



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 273 012 A1

4(51) B 01 J 13/02

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

|      |                       |      |          |      |          |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | WP B 01 J / 316 945 0 | (22) | 20.06.88 | (44) | 01.11.89 |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|

---

|      |  |
|------|--|
| (71) | Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD   |
| (72) | Bonatz, Eckhard, Dr. Dipl.-Chem.; Dietrich, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Herma, Hannelore, Dr. Dipl.-Chem.;<br>Nastke, Rudolf, Dr. Dipl.-Chem.; Walter, Marlies; Teige, Wolfgang, Dipl.-Chem., DD |

---

(54) Verfahren zur Herstellung von Aminoharz-Mikrokapseln unter Verwendung spezieller Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate

---

(55) Melamin-Formaldehyd-Harz, Modifizierung, Modifikatorart, Mikrokapselbildung, Mikrokapseldispersion, Wirkstofffreisetzung, Langzeitwirkung, Landwirtschaft, chemische Industrie, Pharmazie, Medizin, Hygiene, Kosmetik

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminoharz-Mikrokapseln unter Verwendung spezieller Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate und ist insbesondere in der Landwirtschaft, chemischen Industrie, Pharmazie, Medizin, Hygiene und Kosmetik anwendbar. Unveretherte, speziell kationisch modifizierte Melamin-Formaldehyd-Harze werden, unter gleichzeitiger Verkapselung von wasserunlöslichen oder in Wasser schwer löslichen Substanzen als Kernmaterial, nach einem einfachen, spezifischen Verfahren, das ohne weitere Zusatzstoffe arbeitet, zu Mikrokapseln umgesetzt. Durch Variation von Modifikatorart und Menge während der Stufe der Harz-Synthese sowie des während der Stufe der Mikrokapselbildung verwendeten Säuretyps wird ein gezielt eingestelltes Wirkstofffreisetzungsverhalten erreicht.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von Aminoharz-Mikrokapseln unter Verwendung spezieller Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate auf Basis eines unveretherten, kationisch modifizierten Melamin-Formaldehyd-Vorkondensates, **gekennzeichnet dadurch**, daß man unter Rühren eine wäßrige, neutralisierte Formaldehydlösung auf 75°C erwärmt und mit Melamin im Molverhältnis Melamin:Formaldehyd = 1:3 oder 1:4, in Gegenwart von 0,006 Mol eines Erdalkalicarbonates je Mol Melamin, 10 min kondensiert, nach kontinuierlicher Zugabe, innerhalb von 10 bis 20 min, eines kationischen Modifikators — wie Ethanol —, Diethanolamin, Harnstoff oder Dicyandiamid — im Molverhältnis Melamin:Modifikator = 1:0,08 bis 1,1, bei einem vor Zugabe des Modifikators erst vorliegenden Molverhältnis von Melamin:Formaldehyd = 1:3 anschließend auf 55°C abkühlt, weitere wäßrige, neutralisierte Formaldehydlösung bis zum Erreichen eines Molverhältnisses von Melamin:Formaldehyd = 1:4 zugibt, erneut auf 75°C erwärmt und noch weitere 20 min bei dieser Temperatur nachkondensiert, oder bei einem vor Zugabe des Modifikators bereits vorliegenden Molverhältnis von Melamin:Formaldehyd = 1:4 anschließend direkt unter Beibehaltung der Anfangstemperatur von 75°C ggf. noch bis zu 20 min nachkondensiert, die jeweils erhaltene modifizierte Aminoharzlösung auf etwa 50°C abkühlt, filtriert, und nachfolgend die zu verkapselnden wasserunlöslichen bzw. in Wasser schwer löslichen flüssigen Substanzen bzw. deren Lösungen in einem organischen Lösungsmittel, und/oder Lösungen von Feststoffen in organischen Lösungsmitteln, einzeln oder in Mischung als organische Phase in der auf einen pH-Wert von 3 bis 7 eingestellten und auf 30 bis 100°C erwärmten, wäßrigen, verdünnten, modifizierten Aminoharzlösung unter hoher Scherung dispergiert und danach die Kapselbildung unter normalem Rühren innerhalb von 20 min bis 20 h vollständig beendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als wäßrige Formaldehydlösung vorzugsweise eine 30-Ma.-%ige Lösung verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Erdalkalicarbonat vorzugsweise Magnesiumcarbonat verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Molverhältnis von Melamin:Modifikator vorzugsweise 1:0,6 bis 1:1 beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei einem vor Zugabe des Modifikators bereits vorliegenden Molverhältnis von Melamin:Formaldehyd = 1:4 die Nachkondensationszeit vorzugsweise 0,5 bis 20 min, insbesondere 20 min, beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß der pH-Wert der wäßrigen, verdünnten, modifizierten Aminoharzlösung vorzugsweise für die Mikrokapselbildung auf 4 bis 6 eingestellt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei Einstellung des pH-Wertes der wäßrigen, verdünnten, modifizierten Aminoharzlösung für die Mikrokapselbildung mittels einer Mineralsäure vorzugsweise Phosphorsäure verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Temperatur der wäßrigen, verdünnten, modifizierten Aminoharzlösung für die Mikrokapselbildung vorzugsweise auf 60°C eingestellt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei der Mikrokapselbildung als Kernmaterial vorzugsweise insgesamt 1 Ma.-Teil der zu verkapselnden Substanzen, in Form der organischen Phase, je 1,5 bis 3,5 Ma.-Teile der auf 3 bis 5 Ma.-% verdünnten, wäßrigen, auf einen pH-Wert von 3 bis 7, vorzugsweise 4 bis 6, eingestellten modifizierten Aminoharzlösung eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Kapselbildung nach Beendigung des unter hoher Scherung verlaufenden Vorganges unter normalem Rühren vorzugsweise innerhalb von 4 bis 6 h beendet wird.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminoharz-Mikrokapseln, die zur Verkapselung wasserunlöslicher oder in Wasser schwerlöslicher Substanzen geeignet sind. Die Erfindung ist insbesondere in der Landwirtschaft, chemischen Industrie, Pharmazie, Medizin, Hygiene und Kosmetik anwendbar.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bei der Mikroverkapselung geht man in der Regel von Mehrphasensystemen aus. Dabei erfolgt die Abscheidung des Wandmaterials an den Phasengrenzen. Die Wandbildung kann aus monomeren oder oligomeren Produkten durch Polykondensation oder Polyaddition an der Phasengrenze erfolgen.

