



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: B 01 J 13/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪ **641 687**

⑳① Gesuchsnummer:	16027/77	㉚③ Inhaber:	Appleton Papers Inc., Appleton/WI (US)
㉚② Anmeldungsdatum:	27.12.1977		
㉚③④ Priorität(en):	30.12.1976 US 755831 30.12.1976 US 755832	㉚⑦ Erfinder:	Peter Laszlo Foris, Appleton/WI (US) Robert William Brown, Appleton/WI (US) Paul Spargur Phillips, jun., Appleton/WI (US)
㉚④ Patent erteilt:	15.03.1984		
㉚⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.03.1984	㉚⑦④ Vertreter:	Andrew Kerr, Arlesheim

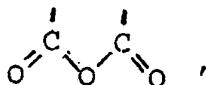
㉚⑤④ Verfahren zum Herstellen kleiner Polymerkapseln.

㉚⑤⑦ Es werden kleine Polymerkapseln durch Polymerisation wasserlöslicher Ausgangsstoffe in einer wässrigen Trägerflüssigkeit, in der Teilchen oder Tröpfchen eines im wesentlichen wasserunlöslichen kapselkernbildenden Materials dispergiert sind, hergestellt. Als Ausgangsmaterial verwendet man monomeren, gegebenenfalls methylierten Dimethylolharnstoff oder ein Polymeres mit niedrigem Molekulargewicht davon oder Harnstoff und einen Aldehyd. Es wird in Gegenwart von Anionen eines polymeren Polyelektrolyten, welcher eine aliphatische Hauptkette, die aus eine lineare Kette bildenden Kohlenstoffatomen besteht und direkt an sie gebundene Wasserstoffatome trägt, besitzt und durchschnittlich zwei Carboxylgruppen pro vier bis sechs zur vorgenannten Hauptkette gehörende Kohlenstoffatome aufweist, wobei seine Carboxylgruppen direkt an Kohlenstoffatome der vorgenannten Hauptkette gebunden sind und zum Teil in Form von Anhydridgruppen der Formel $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$, die mit zwei einander benachbarten Kohlenstoffatomen der Hauptkette einen Fünfring bilden, vorliegen können, polymerisiert.

Die erhaltenen Polymerkapseln können in Papierbeschichtungszusammensetzungen, für Druckfarben und Insektizide verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Herstellen kleiner Polymerkapseln durch Polymerisation wasserlöslicher Ausgangsstoffe in einer wässrigen Trägerflüssigkeit, in der Teilchen oder Tröpfchen eines im wesentlichen wasserunlöslichen kapselkernbildenden Materials dispergiert sind, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsmaterial Harnstoff und ein Aldehyd oder gegebenenfalls methylierter Dimethylolharnstoff oder ein Polymeres mit niedrigem Molekulargewicht davon verwendet wird, und dass in Gegenwart von Anionen eines polymeren Polyelektrolyten, welcher eine aliphatische Hauptkette, die aus eine lineare Kette bildenden Kohlenstoffatomen besteht und direkt an sie gebundene Wasserstoffatome trägt, besitzt und durchschnittlich zwei Carboxylgruppen pro vier bis sechs zur vorgenannten Hauptkette gehörende Kohlenstoffatome aufweist, wobei seine Carboxylgruppen direkt an Kohlenstoffatome der vorgenannten Hauptkette gebunden sind und zum Teil in Form von Anhydridgruppen der Formel



die mit zwei einander benachbarten Kohlenstoffatomen der Hauptkette einen Fünfring bilden, vorliegen können, polymerisiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyelektrolyt aus einem der folgenden Polymere ausgewählt wird: hydrolysiertes Äthylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, hydrolysiertes Methylvinyläther-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, Polyacrylsäure, hydrolysiertes Propylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, hydrolysiertes Butadien-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, hydrolysiertes Vinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Copolymer.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyelektrolyt hydrolysiertes Äthylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer ist, und dass das Molekulargewicht des Copolymers im nicht hydrolysierten Zustand mehr als 1000 beträgt, wobei das Molekulargewicht nach der GPC bestimmt wurde.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyelektrolyt hydrolysiertes Methylvinyläther-Maleinsäureanhydrid-Copolymer ist, und dass das Molekulargewicht des Copolymers im nicht hydrolysierten Zustand mehr als 250 000 beträgt, wobei das Molekulargewicht nach der GPC bestimmt wurde.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyelektrolyt Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von mehr als 20 000 ist, wobei das Molekulargewicht nach der GPC bestimmt wurde.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyelektrolyt in der Herstellungsflüssigkeit vorhanden ist, bevor die Polymerisationsreaktion begonnen wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyelektrolyt in einer Menge von 0,75 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Trägerflüssigkeit, vorhanden ist.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Trägerflüssigkeit weniger als 60 Vol.-% des Einkapselungssystems darstellt.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Trägerflüssigkeit Resorzin, Orzin oder Gallussäure enthält.

10. Kleine Polymerkapseln, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1.

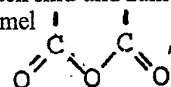
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen kleiner Polymerkapseln durch eine in-situ-Polymerisation wasserlöslicher Ausgangsstoffe in einer wässrigen Trägerflüssigkeit, in der Teilchen oder Tröpfchen eines im wesentlichen wasserunlöslichen kapselkernbildenden Materials dispergiert sind.

