



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 00 150 T2 2004.02.19**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 118 382 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 00 150.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 300 083.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **05.01.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.07.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **02.04.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.02.2004**

(51) Int Cl.⁷: **B01J 13/08**
A01N 25/28

(30) Unionspriorität:

2000004370 13.01.2000 JP

(73) Patentinhaber:

Kureha Kagaku Kogyo K.K., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

JUNG HML, 80799 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**Igari, Yutaka, Chuo-ku, Tokyo 103-8552, JP; Hori,
Yuzi, Chuo-ku, Tokyo 103-8552, JP; Okamoto,
Tsuneo, Chuo-ku, Tokyo 103-8552, JP**

(54) Bezeichnung: **Mikrokapsel und sein Herstellungsverfahren**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Stand der Technik

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mikrokapsel- (oder ein mikroverkapseltes) Produkt umfassend ein Kernmaterial aus einem hydrophoben Material, welches bei Raumtemperatur fest oder flüssig ist, und ein (kontinuierliches) Verfahren zur Mikroverkapselung für deren Herstellung. Im spezielleren bezieht sich die vorliegende Erfindung auf eine Mikrokapsel aus einem hydrophoben Material, welche eine stabile (laminare) Beschichtungsstruktur besitzt, und ein (kontinuierliches) Verfahren zu deren Herstellung.

[0002] Mikroverkapselungstechniken sind weitgehend für den Zweck verwandt worden, z. B. des Schutzes von oder der Kontrolle der Freisetzungsrates von einem zerkleinerten Kernmaterial oder eines Inhalts nach außen.

[0003] Beispielsweise sind als Mikroverkapselungsverfahren für Chemikalien für die Landwirtschaft Verfahren vorgeschlagen worden, welche z. B. Gelatine, was ein wasserlösliches Polymer ist (z. B. japanische Offenlegungsschrift (JP-A) 50-99969), Polyamid, Polyurethan oder Polyester (JP-A 54-135671), Polyvinylacetat oder Polyvinylether (JP-A 55-92136), Polyurethan-Polyharnstoff (JP-A 54-91591), bzw. Polyamid-Polyharnstoff (JP-A 48-4643) als Beschichtungsfilmmaterialien verwenden. Mikrokapseln, die Gelatine als Filmmaterial verwenden, sind schlecht in Bezug auf einen andauernden chemischen Effekt zu kontrollieren aufgrund der Tatsache, dass der Film im Trockenen Zustand zu starr wird, um die Freisetzung des Inhalts zu erlauben und der Film im nassen Zustand aufquillt, wodurch der . meiste Inhalt in einer kurzen Zeit freigesetzt wird. Ferner sind Mikrokapseln, die durch Ausbildung eines Films aus einem wasserlöslichen Polymer wie Gelatine und Versteifung des Films durch Umsetzung des Films mit z. B. einem Präpolymer eines Aminoplastharzes (JP-A 52-38097) erhalten werden, auch nicht frei von dem Nachteil, im nassen Zustand den Inhalt in kurzer Zeit freizusetzen. Mikrokapseln, die Filmmaterialien aus Polyharnstoff, Polyamid, Polyurethan, usw. enthalten, werden durch Grenzflächenpolymerisation hergestellt, bei der eines der Monomere zur Bildung des Polymerfilms in dem Kernmaterial löslich sein muss und daher nicht bei einem Kernmaterial eingesetzt werden kann, welches nicht die Fähigkeit besitzt, dieses Monomer zu lösen. Ferner hat die Grenzflächenpolymerisation die Nachteile, dass einige Teile des Monomers als nicht umgesetzt zurückbleiben können und eine nachteilige Wirkung auf die Fähigkeit des Kernmaterials haben, das Monomer zu lösen und den Effekt des Kernmaterials vermindern, wenn das Kernmaterial mit dem Monomer zu reagieren vermag.

[0004] Andere Verfahren zur Mikroverkapselung schließen ein Verfahren ein, das nur Harnstoff-Formamid-Polykondensate verwendet (japanische Patentschrift (JP-B) 46-30282); und ein Verfahren zur Dispergierung eines Materials, das in einem Dispersionsmedium in der Gegenwart eines reaktiven Tensids verkapselt werden soll, wobei das Tensid irreversibel in einen unlöslichen Zustand überführt wird, um eine primäre Kapsel-Suspensions-Flüssigkeit zu bilden, eine Aminoplastpräkondensat-Lösung zur primären Suspensionsflüssigkeit gemischt wird und das Aminoplast-Präkondensat in einen unlöslichen Zustand überführt wird, um eine sekundäre Kapsel-Suspensions-Flüssigkeit zu bilden, welche mit einer verstärkten Beschichtungsfilmwand versehene Mikrokapseln enthält (JP-A 46-7313). Das letztgenannte Verfahren, welches ein Aminoplast-Präkondensat zur Ausbildung einer Filmwand verwendet, ist zwangsläufig verbunden mit der Aggregation der hergestellten Mikrokapseln und ergibt aggregierte Teilchen. Im Ergebnis ist es sehr schwierig die Freisetzungsrates des Kernmaterials zu kontrollieren und Mikrokapseln in einem isolierten puderigen Zustand zu erhalten.

[0005] Für eine Mikrokapsel, die ein Kernmaterial enthält, welches gleichmäßig mit einem Filmmaterial aus einem Aminharz wie Melaminharz, (Thio)Harnstoffharz oder Benzoguanamineharz beschichtet ist, hat die Anmelderin (Kureha Kagaku Kogyo K. K.) bereits ein Verfahren zur Herstellung einer Mikrokapsel vorgeschlagen, umfassend ein Filmmaterial aus einem Aminharz und einem wasserlöslichen kationischen Harz in Gegenwart eines anionischen oberflächenaktiven Mittels (JP-B 2-29642, U.K. Offenlegungsschrift (GB-A) 2113170). Gemäß diesem Verfahren wird eine Polykondensation eines Präpolymers eines Aminharzes zusätzlich in Gegenwart einer kleinen Menge eines wasserlöslichen kationischen Harzes und eines oberflächenaktiven Mittels durchgeführt, welche zueinander eine entgegengesetzte Polarität oder Ladung haben, wodurch es möglich wird, eine Flüssigdispersion zu bilden, die wesentlich stabiler ist als in Abwesenheit der beiden letztgenannten Materialien, um gleichförmige Mikrokapseln bereitzustellen.

[0006] Gemäß weiterer Untersuchungen der genannten Erfinder ist die Gleichmäßigkeit der Beschichtungsschicht der durch das Verfahren der oben genannten GB-A 2113170 erhaltenen Mikrokapseln nicht notwendigerweise ausreichend und die Bildung einer beträchtlichen Menge an einzelnen oder aggregierten Teilchen alleine des Filmmaterials, welche kein Kernmaterial enthalten, kann noch immer zusammen mit der Bildung von aggregierten Mikrokapseln und unbeschichteten Teilchen des Kernmaterials festgestellt werden. Die einzelnen oder aggregierten Teilchen alleine aus dem Filmmaterial und die aggregierten Mikrokapseln können von den Produktmikrokapseln getrennt werden, aber dies ergibt eine geringere Ausbeute an Produkt zusammen mit anwesendem isoliertem Kernmaterial und der ungenügenden Gleichmäßigkeit der Beschichtungsschicht, was naturgemäß verschlechterte Produkteigenschaften zur Folge hat.

[0007] US 5,180,637 offenbart eine doppelwandige Mikrokapsel mit einem Kern aus einer hydrophoben Substanz und einer darum herum gebildeten primären Wand und einer sekundären Wand. Die Primärwand ist aufgebaut aus einem Aminharz und die Sekundärwand ist aus einem polyionischen Komplex eines kationischen Polyamid-Epihalohydrin-Harz mit einer Polystyrolsulfonsäure und/oder deren Salze gebildet.

[0008] GB 2 073 697 offenbart eine Mikrokapsel, die eine innere Schicht aus dem Reaktionsprodukt einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung und einer Polyisocyanatverbindung oder eines Präpolymers davon und eine zweite äußere Schicht aus einem unlöslichen Aminharz aufweist.

Offenbarung der Erfindung

[0009] Eine grundsätzliche Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Mikrokapsel, welche eine gleichmäßigere Beschichtungsschicht auf einem hydrophoben Kernmaterial aufweist und zudem ein Verfahren zur effizienten Herstellung solch einer gleichmäßigen Mikrokapsel mit extremer Unterdrückung der Bildung von isoliertem oder aggregiertem Filmmaterial alleine, aggregierten Mikrokapseln und isoliertem Kernmaterial.

[0010] Gemäß unserer weiteren Untersuchungen zur Ausführung der obigen Aufgabe wurde gefunden, dass es sehr effektiv ist, ein wasserlösliches kationisches Aminharz und ein anionisches oberflächenaktives Mittel (benutzt im oben beschriebenen Verfahren nach JP-B 2-29642 als Mittel zur Verbesserung der Affinität zwischen einem Präpolymer eines Aminharzes und den Teilchen des Kernmaterials) als Mittel zur Bildung eines vor Zugabe eines Präpolymers eines Aminharzes die Teilchen des Kernmaterials beschichtenden Koazervatfilms zu verwenden, um die Teilchen des Kernmaterials nacheinander mit einer verfestigten Schicht des Koazervats und einem Polykondensat des Präpolymers des Aminharzes zu beschichten.

[0011] Somit wird gemäß eines ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung eine Mikrokapsel bereitgestellt, die ein teilchenförmiges Kernmaterial und eine laminare Beschichtungsschicht umfassend (i) eine verfestigte Schicht eines Koazervats eines wasserlöslichen kationischen Aminharzes und eines anionischen oberflächenaktiven Mittels und (ii) eine Schicht eines Polykondensats eines Präpolymers eines Aminharzes enthält, durch aufeinanderfolgende Beschichtung des teilchenförmigen Kernmaterials.

[0012] Gemäß eines zweiten Aspekts der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer Mikrokapsel bereitgestellt umfassend:

einen ersten Beschichtungsschritt der Mischung eines wasserlöslichen kationischen Aminharzes und des anionischen oberflächenaktiven Mittels und eines sauren Katalysators, um den pH des wässrigen Mediums auf 3–9 einzustellen, in Gegenwart eines hydrophoben Kernmaterials, welches in dem wässrigen Medium dispergiert wird, um das dispergierte Kernmaterial mit einem verfestigten Koazervat des kationischen Aminharzes und des anionischen oberflächenaktiven Mittels zu beschichten, und

einem zweiten Beschichtungsschritt der Zugabe eines Präpolymers eines Aminharzes in der Gegenwart eines sauren Katalysators bei pH 2–7 zur wässrigen Flüssigdispersion, enthaltend das beschichtete dispergierte Kernmaterial und das Polykondensat des Präpolymers des Aminharzes, um weiterhin das beschichtete dispergierte Kernmaterial mit einem Polykondensat des Präpolymers des Aminharzes zu beschichten.

[0013] Diese und weitere Aufgaben, Merkmale und Vorzüge der vorliegenden Erfindung werden offensichtlich bei Betrachtung der folgenden Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung in Verbindung mit den angefügten Zeichnungen.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0014] **Fig. 1** ist ein schematisches Diagramm, welches ein Vorrichtungssystem zur Ausführung einer Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung einer Mikrokapsel gemäß der Erfindung verdeutlicht.

[0015] **Fig. 2–7** sind mikroskopische Photographien (jeweils in einer Vergrößerung von 1×10^4) von Mikrokapseln hergestellt nach Beispiel 1, Vergleichsbeispiel 1, Beispiel 3, Vergleichsbeispiel 3, Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 4.

[0016] **Fig. 8** ist ein Graph, der die gemessenen Elutionsraten ins Wasser für Mikrokapseln zeigt, die nach Vergleichsbeispielen 8, 9 und 10 und Beispiel 5 bzw. 6 hergestellt wurden.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0017] Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung einer Mikrokapsel gemäß der vorliegenden Erfindung wird nun detailliert beschrieben mit, soweit sich Gelegenheiten ergeben, Bezugnahme auf **Fig. 1**, welche ein Vorrichtungssystem zur Ausführung der Ausführungsform verdeutlicht.

<Erster Beschichtungsschritt>

[0018] In einem ersten Beschichtungsschritt werden ein wasserlösliches kationisches Aminharz und ein anionisches oberflächenaktives Mittel miteinander in Gegenwart eines hydrophoben Kernmaterials gemischt, das in einem wässrigen Medium dispergiert ist, um das dispergierte Kernmaterial mit einem Koazervat aus dem kationischen Aminharz und dem anionischen oberflächenaktiven Mittel zu beschichten. Bei der Vorrichtung nach **Fig. 1** wird dies verwirklicht durch Hineingabe der oben erwähnten Materialien in eine emulgierende Dispersionsvorrichtung (**8**) (ein bevorzugtes Beispiel davon ist ein horizontaler Hochgeschwindigkeitsrührer des Schertyps ("TK Hi-line Mill" hergestellt von Tokushu Kika Kogyo K. K.)) zur Mischung einer Dispersion der Materialien.