Es ist bekannt, daß veretherte und unveretherte Aminoharzvorkondensate in den meisten Fällen zusammen mit verschiedenen Zusatzkomponenten als Emulgatoren oder Schutzkolloiden, wie carboxylgruppenhaltigen Homo- oder Copolymeren, modifiziertem Polyvinylalkohol, Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und sulfonsäuregruppenhaltigen Verbindungen, eingesetzt werden (u. a. US-PS 3839064, DD-PS 129107, JP-PS 60-238141, JP-PS 60-216838, DE-OS 3008658).

Die Verwendung unveretherter, modifizierter Aminoharze in Gegenwart polymerer Zusatzstoffe wird in GB-PS 1201140, JP-PS 81-121628, JP-PS 59-162943, JP-PS 82-105236, US-PS 3016308 und EP 152083 beschrieben.

Nach DE-OS 3008658 wirken derartige wasserlösliche Polymere als Beschleuniger zur Emulgierung der einzukapselnden hydrophoben Substanz, als Stabilisator für die Emulsion, als Beschleuniger für die Ausbildung der Kapselwand und als Dispergiermittel für die Kapseln.

Aus ökonomischer und verfahrenstechnischer Sicht ist der Einsatz derartiger Zusatzkomponenten nachteilig.

Bekannt ist auch die Verwendung von partiell veretherten wasserlöslichen, kationisch modifizierten Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten ohne Zusatz derartiger polymerer Verbindungen (DD-PS 240843, DD-PS 241556). Der Nachteil dieses Verfahrens liegt in der technologisch aufwendigen Veretherungsstufe.

Bezüglich der Verwendung von unveretherten Aminoharzvorkondensaten, ohne Einsatz weiterer Hilfsmittel wie Emulgatoren oder Schutzkolloiden, wurden nur wenige Lösungen beschrieben.

So wurde die Verwendung eines unveretherten, mit Ethanolamin modifizierten Melamin-Formaldehyd-Harzes beschrieben (Molverhältnis Melamin:Ethanolamin von 1:1), das jedoch ausschließlich zur Appretierung von Textilien diente, und als nur dafür geeignet angesehen wurde. (Houben-Weyl, Bd. 14/2, S. 370; DE-PS C 2365 [1941]).