Das erfindungsgemässe Verfahren beruht auf einer Flüssigkeit-Phasentrennung einer relativ konzentrierten Lösung des zur Wandbildung der kleinen Kapseln verwendeten polymeren Materials.

Zur Erzielung bestimmter Kapselwandeigenschaften sowie zur Durchführung der Kapselherstellungsverfahren unter bestimmten Bedingungen wurde in der Vergangenheit bereits eine Vielzahl von Stoffkombinationen für das kapselwandbildende Material verwendet. Als Beispiele für gewünschte Kapsel Eigenschaften seien geringe Kapselgrösse, Undurchlässigkeit der Kapselwände sowie die mechanische Festigkeit derselben genannt. Beispiele für gewünschte Verfahrensbedingungen sind relativ hoher pH-Wert, relativ kurze Verfahrenszeiten und relativ hohe Ausbeute bzw. Kapselkonzentration innerhalb der Herstellungsflüssigkeit.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren erfolgt die Herstellung der Kapselwände durch die Polymerisation von Dimethylolharnstoff oder methyliertem Dimethylolharnstoff mit dem Vorteil gut ausgebildeter Polykondensat-Kapselwände ohne die bekannten Verfahren anhaftenden Nachteile, wie beispielsweise das Erfordernis des Verdünnens des Herstellungssystems, die Sprödigkeit der Kapselwände und die Neigung zur Bildung körnchenförmigen Polykondensats. Das erfindungsgemässe Einkapselungsverfahren kann bei hoher Kapselkonzentration durchgeführt werden, wobei die Viskosität des Systems innerhalb der für die Verfahrensführung erforderlichen Grenzen bleibt. Ausserdem besitzen die durch das erfindungsgemässe Verfahren hergestellten Kapseln Wände mit relativ hoher Impermeabilität und mechanischer Festigkeit.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zum Herstellen kleiner Polymerkapseln durch Polymerisation wasserlöslicher Ausgangsstoffe in einer wässrigen Trägerflüssigkeit, in welcher Teilchen oder Tröpfchen eines im wesentlichen wasserunlöslichen kapselkernbildenden Materials dispergiert sind, und ist dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsmaterial Harnstoff und ein Aldehyd oder gegebenenfalls methylierter Dimethylolharnstoff oder ein Polymeres mit niedrigem Molekulargewicht davon verwendet wird, und dass in Gegenwart von Anionen eines polymeren Polyelektrolyten, welcher eine aliphatische Hauptkette, die aus eine lineare Kette bildenden Kohlenstoffatomen besteht und direkt an sie gebundene Wasserstoffatome trägt, besitzt und durchschnittlich zwei Carboxylgruppen pro vier bis sechs zur vorgenannten Hauptkette gehörende Kohlenstoffatome aufweist, wobei seine Carboxylgruppen direkt an Kohlenstoffatome der vorgenannten Hauptkette gebunden sind und zum Teil in Form von Anhydridgruppen der Formel



die mit zwei einander benachbarten Kohlenstoffatomen der Hauptkette einen Fünfring bilden, vorliegen können, polymerisiert wird.

Eine besondere Ausführungsform der Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen kleiner Polymerkapseln durch eine in situ Polymerisation von Harnstoff und einem Aldehyd in einer wässrigen Trägerflüssigkeit, in der Teilchen oder Tröpfchen eines im wesentlichen wasserunlöslichen kapselkernbildenden Materials dispergiert sind, und ist dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart von Anionen eines polymeren Polyelektrolyten durchgeführt wird, welcher aus den folgenden Stoffen ausgewählt wird:

hydrolysiertes Propylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, hydrolysiertes Butadien-Maleinsäure-Copolymer und hydrolysiertes Vinylacetat-Maleinsäure-Copolymer.

Als Ausgangsstoffe für die in Gegenwart des als Systemmodifikator wirkenden negativ geladenen polymeren Polyelektrolyten durchgeführte Polykondensation werden Harnstoff/Formaldehyd, Dimethylolharnstoff oder methylierter Dimethylolharnstoff verwendet. Der Dimethylolharnstoff bzw. der methylierte Dimethylolharnstoff kann jeweils in der monomeren Form oder als Polymer mit niedrigem Molekulargewicht verwendet werden, wobei in der vorliegenden Beschreibung und in den Patentansprüchen durch Nennung dieser Ausgangsstoffe alle genannten Formen mit umfasst werden sollen. Der Systemmodifikator besitzt in wässriger Lösung eine negative Carboxyl-Ladung. Obwohl angenommen wird, dass der Systemmodifikator vor der Polymerisation mit den Ausgangsstoffen keinen festen Komplex oder eine andere Verbindung bildet, wirkt der Modifikator in bestimmter Weise auf die Polymerisationsreaktion ein. Der Mechanismus dieser Einwirkung ist noch nicht vollständig geklärt, was insbesondere auch damit zusammenhängt, dass die fertigen Kapselwände keine wesentlichen Mengen des Modifikators enthalten. Der Systemmodifikator nimmt an der Polymerisationsreaktion aktiv teil, was sich durch Verminderung der Viskosität des Systems bei erhöhter Polymerkonzentration und erhöhter Wirksamkeit der Polymerisationskomponenten bei erhöhtem pH-Optimum der Polymerisation bemerkbar macht. Vorzugsweise soll der Systemmodifikator dem Einkapselungssystem vor Beginn der Polykondensationsreaktion zugesetzt werden. Die charakteristische Sprödigkeit der erhaltenen Polymerkapselwände wird durch den zurückbleibenden Modifikator etwas vermindert, was in den meisten Fällen einen weiteren Vorteil darstellt.

