av sekundærsuspensjonen

50,0 g primærkapselsuspensjon (fra 1.2) fortynnes med 30 ml vann og tilsettes under røring en oppløsning av 10 ml vann og 7,0 g aminoplastforkondensat fremstilt ved 30 minutter røring av 2,38 g melamin og 4,62 g 37 %ig formaldehyd ved 60°C. I 5 %ig vandig oppløsning nedsetter dette aminoplastforkondensatet vannets overflatespenning fra 72,75 dyn/cm til 57,5 dyn/cm. Skumvolumet hos en slik oppløsning etter rysting i et minutt er praktisk talt null. Suspensjonen dannes i 30 minutter ved romtemperatur.

1.4 Forsterkning av primærkapslene

Man tilsetter 0,5 ml 85 %ig fosforsyre, øker temperaturen til 40°C og rører i 30 minutter ved denne temperatur. Man rører videre i 1 time ved 60°C og avkjøler til 20°C. Man innstiller suspensjonen på pH 9,0 med 24 %ig ammoniakk. Kapslenes størrelse er fremdeles ca. 1 μ .

Ved tørking av kapselmassen får man et meget fint pulver. Dette pulver kan dispergeres på nytt i vann og bstrykes på papir. Kapslene har praktisk talt uforandret kvalitet etter over 300 timers lagring ved 100°C, og kan brukes for fremstilling av kopieringspapir.

I tillegg til de aminoplastforkondensater som er beskrevet under punkt 1.3 kan man under samme betingelser anvende de nedenstående kondensater med like stort hell.

131663

	melamin i gram	formaldehyd (37 %ig) g	molforhold melamin : formaldehyd
a)	1,95	5,05	1 : 4
b)	1,655	5,345	1 : 5
c)	1,435	5,565	1 : 6

I stedet for reaktivtensid ifølge forskrift IV kan man med jevn godt resultat bruke reaktivtensid ifølge forskriftene I til III eller V.

Eksempel 2

100,0 g primærkapselsuspensjon etter 1.2 fortynnes med 55 ml vann og tilsettes under røring en oppløsning av 20 ml vann og 18,0 g aminoplast-forkondensat. Suspensjonen varmes til 40°C, surgjøres med 0,9 ml 85 %ig fosforsyre og røres i 30 minutter ved denne temperatur. Man rører i 1 time ved 65°C og avkjøler til 20°C. Med 24 %ig ammoniakk innstilles suspensjonen på pH 9,0. Kapslenes partikkelstørrelse er ca. 1 µ. Også disse kapsler er gasstette og kan isoleres som pulver.

Aminoplastforkondensatet fremstilles av følgende komponenter:

a) 1,23 g melamin 2,86 g urea 13,95 g formalin
(37 %)

eller

b) 0,67 g melamin 3,17 g urea 14,16 g formalin
(37 %)

De enkelte komponenter røres sammen i 30 minutter ved 60°C.

Eksempel 3

75,0 g primærkapselsuspensjon ifølge 1.2 fortynnes med 45 ml vann og tilsettes under røring en oppløsning av 15 ml vann og 14,0 g aminoplastforkondensat. Suspensjonen røres i 15 minutter ved romtemperatur. Man tilsetter nå 0,7 ml 85 %ig fosforsyre, øker temperaturen til 40°C og rører i 30 minutter ved denne temperatur. Man rører i 1 time ved 60°C og avkjøler til 20°C. Suspensjonen innstilles på pH 8,5 med 24 %ig ammoniakk. Kapslenes partikkelstørrelse er også denne gang 1 µ. Kapslene er praktisk talt gasstette og kan isoleres som pulver.

Aminoplastforkondensatet fremstilles idet man rører.

- eller

- i 30 minutter ved 60°C.

4.1 Fremstilling av primæremulsjonen

4.2 Herding av primæremulsjonen

4.3 Fremstilling av sekundærsuspensjonen

4.4 Forsterkning av primærkapslene

Eksempel 5

50,0 g primærkapselsuspensjon etter 1.2 varmes til 40°C, tilsettes 30 ml vann og 0,5 ml 85 %ig fosforsyre. Man tildrypper deretter en oppløsning av 10 ml vann og 10,0 g aminoplastforkondensat a) og rører i 30 minutter ved 40°C. Deretter tilsettes en oppløsning av 10 ml vann og 10,0 g aminoplastforkondensat b) og det røres i 30 minutter ved 40°C og 1 time ved 60°C. Man avkjøler

131663

til romtemperatur og suspensjonen innstilles med 24 %ig ammoniakk på pH 9,0. Kapslenes partikkelstørrelse er ca. 1 μ .