In US-PS 3516941, US-PS 3E16846 wird die Verwendung eines unveretherten Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensates, hergestellt unter Zusatz von Triethanolamin zur Kapselbildung, beschrieben. Allerdings wird in anderen Patentschriften darauf hingewiesen (DE-PS 3149209, DE-PS 3008658), und von eigenen Untersuchungen bestätigt, daß unter Verwendung des so hergestellten Vorkondensates die Bildung von Mikrokapiteln, infolge unzureichender bzw. nicht reproduzierbarer Abscheidung des Wandmaterials, entweder gar nicht gelingt oder zumindest mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. Darüber hinaus ist bei der gewählten Verfahrensweise eine Wirkung des eingesetzten Triethanolamins als kationisches Modifizierungsmittel fraglich.

Die Nachteile, daß einerseits eine ausreichende und reproduzierbare Abscheidung des Wandmaterials an der Phasengrenze nicht realisiert werden kann und andererseits Hilfsstoffe wie Emulgatoren oder Schutzkolloide eingesetzt werden müssen, wurden versucht, durch die Anwendung kompliziert und aufwendig zusammengesetzter Mischungen aus unveretherten, z. T. modifizierten Aminoharzprepolymeren zu beseitigen (DE-OS 3207421, DE-OS 3241020, EP-PS 46415). Diese Verfahren besitzen aber infolge der notwendigen Mehrstufenprozesse den Nachteil eines erheblichen technologischen und ökonomischen Aufwandes.

Hinsichtlich der Verwendung von unveretherten und unmodifizierten Aminoharzen wurde der Einsatz eines Melamin-Formaldehyd-Harzes beschrieben (JP-PS 77111947, JP-PS 77119653). Bei diesen Verfahren, die auch nur eine spezifische Bromverbindung als Kernmaterial verkapseln, sind komplizierte und erheblich aufwendige Nachbehandlungen der hergestellten Mikrokapiteln, bis hin zum zusätzlichen Beschichten mit Polystyren, erforderlich.

Der Einsatz unveretherter Aminoharzvorkondensate, die allenfalls auf Basis eines kationisch modifizierten, unveretherten Aminoharzvorkondensates, speziell eines Melamin-Formaldehyd-Vorkondensates beruhen und, ohne Zusatz weiterer Hilfsstoffe, zur Herstellung von Mikrokapiteln mit beliebigen hydrophoben Substanzen als Kernmaterial geeignet sind, wurden bisher nicht beschrieben.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines technologisch einfachen und ökonomisch vorteilhaften Verfahrens zur Herstellung von Aminoharzmikrokapiteln, unter Verwendung spezieller Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate, das zu Mikrokapiteln mit besonders vorteilhaften Eigenschaften hinsichtlich der Freisetzung der verkapselter Wirkstoffe führt.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, auf Basis eines speziellen, einfach herzustellenden, unveretherter, kationisch modifizierten, wasserlöslichen Melamin-Formaldehyd-Vorkondensates auf einfache Weise Mikrokapiteln mit beliebigen — unter den gewählten Kapselbildungsbedingungen stabilen —, wasserunlöslichen oder in Wasser schwerlöslichen Substanzen als Kernmaterial und gezielt einstellbaren Eigenschaften, bezüglich der Freisetzung dieser Substanzen, herzustellen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß zunächst unter gleichzeitiger spezifischer kationischer Modifizierung ein spezielles unverethertes Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat hergestellt und anschließend in einfacher Weise, — ohne weitere Zusatzstoffe, bei einer ausreichenden Stabilität des Gesamtsystems sowie ausreichender und reproduzierbarer Abscheidung des Wandmaterials an der Phasengrenze —, zu Mikrokapiteln mit wasserunlöslichen oder in Wasser schwerlöslichen Substanzen als Kernmaterial — sofern diese Substanzen bzw. deren Lösungen unter den gewählten Kapselbildungsbedingungen ausreichend stabil sind — und spezifisch eingestellten Eigenschaften hinsichtlich der Freisetzung der verkapselter Wirkstoffe weiterverarbeitet wird.

Als zu verkapselnde Substanzen können, einzeln oder in Mischung, flüssige Substanzen bzw. deren Lösungen in organischen Lösungsmitteln, oder Lösungen von Feststoffen in organischen Lösungsmitteln, als organische Phase beim Mikrokapselbildungsprozeß eingesetzt werden.