Beispiele geeigneter Systemmodifikatoren sind hydrolysierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, wie Äthylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (EMA), Methylvinyläther-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (PVMA), Polypropylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (PMA), Polyisobutylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (IBMA), Polybutadien-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (BMA), Polyvinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (PVAMA) und Polyacrylate, wie beispielsweise Polyacrylsäure.

Bei diesen bevorzugt verwendeten Systemmodifikatoren scheint es einen Molekulargewichtsbereich zu geben, innerhalb dem die besten Resultate erzielt werden können. Geeignete Systemmodifikatoren bewirken, dass die Viskosität des Einkapselungssystems des polymerisierenden Harnstoffs und Formaldehyds, des Dimethylolharnstoffs (DMU) bzw. des methylierten Dimethylolharnstoffs (MDMU) auf einem für die Kapselherstellung erforderlichen niedrigen Wert bleibt. Negativ geladene Materialien, die ansonsten als Systemmodifikatoren geeignet wären, sind ungeeignet, wenn sie ein zu niedriges Molekulargewicht besitzen. Unerklärlicherweise führen Systemmodifikatoren unterhalb eines bestimmten Molekulargewichts zu einer Verdickung bzw. Gelatinierung des Systems, während Materialien mit einem ausreichend hohen Molekulargewicht die Viskosität des Systems auf einem ausreichend niedrigen Wert halten. Dieser Einfluss auf die Viskosität ist noch nicht geklärt, d. h. es gibt bis jetzt keine Erklärung dafür, weshalb durch einen Systemmodifikator mit hohem Molekulargewicht eine niedrige Viskosität und durch Verwendung eines Systemmodifikators mit niedrigem Molekulargewicht eine hohe Viskosität erzielt wird. Das kritische niedrige Molekulargewicht wird nicht durch einen scharfen Wechsel von «geeignet» zu «ungeeignet» definiert, sondern mit abnehmendem Molekulargewicht ergibt sich eine Übergangszone von «bevorzugt» über «viskos» zu «gelatinisiert». Das kritische niedrige Molekularge-

wicht scheint auch etwas von der Art des verwendeten geeigneten Systemmodifikators abzuhängen. Beispielsweise soll das bevorzugte Äthylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer ein Molekulargewicht von mehr als 1000, Methylvinyläther-Maleinsäureanhydrid-Copolymer von mehr als 250 000 und Polyacrylsäure von mehr als 20 000 besitzen. Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden gemäss der Gelpermeativischromatographie (GPC) durchgeführt.

Die Menge des in dem Einkapselungssystem verwendeten Systemmodifikators soll ausreichend sein, um die gewünschte Einflussnahme auf die Polykondensationsreaktion zur Bildung des Polymeren auszuüben. Selbstverständlich ist dann, wenn der Systemmodifikator in einer sehr hohen Konzentration vorhanden ist, die Viskosität für eine einwandfreie Durchführung des Verfahrens zu hoch. Als eine allgemeine Regel kann deshalb gelten, dass das Einkapselungssystem mindestens 0,75% Systemmodifikator enthalten sollte. Für den anderen Extremwert muss darauf hingewiesen werden, dass aufgrund der verschiedenen Arten geeigneter Materialien ein genauer allgemeiner Höchstwert nicht angegeben werden kann, da diese unterschiedlichen Materialien sich bezüglich ihrer Lösungsviskosität stark voneinander unterscheiden. Es kann jedoch gesagt werden, dass mehr als 10% selten verwendet werden oder erforderlich sind. Jedoch kann, falls erforderlich, der Systemmodifikator bis zu einer Menge von etwa 15% verwendet werden.

Allgemein kann gesagt werden, dass die Menge des verwendeten Systemmodifikators diejenige Menge ist, die ausreicht, die Polymerisation des Harnstoffs mit Formaldehyd in der einen Ausführungsform und die Polymerisation des Dimethylolharnstoffs bzw. des methylierten Dimethylolharnstoffs in der anderen Ausführungsform der Erfindung zu modifizieren, so dass daraus polymere Kapselwände gebildet werden.