[0019] Insbesondere werden ein Kernmaterial (**1**), das wie gewünscht in einem wasserunlöslichen Lösungsmittel dispergiert ist, und eine wässrige Lösung eines anionischen oberflächenaktiven Mittels (**2**) in einer gewünschten Rate der emulgierenden Dispersionsvorrichtung **8** mittels Messpumpen (**1p** und **2p**) zugeführt. Andererseits wird ein wasserlösliches kationisches Aminharz (**3**) als andere Komponente für die Bildung des Koazervats zusammen mit warmem Wasser (**4**) und einer wässrigen pH Pufferlösung (**5**) (z. B. 5%ige wässrige Lösung von Triethanolamin ($N(EtOH)_3$) kontinuierlich mittels Messpumpen (**3p**, **4p** und **5p**) einem Mischgefäß (**7**) für eine Emulsionsmutterlösung zugeführt, worin sie gleichmäßig miteinander vermischt werden. Gleichzeitig wird ein saurer Katalysator (**6**) (z. B. 5%ige wässrige Lösung von Zitronensäure (CA)) mittels einer Messpumpe (**6p**) dem Mischgefäß (**7**) zur kontinuierlichen Einstellung des pH der Mischungslösung zugeführt, um eine Emulsionsmutterlösung zu bilden. Die so gebildete Emulsionsmutterlösung wird mittels einer Messpumpe (**7p**) zusammen mit dem oben erwähnten Kernmaterial (**1**) und der wässrigen Lösung des anionischen oberflächenaktiven Mittels (**2**) in die emulgierende Dispersionsvorrichtung (**8**) bevorzugt unmittelbar vor den Scher- und Rührzähnen der emulgierenden Dispersionsvorrichtung (**8**) gegeben, so dass sie miteinander gemischt werden.

[0020] Als Resultat infolge des Hochgeschwindigkeitsrührens der Dispersion in der emulgierenden Dispersionsvorrichtung (**8**) werden die Teilchen des hydrophoben Kernmaterials mit einem Koazervat aus dem kationischen Aminharz und dem anionischen oberflächenaktiven Mittel, das zu einem gewissen Grad verfestigt ist, beschichtet.

[0021] Als nächstes werden einige detaillierte Merkmale des ersten Beschichtungsschritts ergänzt.

(Kernmaterial)

[0022] Zu einer bevorzugten Klasse von Beispielen eines hydrophoben Materials zur Bildung des Kernmaterials (**1**) zählen Chemikalien für die Landwirtschaft einschließlich Insektizide, Fungizide, Herbizide, Viruzide und Lockstoffe. Andere Beispiele für das hydrophobe Material, welche für die Mikroverkapselung geeignet sind, können Schmiermittel, anorganische Materialien, Farbbildner, Klebstoffe und Parfüm umfassen. Diese hydrophoben Materialien können entweder fest oder flüssig sein. Spezifische Beispiele für hydrophobe Materialien geeignet für die Mikroverkapselung können umfassen: Chemikalien für die Landwirtschaft, Insektizide wie Chlorpyrifos, Ethoprophos, NAC (Carbaryl), BPPS (Propargit), MEP (Fenitrothion), Diazinon, DDVP (Dichlorvos), Chlorbenzilat, Propaphos, Disulfoton, CVP (Chlorfenvinphos), CVMP (Tetrachlorvinphos), CYAP (Cyanophos), Isoxathion, Pyridaphenthion, Chlorpyrifos-methyl, Malathion, PAP (Phenthoat), DMTP (Methidathion), Sulprofos, Pyraclofos, DEP (Trichlorfon), EPN, MIPC (Isoprocab), BPMC (Fenobucarb), XMC, Carbosulfan, Benfuracarb, Furathiocarb, Fenpropathrin, Fenvalerat, Cycloprothrin, Ethofenprox, Silafluofen, Bensultap, Imidacloprid, Acetamiprid, Buprofezin, Endosulfan, Fipronil, Chlorfenapyr, DCIP, Fosthiazat, natürliche Pyrethrine und synthetische Pyrethrine wie Allethrin und Tralomethrin; Fungizide wie Probenazol, Isoprothiolan, IBP (Iprobenfos), EDDP (Edifenphos), Iminoctadin Albesilat, TPN (Chlorothalonil), BCM (Benzimidazol), Dichlofluamid, TBZ (Thiabendazol), Oxin-Kupfer, Zineb, Mancozeb, Thiram, Tolclofosmethyl, Fthalid, Pyroquilon, Carpropamid, Thiophanat-methyl, Iprodion, Benomyl, Procymidon, Mepronil, Flutolanil, Triflumizol, Prochloraz, Azoxystrobin, Kresoximmethyl, Metominostrobin, Dazomet, Diclomezin, Pencycuron und Dithianon; Herbizide wie Butachlor, Oxadiazon, Bentazon, DBN (Dichlobenil), Pyributicarb, ACN (Quinoclam), Clo-meprop, Naproanilid, Cyhalofop-butyl, Quizalofop-ethyl, Phenmedipham, Thiobencarb, Orbencarb, Molinat, Thenylchlor, Bromobutid, Mefenacet, Cafenstrol, Asulam, DCMU (Diuron), Linuron, Daimuron, Bensulfuron-methyl, Pyrazosulfuron-ethyl, Imazosulfuron, Atrazin, Ametryn, PAC (Chloridazon), Bentazon, Pyrazolynat, Pyrazoxyfen, Benzofenap, Trifluralin, Benfluralin, Pendimethalin, Piperophos, Butamifos, Glyphosatisopropylammonium, Glufosinat-Ammonium, DCBN (Chlorthiamid) und Sethoxydim; biotische Chemikalien für die Landwirtschaft wie BT (*Bacillus Thuringiensis* Berliner); Lockstoffe wie Codlelur Surflur, Smalur und Phycilur; Pflanzenwachstumshemmer wie Forchlorfenuron, Uniconazol und Piperonylbutoxid; Antinagetierrmittel wie Coumatetralyl und Chlorphacinon; und Treibmittel.

[0023] Die oben erwähnten Namen von aktiven Bestandteilen der Chemikalien für die Landwirtschaft sind allgemeine Namen, aufgelistet in "Agricultural Chemicals (Nohyaku) Handbook 1998-edition" veröffentlicht von

Nippon Shokubutsu Boeki Kyokai, Japan.

[0024] Andere Beispiele für hydrophobe Kernmaterialien als Chemikalien für die Landwirtschaft können umfassen: Schmiermittel wie Getriebeöle, Maschinenöle, Siliconöle, Wax und flüssiges Paraffin; anorganische Materialien wie Titanoxid, Bariumtitanat und Toner (magnetisches Pulver); Fluor-enthaltende Harze wie PTFE (Polytetrafluorethylen); Farbbildner wie Leukofarbstoffe, Farbstoffe, Pigmente und Druckertinten; Detektionsmittel wie Paradiumverbindungen (Detektor für ausströmenden Wasserstoff) und Bromverbindungen (Ammoniumdetektoren); und Katalysatoren einschließlich Vulkanisationspromotoren wie PX (Zink N-ethyl-N-phenyldithiocarbamat) als Zusatz für Gummi und Mittel gegen Verwitterung wie PA (1-(N-phenylamino)-naphthalen) und AD (Dialkyldiphenylamin) (als Zusatz für z. B. Reifen, insbesondere zweischichtige Reifen und Gummi für Schuhsohlen); Additive (Weichmacher) für Kunststoffe und Gummis wie DEP (Diethylphthalat), BPO (Benzoylperoxid), DBF (Dibutylfumarat), DBS (Dibutylsebacat), Thiokol TP; Schäumungsmittel (flüchtige organische Lösungsmittel), Parfüm und medizinische Wirkstoffe. Diese hydrophoben Materialien können normalerweise als jeweilige Spezies individuell mikroverkapselt werden, können jedoch auch mit zwei oder mehr Spezies zusammen mikroverkapselt werden, falls sie bei gemeinsamer Anwesenheit chemisch stabil sind. Ferner kann im Falle eines flüssigen hydrophoben Kernmaterials dieses in einem wasserunlöslichen Lösungsmittel gelöst werden wie Xylol, Toluol, Kerosin oder Pflanzenöl, zum Zwecke der Verminderung von Geruch, Toxizität, Flüchtigkeit usw. Im Falle eines festen hydrophoben Kernmaterials, kann das Kernmaterial so wie es vorliegt, oder nach dem Schmelzen bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes, oder nach dem Auflösen in einem wasserunlöslichen Lösungsmittel wie Xylol, Toluol oder Kerosin mikroverkapselt werden.

(Anionisches oberflächenaktives Mittel)

[0025] Das anionische oberflächenaktive Mittel (2) wird verwendet, um eine koazervative Primärbeschichtung der Teilchen des Kernmaterials zusammen mit einem wasserlöslichen kationischen Aminharz wie im folgenden beschrieben zu bilden. Beispiele dafür können umfassen: Salze von aliphatischen Säuren, Salze von höheren Alkoholsulfateestern, Salze von Alkylbenzolsulfonsäure,

[0026] Kondensate von Naphthalensulfonsäure-Formalin und Salze von Alkyl-naphthalensulfonsäure, während Natriumdodecylbenzolsulfonat (z. B. "NEOPELEX" hergestellt von Kao K. K., als ein Beispiel eines kommerziellen Produkts) am meisten bevorzugt ist. Das anionische oberflächenaktive Mittel kann bevorzugt in 0,05–0,8 Gewichtsteilen, insbesondere 0,10–0,40 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen des Kernmaterials verwendet werden.

[0027] Das wasserlösliche kationische Aminharz (3) ist ein wasserlösliches Präpolymer eines Aminharzes, erhältlich durch Umsetzung eines Präpolymers eines Aminharzes (nämlich ein Präpolymer von (Thio)harnstoff(-Formaldehyd)-Harz, Melamin(-Formaldehyd)-Harz oder Benzoguanamin(-Formaldehyd)-Harz) wie in dem zweiten Beschichtungsschritt verwendet, so wie im folgenden durch Reaktion mit einem kationischen Modifizierungsmittel beschrieben. Beispielsweise kann ein Präpolymer eines Harnstoff-Formaldehyd-Harzes einer Polykondensation in einer bekannten Weise zusammen mit einem kationischen Modifizierungsmittel wie Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Guanidin, Dicyandiamid, Guanylharnstoff, Dicyandiamidformiat, Dimethylaminoethanol, Diethylaminoethanol, Diethanolamin, Oxazolidin, Polyphenyl-biguanid oder dergleichen unterzogen werden. Ein insbesondere bevorzugtes Beispiel kann ein Präpolymer eines Harnstoff-Formaldehyd-Harzes sein, welches mit Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin (ein repräsentatives kommerziell erhältliches Produkt davon kann ein Diethylentriamin-modifiziertes Produkt sein, erhältlich unter dem Handelsnamen "U-RAMIN P-1500" von Mitsui Kagaku K. K.) modifiziert ist. Das wasserlösliche kationische Aminharz kann vorzugsweise in 5–50 Gewichtsteilen, insbesondere 10–25 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen des Kernmaterials verwendet werden.

[0028] Der saure Katalysator (6) wird zugegeben, um den pH der Dispersionslösung in der emulgierenden Dispersionsvorrichtung (8) auf einen Wert von 3–9, bevorzugt 3–7, mehr bevorzugt 4–6 einzustellen, wobei ein mittelmäßig verfestigter Koazervatfilm auf den Teilchen des Kernmaterials ausgebildet wird. Beispiele dafür können umfassen: organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure und Zitronensäure; anorganische Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure; und saure oder leicht hydrolysierbare Salze wie Aluminiumsulfat, Titanoxychlorid, Magnesiumchlorid, Ammoniumchlorid, Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat und Ammoniumacetat. Diese sauren Katalysatoren können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehr Spezies verwendet werden. Unter den oben genannten sind Essigsäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Zitronensäure die bevorzugten sauren Katalysatoren und Zitronensäure ist insbesondere bevorzugt im Hinblick auf die Einfachheit der pH Einstellung und die Eigenschaft das Auftreten von isolierten Teilchen des Kernmaterials und die Aggregation der Mikrokapseln zu unterdrücken. Falls der pH der Dispersionsflüssigkeit in dem ersten Beschichtungsschritt außerhalb der oben erwähnten Bereiche liegt, ist dies verantwortlich für das Auftreten von Aggregation der Teilchen des Kernmaterials, die mit dem Koazervatfilm beschichtet sind.