Überraschend wurde dabei gefunden, daß bereits ein in Anlehnung an Houben-Weyl Bd. 14/2, S. 370 (DE-PS C 2365 [1941]) hergestelltes unveretheretes, mit Ethanolamin modifiziertes Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat ohne Zusatz weiterer Hilfsstoffe grundsätzlich für die Herstellung von Mikrokapseln verwendet werden kann. Danach wurden zunächst 3 Mol Formaldehyd in Form einer wäßrigen, neutralisierten, 30-Ma.-%igen Lösung bei 75°C mit 1 Mol Melamin, in Gegenwart von 0,006 Mol Magnesiumcarbonat, 10 min kondensiert. Nach Zugabe von 1 Mol Ethanolamin innerhalb von 10 bis 20 min wurde auf 55°C abgekühlt, anschließend 1 weiteres Mol Formaldehyd in Form der vorgenannten Lösung zugesetzt, erneut auf 75°C erwärmt, noch 20 min bei dieser Temperatur nachkondensiert, auf etwa 50° abgekühlt und filtriert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde überraschenderweise gefunden, daß diese Fähigkeit zur Mikrokapselbildung auch dann erhalten bleibt, wenn der Ablauf des vorstehend genannten Verfahrens erfindungsgemäß erheblich vereinfacht wird, wobei sofort die Gesamtmenge von 4 Mol Formaldehyd in Form der o. g. Lösung nach Erwärmen auf 75°C mit 1 Mol Melamin, in Gegenwart von 0,006 Mol eines Erdalkalicarbonates, 10 min kondensiert und, nach Zugabe von 1 Mol Ethanolamin innerhalb von 10 bis 20 min, bei unveränderter Temperatur ggf. noch bis zu 20 min, vorzugsweise 0,5 bis 20 min, insbesondere 20 min, nachkondensiert wurde.

Aus Mikrokapseln, die unter Verwendung eines der nach den beiden vorgenannten Prinzipvarianten synthetisierten Aminoharzes als Wandmaterial hergestellt wurden, werden die verkapselten Wirkstoffe, auf Grund der Aminoharzeigenschaften, jedoch lediglich in einer jeweils definierten Art freigesetzt. Eine gezielte Beeinflussung der Mikrokapsel-eigenschaften im Hinblick auf eine steuerbare Freisetzung der verkapselten Wirkstoffe wird demzufolge durch keines der nach einer der beiden vorgenannten Methoden hergestellten Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate bewirkt.

Wie erfindungsgemäß gefunden wurde, ist es, zur Erzielung einstellbarer Eigenschaften der Mikrokapseln hinsichtlich der Freisetzung der verkapselten Substanzen, erforderlich, während des erfindungsgemäßen Verfahrens entweder den eingesetzten Modifikator während der Stufe der Aminoharzesynthese hinsichtlich Art und/oder Menge zu variieren, und/oder während der Stufe der Mikrokapselbildung den Typ der zur Einstellung des Reaktions-pH-Wertes verwendeten Säure (organische Säure oder Mineralsäure) zu variieren.

Daraus resultiert das erfindungsgemäße Verfahren in folgenden zwei Ausführungsvarianten, wobei die Variante 2 die bevorzugte Ausführungsform darstellt.

Die Konzentration der dabei eingesetzten wäßrigen Formaldehydlösung kann im Prinzip beliebig gewählt werden, wobei für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine 30-Ma.-%ige Lösung verwendet wurde:

#### Variante 1:

Unter Rühren wird eine wäßrige, neutralisierte, 30-Ma.-%ige Formaldehydlösung auf 75°C erwärmt und mit Melamin im Molverhältnis Melamin:Formaldehyd = 1:3, in Gegenwart von 0,006 Mol eines Erdalkalicarbonates — vorzugsweise Magnesiumcarbonat je Mol Melamin, 10 min kondensiert, nach kontinuierlicher Zugabe — innerhalb von 10 bis 20 min, vorzugsweise 15 min — eines kationischen Modifikators — wie Ethanol —, Diethanolamin, Harnstoff oder Dicyandiamid — im Molverhältnis Melamin:Modifikator von 1:0,08 bis 1:1,1, vorzugsweise 1:0,6 bis 1:1, auf 55°C abgekühlt, und nach Zugabe weiterer, wäßriger, neutralisierter Formaldehydlösung bis zum Erreichen eines Molverhältnisses von Melamin:Formaldehyd = 1:4 erneut auf 75°C erwärmt, noch weitere 20 min bei dieser Temperatur nachkondensiert, auf etwa 50°C abgekühlt und filtriert. Zur anschließenden Verkapselung von wasserunlöslichen bzw. von in Wasser schwer löslichen Substanzen in Mikrokapseln, unter Verwendung des so hergestellten Aminoharz-Vorkondensates als Kapselwandmaterial, wurden die zu verkapselnden Substanzen, einzeln oder in Mischung, in der o. g. reinen flüssigen bzw. in einem organischen Lösungsmittel gelösten Form als organische Phase in der mittel einer organischen Säure oder Mineralsäure (vorzugsweise Phosphorsäure) auf einen Reaktions-pH-Wert von 3 bis 7, vorzugsweise 4 bis 6, eingestellten und auf eine Reaktionstemperatur von 30 bis 100°C, vorzugsweise 60°C erwärmten, wäßrigen, verdünnten Aminoharzlösung unter hoher Scherung dispergiert und danach die Kapselbildung unter normalem Rühren innerhalb von 20 min bis 20 h, vorzugsweise 4 bis 6 h, vollständig beendet. Als besonders vorteilhaft hat es sich dabei erwiesen, zur Erzielung einer stabilen Dispersion und optimaler Kapselwandstärken 1 Ma.-Teil der zu verkapselnden Substanzen in Form der o. g. organischen Phase je 1,5 bis 3,5 Ma.-Teile der auf 3 bis 5 Ma.-% Feststoffgehalt verdünnten, wäßrigen, auf den Reaktions-pH-Wert eingestellten, modifizierten Aminoharzlösung einzusetzen.

#### Variante 2:

Unter Rühren wird eine wäßrige, neutralisierte, 30-Ma.-%ige Formaldehydlösung auf 75°C erwärmt und mit Melamin im Molverhältnis Melamin:Formaldehyd = 1:4, in Gegenwart von 0,006 Mol eines Erdalkalicarbonates — vorzugsweise Magnesiumcarbonat — je Mol Melamin, 10 min kondensiert, nach kontinuierlicher Zugabe — innerhalb von 10 bis 20 min, vorzugsweise 15 min — eines kationischen Modifikators — wie Ethanol —, Diethanolamin, Harnstoff oder Dicyandiamid — im Molverhältnis Melamin:Modifikator von 1:0,08 bis 1:1,1, vorzugsweise 1:0,6 bis 1:1, ggf. noch bis zu 20 min, vorzugsweise 0,5 bis 20 min, insbesondere 20 min, bei dieser Temperatur nachkondensiert, auf etwa 50°C abgekühlt und filtriert.

Die anschließende Verkapselung von wasserunlöslichen bzw. von in Wasser schwer löslichen Substanzen in Mikrokapseln, unter Verwendung des so hergestellten Aminoharz-Vorkondensates, erfolgt analog den in Variante 1 genannten Verfahrensschritten.

Die mittlere Größe der Kapseln ist in beiden Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl durch Wahl der Durchmischungsbedingungen innerhalb der ersten 60 min nach der Zugabe der organischen Phase, als auch durch den zur Einstellung des Reaktions-pH-Wertes verwendeten Säuretyp, zwischen 3 und 50 Mikrometer einstellbar, (Mineralsäuren führen meist zu kleineren Kapseln als organische Säuren), so daß es relativ leicht gelingt, für bestimmte Anwendungsfälle optimale Kapselgrößen einzustellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt in technologisch einfacher und ökonomisch vorteilhafter Weise zu Melamin-Formaldehyd-Mikrokapseln mit einem gezielt eingestellten Wirkstofffreisetzungsverhalten. Darüber hinaus weisen die Mikrokapseln einen hohen Reinheitsgrad auf, da bei der Durchführung des Verfahrens auf den Einsatz jeglicher weiterer Zusatzstoffe wie Emulgatoren oder Schutzkolloide verzichtet werden kann, was bei bestimmten Einsatzgebieten, insbesondere in der Pharmazie und Medizin von entscheidender und vorteilhafter Bedeutung sein kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll an Hand nachstehender Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

## Ausführungsbeispiele

Bei der Angabe „Methylparathion“ handelt es sich um eine 70-Ma.-%ige Lösung von Thiophosphorsäure-O,O-dimethyl-O-p-nitrophenylester in Xylen.