Die Art des von den erfindungsgemäss hergestellten Kapselwänden umschlossenen Materials, d. h. die interne Kapselphase oder der kapselkernbildende Stoff, ist von untergeordneter Bedeutung für die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens und kann ein beliebiger fester, flüssiger oder gasförmiger Stoff sein, der in Wasser praktisch unlöslich ist und nicht in eine störende Wechselwirkung mit dem kapselwandbildenden Material oder einer anderen Komponente des Einkapselungssystems tritt. Aus einer Vielzahl von möglichen kapselkernbildenden Stoffen sei im folgenden eine kleine Auswahl genannt: wasserunlösliche oder praktisch wasserunlösliche Flüssigkeiten, wie Olivenöl, Fischöle, Pflanzenöle, Spermöl, Mineralöl, Xylol, Toluol, Kerosin und chloriertes Biphenyl; ähnliche im wesentlichen wasserunlösliche Feststoffe, die jedoch schmelzbar sind, wie Naphthalin und Kakaobutter; wasserunlösliche Metalloxide und Salze; faserige Materialien, wie Cellulose und Asbest; wasserunlösliche synthetische Polymere; Mineralien; Pigmente; Gläser; Aroma- und Duftstoffe; Reagenzien und Düngemittel.

Das erfindungsgemässe Verfahren umfasst bei der einen Ausführungsform folgende Schritte: Herstellen einer aus einer einzigen Phase bestehenden wässrigen Lösung des Systemmodifikators und des Harnstoffs, in der das einzukapselnde Material, welches in der Lösung praktisch unlöslich ist und mit den anderen gelösten Stoffen praktisch nicht reagiert, dispergiert wird. Während man die dispergierenden Kräfte weiter einwirken lässt, wird dem System Formaldehyd zugesetzt, und infolge der Reaktion zwischen dem Harnstoff und dem Formaldehyd wird aus der Lösung ein Harnstoff-Formaldehyd-Polymerisationsprodukt als flüssige Lösungsphase mit relativ hoher Konzentration des Harnstoff-Formaldehyds abgeschieden. Diese abgeschiedene flüssige Harnstoff-Formaldehyd enthaltende Phase benetzt und

umhüllt die Teilchen des dispergierten kernbildenden Materials, um embryonale Kapseln mit flüssigen Wänden zu erhalten. Eine Fortsetzung der Reaktion des Harnstoff-Formaldehyd-Materials, vorzugsweise unter weiterem Rühren des Systems, führt zu praktisch wasserunlöslichen Kapselwänden. Für die Weiterführung der Kondensationsreaktion ist die Bewegung des Systems nicht erforderlich. Es sei noch auf folgende wesentliche Punkte hingewiesen: (a) nach dem Herstellen des Systems und dem Beginn der kapselwandbildenden Kondensationsreaktion ist für den weiteren Ablauf des Verfahrens keine Verdünnung des Systems mehr erforderlich; (b) das Vorhandensein des Systemmodifikators gestattet die Erzeugung eines Harnstoff-Formaldehyd-Polymers mit hoher Konzentration bei einer relativ niedrigen Viskosität; (c) das erhaltene System hoher Konzentration und niedriger Viskosität gestattet eine Flüssigkeit-Phasentrennung und eine anschliessende weitere Polymerisation bis zur Erzielung eines festen Polymeren, wobei man die Kapseln in einer wesentlich höheren Konzentration, bezogen auf das Volumen der Herstellungsflüssigkeit, erhält, als dies bisher möglich war.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird eine aus einer einzigen Phase bestehende wässrige Lösung aus Dimethylolharnstoff oder methyliertem Dimethylolharnstoff und dem genannten Systemmodifikator hergestellt, und das kapselkernbildende Material wird in dieser Lösung dispergiert. Während das System erwärmt und vorzugsweise gerührt wird, schreitet die Kondensationsreaktion fort, und man erhält ein Polykondensat, welches sich aus der Lösung als flüssige Lösungsphase abscheidet und die Teilchen des dispergierten kernbildenden Materials benetzt und umhüllt, so dass man embryonale Kapseln mit flüssigen Wänden und schliesslich mit festen, im wesentlichen wasserunlöslichen Wänden erhält.

Die verschiedenen Komponenten des Systems können auch in einer beliebigen anderen Reihenfolge zusammengebracht werden, wobei die einzige Einschränkung darin besteht, dass der Systemmodifikator zu dem Zeitpunkt in dem System vorliegen muss, wenn die Polykondensationsreaktion erfolgt. Das Kapselkernmaterial kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt in dem System dispergiert werden, bevor die abgetrennte flüssige Phase des polymeren Materials fest wird oder bereits so stark polymerisiert ist, dass das dispergierte Kapselkernmaterial nicht mehr durch das erhaltene Polymer umhüllt wird.

Die Polymerisationsreaktion ist – auch in der durch den Systemmodifikator geänderten Form – eine Kondensationsreaktion, die bevorzugt in einem sauren Medium durchgeführt wird. Die Kondensation kann in einem wässrigen System bei einem pH von 0 bis 7 durchgeführt werden. Die Zeitdauer und die Temperaturerfordernisse können zur Optimierung der Reaktion variiert werden. Aufgrund der Wirkung des Systemmodifikators und seiner Einwirkung auf die Kondensation liegt ein geeigneter pH des Herstellungssystems für das erfindungsgemässe Verfahren zwischen 2,5 und 5,0, wobei ein pH-Wert von 3,5 bevorzugt wird. Bei steigendem pH-Wert des Systems ist es zweckmässig, die Temperatur des Einkapselungssystems ebenfalls zu erhöhen. Ein geeigneter Temperaturbereich liegt zwischen 25 und 100 °C unter Umgebungsbedingungen, wobei der Bereich von etwa 50 bis 55 °C bevorzugt wird.