[0029] In dem Beispiel des Vorrichtungssystems zur Mischung des wasserlöslichen kationischen Aminharzes (3) und dem anionischen oberflächenaktiven Mittel (2) wie in **Fig. 1** gezeigt, wird zuerst das Kernmaterial (1) mit einer wässrigen Lösung des anionischen oberflächenaktiven Mittels (2) gemischt. Diese Vorgehensweise ist wünschenswert für eine gleichmäßige koazervative Beschichtung der Teilchen des Kernmaterials, aber es ist auch möglich, zuerst das Kernmaterial (1) mit einer wässrigen Lösung des wasserlöslichen kationischen Aminharzes (3) zu mischen und danach die erhaltene flüssige Mischung mit einer wässrigen Lösung des anionischen oberflächenaktiven Mittels (2) zu mischen. In dem Fall, wo das kationische Aminharz und das anionische oberflächenaktive Mittel mit einander entgegengesetzten Ladungen gleichzeitig anwesend sind, ist dies verantwortlich für eine ungleichmäßige Bildung des Koazervats und führt zur Bildung vieler aggregierter Teilchen, falls die Zeit der gemeinsamen Anwesenheit verlängert wird, bevor diese Materialien dispergiert sind. Die Zeit für die Mischung, d. h. die Zeit der gemeinsamen Anwesenheit bis zur Dispersion sollte auf höchstens 10 Sekunden, bevorzugt auf höchstens einige Sekunden und insbesondere bevorzugt auf höchstens eine Sekunde vermindert werden.

(Bedingungen für die Dispersion)

[0030] Bevorzugte Bedingungen für die Dispersion des hydrophoben Kernmaterials in der emulgierenden Dispersionsvorrichtung (8) können eine Temperatur von 20–70°C, mehr bevorzugt 30–50°C umfassen und die Rührintensität im Falle eines flüssigen Kernmaterials kann vorzugsweise so eingestellt werden, dass ein Durchmesser der koazervat-beschichteten Dispersionsteilchen (Tröpfendurchmesser) von 1–100 µm, bevorzugt 1–50 µm, mehr bevorzugt 2–20 µm und insbesondere 2–10 µm in Hinsicht auf die Ausgestaltung der erhaltenen Mikrokapseln erhalten wird.

<Zweiter Beschichtungsschritt>

[Erststufen Polykondensation]

[0031] Die Emulsions-Dispersions-Flüssigkeit, welche die koazervatbeschichteten Teilchen herstellt in der emulgierenden Dispersionsvorrichtung (8) enthält, wird dann zusammen mit einer getrennt zubereiteten Dispersionsflüssigkeit eines Präpolymers eines Aminharzes in ein Erststufen-Polykondensationsgefäß (10) gegeben, bevorzugt nach Durchführung eines vorläufigen Mischens in einem Mischgefäß (9). In dem Erststufen-Polykondensationsgefäß (10), wird die Polykondensation des Präpolymers des Aminharzes veranlasst und gleichzeitig werden die koazervat-beschichteten Teilchen des Kernmaterials mit einer zweiten Beschichtungsschicht überzogen, welche das erhaltene Polykondensat enthält.

(Präpolymer des Aminharzes)

[0032] Das Präpolymer des Aminharzes, welches in dem zweiten Beschichtungsschritt verwendet wird, ist ein (unsubstituiertes oder substituiertes) Methylolderivat, das durch eine Additionsreaktion zwischen einer Polyaminverbindung wie (Thio)Harnstoff, Melamin oder Benzoguanamin und einer Aldehydverbindung wie Formaldehyd, Acetaldehyd oder Glutaraldehyd gebildet wird.

[0033] Das Vorrichtungsbeispiel nach **Fig. 1** ist eine Ausführungsform zur Bildung einer zweiten Beschichtungsschicht aus einem Film zusammengesetzt aus zwei Spezies eines Präpolymers eines Harnstoffharzes und einem Melaminharz-Präpolymer. Bezugnehmend auf **Fig. 1**, Harnstoff (wässrige Lösung) (11) und Formalin (12) werden in einem vorbestimmten Verhältnis mittels der jeweiligen Messpumpen (11p, 12p) dem Boden des Reaktionsgefäßes (13) des Harnstoffharz-Präpolymers so zugeführt, dass die erhaltene Präpolymerflüssigkeit des Aminharzes vom oberen Teil des Gefäßes (13) abgeführt wird. Weiterhin werden Melamin (wässrige Dispersion) (14) und Formalin (12) in einem vorbestimmten Verhältnis mittels der jeweiligen Messpumpen (14p, 12pp) dem Boden des Reaktionsgefäßes (15) für das Melaminharz-Präpolymer so zugeführt, dass die erhaltene Präpolymerflüssigkeit des Melaminharzes vom oberen Teil des Gefäßes (15) abgeführt wird und zusammen mit der Präpolymerflüssigkeit des Harnstoffharzes aus Gefäß (13) dem Mischgefäß (9) (oder dem Erststufen-Polykondensationsgefäß (10)) zugeführt wird.

[0034] Um ein Mikrokapselprodukt mit einer gleichbleibenden Qualität bereitzustellen, ist es notwendig, die Geschwindigkeit der Polykondensation (Geschwindigkeit der Methylenbrückenbildung) bei einem optimalen Wert zu kontrollieren, wodurch die Festigkeit des erhaltenen Beschichtungsfilms kontrolliert wird. Es wurde gefunden, dass die Geschwindigkeit der Methylenbrückenbildung weitgehend durch den Grad der Methylolierung bestimmt wird. Demgemäß werden in dem Ausführungsbeispiel nach **Fig. 1** die Reaktionsgefäße (13 und 15) getrennt bereitgestellt, um unabhängig die Bildungsstufen des Harzpräpolymers zu kontrollieren, welche die

Methylierungsstufen in Bezug auf das Präpolymer des Harnstoffharzes und das Melaminharzpräpolymer darstellen. Die Reaktionsgefäße (**13** und **15**) sind jeweils ein vertikales Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rührblättern des Flachpaddeltyps. Im Reaktionsgefäß (**15**) sind Zerteilungsplatten nur an der oberen Hälfte des Gefäßes so angebracht, um das Absetzen von noch nicht umgesetzten Melaminteilchen in der unteren Hälfte des Gefäßes (**15**) zu verhindern.

[0035] Die Bedingungen für die Bildung des Harzpräpolymers können einen pH von 5–9, bevorzugt 7–9, weiterhin bevorzugt 7,5–8,5 umfassen in Hinsicht auf die Gleichmäßigkeit des Methylierungsgrades. Außerhalb der obigen Bereiche, d. h. übermäßig sauer oder alkalisch, sind die erhaltenen Mikrokapseln anfällig für eine Aggregation. Die Reaktionstemperatur für die Harnstoffharz-Präpolymerbildung kann bei 50–80°C, bevorzugt bei 60–75°C, und die Reaktionstemperatur für die Melaminharz-Präpolymerbildung kann bei 40–70°C, bevorzugt 50–65°C liegen, im Hinblick auf die Gleichmäßigkeit des Methylierungsgrad.

[0036] Die Mikrokapsel gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine durchschnittliche Teilchengröße (Durchmesser) willkürlich ausgewählt in einem Bereich von 1–100 µm, bevorzugt 2–20 µm aufweisen und eine Beschichtungsfilmdicke willkürlich wählbar in einem Bereich von 0,05–3 µm. Die Mikrokapsel hergestellt gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine Kernmaterial-Emulsionsrate (Geschwindigkeit) durch den Mikrokapselfilm ins Wasser aufweisen, die wie gewünscht eingestellt werden kann. Die Einstellung kann durch Änderung des Anteils an Formamid im Harzpräpolymer erfolgen, durch Änderung der Menge an Harzpräpolymer im Verhältnis zum Kernmaterial, oder durch Änderung der Verhältnisse zwischen Harnstoff, Melamin und/oder Benzochinaminharz-Präpolymer. Das Verhältnis zwischen Formaldehyd und Harnstoff, Melamin oder Benzoguanamin, welche das zweite Beschichtungsharz bilden, können größtenteils die gesamten Produkteigenschaften der Mikrokapsel beeinflussen. Formaldehyd kann in 0,6–4,0 mol, bevorzugt 0,8–3,0 mol pro mol Harnstoff enthalten sein; 1,0–9,0 mol, bevorzugt 1,6–7,0 mol pro 1 mol Melamin; und 0,6–4,0 mol, bevorzugt 0,8–4,0 mol pro 1 mol Benzoguanamin. Das/die Verhältnisse zwischen Harnstoff, Melamin und Benzoguanamin kann/können willkürlich so ausgewählt werden, dass der Beschichtungsfilm der Mikrokapsel mit einer Festigkeit und Dicke bereitgestellt wird, welche kontrolliert eine Filmstärke, eine Permeabilität und eine Kernmaterial-Elutionsrate ins Wasser geeignet für die beabsichtigten Verwendungen bereitstellt. Das Harzpräpolymer kann bevorzugt für die Filmbildung in einem Bereich von 0,02–1,0 pro g des Kernmaterials verwendet werden.

(Erststufen-Polykondensation)

[0037] Die Dispersionsflüssigkeit, welche die koazervat-beschichteten Teilchen des Kernmaterials enthalten und die Aminharz-Präpolymer-(Methylol)derivat-Flüssigkeiten aus den Reaktionsgefäßen (**13** und **15**), werden jeweils in das Erststufen-Polykondensationsgefäß (**10**) bevorzugt über das Mischgefäß (**9**) überführt, und werden zuerst einer Methylenbrückenbildung (Methyl(ol)ierung oder Polykondensation) aufgrund der Umsetzung des Methylolderivats durch Hinzugabe einer relativ geringen Konzentration an saurem Katalysator (**16**) (z. B. 10%ige wässrige Zitronensäurelösung) unterzogen, wobei das Methyl(ol)ierungsprodukt sich auf den peripheren Oberflächen der koazervatbeschichteten Teilchen des Kernmaterials ablagert, um die Bildung des zweiten Beschichtungsfilms einzuleiten. Während dieser Zeitdauer kann möglicherweise ein merklicher Anstieg der Viskosität in dem Reaktionsgefäß (**10**) verzeichnet werden, so dass Wasser zur Verdünnung mittels einer Messpumpe (**4pp**) darin eingeleitet wird, um einen Anstieg der Viskosität im System zu unterdrücken. Während der Erststufen-Polykondensation wird der pH in einem Bereich von 2–7, bevorzugt von 2–5 gehalten und die Reaktionstemperatur kann in einem Bereich von 15–80°C, bevorzugt 30–70°C gehalten werden.

[0038] Das Erststufen-Polykondensationsgefäß (**10**) kann bevorzugt ein vertikales Reaktionsgefäß ausgestattet mit Rührblättern des Flachpaddeltyps sein und die periphere Rührblattgeschwindigkeit kann bevorzugt in einem Bereich von 0,6–2,0 m/s liegen. Eine zu geringe periphere Geschwindigkeit ist verantwortlich für die Verursachung von Aggregation der Mikrokapseln und eine übermäßig große periphere Geschwindigkeit kann die wirksame Filmbildung behindern, da das Ansammeln von erhaltenem Polykondensat vom Aminharz-Präpolymer für die Behinderung anfällig ist.

[Zweitstufen-Polykondensation]

[0039] Die aus dem Erststufen-Polykondensationsgefäß (**10**) abgezogene Dispersionsflüssigkeit und die erhaltenen Mikrokapseln, teilweise beschichtet mit dem Polykondensat (Methyl(ol)ierungsprodukt) aus dem Aminharz-Präpolymer wird weiterhin den Zweitstufen-Polykondensationsgefäßen (**18a–18d**) zugeführt, welche in Reihe geschaltet sind, wobei die Beschichtung durch Ablagerung des Methyl(ol)ierungsprodukts vervollständigt wird und eine Dispersionsflüssigkeit (**19**) von dem letzten Reaktionsgefäß (**18d**) erhalten wird, welche das Produkt Mikrokapsel enthält. Die Mikrokapseln-enhaltende Flüssigkeit kann für diverse Verwendungen so wie sie ist eingesetzt werden. Alternativ kann die Dispersion weiterhin einer Dehydratation, Trocknung und weiterer Klassifizierung wie gewünscht unterzogen werden, um ein pulverförmiges Mikrokapselprodukt zu erhalten. Die Zweitstufen-Polymerisation ist ein Verfahren zur Verschaffung einer benötigten Zeitdauer, um die not-

wendige Polykondensation und die stabile Filmbildung zu vervollständigen. Für die Verweildauer in den Zweitstufen-Polykondensationsgefäßen (**18a–18d**) können zusammen mit der Verweildauer in dem Erststufen-Polykondensationsgefäß (**10**) bevorzugt 10–96 Stunden, mehr bevorzugt 15–48 Stunden genügen. Die Reaktionstemperatur für die Zweitstufen-Polykondensation kann bei 15–80°C, bevorzugt 30–70°C, und der pH kann bei 2–7, bevorzugt 2–5 liegen. Für diesen Zweck ist es bevorzugt, eine relativ hohe Konzentration an saurem Katalysator (**17**) (z. B. 30%ige wässrige Zitronensäurelösung) zu jedem der Zweitstufen-Polykondensationsgefäße (**18a–18d**) hinzuzugeben. Nebenbei, die Zweitstufen-Polykondensation ist über eine lange Dauer eine relativ milde Reaktion, so dass es möglich ist, eine Vielzahl von Batch-weise arbeitenden Reaktionsgefäßen einzurichten, wobei jedes ein relativ großes Volumen hat, das der Ausflusskapazität des Erststufen-Polykondensationsgefäßes (**10**) entspricht und Batch-weise die Zweitstufen-Polymerisation durch Erhalt der Ausflussflüssigkeit aus dem Gefäß (**10**) in eines der vielzähligen Gefäße fortzuführen, welche alternativ durch Auswechseln benutzt werden können.