Fremstilling av aminoplastforkondensatet

- a) 45,0 g urea og 91,0 g 37 %ig formaldehyd røres ved pH ca. 7,9 til 8,0 i 1 time ved 80 - 85°C.
- b) 15,0 g urea, 81,0 g 37 %ig formaldehyd og 5 ml 20 %ig trietanolamin røres i 30 minutter ved 60°C.

Eksempel 6

180 g 40 %ig oppløsning i eddiksyreetylester av et klebestoff av akrylsyre-n-butylester, vinylacetat og akrylsyre blandes med 70 g trikresylfosfat og emulgeres ved hjelp av en hurtigrører i en oppløsning av 100 g 50 %ig reaktivtensid i henhold til forskrift I i 150 g destillert vann. Deretter fortynnes emulsjonen med 500 g vann. Emulsjonen inneholder partikler av ca. 1 μ diameter. Ved inndampning i vakuum befris emulsjonen for eddikester og innstilles med destillert vann på 1100 g. Ved tilsetning av 10 g 85 %ig fosforsyre i 140 g vann synker emulsjonens pH-verdi til pH 2,0 til 2,5. Man oppvarmer til 35°C og holder emulsjonen i 18 timer ved denne temperatur under svak bevegelse. Den dannede primærkapselmasse tilsettes nå en oppløsning av 17,5 g urea i 35 g 37 %ig formaldehyd og 197,5 g destillert vann, og man rører videre i 30 minutter. Sekundærkapselmassen forsterket på denne måten nøytraliseres ved tilsetning av ammoniakk. Man overfører massen på papir og får en glatt ikke-klebrig overflate. Presses det belagte papir mot et underlag, knuses kapslene, og det dannes raskt en intens klebevirkning. Kapslene består av ca. 88 % klebestoff og 12 % harpiksbelegg.

Eksempel 7

30 g styren-butadien-kopolymerisat oppløses i 70 g toluen og man tilsetter oppløsningen 44 g dioktylfталat og 6 deler Sudansort G. Den fremstilte viskøse fargestoffoppløsning emulgeres i en oppløsning av 110 g 50 %ig reaktivtensid i henhold til forskrift V og 80 g vann som man ved hjelp av 85 %ig fosforsyre har innstilt på pH 5,5 til 6,0. Emulsjonen dannes ved hjelp av en hurtigrører og man innstiller den med 450 g destillert vann og ytterligere 85 % fosforsyre på pH 2,0. Man oppvarmer etter hvert under røring til 60 til 65°C og holder emulsjonen i 1 1/2 time ved denne temperatur hvorunder tensidet "herdes". Man avkjøler til

20°C og tilsetter ytterligere 1600 g vann samt 40 g av en oppløsning fremstilt ved oppløsning av 13,8 g melamin i 26,2 g 37%-ig formaldehyd ved 60°C. Man rører langsomt i 3 timer hvorved temperaturen stiger fra 20 til 60°C. Man avkjøler til 20°C, filtrerer kapselmassen fra og dispergerer filterkaken i så mye 3%-ig polyvinylalkoholoppløsning at man får 1000 g tynn pasta. Ved påføring av pastaen på papir får man et mørkfarget gnidningsbestandig belegg som på alle andre papirtyper har en sort kopieringseffekt.

Eksempel 8.

100 g pigmentfargestoff av diazotert 1-amino-2-metyl-4-klorbenzen, koblet med 2-hydroksy-naftalen-3-karboksylsyre-2'-metyl-4'-klorfenylamid, finfordelles i en kulemølle i 400 g 10%-ig oppløsning av reaktivtensid ifølge forskrift II, på en slik måte at dispersjonen etter fortynning med vann til 1250 g går gjennom filtrerpapir. Den fortynnete pigmentsuspensjon tilsettes så mye fosforsyre eller maursyre at pH-verdien synker til 2,5. Man lar blandingen stå i 2 timer ved værelsestemperatur og rører deretter ved 60°C i 2 timer. Man avkjøler til 20°C og tilsetter en oppløsning av 22,5 g melamin i 56 g 37%-ig formaldehyd, samt 171,5 g vann, og innstiller pH, som ved tilsetningen er øket til 5,0, igjen på verdien 4,0 med syre. Under forsiktig røring oppvarmes til 60°C og man holder i 3 timer ved denne temperatur. Den innkapslede pigmentsuspensjon kan nøytraliseres med ammoniakk før den frafiltreres, vaskes og tørkes. Man får ca. 140 g finkornet fargekraftig pigmentpulver som i forhold til råpigmentet har en tydelig forbedret oljeekthet (uoppløselighet i organiske oppløsningsmidler). Man får et tilsvarende resultat hvis man istedenfor reaktivtensid ifølge forskrift II anvender reaktivtensid ifølge forskrift III, og går frem som angitt i eksemplet.

Eksempel 9.