Bezüglich der für die Reaktion verwendeten relativen Mengen von Harnstoff und Formaldehyd wurde festgestellt, dass das Molverhältnis von Formaldehyd zu Harnstoff vorzugsweise zwischen 1,6:1 und 3:1 betragen soll.

Nachdem die Reaktion so weit fortgeschritten ist, dass feste Kapselwände vorliegen und insofern die Kapselherstellung beendet ist, können die Kapseln von der Herstellungs-

flüssigkeit beispielsweise durch Filtration und anschliessendes Waschen mit Wasser abgetrennt werden. Anschliessend können die Kapselwände in einem Gebläse getrocknet werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Kapseln vor ihrer Verwendung nicht getrocknet oder auch nicht aus der Herstellungsflüssigkeit entfernt zu werden brauchen. Falls dies für bestimmte Anwendungszwecke erwünscht oder erforderlich ist, kann das nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Kapselprodukt als Kapselbrei in einem flüssigen Träger, der entweder die Herstellungsflüssigkeit sein kann oder auch nicht, geliefert werden. Solche Anwendungsgebiete sind beispielsweise Papierbeschichtungszusammensetzungen, Druckfarben oder Insektizid-Kompositionen.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten einzelnen Kapseln sind im wesentlichen kugelförmig und können mit einem Durchmesser von weniger als 1 µm bis etwa 100 µm, vorzugsweise innerhalb eines Bereichs von 1 bis 50 µm, hergestellt werden. Das erfindungsgemässe Verfahren kann so durchgeführt werden, dass entweder Einzelkapseln entstehen, von denen jede nur ein Teilchen des kapselkernbildenden Stoffes enthält, oder es können Kapselaggregate oder Kapseltrauben hergestellt werden, von denen jede mehrere Teilchen des kapselkernbildenden Materials enthält. Kapselaggregate können in einer Grössenordnung von einigen µm bis zu einem Durchmesser von einigen hundert µm hergestellt werden, was von der Grösse und dem Zustand des darin enthaltenen kernbildenden Materials abhängt.

Durch Einstellen der Rühr- bzw. Bewegungsgeschwindigkeit können Tröpfchen beliebiger Grösse des einzukapselnden flüssigen Materials erzeugt werden. Ausserdem kann auch die Menge des einzukapselnden Materials geändert werden, um das Verhältnis des einzukapselnden Materials zum Wandmaterial zu variieren. Es können beispielsweise Kapseln mit einem Gehalt von weniger als 50% Kernmaterial bis zu etwa 95% Kernmaterial oder auch mehr hergestellt werden.

In den folgenden Beispielen beziehen sich alle relativen Mengenangaben auf das Gewicht. Falls nichts anderes angegeben ist, sind alle Lösungen wässrige Lösungen.

Beispiel 1

In ein mit einem Rührwerk und einer Wärmequelle ausgestattetes Mischgefäss mit einem Fassungsvermögen von etwa einem Liter werden folgende Stoffe gegeben: 100 g einer 10%igen wässrigen Lösung von hydrolysiertem Propylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer als Systemmodifikator, 10 g Harnstoff; 1 g Resorzin und 200 g Wasser als Herstellungsflüssigkeit. Mit Hilfe einer 20%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung wird der pH auf 3,5 eingestellt. Anschliessend werden 180 ml des kapselkernbildenden Materials in Herstellungsflüssigkeit emulgiert, um kleine bewegliche Tröpfchen der internen Phase mit einem durchschnittlichen Durchmesser von weniger als etwa 10 µm in der eine Einphasenlösung darstellenden Herstellungsflüssigkeit zu erhalten. Das kapselkernbildende Material ist eine ölige Farbstofflösung, die 3,3-bis-(4-Dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid und 3,3-bis-(1-Äthyl-2-methylindol-3-yl)-phthalid in einer Lösungsmittelmischung enthält, die aus einem benzylierten Äthylbenzol und einem Kohlenwasserstofföl mit hohem Siedepunkt und einem Destillationsbereich von 205 bis 260 °C besteht. Dem System werden dann 25 g einer 37%igen wässrigen Formaldehydlösung zugesetzt. Unter weiterem Rühren wird dann das System auf etwa 55 °C erwärmt, und unter weiterem Rühren wird diese Temperatur etwa zwei Stunden aufrechterhalten, wonach man

das System sich auf Umgebungstemperatur (etwa 25 °C) abkühlen lässt. Es wurden gleichförmige Kapseln erhalten, die das genannte Kernmaterial enthielten.

Beispiel 2

Dieses Beispiel entspricht dem Beispiel 1, jedoch mit der Ausnahme, dass als Systemmodifikator 100 g einer 10%igen wässrigen Lösung von hydrolysiertem Polyisobutylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer verwendet werden. Unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensführung wurden ebenfalls wieder gleichförmige Kapseln mit festen Kapselwänden erhalten.