[0040] Oben ist eine Ausführungsform als bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung einer Mikrokapsel gemäß der vorliegenden Erfindung beschrieben worden, welche eine Vorrichtung für die kontinuierliche Herstellung verwendet. Diese Ausführungsform ist bevorzugt, um Mikrokapseln bereitzustellen, die einen gleichmäßigen Beschichtungsfilm bei einer guten Verteilung der Teilchengröße besitzen. Zum Zwecke der Herstellung einer Mikrokapsel mit einem gleichmäßigen Beschichtungsfilm und gleichzeitiger Unterdrückung des Auftretens von Aggregaten des isolierten Filmmaterials und der Anwesenheit von isoliertem Kernmaterial, ist die Verwendung einer Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung nicht notwendigerweise essentiell, sofern die Durchführung eines Verfahrens zugelassen wird, das einen ersten Beschichtungsschritt der Beschichtung des Kernmaterials mit einem Koazervat des wasserlöslichen kationischen Aminharzes und des anionischen oberflächenaktiven Mittels, und einen zweiten Beschichtungsschritt der Zugabe eines Aminharz-Präpolymers zu der erhaltenen wässrigen Dispersionsflüssigkeit, enthaltend die erhaltenen koazervat-beschichteten Teilchen des Kernmaterials, und Bildung eines zweiten Beschichtungsfilm enthaltend das Polykondensat daraus umfasst.

[0041] Insbesondere kann die Erststufen-Polykondensation und die Zweitstufen-Polykondensation ausgeführt durch Erhalt der Dispersionslösungen bereitgestellt von der emulgierenden Dispersionsvorrichtung (**8**) und den Präpolymer-Reaktionsgefäßen (**13** und **15**) in einem Batch-weise arbeitenden Reaktionsgefäß durchgeführt werden, um gute Mikroverkapselung durch Kontrolle von Temperatur, pH und Rührgeschwindigkeit soweit erforderlich zu erhalten (wie in Beispiel 5 hiernach beschrieben).

[0042] Gemäß dem oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung der Mikrokapsel nach der vorliegenden Erfindung ist es möglich, eine Mikrokapsel gemäß der vorliegenden Erfindung herzustellen, welche Teilchen eines Kernmaterials nacheinander beschichtet mit (i) einer verfestigten Schicht eines Koazervats eines wasserlöslichen kationischen Aminharzes und eines anionischen oberflächenaktiven Mittels und (ii) einer Schicht eines Polykondensats eines Aminharz-Präpolymers enthält, in einer Teilchengröße (Volumendurchschnitt) von 1–100 µm, bevorzugt 2–20 µm, und einer gesamten Schichtdicke von 0,05–3 µm mit einer geringen Fluktuation in der Teilchengröße, einer engen Verteilung der Teilchengröße, unterdrückter Bildung von isoliertem Kernmaterial und einer hohen Ausbeute.

[0043] Wie oben erwähnt ist ein Merkmal der Mikrokapsel gemäß der vorliegenden Erfindung, dass die Beschichtungsschicht (i) eine verfestigte Koazervatschicht und (ii) eine Aminharz-Präpolymer-Polykondensatschicht umfasst, welche gleichmäßige laminare Schichten ausbildet (d. h. Schichten, die im wesentlichen parallel zur äußeren Form eines individuellen Teilchens des Kernmaterials sind). Eine derartige gleichmäßige laminare Schichtstruktur ist durch die äußere Form einer Mikrokapsel, die im wesentlichen gleich zu einer äußeren Form des Kernmaterials ist und weiterhin eine Gleichmäßigkeit in der Form der Grenzen zwischen den Schichten (i) und (ii) zu der äußeren Form des Kernmaterials durch mikroskopische Beobachtungen bestätigt worden. Mit anderen Worten ist eine Mikrokapsel nach der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet, dass ihr äußerer Umfang im wesentlichen frei von Oberflächenverwerfungen oder Anhaftungen im Vergleich zur Schichtdicke (von 0,05–3 µm, bevorzugt 0,05–1,5 µm) ist. Ein Teil eines solchen morphologischen Merkmals der Mikrokapsel gemäß der vorliegenden Erfindung kann in **Fig. 2, 4 und 6** beobachtet werden, welche elektronenmikroskopische (SEM) Aufnahmen ($\times 10.000$) von Mikrokapseln hergestellt nach den Beispielen gemäß der vorliegenden Erfindung sind, im Vergleich mit **Fig. 3, 5 und 7**, welche SEM-Aufnahmen ($\times 10.000$) von Mikrokapseln hergestellt nach den Vergleichsbeispielen gemäß dem Verfahren nach der oben erwähnten GB-A 2113170 sind. Eine derartige gleichmäßige laminare Schichtstruktur der Mikrokapsel gemäß der vorliegenden Erfindung ist nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung erhalten worden, worin eine verfestigte Schicht (i) eines Koazervats eines wasserlöslichen kationischen Aminharzes und eines anionischen oberflächenaktiven Mittels zuerst als eine Primärbeschichtungsschicht auf dem teilchenförmigen Kernmaterial ausgebildet wird und dann weiterhin mit einer Schicht (ii) eines Aminharz-Präpolymer-Polykondensats beschichtet wird, entgegen dem Verfahren von GB-A 2113170, worin ein solches wasserlösliches kationisches Aminharz und ein anionisches oberflächenaktives Mittel als Mittel zur Verbesserung der Affinität zwischen einem teilchenförmigen Kernmaterial und einer Beschichtung aus einem Aminharz-Präpolymer verwendet werden, um

eine einzige Beschichtungsschicht aus dem Aminharz-Präpolymer-Polykondensat auszubilden, welche auch das affinitätssteigernde Mittel enthält. Des weiteren wird im Hinblick auf das Verfahren in dem Verfahren nach GB-A 2113170 das wasserlösliche kationische Aminharz mit dem anionischen oberflächenaktiven Mittel (und weiterhin mit dem Aminharz-Präpolymer) in einem wässrigen Medium gemischt und danach wird das teilchenförmige Kernmaterial zu dem wässrigen Medium, welches die Mischung enthält, gegeben, wohingegen das Verfahren nach der vorliegenden Erfindung ein charakteristisches Zweistufen-Beschichtungsverfahren mit einem ersten Beschichtungsschritt umfasst, worin ein wasserlösliches kationisches Aminharz und ein anionisches oberflächenaktives Mittel miteinander in Gegenwart eines teilchenförmigen Kernmaterials so gemischt werden, dass das aus Teilchen bestehende Kernmaterial sofort mit dem wie hergestellten Koazervat, das durch das Mischen gebildet wird, beschichtet wird, bevorzugt durch Zubereitung der Dispersion des koazervatbildenden Mittels und des Kernmaterials innerhalb einer sehr kurzen Zeitdauer (bevorzugt innerhalb von 3 Sekunden, mehr bevorzugt innerhalb 1 Sekunde) gerechnet vom Beginn des Mischens der koazervatbildenden Mittel, wobei eine gleichmäßige Beschichtungsschicht auf dem teilchenförmigen Kernmaterial ausgebildet wird und Verfestigung des Koazervats durch die Gegenwart eines sauren Katalysators, und danach Durchführung eines zweiten Beschichtungsschritts durch Zugabe und Mischung eines Aminharz-Präpolymers.

[0044] Ferner ist es im Falle der Verwendung eines flüssigen Kernmaterials nach der vorliegenden Erfindung möglich, Mikrokapseln herzustellen, die eine annähernd ideale runde Form und eine sehr glatte Oberfläche besitzen (wie in **Fig. 2** für eine Mikrokapsel gezeigt, die gemäß Beispiel 1 wie unter beschrieben erhalten wurde).

[0045] Die so hergestellte Mikrokapsel in Form einer Aufschlammung kann so verwendet werden wie sie ist. Um Mikrokapseln mit einem Beschichtungsfilm in einem guten Zustand bereitzustellen, ist es notwendig eine übermäßige Menge an Formaldehyd bei dem oben beschriebenen Verfahren zuzusetzen, so dass das Mikrokapselprodukt (Aufschlammung) noch immer eine erhebliche Menge an restlichem Formaldehyd enthält.

[0046] Eine solche Formaldehyd-enthaltende Aufschlammung erzeugt eine gasförmige Substanz (hauptsächlich Formaldehyd), welche einen eigentümlichen beißenden Geruch hat, der ein unangenehmes Gefühl am menschlichen Körper erzeugt und eine schädigende Wirkung auf seine unmittelbare Umgebung besitzt, so ist es manchmal wünschenswert, den restlichen Formaldehyd durch diverse chemische Verfahren einschließlich dem Formoseverfahren zu entfernen, wobei der restliche Aldehyd mit sich selbst kondensiert oder in Formose bei einer erhöhten Temperatur und einem alkalischen pH von z. B. 10–12,5 durch Hinzugabe einer alkalischen Substanz wie Ätzsoda oder gelöschter Kalk, wahlweise in Gegenwart eines oder mehrerer anderer Zucker wie Glucose, Fructose, Lactose und Glycerinaldehyd umgewandelt wird; ein Verfahren, wobei der restliche Aldehyd zu Hexamethylentetramin durch Hinzufügen von Ammoniak oder dessen Salze umgesetzt wird; ein Verfahren, wobei der restliche Aldehyd mit Natriumsulfit reagiert; und ein Verfahren, wobei der restliche Aldehyd mit Hydroxylaminhydrochlorid und einer starken Base bei einem pH von 7 oder höher umgesetzt wird.

[0047] Die so hergestellten Mikrokapseln (Aufschlammung) können so verwendet werden wie sie sind oder können in gewohnter Weise stabilisiert werden für eine nachfolgende Verwendung als wässrige Suspensionen durch Zugabe von Verdickungsmitteln, Frostschutzmitteln, Dispersionsmitteln, ein spezifisches Mittel zur Einstellung der Schwerkraft usw. Ferner ist es möglich die Aufschlammung in ein feines Pulver bestehend aus Mikrokapseln z. B. durch Sprühtrocknung zu überführen. Weiterhin ist es auch möglich, eine Granulatform oder Agglomeratform der Mikrokapseln in bekannter Weise durch Vermischen des Pulvers oder der Aufschlammung mit einem festen Verdünnungsmittel oder Träger und wahlweise mit einem oberflächenaktiven Mittel zu erhalten.

[0048] Im folgenden wird die vorliegende Erfindung spezieller durch Bezugnahme auf die Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben.

Beispiel 1

[0049] Eine Mikrokapsel gemäß der vorliegenden Erfindung wurde unter Verwendung einer Vorrichtung wie im wesentlichen in **Fig. 1** gezeigt hergestellt.

(Erster Beschichtungsschritt)

[0050] Ein Kernmaterial (1) aus Chlorpyrifos (ein Insektizid, flüssig bei 45°C, erhältlich unter dem Handelsnamen "LENTREK" von Dow Chemicals Co.) und ein anionisches oberflächenaktives Mittel (2) einer 1%igen wässrigen Lösung aus Natriumdodecylbenzolsulfonat ("NEOPELEX" erhältlich von Kao K. K.) wurden so bereitgestellt, dass sie in Raten von 78 kg/h bzw. 9,0 kg/h zugeführt werden konnten.

[0051] Getrennt wurden warmes Wasser (bei 50°C) (4) mit 110 kg/h, kationisches Harnstoffharz (3) ("U-RAMIN P-1500", in Form einer wässrigen Lösung (Feststoffgehalt = ca. 40 Gew.-%), erhältlich von Mitsui Kagaku K. K.) mit 7,9 kg/h und eine 5%ige wässrige Lösung von Triethanolamin ($N(EtOH)_3$) (5) mit 6,5 kg/h einem Mischgefäß (7) für die Emulsionsmutterlösung zugeführt und darin miteinander vermischt und dann wurde der pH der Mischung durch Zugabe von 5 %iger wässriger Lösung (6) von Zitronensäure (CA) als ein saurer Ka-

talysator auf 4,75 eingestellt.