30,0 g reaktivtensid etter forskrift IV (80 til 85%-ig) oppløses i 143,0 g vann og 3,0 g iseddik. Den vandige oppløsning emulgeres med 2000 g 3%-ig fargestoffoppløsning (fremstilt av 36,0 g krystallfiolett-lakton, 24,0 g benzoilmetylenblått, 970,0 g "Arochlor" og 970,0 g parafinolja). Under emulgeringen må man passe på at temperaturen ikke stiger over 25°C

Emulsjonen tilsettes så 400 ml vann og 10,1 g 85%-ig fosforsyre. Emulsjonen hensettes ved romtemperatur i 2 timer og

131663

deretter røres den i 1 1/2 time ved 60°C. Til slutt innstilles med 24 %ig ammoniakk på pH 6,0 og suspensjonen fortynnes med 480 ml vann.

Fremstilling av aminoplastforkondensat

54,6 g melamin og 105,0 g formaldehyd (37 %ig) røres i 30 minutter ved 60°C. Den klare oppløsningen fortynnes med 160 ml vann.

Kondensatoppløsningen dryppes nå i løpet av 10 minutter til primærsuspensjonen, røres i 30 minutter ved romtemperatur og surgjøres med 8 ml 85 %ig fosforsyre. Suspensjonen røres i 30 minutter ved 40°C og 1 time ved 60°C. Det avkjøles til romtemperatur og man innstiller pH på 9,0 med 24 %ig ammoniakk. Suspensjonen frafiltreres og filterresten tørkes over natten ved 65°C i vakuum-tørkeskap.

Utbytte: 267,8 g kapselpulver.

Derav er:

200,0 g fargestoffoppløsning	= 74,7 %
67,8 g kapselmasse	= 25,3 %.

Eksempel 10

Med kapsler fremstilt som i eksempel 1 lager man en beleggmasse med følgende sammensetning:

1000 g kapselmasse ifølge eksempel 1
60 g avbygget stivelse (som bindemiddel)
200 g vann
10 g natriumkarboksymetylcellulose (fortykkingsmiddel).

Belegningsmassens viskositet er 150 centipoise.

I en laboratorie-beleggmaskin påføres cellulosepapir denne massen i en beleggvækt på 6 g/m².

Man får et trykkømfindtlig papir etter metoden "Chemical Transfer" med god lagringsstabilitet, som gir gjennomskrift på et underlagspapir belagt med surtreagerende kaolin, og skriftkantene blir nøyaktige og skarpe. Selv etter lagring ved 110°C i over 60 timer er kopiskriftens kvalitet ikke vesentlig påvirket. Med samme beleggmasse kan man også fremstille trykkømfindtlig papir av god kvalitet for den såkalte "Chemical-Self-Contained"-metode.

Med jevn godt resultat kan man bruke kapsler fremstilt

131663

ifølge eksempel 5.

Eksempel 11

a) 15 g reaktivtensid ifølge forskrift IV oppløses i 72 g vann og 1,5 g iseddik. Den vandige oppløsning emulgeres med en oppløsning av 15 g 2,4,4'-triklor-2'-hydroksydifenyleter i 85 g "Arochlor". Emulsjonen fortynnes med 200 ml vann og surgjøres med 3 ml fosforsyre (85 %). Man lar emulsjonen stå i 2 timer ved romtemperatur og rører deretter i 2 timer ved 60°C. Til slutt innstilles på pH 6,0 med 24 %ig ammoniakk.

b) 100 g av ovenstående primærsuspensjon fortynnes med 100 ml vann og tilsettes under røring ved romtemperatur en oppløsning av 20 g aminoplastforkondensat ifølge 1.3 i 60 ml vann. Man rører suspensjonen 1/2 time ved romtemperatur og innstiller pH på 4,6 ved tilsetning av 0,5 ml fosforsyre (85 %ig). Man avslutter reaksjonen ved røring i 1 time ved 40°C og ytterligere 1 time ved 60°C. Deretter avkjøles kapselsuspensjonen til romtemperatur og innstilles på pH = 7 med konsentrert ammoniakk. Ved filtrering av suspensjonen får man en kapselmasse som tørkes i vakuumskap ved 60°C. Under samme forhold kan man innkapsle en oppløsning av 5 g heksaklorofen i 95 g "Arochlor".