Beispiel 3

Dieses Beispiel entspricht dem Beispiel 1, jedoch mit der Ausnahme, dass 100 g einer 10%igen wässrigen Lösung von hydrolysiertem Polybutadien-Maleinsäureanhydrid-Copolymer als Systemmodifikator verwendet werden. Es wurden wieder zufriedenstellende Kapseln mit der öligen Farbstofflösung als Inhalt erhalten.

Beispiel 4

20 g Dimethylolharnstoff (DMU) werden in 200 ml Wasser durch Zusetzen von 200 ml kochendem Wasser zu dem DMU in einem mit einem magnetischen Rührwerk ausgestatteten Becher gelöst. Die Lösung wird auf etwa 45 °C abgekühlt, und es werden dann etwa 2,7 ml einer 20%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung, 100 hydrolysiertes Polyäthylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer und 1 g Resorzin zugesetzt. Der End-pH-Wert beträgt etwa 3,5. In dieser Lösung werden 180 g des in Beispiel 1 genannten kapselkernbildenden Materials emulgiert. Das System wird dann in einem Wasserbad auf eine Temperatur von 55 °C erwärmt. Nach anhaltendem Rühren und Erwärmen für einen Zeitraum von etwa zwei Stunden lässt man die Temperatur auf Umgebungstemperatur (etwa 25 °C) absinken.

Die erhaltenen Kapseln mit der öligen Farbstofflösung als Inhalt besitzen einen gleichförmigen Grössenbereich von etwa 1 bis 15 µm und machen mehr als 40 Vol-% des Einkapselungssystems aus.

Beispiel 5

Eine Lösung wird hergestellt durch Zusammenfügen von 50 g einer 10%igen Lösung von Polymethylvinyläther-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (vertrieben unter dem Handelsnamen Gantrez 149), 0,5 g Resorzin, etwa 1,4 ml einer 20%igen wässrigen NaOH-Lösung und 10 g Dimethylolharnstoff, welcher in 100 g heissem Wasser (95 °C) gelöst ist. Der pH wird auf 3,5 eingestellt. 90 g (100 ml) des in Fig. 1 beschriebenen kernbildenden Materials werden in der Lösung emulgiert, und die Emulsion wird in ein auf einer Temperatur von 55 °C gehaltenes Wasserbad gestellt.

Die Kapselwandbildung wird durch den sogenannten CF-Reaktionstest bestimmt. Die alle für die Kapselbildung erforderlichen Bestandteile enthaltende Emulsion wird auf ein als «CF-Blatt» bezeichnetes reaktives Papierblatt als Schicht aufgetragen. Durch Reaktion des Farbstoffes mit der CF-Beschichtung wird eine Farbe gebildet. Die Wandbildung kann nun dadurch demonstriert werden, dass die Emulsion zu einem späteren Zeitpunkt wieder auf ein CF-Blatt aufgetragen und der Reflexionswert der beschichteten Fläche mit einem Opacimeter gemessen wird, wobei dann eine Abschwächung der Farbbildung festzustellen ist. Wird nach einem Zeitraum von vier Stunden diese Emulsion auf einen CF-Teststreifen aufgetragen, dann ergibt sich ein Reflexionswert von 63%.

Beispiel 6

Wie in Beispiel 5 beschrieben, werden 20 g einer 25%igen Polyacrylsäurelösung (vertrieben unter dem Handelsnamen Acrysol A-5), 30 g Wasser, 0,5 g Resorzin, etwa 1,5 ml einer 20%igen wässrigen NaOH-Lösung und 10 g Dimethylolharnstoff, der in 100 g heissem Wasser (95 °C) gelöst ist, gemischt. Der pH wird auf 3,5 eingestellt. 90 g (100 ml) des in Fig. 1 beschriebenen kapselkernbildenden Materials werden in der Lösung emulgiert, und die Lösung wird dann in ein auf einer Temperatur von 55 °C gehaltenes Wasserbad gestellt.

Nach einer Stunde und zwanzig Minuten erhielt man mit einer auf einen CF-Teststreifen aufgetragenen Probe einen Reflexionswert von 61%.

Beispiel 7

50 g einer 10%igen Lösung von Polypropylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, 0,5 g Resorzin, 1,4 ml einer 20%igen wässrigen NaOH-Lösung und 10 g Dimethylolharnstoff, der in 100 g heissem Wasser (95 °C) gelöst ist, werden zur Bildung einer Lösung miteinander vermischt. Der pH wird auf 3,5 eingestellt. 90 g (100 ml) des in Fig. 1 beschriebenen kernbildenden Materials werden in der Lösung emulgiert, und die Lösung wird dann in ein auf einer Temperatur von 55 °C gehaltenes Wasserbad gestellt.

Nach einer Stunde ergab eine auf einen CF-Teststreifen aufgetragene Probe einen Reflexionswert von 68%.

Beispiel 8

Eine 10%ige Lösung von Polyisobutylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer wird durch Auflösen dieses Polymers mit Hilfe von NaOH bereitet, und die erhaltene Lösung wird dann mit einem stark kationischen Austauscherharz (vertrieben unter dem Handelsnamen Amberlite IR 120) behandelt. Nach Verdünnen mit 2 Teilen Wasser beträgt der pH dieser Lösung 3,5.