[0052] Die so pH-eingestellte Mischungsflüssigkeit mit 50°C wurde kontinuierlich zusammen mit dem oben erwähnten Kernmaterial (1) und der wässrigen Lösung des anionischen oberflächenaktiven Mittels (2) einer emulgierenden Dispersionsvorrichtung (8) (mit einem Innenvolumen von ca. 0,5 Liter und einer Verweilzeit von 7–10 Sekunden, "TK-HI-Line Mill HL-50 type", erhältlich von Tokushu Kika Kogyo K. K.) zugeführt, worin die Dispersionsbedingungen so eingestellt wurden, dass sich eine durchschnittliche Teilchengröße der flüssigen Tröpfchen von 3–5 µm bei 45°C ergab, wodurch eine Dispersionsflüssigkeit erhalten wurde, welche koazervat-beschichtete Kernmaterial-Teilchen enthielt.

(2) Herstellung des Aminharz-Präpolymers

[0053] Eine 30%ige wässrige Harnstofflösung (11) mit 15,2 kg/h und Formalin (37%ige wässrige Formaldehydlösung eingestellt auf pH 8,0 durch Zugabe von 20%iger wässriger Triethanolaminlösung) (12) mit 11,1 kg/h werden einem Reaktionsgefäß (13) für das Harzpräpolymer zugeführt und wurden darin 70 Minuten bei 70°C unter Rühren behandelt, um kontinuierlich eine Harnstoffharz-Präpolymerflüssigkeit (Formaldehyd/Harnstoff = 1,8 (bei mol)) herzustellen.

[0054] Getrennt wurden eine 18%ige wässrige Melaminverdünnungsflüssigkeit mit 32,9 kg/h und Formalin (eingestellt auf pH 8,0 durch Zugabe von 20%iger wässriger Triethanolaminlösung) (12) mit 19,1 kg/h einem Reaktionsgefäß (15) für das Harzpräpolymer zugeführt und wurden darin 35 Minuten bei 50°C unter Rühren behandelt, um kontinuierlich eine Melaminharzpräpolymer-(Formaldehyd/Melamin = 4 (bei mol))-Flüssigkeit herzustellen.

(3) Zweiter Beschichtungsschritt (Mikroverkapselung)

[0055] Die Dispersionsflüssigkeit hergestellt nach dem oben beschriebenen Schritt (1) und die Harzpräpolymer-Lösungen (13 und 15) hergestellt nach dem obigen Schritt (2) werden kontinuierlich und gleichmäßig miteinander in dem Mischgefäß (9) gemischt und die erhaltene Mischungsflüssigkeit wird in das Erststufen-Polykondensationsgefäß (10) überführt, wozu ein saurer Katalysator aus 10%iger wässriger Zitronensäurelösung so zugegeben wird, dass kontinuierlich der pH auf 4,75 eingestellt wird. Nach einer Verweildauer von 10 Minuten, wurde warmes Wasser (4) kontinuierlich mit einer Rate von 50 kg/h zugegeben und das System für eine Dauer von 30 Minuten bei 50°C unter Rühren gehalten. Dann wurde die aus dem Gefäß (10) abfließende Flüssigkeit einem ersten Zweitstufen-Polykondensationsgefäß (18a) zugeführt und darin 5 Stunden bei 50°C gerührt, gefolgt von 5-stündigem Rühren bei 50°C in einem zweiten Zweitstufen-Polykondensationsgefäß (18b), wobei ein saurer Katalysator aus 30%iger wässriger Zitronensäurelösung (17) mit einer Rate von 3 kg/h so zugegeben wird, dass der pH auf 2,8 gehalten wird und weiteres 5-stündiges Rühren bei 50°C im dritten und vierten Gefäß (18c und 18d), um die Mikroverkapselung zu vervollständigen.

Beispiel 2

[0056] Die Mikroverkapselung wurde im wesentlichen in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt mit folgenden Änderungen.

[0057] Der erste Beschichtungsschritt wurde wiederholt unter Austausch des Kernmaterials (1) zu Ethoprophos in einer unverdünnten Form ("MOCAP", ein Insektizid erhältlich von Rhone-Poulenc Agrochimie) mit 60 kg/h und Zuführung von warmem Wasser (4) mit 118,0 kg/h, dem wasserlöslichen kationischen Harnstoffharz (3) ("U-RAMIN P-1500") mit 8,3 kg/h und dem anionischen oberflächenaktiven Mittel (1%ige wässrige "NEOPELEX" Lösung) mit 8,0 kg/h. Die Zubereitung des Aminharz-Präpolymers wurde wiederholt mit einer Zuführung von 19,0 kg/h der 30%igen wässrigen Harnstofflösung (11) und von 13,86 kg/h des Formalins (12) für die Herstellung des Harnstoffharz-Präpolymers, und 30,8 kg/h der 18%igen wässrigen Melaminverdünnung (14) and 14,28 kg/h des Formalins (12) für die Herstellung des Melaminharz-Präpolymers. Danach wurden die erste und zweite Polykondensationsreaktion in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben wiederholt, um die Mikroverkapselung zu vervollkommenen.

Beispiel 3

[0058] Die Mikroverkapselung wurde im wesentlichen in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt mit folgenden Änderungen.

[0059] Der erste Beschichtungsschritt wurde wiederholt unter Austausch des Kernmaterials (1) zu Carbaryl ("NAC", ein Insektizid erhältlich von Rhone-Poulenc Agrochimie) mit 70,0 kg/h und Zuführung von warmem Wasser (4) mit 118,0 kg/h, dem wasserlöslichen kationischen Harnstoffharz (3) ("U-RAMIN P-1500") mit 8,7 kg/h und dem anionischen oberflächenaktiven Mittel (1%ige wässrige "NEOPELEX" Lösung) mit 10,0 kg/h. Die

Zubereitung des Aminharz-Präpolymers wurde wiederholt mit einer Zuführung von 22,8 kg/h der 30%igen wässrigen Harnstofflösung (11) und von 16,6 kg/h des Formalins (12) für die Herstellung des Harnstoffharz-Präpolymers, und 37,0 kg/h der 18%igen wässrigen Melaminverdünnung (14) und 17,1 kg/h des Formalins (12) für die Herstellung des Melaminharz-Präpolymers. Danach wurden die erste und zweite Polykondensationsreaktion in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben wiederholt, um die Mikroverkapselung zu vervollständigen.

Beispiel 4

[0060] Die Mikroverkapselung wurde im wesentlichen in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt mit folgenden Änderungen.

[0061] Der erste Beschichtungsschritt wurde wiederholt unter Austausch des Kernmaterials (1) zu Dichlobenil ("DBN", ein Herbizid erhältlich von Uniroyal, Inc.) mit 84,0 kg/h und Zuführung von warmem Wasser (4) mit 208,8 kg/h, dem wasserlöslichen kationischen Harnstoffharz (3) ("U-RAMIN P-1500") mit 8,6 kg/h und dem anionischen oberflächenaktiven Mittel (1%ige wässrige "NEOPELEX" Lösung) mit 10,0 kg/h. Die Zubereitung des Aminharz-Präpolymers wurde wiederholt mit einer Zuführung von 9,5 kg/h der 30%igen wässrigen Harnstofflösung (11) und von 7,0 kg/h des Formalins (12) für die Herstellung des Harnstoffharz-Präpolymers, und 15,4 kg/h der 18%igen wässrigen Melaminverdünnung (14) und 7,1 kg/h des Formalins (12) für die Herstellung des Melaminharz-Präpolymers. Danach wurden die erste und zweite Polykondensationsreaktion in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben wiederholt, um die Mikroverkapselung abzuschließen.

Vergleichsbeispiel 1

[0062] Die Mikroverkapselung von Chlorpyrifos (ein Insektizid) wurde wie folgt durchgeführt, d. h. im wesentlichen in der gleichen Weise wie das Verfahren offenbart in GB-A 2113170.

(1) Herstellung des Aminharzpräpolymers

[0063] 8,9 kg Harnstoff und 20,5 kg Formalin (37%ige wässrige Formaldehydlösung eingestellt auf pH 8,5 mit Triethanolamin) wurden gemischt und durften unter Rühren miteinander für 60 Minuten bei 70°C reagieren, um eine Harnstoffharz-Präpolymerflüssigkeit (Formaldehyd/Harnstoff = 1,8 (bei mol)) zu bilden.

[0064] Getrennt wurden 4,3 kg Melamin und 10,4 kg Formalin (eingestellt auf pH 8,5 durch Zugabe von 2%iger wässriger NaOH-Lösung) zusammen mit 15,3 kg warmen Wassers unter Rühren gemischt und miteinander für 30 Minuten bei 50°C umgesetzt, um eine Melaminharz-Präpolymerflüssigkeit (Formaldehyd/Melamin = 4 (bei mol)) zu bilden.

(2) Bildung von flüssigen Tröpfchen (Emulsionsdispersion)

[0065] 29,4 kg der Harnstoffharz-Präpolymerflüssigkeit und 30 kg der Melaminharz-Präpolymerflüssigkeit hergestellt nach obigem Schritt (1), 6,1 kg des wasserlöslichen kationischen Harnstoffharzes ("U-RAMIN P-1500"), 6,1 kg einer 5 %igen wässrigen Triethanolaminlösung und 56,0 kg einer 0,25%igen wässrigen Lösung von Polyethylenoxid (als Verdickungsmittel) ("ALCOX", erhältlich von Meisei Kagaku Kogyo K. K.) wurden unter Rühren in einem Gefäß gemischt, gefolgt von der Zugabe einer 25%igen wässrigen Zitronensäurelösung, um den pH des Systems auf 4,75 einzustellen und der Zugabe von 0,69 kg einer 10%igen wässrigen NatriumdodecylbenzolsulfonatLösung ("NEOPELEX", erhältlich von Kao K. K.).

[0066] Zu dem flüssigen System wurden 77,3 kg Chlorpyrifos (als Kernmaterial) gegeben und das System wurde Batch-weise unter Verwendung eines Hochgeschwindigkeits-Emulsionsdispersionsrührers (TK-HOMO-MIXER", erhältlich von Tokushu Kika Kogyo K. K.) so gerührt, dass eine flüssige Emulsionsdispersion erhalten wurde, welche dispergierte flüssige Tröpfchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 3–6 µm enthielt.

(3) Filmbildung (Mikroverkapselung)

[0067] Die flüssige Emulsionsdispersion enthaltend die flüssigen Tröpfchen gebildet gemäß obigem Schritt (2) wurde in ein Polykondensationsgefäß überführt und darin unter Rühren bei 50°C gehalten. Nach 20 Minuten wurden 70 kg von warmem Wasser hinzugegeben und das System wurde für weitere 24 Stunden unter Rühren bei 50°C gehalten, gefolgt von der Zugabe von 10%iger wässriger Zitronensäurelösung, um den pH des Systems auf 2,8 einzustellen und weitere 48 Stunden wurde bei 50°C gerührt, um die Mikroverkapselung zu vervollständigen.

Vergleichsbeispiel 2

[0068] Das Verfahren gemäß Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, wobei 51,3 kg der 0,25%igen wässrigen Lösung von Polyethylenoxid ("ALCOX"), 0,9 kg der 10%igen wässrigen Natriumdodecylbenzolsulfonatlösung ("NEOPELEX") und 8,0 kg des wasserlöslichen kationischen Harnstoffharzes ("U-RAMIN P-1500") für die Bildung der flüssigen Tropfen verwendet wurden; und Austausch des Kernmaterials gegen 60 kg Ethoprophos, um die Mikroverkapselung zu bewirken.

Vergleichsbeispiel 3

[0069] Das Verfahren gemäß Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, wobei 6,8 kg Harnstoff und 16,5 kg Formalin zur Zubereitung des Harnstoffharz-Präpolymers verwendet wurden; unter Verwendung von 6,6 kg Melamin, 17,0 kg Formalin und 30,2 kg von warmem Wasser für die Zubereitung des Melaminharz-Präpolymers; unter Verwendung von 64,0 kg der 0,25%igen wässrigen Lösung von Polyethylenoxid ("ALCOX"), 0,98 kg der 10%igen wässrigen Natriumdodecylbenzolsulfonatlösung ("NEOPELEX") und 6,6 kg des wasserlöslichen kationischen Harnstoffharzes ("U-RAMIN P-1500") für die Bildung der flüssigen Tropfen verwendet wurden; und Austausch des Kernmaterials gegen 70 kg Carbaryl, um die Mikroverkapselung zu bewirken.

Vergleichsbeispiel 4

[0070] Das Verfahren gemäß Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, wobei 2,8 kg Harnstoff und 7,0 kg Formalin zur Zubereitung des Harnstoffharz-Präpolymers verwendet wurden; unter Verwendung von 2,8 kg Melamin, 7,1 kg Formalin und 12,6 kg von warmem Wasser für die Zubereitung des Melaminharz-Präpolymers; unter Verwendung von 66,0 kg der 0,25%igen wässrigen Lösung von Polyethylenoxid ("ALCOX"), 10,0 kg der 10%igen wässrigen Natriumdodecylbenzolsulfonatlösung ("NEOPELEX") und 8,6 kg des wasserlöslichen kationischen Harnstoffharzes ("U-RAMIN P-1500") für die Bildung der flüssigen Tropfen verwendet wurden; und Austausch des Kernmaterials gegen 84 kg Dichlobenil, um die Mikroverkapselung zu bewirken.