Eksempel 12

a) 30 g reaktivtensid fra forskrift IV oppløses i 160 g vann og 1,5 g iseddik. Den vandige oppløsning emulgeres med 30 g tri-n-butylfosfat. Emulsjonen fortynnes med 350 ml vann og innstilles med en oppløsning av 6 ml konsentrert fosforsyre i 50 ml vann på pH 3,1. Deretter røres emulsjonen i 1 1/2 time ved romtemperatur og 1 1/2 time ved 40°C, og til slutt 2 timer ved 60°C. Man lar blandingen avkjøles til 25°C og innstiller på pH 6,0 med 12 ml konsentrert ammoniakk.

b) Til 200 g primærsuspensjon fremstilt etter a) tilsettes i løpet av 5 minutter ved romtemperatur og røring 7 g aminoplastforkondensat ifølge 1.2 i 10 ml vann. Man rører blandingen i 1/2 time ved romtemperatur, innstiller den på pH = 3,4 med 3,4 ml konsentrert fosforsyre (85 %) og rører den 1 time ved 40°C og endelig 2 timer ved 60°C. Deretter avkjøles reaksjonsblandingen til ca. 25 - 30°C, og innstilles med 12,6 ml konsentrert ammoniakk på pH = 8,0.

Etter filtrering av suspensjonen får man en kapselmasse

131663

som tørkes i vakuumskap ved 60°C.

På samme måten kan man også innkapsle en oppløsning av 0,9 g krystallfiolett-lakton i 29,1 g tri-n-butylfosfat, eller en oppløsningsmiddelblanding av trikloretylfosfat og triklorbenzen.

Eksempel 13

a) 25 g reaktivtensid etter forskrift IV oppløses i 125 g vann og 2,5 g iseddik. Den vandige oppløsning emulgeres med 100 g tris-(2,3-dibrompropyl)-fosfat. Emulsjonen fortynnes med 500 ml vann, røres 1/2 time ved romtemperatur og innstilles med 10 ml konsentrert fosforsyre (85 %) på pH 3,2. Deretter røres emulsjonen i 1/2 time ved 25°C, 3/4 time ved 40°C og 2 timer ved 60°C. Etter avkjøling til 25°C innstilles suspensjonen med 18,0 ml konsentrert ammoniakk på pH = 6,0.

b) 800 g primærsuspensjon ifølge a) fortynnes med 100 ml vann og tilsettes i løpet av 10 minutter 100 g aminoplastforkondensat ifølge 1.3 i 100 ml vann, ved romtemperatur og under røring.

Suspensjonen røres i 1/2 time ved romtemperatur og innstilles med konsentrert fosforsyre på pH 3,0. Deretter røres i 1/2 time ved 25°C, 1 time ved 40°C og 1 time ved 60°C. Etter avkjøling av suspensjonen til 25°C innstilles pH på 6,0 med konsentrert ammoniakk. Man filtrerer suspensjonen og får en kapselmasse som tørkes i vakuumskap ved 60°C.

Eksempel 14

100 g reaktivtensid etter forskrift I fortynnes med 100 g vann og man emulgerer i denne 260 g olje ved hjelp av hurtigrører. Emulsjonen fortynnes med ytterligere vann til 2500 g. Oljedråpenes diameter er høyst 1 μ . Ved tilsetning av 85 %ig H_3PO_4 innstilles emulsjonens pH-verdi på 3,5 og man oppvarmer i 2 timer ved 60°C, hvorved man rører ganske svakt eller ikke i det hele tatt. Deretter tilsettes en oppløsning av 33 g urea og 87,5 g 37 %ig formaldehyd, pH-verdien innstilles ved mere syretilsetning på 3,0 og emulsjonen røres i 4 - 6 timer ved 60°C. Kapselmassen frafiltreres og vaskes med destillert vann. Hverken i filtratet eller vaskevannet kan det påvises fri olje, slik at innkapslingen har gått praktisk talt fullstendig. Kapselmassen tørkes deretter ved vanlig eller noe forhøyet temperatur, f.eks. 60°C. Man får et fast, fargeløst pulver som inneholder over 80 % olje og f.eks. kan brukes som fast brennstoff.

P a t e n t k r a v :

Fremgangsmåte for innkapsling av stoffer, spesielt fargestoffer eller plantevernmidler, som er finfordelt i en væske, ved hjelp av reaktive tensider dannet på basis av aminoplastforkondensat, hvor man dispergerer stoffet som skal innkapsles i et fordelingsmiddel i nærvær av det reaktive tensid som er i stand til å danne en uoppløselig forbindelse i fordelingsmidlet, overfører tensidet i denne dispersjon til den irreversibelt uoppløselige tilstand under dannelse av en primærkapsel-suspensjon, k a r a k t e r i s e r t v e d at man tilsetter suspensjonen av kapslene en oppløsning av aminoplast-forkondensater med lav overflateaktivitet, og overfører disse aminoplastforkondensater i suspensjonen til den irreversibelt uoppløselige tilstand, idet de utfelles på kapselveggen og herdes under dannelse av kapsler med forsterkede kapselvegger.

(56) Anførte publikasjoner:

Fransk patent nr. 1487905, 2003625
Sveitsisk patent nr. 490889
US patent nr. 3594328