50 g dieser 10%igen Lösung von Polyisobutylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, 0,5 g Resorzin und 10 g Dimethylolharnstoff, gelöst in 100 g heissem Wasser (95 °C), werden gemischt. 90 g (100 ml) des in Fig. 1 als Vergleichssubstanz verwendeten kernbildenden Materials werden in dieser Lösung emulgiert, und die Lösung wird dann in ein auf einer Temperatur von 55 °C gehaltenes Wasserbad gestellt.

Nach einer Stunde ergab eine auf einen CF-Teststreifen aufgestrichene Probe dieser Emulsion einen Reflexionswert von 52%. Eine auf einen nichtreaktiven Papierstreifen aufgestrichene Probe ergab einen Reflexionswert von 53%.

Beispiel 9

Eine Lösung von 38,5 g einer 13%igen wässrigen Lösung von Polybutadien-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (vertrieben unter dem Handelsnamen Maldene 285) in Wasser, 0,5 g Resorzin, 0,9 ml einer 20%igen wässrigen NaOH-Lösung, 11,5 g Wasser und 10 g Dimethylolharnstoff, gelöst in 100 g heissem Wasser (95 °C), wird bereitet. Der pH wird auf 3,5 eingestellt. 90 g (100 ml) des als Vergleichssubstanz verwendeten Standard-Kernmaterials werden in der Lösung emulgiert, und die Lösung wird dann in ein auf einer Temperatur von 55 °C gehaltenes Wasserbad gestellt.

Nach einer Stunde und 15 Minuten ergab eine auf einen CF-Teststreifen gestrichene Probe der Emulsion einen Reflexionswert von 62%.

Beispiel 10

Eine Lösung von 400 g Wasser, 200 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Polyäthylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (vertrieben unter dem Handelsnamen EMA 31) und 2 g Resorzin wird mittels einer 20%igen wässrigen

NaOH-Lösung auf einen pH von 3,5 eingestellt. In diese Lösung werden 400 ml des in Fig. 1 beschriebenen Standard-Kernmaterials emulgiert.

Muster A

Zu 484 g der obigen Emulsion, die in einem Wasserbad von 55 °C gerührt wird, wird eine Lösung aus 22,8 g methyliertem Dimethylolharnstoffharz (vertrieben unter dem Handelsnamen Beetle 60 Resin) und 15,0 g Wasser zugesetzt.

Muster B

Zu 484 g der obigen Emulsion, die in einem Wasserbad von 55 °C gerührt wird, wird eine Lösung aus 20,1 g methyliertem Dimethylolharnstoffharz (vertrieben unter dem Handelsnamen Beetle 65 Resin) und 17,7 g Wasser zugesetzt.

Die Muster A und B werden über Nacht in dem Wasserbad weitergerührt. Die dem Wasser zugeführte Wärme wird zwei Stunden nach dem Zusetzen der Reagenzien abgeschaltet.

Die beiden Muster wurden bezüglich ihres Einkapselungsgrades getestet, indem zu verschiedenen Zeitpunkten Beschichtungen der Muster auf CF-Blätter aufgebracht wurden. Die folgenden Reflexionswerte wurden bei einem Test der beiden Muster erhalten, welcher nach neunzehn-stündigem Rühren durchgeführt wurde:

Opacimeter-Werte des CF-Farbreaktionstests

Muster A
70

Muster B
69

Ein Teil dieser Muster A und B wurde ferner mit Erfolg dazu verwendet, CB-Blätter, d.h. auf der Rückseite beschichtete Übertragungsblätter, herzustellen.

Beispiel 11

Eine Lösung von 10 g Wasser, 50 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Polymethylvinyläther-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (vertrieben unter dem Handelsnamen Gantrez 169) und 0,5 g Resorzin wird mittels einer 20%igen wässrigen NaOH-Lösung auf einen pH von 3,5 eingestellt. In dieser Lösung wurden 100 ml des Standard-Kernmaterials emulgiert.

Die Emulsion wird in ein auf einer Temperatur von 55 °C gehaltenes Wasserbad gestellt und eine Lösung von 10 g methyliertem Dimethylolharnstoffharz (Beetle 65 Resin) und 8,9 g Wasser wird der Emulsion zugesetzt. Der Rührvorgang wird für eine Zeitdauer von neunzehn Stunden fortgesetzt, jedoch wird die Wärmezufuhr nach drei Stunden beendet.

Der nach neunzehn Stunden durch Aufstreichen einer Probe auf ein CF-Blatt ermittelte Reflexionswert betrug 60%.

Beispiel 12

Eine Lösung von 130 g Wasser, 20 g einer 40%igen wässrigen Lösung von Polyacrylsäure (Acrysol A-5) und 0,5 g Resorzin wird mittels einer 20%igen wässrigen NaOH-Lösung auf einen pH von 3,5 eingestellt. In dieser Lösung wird das Standard-Kernmaterial in einer Menge von 100 ml emulgiert.

Die Emulsion wird in ein auf einer Temperatur von 55 °C gehaltenes Wasserbad gestellt, und eine Lösung von 10 g methyliertem Dimethylolharnstoffharz (Beetle 65 Resin) und 8,9 g Wasser wird der Emulsion zugesetzt. Der Rührvorgang wird für eine Zeitdauer von neunzehn Stunden fortgeführt, jedoch wird die Wärmezufuhr nach zweieinhalb Stunden abgeschaltet.