In Tabelle 1 werden zusammengefaßt die Angaben zu Art und Menge des jeweils verwendeten Modifikators, zum eingesetzten Säuretyp, und die ermittelten Werte hinsichtlich Kapselwandstärke, Kapseldurchmesser und Wirkstofffreisetzung dargestellt. Die Charakterisierung der Wirkstofffreisetzung, unter Ausschaltung des Einflusses von Kapseldurchmesser und Kapselwandstärke, erfolgte dabei durch die nach dem 1. Fickschen Gesetz berechneten Diffusionskoeffizienten. Hierzu wurde die Wirkstofffreisetzung durch Verfolgen der Zunahme des freien Methylparathions in Wasser in Abhängigkeit von der Extraktionszeit beim Schütteln der Mikrokapseln in Wasser bei 30° mittels UV-Spektroskopie bei 278 nm und Normieren auf eine Wirkstoffeinwaage an reinem Methylparathion von 200 mg/l bestimmt.

In prinzipiell gleicher Weise oder mittels jeder anderen geeigneten Methode kann die Ermittlung des entsprechenden Freisetzungsverhaltens anderer, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verkapselter Wirkstoffe erfolgen.

### Beispiel 1

1,5 Mol Formaldehyd in Form einer wäßrigen, 30-Ma.-%igen Formaldehydlösung werden mit 1 N NaOH neutralisiert und auf 75°C erwärmt. Nach Zugabe von 0,5 Mol Melamin und 0,003 Mol Magnesiumcarbonat wird 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Danach werden innerhalb 15 min 0,5 Mol Ethanolamin zugetropft und auf 55°C abgekühlt. Nach einer weiteren Zugabe von 0,5 Mol Formaldehyd in Form der vorgenannten wäßrigen, neutralisierten Lösung wird erneut auf 75°C erwärmt, noch 20 min bei dieser Temperatur gerührt, auf 50°C abgekühlt und filtriert. 5 g dieser klaren, mit Wasser unbegrenzt mischbaren Harzlösung und 60 ml Wasser werden mit 11 ml 1 N Phosphorsäure auf einen pH-Wert von 4,2 eingestellt. In dieser Lösung werden 30 g Methylparathion unter hoher Scherung bei 60°C innerhalb von 13 min emulgiert. Die gebildete Kapseldispersion wird zur Nachhärtung bei gleicher Temperatur noch 4 h langsam gerührt.

### Beispiel 2

1,5 Mol Formaldehyd in Form einer wäßrigen, 30-Ma.-%igen Formaldehydlösung werden mit 1 N NaOH neutralisiert und auf 75°C erwärmt. Nach Zugabe von 0,5 Mol Melamin und 0,003 Mol Magnesiumcarbonat wird 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Danach erfolgt innerhalb von 10 min die tropfenweise Zugabe von 0,16 Mol Ethanolamin und anschließendes Abkühlen auf 55°C. Nach einer weiteren Zugabe von 0,5 Mol Formaldehyd in Form der vorgenannten wäßrigen, neutralisierten Lösung wird erneut auf 75°C erwärmt, noch 20 min bei dieser Temperatur gerührt, auf 50°C abgekühlt und filtriert. 5 g dieser klaren, mit Wasser unbegrenzt mischbaren Harzlösung und 60 ml Wasser werden mit 5,4 ml 1 N Phosphorsäure auf pH 4,3 eingestellt. In dieser Lösung werden 30 g Methylparathion unter hoher Scherung bei 60°C innerhalb 7 min emulgiert. Die gebildete Kapseldispersion wird zur Nachhärtung noch 6 h bei gleicher Temperatur langsam gerührt.

### Beispiel 3

1,5 Mol Formaldehyd in Form einer wäßrigen, 30-Ma.-%igen Formaldehydlösung werden mit 1 N NaOH neutralisiert und auf 75°C erwärmt. Nach Zugabe von 0,5 Mol Melamin und 0,003 Mol Magnesiumcarbonat wird 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Danach erfolgt innerhalb von 10 min die tropfenweise Zugabe von 0,04 Mol Ethanolamin und anschließendes Abkühlen auf 55°C. Nach einer weiteren Zugabe von 0,5 Mol Formaldehyd in Form der vorgenannten wäßrigen, neutralisierten Lösung wird erneut auf 75°C erwärmt, noch 20 min bei dieser Temperatur gerührt, auf 50°C abgekühlt und filtriert. 5 g dieser klaren, mit Wasser unbegrenzt mischbaren Harzlösung und 60 ml Wasser werden mit 2,5 ml 1 N Phosphorsäure auf pH 4,3 eingestellt. In dieser Lösung werden 30 g Methylparathion unter hoher Scherung bei 60°C innerhalb 6 min emulgiert. Die gebildete Kapseldispersion wird zur Nachhärtung noch 3 h bei gleicher Temperatur langsam gerührt.