Vergleichsbeispiel 5

[0071] Für die Bildung der flüssigen Tröpfchen wurden 12,9 kg des wasserlöslichen kationischen Harnstoffharzes ("U-RAMIN P-1500") und 123,1 kg von warmem Wasser in einem Gefäß gemischt und danach eine 10%ige wässrige Zitronensäurelösung bis zum pH von 5,0 zugegeben, wozu dann 1,3 kg Natriumdodecylbenzolsulfonat ("NEOPELEX") hinzugefügt wurden.

[0072] Zu der obigen zubereiteten Flüssigkeit wurden 77,3 kg Chlorpyrifos (als Kernmaterial) gegeben und das System wurde Batch-weise unter Verwendung eines Hochgeschwindigkeitsrührers ("TK-HOMOMIXER") so gerührt, dass eine flüssige Emulsionsdispersion erhalten wurde, welche dispergierte flüssige Tröpfchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 3–6 µm ähnlich wie in Vergleichsbeispiel 1 enthielt.

[0073] Die flüssige Emulsionsdispersion enthaltend die flüssigen Tröpfchen gebildet gemäß obigem Schritt wurde in ein Polykondensationsgefäß überführt und darin unter Rühren bei 50°C gehalten. Zu diesem System wurden 29,4 kg einer Harnstoffharz-Präpolymerflüssigkeit und 30,0 kg einer Melaminharz-Präpolymerflüssigkeit jeweils in der gleichen Weise wie in Vergleichsbeispiel 1 zubereitet gegeben und eine 10%ige wässrige Zitronensäurelösung wurde hinzugesetzt, um den pH auf 4,75 einzustellen. Danach wurde der Mikroverkapselungsschritt (Filmbildung) fortgeführt und ähnlich wie in Vergleichsbeispiel 1 vervollständigt.

[Vergleichende Eigenschaftstests]

[0074] Die Mikrokapseln hergestellt nach den obigen Beispielen 1–4 und den Vergleichsbeispielen 1–5 wurden einer Messung für folgende Eigenschaften zum Zwecke des Vergleichs unterzogen.

(1) Durchschnittliche Teilchengröße (der Mikrokapseln)

[0075] In einen mit einem Stopfen versehenen 30 ml Erlenmeyerkolben wurden 20 ml reines Wasser gegeben und eine Probe der Mikrokapseln (z. B. in Form einer Dispersionsflüssigkeit) wurde so dazu gegeben, dass sich ein Gehalt an Mikrokapseln von ca. 2 Gew.-% ergab. Der Kolben wurde für 1 Minute der Vibration bei einer Rate von 120 Schwingungen/Minute bei Raumtemperatur ausgesetzt. Danach wird eine ca. 10 ml Probe der Dispersionsflüssigkeit in den Probengang eines Laser Diffraktions-Typ Teilchengrößenverteilungs-Meßgerätes ("Model LA-500", erhältlich von Horiba Seisakusho K. K.) eingespritzt, um eine Teilchengrößenverteilung zu erhalten, aus der ein Volumendurchschnitt der Teilchengröße (Durchmesser) berechnet wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgelistet.

(2) Menge an in Wasser eluiertem Kernmaterial

[0076] Zur Bestimmung der graduellen Freisetzungsscharakteristik einer Probe von Mikrokapseln (Freisetzungsrates eines Inhaltsmaterials durch den Film der Mikrokapsel) wird die Probe von Mikrokapseln in Wasser dispergiert und die Menge des Kernmaterials eluiert ins Wasser nach 24 Stunden in der folgenden Weise gemessen.

[0077] Eine Menge einer Probe von Mikrokapseln (Dispersionsflüssigkeit) enthaltend 50 mg eines wirksamen Bestandteils (Kernmaterial) wird in einen mit einem Stopfen versehenen 200 ml Erlenmeyerkolben gegeben und 100 ml reines Wasser werden hinzugefügt. Nach dichtem Verschluss wird der Kolben in einem Inkubationsvibrator platziert und für 2 Minuten auf einem Wasserbad von 30°C einer Vibration bei einer Rate von 120 Schwingungen/Minute ausgesetzt und dann für 24 Stunden in einem Thermostaten bei 30°C stehen gelassen. Ein Teil der wässrigen Phase alleine wird entnommen und ausreichend mit zugesetztem Acetonitril gemischt. Die Mischungsflüssigkeit wird in einen hochauflösenden Flüssigkeitschromatographen (HPLC) eingespritzt, um den Gehalt an ins Wasser abgegebenem Kernmaterial zu messen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

(3) Menge an isoliertem Kernmaterial, das in der wässrigen Mikrokapsel-Dispersionsflüssigkeit enthalten ist

[0078] Eine Menge eine Probe der Mikrokapsel-Dispersionsflüssigkeit enthaltend ca. 0,2 g an wirksamem Bestandteil (Kernmaterial) werden in einen 50 ml Erlenmeyerkolben gegeben und 20 ml Wasser werden hinzugegeben. Nach 2-minütigem Schütteln des Kolbens bei einer Rate von 120 Schwingungen/Minute mittels eines Universalschüttlers ("Vibrator SA 300", erhältlich von Yamato Kagaku K. K.) wird der Inhalt des Kolbens durch ein Filterpapier ("Nr. 5c", erhältlich von Toyo Roshi K. K.) gefiltert. Dann werden 0,5 ml des Filtrats in ein mit einem Stopfen versehenen 5 ml Glasgefäß unter Verwendung einer Pipette gegeben und dann 1 ml Acetonitril für ausreichendes Mischen dazu gegeben. Die Mischung wird in einen hochauflösenden Flüssigkeitschromatographen eingespritzt, um den Gehalt an isoliertem Kernmaterial in der Mikrokapsel-Dispersionsflüssigkeit zu messen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

(4) Menge an Kernmaterial in der Mikrokapsel

[0079] 0,2 g einer Probe von Mikrokapseln wird in einem 100 ml Erlenmeyerkolben eingewogen und 0,1 ml Salzsäure und 20 ml Aceton werden dazu gegeben. Nach dem Aufsetzen eines Rückflußkühlers wird der Inhalt des Kolbens 60 Minuten auf einem Wasserbad bei 50°C auf Rückfluß erwärmt. Die auf Rückfluß erwärmte Flüssigkeit wird dann abgekühlt und eine interne Standardlösung (Di-n-propylphthalatlösung in Aceton) wird zugegeben und ausreichend damit gemischt. Die Mischung wird in einen Gaschromatographen eingespritzt, um die Menge an Kernmaterial in 0,2 g Mikrokapseln zu messen, woraus die Menge an Kernmaterial in dem gesamten Mikrokapselprodukt berechnet wird. Eine prozentuale Mikroverkapselung wird gemäß der folgenden Gleichung berechnet:

Prozentuale Mikroverkapselung (%) = (Menge an Kernmaterial in dem gesamten Mikrokapselprodukt/Menge an eingesetztem Kernmaterial) × 100.

[0080] Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

[0081] Jedes der obigen Beispiele und Vergleichsbeispiele wurde 5 Mal wiederholt, normalerweise an verschiedenen Tagen und die unten gezeigten Tabellen 1–4 listen die Ergebnisse der obigen Messungen in Bezug auf das Mikrokapselprodukt auf, welches bei den 5-maligen Tests erhalten wurde sowie Durchschnittswert daraus.

(5) Oberflächenbeschaffenheit der Mikrokapseln

[0082] Einige Mikrokapselprodukte wurden durch ein Scan-Elektronenmikroskop (SEM) photographiert und die Aufnahmen (jede mit einer Vergrößerung von 10^4) von Mikrokapselprodukten erhalten nach Beispiel 1, Vergleichsbeispiel 1, Beispiel 3, Vergleichsbeispiel 3, Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 4 liegen als **Fig. 2–7** bei.

Tabelle 1
Durchschnittliche Teilchengröße (µm) der Mikrocapseln

Kern- material	Chlorpyrifos			Ethoprophos		NAC (Carbaryl)		DBN (Dichlobenyl)	
Beispiel \ Test Nr.	1	Verb.1	Verb.5	2	Verb.5	3	Verb.3	4	Verb.4
1	4,4	5,9	7,2	3,9	4,1	5,4	6,3	4,6	6,4
2	4,4	6,5	6,8	4,0	5,9	5,6	6,7	4,4	7,5
3	4,5	5,0	5,4	4,0	7,1	5,8	7,1	4,4	19,0
4	4,4	8,2	9,3	3,7	7,7	5,5	6,6	4,9	8,8
5	4,9	10,7	8,2	3,9	4,0	5,6	7,9	4,2	21,3
Ø	4,5	7,3	7,4	3,9	5,8	5,6	6,9	4,5	12,6

Tabelle 2
In Wasser eluiertes Kernmaterial (ppm) nach 24 Stunden

Kern- material	Chlorpyrifos			Ethoprophos		NAC (Carbaryl)		DBN (Dichlobenyl)	
Beispiel \ Test Nr.	1	Verb.1	Verb.5	2	Verb.5	3	Verb.3	4	Verb.4
1	0,3	1,1	1,5	13,1	70,7	5,3	9,3	4,1	16,2
2	0,4	1,1	1,3	12,8	86,3	6,0	7,7	5,7	7,9
3	0,3	1,0	2,1	12,1	142,7	5,4	12,4	4,5	11,3
4	0,3	2,6	1,8	12,9	79,1	5,4	20,9	5,2	12,1
5	0,3	1,3	1,8	11,0	81,7	5,0	7,6	4,9	10,7
Ø	0,3	1,4	1,7	12,4	90,1	5,4	11,6	4,9	11,6

Tabelle 3
Menge an isoliertem Kernmaterial in Wasser (ppm)

Kern- material	Chlorpyrifos			Ethoprophos		NAC (Carbaryl)		DBN (Dichlobenyl)	
Beispiel \ Test Nr.	1	Verb.1	Verb.5	2	Verb.5	3	Verb.3	4	Verb.4
1	0,3	1,6	1,4	739	2060	39,8	129,6	27,8	61,9
2	0,3	0,7	1,7	740	2500	45,6	103,4	29,3	40,5
3	0,3	1,2	0,9	660	2460	55,8	75,8	27,1	46,4
4	0,4	0,7	1,2	667	2350	53,8	95,0	30,2	58,4
5	0,4	0,6	1,4	660	2350	45,4	88,4	28,9	46,4
Ø	0,3	1,0	1,3	695	2340	48,4	98,4	28,7	50,7

Tabelle 4
Prozentuale Mikroverkapselung (des Kernmaterials) (%)

Kern- material	Chlorpyrifos			Ethoprophos		NAC (Carbaryl)		DBN (Dichlobenyl)	
Beispiel \ Test Nr.	1	Verb.1	Verb.5	2	Verb.5	3	Verb.3	4	Verb.4
1	96,8	89,0	88,7	97,8	89,5	96,9	87,7	95,7	85,4
2	97,3	88,7	88,8	97,7	89,1	97,2	88,0	95,4	85,3
3	98,1	88,9	88,7	98,1	89,9	97,1	87,6	95,1	86,0
4	97,2	89,1	89,1	97,6	89,7	96,9	87,9	95,8	85,7
5	98,1	89,3	89,1	97,8	89,3	97,4	87,3	95,5	85,1
Ø	97,5	89,0	88,9	97,8	89,5	97,1	87,7	95,5	85,5

[Vergleichsbeispiele 6–10, Beispiele 5–6]

[0083] Das Mikroverkapselungsverfahren nach obigem Beispiel 2 wurde mit folgenden Änderungen in den jeweiligen Beispielen und Vergleichsbeispielen wiederholt.

Vergleichsbeispiel 6

[0084] Die Vorgehensweise entsprechend dem ersten Beschichtungsschritt nach Beispiel 2 wird wiederholt unter Auslassung des Zufügens des wasserlöslichen kationischen Harnstoffharzes (3) ("U-RAMIN P-1500") und des anionischen oberflächenaktiven Mittels (2) (1%ige wässrige Lösung von "NEOPELEX") und die erhaltene Dispersionsflüssigkeit aus der emulgierenden Dispersionsvorrichtung (8) wurde dem Erststufen-Polykondensationsgefäß (19) zusammen mit der Harnstoffharz-Präpolymer-Dispersionsflüssigkeit (13) und der Melaminharz-Präpolymer-Dispersionsflüssigkeit (15) zugeführt, danach gefolgt von der gleichen Mikroverkapselung wie in Beispiel 2, wobei die Bildung des Film der Mikrokapseln mißlang.