Der durch Aufstreichen einer Probe auf ein CF-Blatt nach neunzehn Stunden ermittelte Reflexionswert war 74%.

Beispiel 13

Eine Lösung von 50 g einer 10%igen Lösung von Polypropylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, 100 g Wasser, 10 g methyliertem Dimethylolharnstoffharz (Beetle 65 Resin) und 0,5 g Resorzin wird mittels einer 20%igen wässrigen NaOH-Lösung auf einen pH von 3,5 eingestellt. 90 g (100 ml) des Standard-Kernmaterials werden in der Lösung emulgiert, und die Emulsion wird in ein auf einer Temperatur von 55 °C gehaltenes Wasserbad gestellt.

Nach zwei Stunden ergab eine auf einen CF-Teststreifen gestrichene Probe dieser Emulsion einen Reflexionswert von 60%. Eine auf ein nichtreaktionsfähiges Papier gestrichene Probe ergab einen Reflexionswert von 61%.

Beispiel 14

Eine Lösung von 50 g einer 10%igen Lösung von Polyisobutyl-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, 100 g Wasser, 10 g methyliertem Dimethylolharnstoffharz (Beetle 65 Resin) und 0,5 g Resorzin wird mittels NaOH auf einen pH von 3,5 eingestellt. 90 g (100 ml) des Standard-Kernmaterials werden in der Lösung emulgiert, und die Emulsion wird in ein auf einer Temperatur von 55 °C gehaltenes Wasserbad gestellt.

Nach zwei Stunden ergab eine auf einen CF-Teststreifen aufgestrichene Probe dieser Emulsion einen Reflexionswert von 53%. Eine auf ein nichtreaktionsfähiges Papier aufgestrichene Probe ergab einen Reflexionswert von 54%.

Beispiel 15

Eine Lösung von 38,5 g einer 13%igen Lösung von Polybutadien-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (Maldene 285), 101,5 g Wasser, 10 g methyliertem Dimethylolharnstoffharz (Beetle 65 Resin) und 0,5 g Resorzin wird mittels NaOH auf einen pH von 3,5 eingestellt. 90 g (100 ml) des Standard-Kernmaterials werden in dieser Lösung emulgiert, und die Emulsion wird in ein auf einer Temperatur von 55 °C gehaltenes Wasserbad gestellt.

Nach zwei Stunden und dreissig Minuten ergab eine auf einen CF-Teststreifen aufgestrichene Probe einen Reflexionswert von 48%. Eine auf ein nichtreaktionsfähiges Papier aufgestrichene Probe ergab einen Reflexionswert von 50%.

Beispiel 16

Dieses Beispiel veranschaulicht, dass auch eine Einkapselung erzielt werden kann, wenn nach dem Zusetzen der einzelnen Systemkomponenten nicht mehr gerührt wird.

Eine Lösung aus 100 g einer 10%igen Lösung von Polyäthylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (EMA-31), 100 g Wasser, 10 g Harnstoff und 1 g Resorzin wird mittels einer 20%igen NaOH-Lösung auf einen pH von 3,5 eingestellt. 200 ml des in Beispiel 1 beschriebenen Standard-Kernmaterials werden in der Lösung emulgiert, und 25 ml einer 37%igen Formaldehydlösung werden zugesetzt. Die Emulsion wird ohne Rühren in ein auf einer Temperatur von 55 °C gehaltenes Wasserbad gestellt. Es werden ohne Rühren oder andersartiges Bewegen des Systems mit Erfolg Kapseln erhalten, da kein Absetzen des Systems erfolgt.

Nach etwa einer Stunde ergab eine auf CF-Blätter aufgestrichene Probe eine Opacimeter-Ablesung von 60.

Beispiel 17

Eine 10%ige Lösung von Polyvinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Copolymer wird bereit durch Dispergieren des Polymeren in kaltem Wasser und Auflösen desselben

durch Zusetzen von 0,4 ml einer 20%igen wässrigen NaOH-Lösung pro Gramm des trockenen Polymeren. 50 g der Copolymer-Lösung, 100 g Wasser, 5 g Harnstoff und 0,5 g Resorzin werden miteinander vermischt und mittels NaOH auf einen pH von etwa 3,6 eingestellt. 90 g (100 ml) des Standard-Kernmaterials werden in der Lösung emulgiert, und 12,5 ml einer 37%igen wässrigen Formaldehydlösung werden zugesetzt. Die Emulsion wird in ein auf einer Tempera-

tur von 55 °C gehaltenes Wasserbad gestellt. Die Wärmezufuhr wird nach vier Stunden abgeschaltet, und die Emulsion wird über Nacht in dem Wasserbad belassen.

Eine auf einen CF-Teststreifen aufgestrichene Probe der erhaltenen Emulsion ergab eine Opacimeter-Ablesung von 56%. Eine auf ein nichtreaktionsfähiges Papier aufgestrichene Probe der Emulsion ergab eine Opacimeter-Ablesung von 65%.