### Beispiel 4

1,5 Mol Formaldehyd in Form einer wäßrigen, 30-Ma.-%igen Formaldehydlösung werden mit 1 N NaOH neutralisiert und auf 75°C erwärmt. Nach Zugabe von 0,5 Mol Melamin und 0,003 Mol Magnesiumcarbonat wird 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Danach werden innerhalb 15 min 0,5 Mol Ethanolamin zugetropft und auf 55°C abgekühlt. Nach einer weiteren Zugabe von 0,5 Mol Formaldehyd in Form der vorgenannten wäßrigen, neutralisierten Lösung wird erneut auf 75°C erwärmt, noch 20 min bei dieser Temperatur, gerührt, auf 50°C abgekühlt und filtriert. 5 g dieser klaren, mit Wasser unbegrenzt mischbaren Harzlösung und 60 ml Wasser werden mit 7,5 ml 2 N Zitronensäure auf einen pH-Wert von 4,4 eingestellt. In dieser Lösung werden 30 g Methylparathion unter hoher Scherung bei 60°C innerhalb 12 min emulgiert. Die gebildete Kapseldispersion wird zur Nachhärtung bei gleicher Temperatur noch 4 h langsam gerührt.

### Beispiel 5

1,5 Mol Formaldehyd in Form einer wäßrigen, 30-Ma.-%igen Formaldehydlösung werden mit 1 N NaOH neutralisiert und auf 75°C erwärmt. Nach Zugabe von 0,5 Mol Melamin und 0,003 Mol Magnesiumcarbonat wird 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Danach erfolgt kontinuierlich innerhalb von 15 min die Zugabe von 0,5 Mol Dicyandiamid. Nach einer weiteren Zugabe von 0,5 Mol Formaldehyd in Form der vorgenannten wäßrigen Lösung wird erneut auf 75°C erwärmt, noch 20 min bei dieser Temperatur gerührt, auf 50°C abgekühlt und filtriert. 5 g dieses innerhalb weniger Stunden festwerdenden Harzes werden bei 60°C in 60 ml Wasser gelöst und die Lösung mit 1,2 ml Zitronensäure auf pH 4,8 eingestellt. In dieser Lösung werden 30 g Methylparathion unter hoher Scherung bei 60°C innerhalb 2 min emulgiert. Die gebildete Kapseldispersion wird zur Nachhärtung noch 4 h bei gleicher Temperatur langsam gerührt.

### Beispiel 6

2 Mol Formaldehyd in Form einer wäßrigen, 30-Ma.-%igen Lösung werden mit 1 N NaOH neutralisiert und auf 75°C erwärmt. Nach Zugabe von 0,5 Mol Melamin und 0,003 Mol Magnesiumcarbonat wird 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Innerhalb 15 min werden 0,53 Mol Ethanolamin zugetropft, die Kondensation noch 20 min bei 75°C fortgesetzt, auf 50°C abgekühlt und filtriert.

5g dieser klaren, mit Wasser unbegrenzt mischbaren Harzlösung und 60ml Wasser werden mit 8,2ml 2 N Zitronensäure auf pH 4,4 eingestellt. In dieser Lösung werden 30g Methylparathion unter hoher Scherung bei 60°C innerhalb 22min emulgiert. Die gebildete Kapseldispersion wird zur Nachhärtung noch 5h bei gleicher Temperatur langsam gerührt.

**Beispiel 7**

2 Mol Formaldehyd in Form einer wäßrigen, 30-Ma.-%igen Lösung werden mit 1 N NaOH neutralisiert und auf 75°C erwärmt. Nach Zugabe von 0,5 Mol Melamin und 0,003 Mol Magnesiumcarbonat wird 10min bei dieser Temperatur gerührt. Innerhalb 15min werden 0,5 Mol Ethanolamin zugetropft, auf 50°C abgekühlt und filtriert.

5g dieser klaren, mit Wasser unbegrenzt mischbaren Harzlösung und 60ml Wasser werden mit 7,2ml 2 N Zitronensäure auf pH 4,5 eingestellt. In dieser Lösung werden 30g Methylparathion unter hoher Scherung bei 60°C innerhalb 16min emulgiert. Die gebildete Kapseldispersion wird zur Nachhärtung noch 4h bei gleicher Temperatur langsam gerührt.