Vergleichsbeispiel 7

[0085] Das Verfahren nach Vergleichsbeispiel 6 wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 (aber unter Auslassung der Zuführung des anionischen oberflächenaktiven Mittels (2) (1%ige wässrige Lösung von "NEOPELEX") ähnlich wie in Vergleichsbeispiel 6) wiederholt unter Zuführung von 8,3 kg/h des wasserlöslichen kationischen Harnstoffharzes (3) ("U-RAMIN P-1500"), wobei die Bildung des Film der Mikrokapseln ähnlich wie in Vergleichsbeispiel 6 mißlang.

Vergleichsbeispiel 8

[0086] Die Mikroverkapselung wurde in ähnlicher Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt unter Auslassung der Zuführung des wasserlöslichen kationischen Harnstoffharzes (3) ("U-RAMIN P-1500") und Zuführung der Harnstoffharz-Präpolymer-Dispersionsflüssigkeit (13) und der Melaminharz-Präpolymer-Dispersionsflüssigkeit (15), hergestellt in der gleichen Weise wie in Beispiel 2, in die emulgierende Dispersionsvorrichtung (8) anstelle des Mischgefäßes (9) zusammen mit dem Kernmaterial (1) und dem anionischen oberflächenaktiven Mittel (2) (1%ige wässrige Lösung von "NEOPELEX").

Vergleichsbeispiel 9

[0087] Die Mikroverkapselung wurde in ähnlicher Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt unter Auslassung der Zuführung des wasserlöslichen kationischen Harnstoffharzes (3) ("U-RAMIN P-1500").

Vergleichsbeispiel 10

[0088] Das Mikroverkapselungsverfahren nach Vergleichsbeispiel 2 wurde im wesentlichen wiederholt.

Beispiel 5

[0089] Der erste Beschichtungsschritt nach Beispiel 2 wurde wiederholt unter Zuführung des wasserlöslichen kationischen Harnstoffharzes (3) ("U-RAMIN P-1500") mit einer Rate von 0,83 kg/h und im zweiten Beschichtungsschritt nach Beispiel 2 wurde der Ausfluß aus dem Mischgefäß in ein einzelnes Batch-weise arbeitendes Polykondensationsgefäß überführt, um die Mikroverkapselung in dem Polykondensationsgefäß während der Zugabe von 10%iger wässriger Zitronensäurelösung (15) und der 30%igen wässrigen Zitronensäurelösung (17) und der Temperaturkontrolle für die nachfolgende Polykondensation in gleicher Weise wie in Beispiel 2 zu vervollständigen.

Beispiel 6

[0090] Das Mikroverkapselungsverfahren nach Beispiel 2 wurde im wesentlichen wiederholt.

[Messung der prozentualen Elution über die Zeit]

[0091] Die Mikrokapseln hergestellt nach den oben beschriebenen Vergleichsbeispielen 8–10 und Beispielen 5–6 werden der Messung von eluiertem Kernmaterial in der gleichen Weise wie in (2) unterworfen. Menge des eluierten Kernmaterials in Wasser wie oben beschrieben jedoch nach einer Zeit von 3 Stunden, 6 Stunden und 24 Stunden gerechnet vom Beginn der Elution.

[0092] Die Ergebnisse der Messungen sind in **Fig. 8** dargestellt als Eluiertes Kernmaterial (ppm) in Wasser gegen die Elutionsdauer.

[0093] Es ist offensichtlich von den oben beschriebenen Ergebnissen der Beispiele und Vergleichsbeispiele gemäß der vorliegenden Erfindung, dass eine Mikrokapsel mit einem gleichmäßigen und glatten Beschichtungsfilm und einer hervorragenden Eigenschaft des graduellen Freisetzens des enthaltenen Materials mit einer guten Verteilung der Teilchengrößen hergestellt werden kann, während die Bildung von isoliertem und aggregiertem Filmmaterial, aggregierten Mikrokapseln und isoliertem Kernmaterial durch Beschichtung der Außenhülle der Kernmaterialteilchen nacheinander mit (i) einer verfestigten Schicht aus Koazervat eines wasserlöslichen kationischen Aminharzes und eines anionischen oberflächenaktiven Mittels, und (ii) einer Schicht aus einem Polykondensat eines Aminharz-Präpolymers unterdrückt wird.

Patentansprüche

1. Mikrokapsel, umfassend einen aus Teilchen bestehenden Stoff als Kernmaterial und eine laminare Beschichtungsschicht, einschließlich (i) eine verfestigte Schicht aus einem Koazervat eines wasserlöslichen kationischen Aminoharzes und einem anionischen oberflächenaktiven Mittel, und (ii) eine Schicht aus einem Polykondensat von Aminoharzprepolymer, welche aufeinanderfolgend den aus Teilchen bestehenden Stoff als Kernmaterial beschichten.
2. Mikrokapsel nach Anspruch 1, worin das Polykondensat aus Aminoharzprepolymer ein Polykondensat aus einem Prepolymer wenigstens einer Harz-Spezies, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Harnstoffharz, Melaminharz und Guanaminharz, umfasst.
3. Mikrokapsel nach Anspruch 2, worin das Aminoharzprepolymer eine Mischung aus Harnstoffharzprepolymer und Melaminharzprepolymer ist.
4. Mikrokapsel nach Anspruch 1, worin das wasserlösliche kationische Aminoharz ein wasserlösliches kationisches Harnstoffharz ist.
5. Mikrokapsel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Mikrokapsel eine durchschnittliche Teilchengröße von höchstens 100 µm besitzt.
6. Mikrokapsel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das Kernmaterial einen landwirtschaftlichen chemischen Stoff umfasst.
7. Mikrokapsel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin das Kernmaterial ein Gleitmittel ist.
8. Mikrokapsel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin das Kernmaterial ein anorganisches Material ist.
9. Mikrokapsel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin das Kernmaterial ein Farbbildner ist.
10. Mikrokapsel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin das Kernmaterial ein Katalysator ist.
11. Verfahren zur Herstellung einer Mikrokapsel, umfassend:
einen ersten Beschichtungsschritt des Mischens eines wasserlöslichen kationischen Aminoharzes, eines anionischen oberflächenaktiven Mittels und eines Säurekatalysators zur Einstellung des wässrigen Mediums auf einen pH von 3–9, in Gegenwart eines hydrophoben Kernmaterials, dispergiert in einem wässrigen Medium zur Beschichtung des dispergierten Kernmaterials, mit einem verfestigten Koazervat aus kationischem Aminoharz und dem anionischen oberflächenaktiven Mittel, und
einen zweiten Beschichtungsschritt der Zugabe eines Aminoharzprepolymers in Gegenwart eines Säurekatalysators bei pH 2–7 in eine wässrige Dispersionsflüssigkeit, enthaltend das beschichtete dispergierte Kernmaterial und Polykondensieren des Aminoharzprepolymers, um das beschichtete dispergierte Kernmaterial mit einem Polykondensat des Aminoharzprepolymers zu beschichten.
12. Verfahren nach Anspruch 11, worin der Säurekatalysator veranlasst wird, ko-gegenwärtig in dem wässrigen Medium zu sein, um einen pH von 4–6 einzustellen.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, worin der erste Beschichtungsschritt einen Schritt des kontinuierlichen Mischens einer wässrigen Lösung aus dem wasserlöslichen kationischen Aminoharz und einer wässrigen Lösung des anionischen oberflächenaktiven Mittels, wobei mindestens eine davon das darin dispergierte hydrophobe Kernmaterial enthält, einschließt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, worin das hydrophobe Kernmaterial zuerst in der wässrigen Lösung des anionischen oberflächenaktiven Mittels dispergiert wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, worin das Aminoharzprepolymer ein Methylierungsprodukt wenigstens eines Aminoharzes ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Harnstoffharz, Melaminharz und Guanaminharz.
16. Verfahren nach Anspruch 15, worin das Aminoharzprepolymer eine Mischung aus methyliertem Harnstoffharz und methyliertem Melaminharz umfasst.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, worin die Methylierung des Aminoharzes bei pH 7–9 durchgeführt wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17, worin das wasserlösliche kationische Aminoharz ein wasserlösliches kationisches Harnstoffharz ist.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