**Beispiel 8**

2 Mol Formaldehyd in Form einer wäßrigen, 30-Ma.-%igen Lösung werden mit 1 N NaOH neutralisiert und auf 75°C erwärmt. Nach Zugabe von 0,5 Mol Melamin und 0,003 Mol Magnesiumcarbonat wird 10min bei dieser Temperatur gerührt. Innerhalb 20min werden 0,31 Mol Diethanolamin zugetropft, die Kondensation noch 20min bei 75°C fortgesetzt, auf 50°C abgekühlt und filtriert.

5g dieses innerhalb weniger Stunden festwerdenden Harzes werden in 60ml Wasser gelöst und mit 7,5ml 1 N Phosphorsäure auf pH 4,4 eingestellt. In dieser Lösung werden 30g Methylparathion unter hoher Scherung bei 60°C innerhalb 5min emulgiert. Die gebildete Kapseldispersion wird zur Nachhärtung noch 4h bei gleicher Temperatur langsam gerührt.

**Beispiel 9**

2 Mol Formaldehyd in Form einer wäßrigen, 30-Ma.-%igen Lösung werden mit 1 N NaOH neutralisiert und auf 75°C erwärmt. Nach Zugabe von 0,5 Mol Melamin und 0,003 Mol Magnesiumcarbonat wird 10min bei dieser Temperatur gerührt. Innerhalb 15min werden kontinuierlich 0,5 Mol Harnstoff zugesetzt, die Kondensation noch 20min bei 75°C fortgesetzt, auf 50°C abgekühlt und filtriert.

5g dieses innerhalb weniger Stunden festwerdenden Harzes werden in 60ml Wasser gelöst und mit 0,7ml 2 N Zitronensäure auf pH 5,2 eingestellt. In dieser Lösung werden 30g Methylparathion unter hoher Scherung bei 60°C innerhalb 2min emulgiert. Die gebildete Kapseldispersion wird zur Nachhärtung noch 4h bei gleicher Temperatur langsam gerührt.

**Tabelle 1:** Wirkstofffreisetzung von Methylparathion aus den Mikro kapseln

| Beispiel Nr. | Kapseldurchmesser (µm) | Wandstärke (nm) | Modifikator (Abk.)  |
|--------------|------------------------|-----------------|---------------------|
| 1            | 16,5                   | 130-230         | Ethanolamin (E)     |
| 2            | 14,6                   | 30-100          | Ethanolamin         |
| 3            | 20,9                   | 30-100          | Ethanolamin         |
| 4            | 35,4                   | 150-240         | Ethanolamin         |
| 5            | 41,5                   | 200-330         | Dicyandiamid (Dic)  |
| 6            | 42,1                   | 100-150         | Ethanolamin         |
| 7            | 40,9                   | 85-230          | Ethanolamin         |
| 8            | 13,9                   | 30- 65          | Diethanolamin (Die) |
| 9            | 20,2                   | 100-130         | Harnstoff (H)       |

**Fortsetzung Tabelle 1**

P = Phosphorsäure

Z = Zitronensäure

| Beisp. Nr. | Modifikat. | Melamin/<br>Modifikat.<br>(Mol/Mol) | Säureart | Abgabegeschw.<br>(mg/l · min)<br>v 200 mg | Diffus.-koeff.<br>cm <sup>2</sup> /h · 10 <sup>-7</sup> |
|------------|------------|-------------------------------------|----------|---|---|
| 1          | E          | 1:1                                 | P        | 0,006                                     | 1,5   |
| 2          | E          | 1:0,32                              | P        | 0,12                                      | 7,7   |
| 3          | E          | 1:0,08                              | P        | 0,13                                      | 15,4  |
| 4          | E          | 1:1                                 | Z        | 0,04                                      | 23,4  |
| 5          | Dic        | 1:1                                 | Z        | 0,26                                      | 253,2   |
| 6          | E          | 1:1,1                               | Z        | 0,18                                      | 60,0  |
| 7          | E          | 1:1,1                               | Z        | 0,17                                      | 57,0  |
| 8          | Die        | 1:0,62                              | P        | 0,04                                      | 2,45  |
| 9          | H          | 1:1                                 | Z        | 0,08                                      | 15,5  |