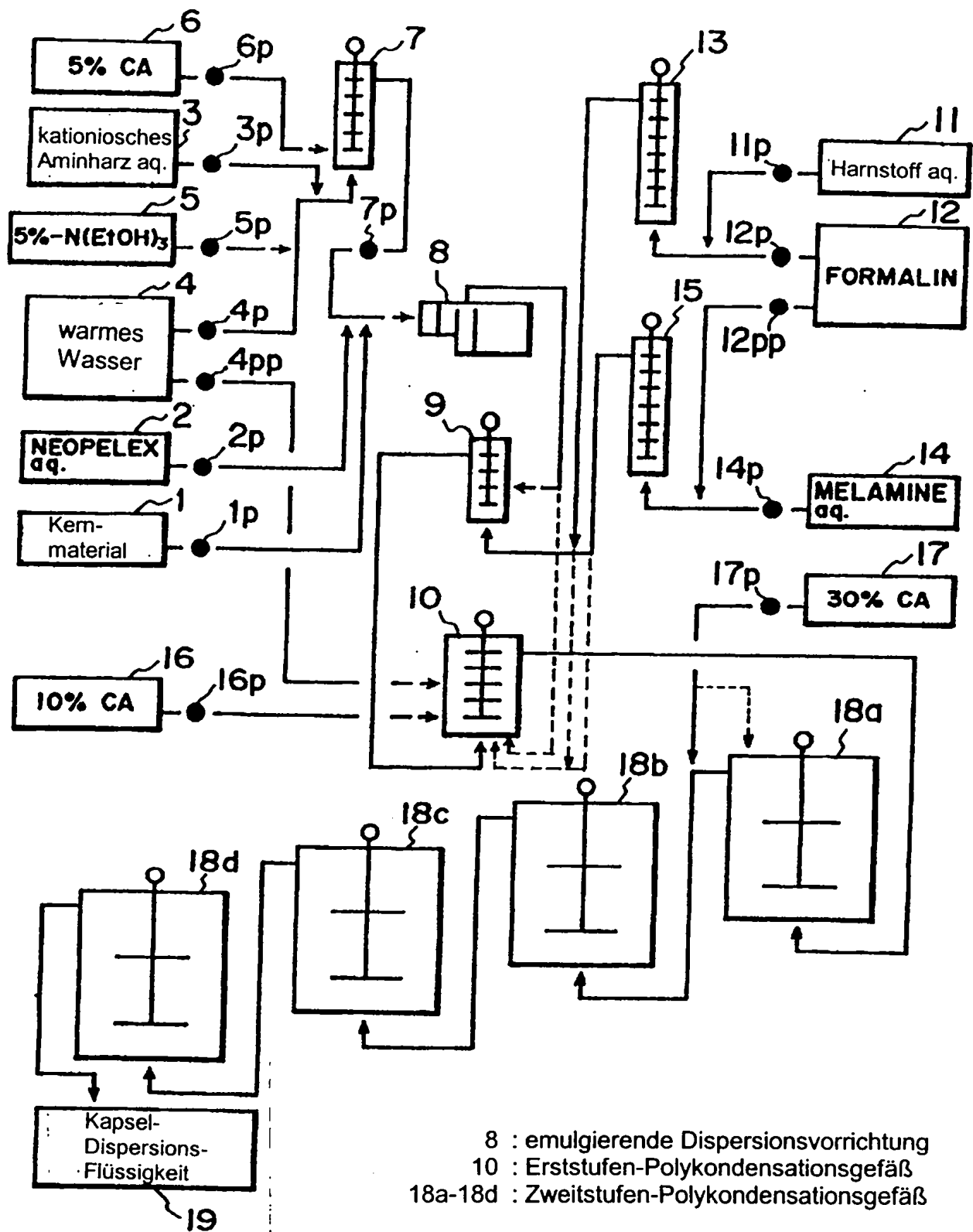


FIG. 1

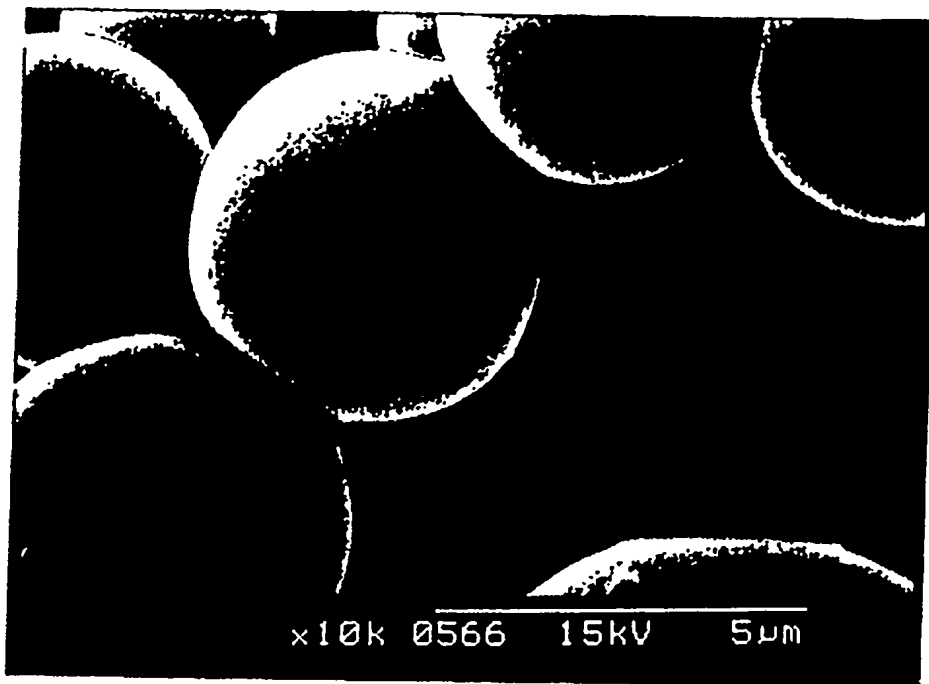


FIG. 2

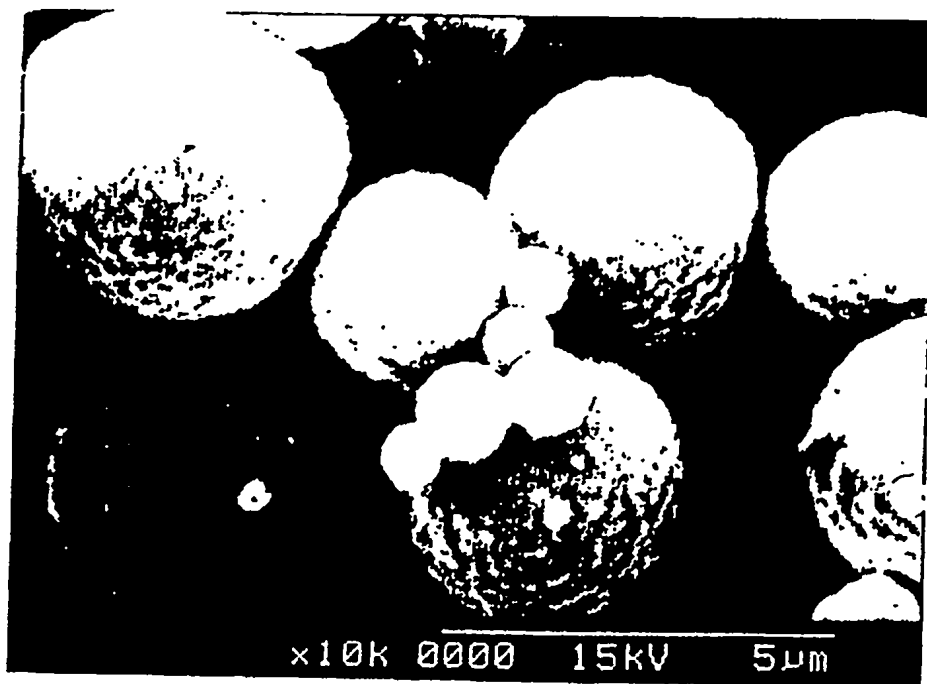


FIG. 3

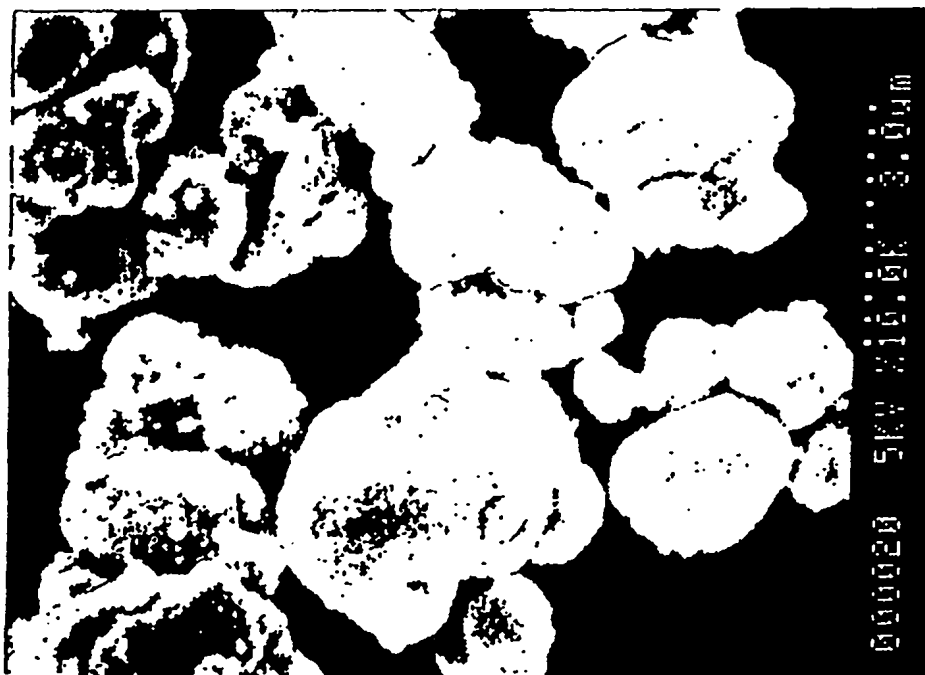


FIG. 4

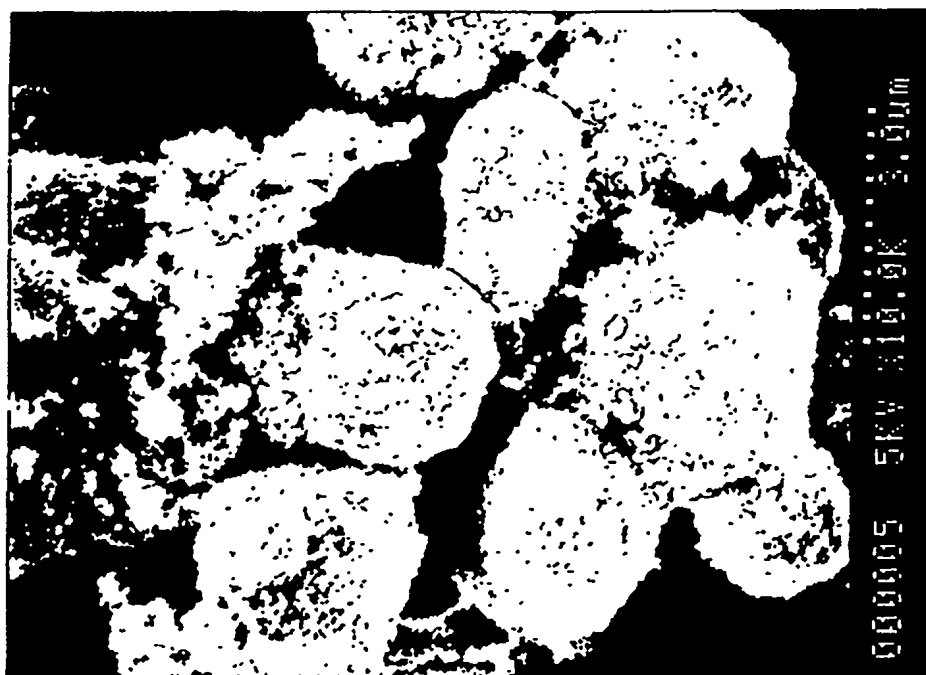


FIG. 5



FIG. 6

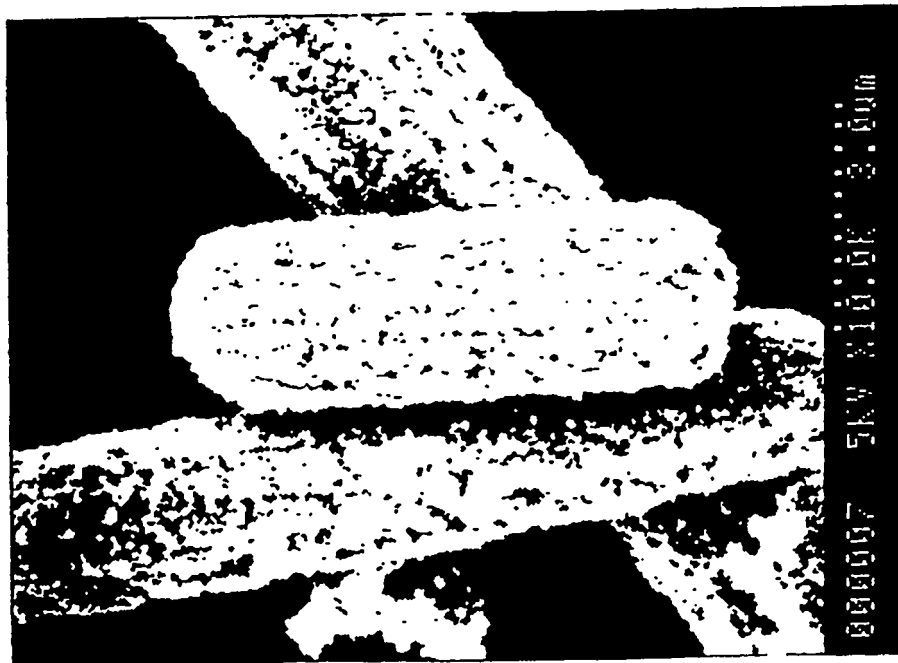
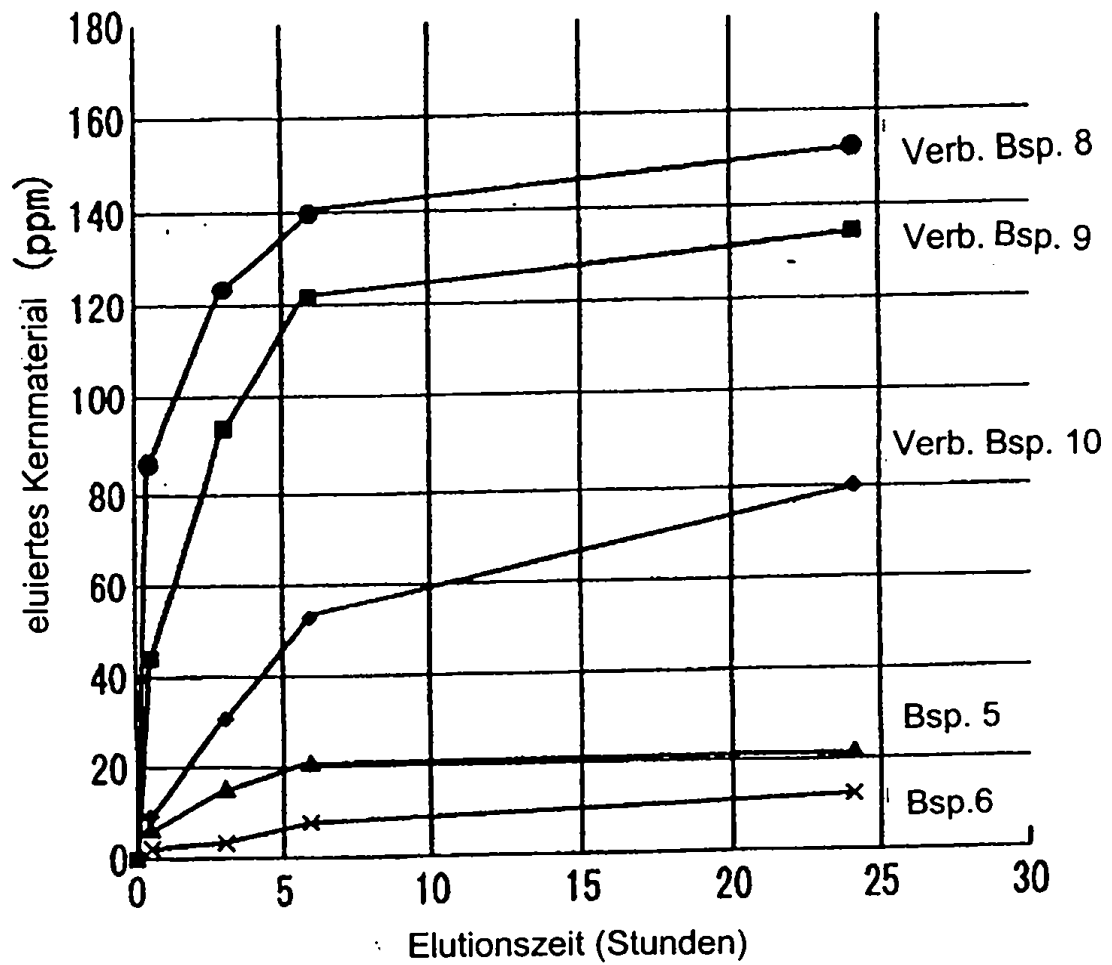


FIG. 7

**FIG. 8**