



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.³: B 01 J 20/30
B 01 J 13/02
C 08 L 1/02



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

11

625 716

<p>21 Gesuchsnummer: 10477/79</p> <p>62 Teilgesuch von: 3810/75</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 25.03.1975</p> <p>30 Priorität(en): 20.02.1975 JP 50-20381</p> <p>24 Patent erteilt: 15.10.1981</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 15.10.1981</p>	<p>73 Inhaber: Toyo Jozo Company, Limited, Tagata-gun/Shizuoka (JP)</p> <p>72 Erfinder: Masataka Morishita, Tagata-gun/Shizuoka (JP) Mitsuru Fukushima, Shizuoka-shi/Shizuoka (JP) Tutomu Sasagawa, Tagata-gun/Shizuoka (JP) Yoshihito Inaba, Tagata-gun/Shizuoka (JP) Yasuo Yokokawa, Tokyo (JP) Satoshi Araragi, Nobeoka-shi/Miyazaki (JP) Narumi Yoshida, Nobeoka-shi/Miyazaki (JP) Hachiro Uchiyama, Moriyama-shi/Shiga (JP)</p> <p>74 Vertreter: Bovard & Cie., Bern</p>
---	---

54 **Verfahren zur Herstellung von adsorbierenden Cellulosemikrokapseln.**

57 Es werden Cellulosemikrokapseln, bestehend aus einer äusseren, semipermeablen Grenzschiicht aus Cellulose mit Mikroporen und einer von dieser Grenzschiicht umschlossenen Cellulosegel-Matrix, in welcher mindestens ein Adsorptionspulver dispergiert ist, hergestellt. Hierfür wird mindestens ein adsorbierendes Pulver in einer Lösung, aus welcher Cellulose ausgefällt werden kann, in einem Lösungsmittel, durch das die Adsorptionskapazität des adsorbierenden Pulvers nicht beeinträchtigt wird, dispergiert. Die erhaltene Dispersion wird zu Tröpfchen geformt und dann die Cellulose in den Tröpfchen progressiv von aussen nach innen fortschreitend ausgefällt. Durch entsprechende Auswahl des Adsorptionspulvers ist selektive Adsorptionsfähigkeit der Mikrokapseln erzielbar. Das Verfahren ist einfach ausführbar, und die Mikrokapseln sind gegen wässrige saure und alkalische Lösungen wie auch organische Lösungsmittel sogar in der Wärme weitgehend beständig.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von adsorbierenden Cellulosemikrokapseln mit einem äusseren Durchmesser von 100–5000 μm , bestehend aus einer äusseren, semipermeablen Grenzschicht einer Dicke von 0,5–5 μm aus Cellulose mit Mikroporen von 10–80 Å Durchmesser und einer von dieser Grenzschicht umschlossenen Cellulosegel-Matrix, in welcher mindestens ein Adsorptionspulver dispergiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens ein adsorbierendes Pulver in einer Lösung, aus welcher Cellulose ausgefällt werden kann, in einem Lösungsmittel, durch das die Adsorptionskapazität des adsorbierenden Pulvers nicht beeinträchtigt wird, dispergiert, die erhaltene Dispersion zu Tröpfchen formt und dann die Cellulose in den Tröpfchen progressiv von aussen nach innen fortschreitend ausfällt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Cellulosexanthogenatlösung verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung von Cellulose in Kupferoxidammoniak verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine durch Behandlung von Alkalicellulose mit 10–50 Gew.-% Schwefelkohlenstoff, bezogen auf das Gewicht der Cellulose, hergestellte Viscoselösung verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung von Cellulose in Kupfertetramminhydroxid-Lösung verwendet, die 20–70 g/l Kupfer, 50–150 g/l Ammoniak und 50–150 g/l Cellulose enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–4, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Cellulose in der Lösung 15–150 g/l beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Celluloselösung durch Öffnungen von 1–10 mm Durchmesser in einem rotierenden Rotor zu Tröpfchen formt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Celluloselösung in Form von Tröpfchen in einem Träger dispergiert, der mit dem verwendeten Lösungsmittel nicht mischbar ist, die Cellulose nicht ausfällt und eine zur Bildung flüssiger Tröpfchen geeignete Viskosität hat.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von adsorbierenden Cellulosemikrokapseln mit einem äusseren Durchmesser von 100–5000 μm , bestehend aus einer äusseren, semipermeablen Grenzschicht einer Dicke von 0,5–5 μm aus Cellulose mit Mikroporen von 10–80 Å Durchmesser und einer von dieser Grenzschicht umschlossenen Cellulosegel-Matrix, in welcher mindestens ein Adsorptionspulver dispergiert ist.

Teilchen, die innerhalb von semipermeablen polymeren Wandungen einer Mikrokapsel eingekapselte Adsorptionspulver enthalten, sind nach verschiedenen Mikroeinbettungsverfahren, wie das Einkapseln durch Koagulieren in flüssigem Medium, durch Phasentrennung oder durch Trocknen in flüssigem Träger, hergestellt worden. Zur Bildung der Wandungen dieser Mikrokapseln sind verschiedene polymere Materialien verwendet worden, wie Cellulosederivate, z. B. Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Cellulosebutyrat usw. Es sind auch andere Polymere, wie Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, Acrylat/Methacrylat-Mischpolymerisate, Polyvinylchlorid, Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, Vinylchlorid/Vinylacetat-Mischpolymerisate usw., verwendet worden. Diese bekannten polymeren Materialien haben sich jedoch in ihrer Beständigkeit gegen chemische Mittel nicht als zufriedenstellend erwiesen. Sie desintegrieren

nämlich in sauren oder alkalischen wässrigen Lösungen oder werden durch verschiedene organische Lösungsmittel gelöst. Werden z. B. Mikrokapseln, die aus Celluloseacetat oder Polyacrylnitril und Adsorptionspulvern bestehen, unter Erhitzen in eine IN Natriumhydroxidlösung gegeben, werden sie unter Freisetzung der darin eingekapselten Adsorptionspulver desintegriert. Da diese Teilchen oft einer Behandlung mit verschiedenen Chemikalien, wie sauren oder alkalischen wässrigen Lösungen oder organischen Lösungsmitteln, gelegentlich unter Erhitzen, zur Zeit der Regenerierung oder Eluierung unterworfen werden, müssen sie gegen diese chemischen Mittel äusserst beständig sein.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung von adsorbierenden Mikrokapseln, das mit grosser Leichtigkeit ausgeführt werden kann. Erfindungsgemäss wird dies durch ein Verfahren erreicht, das im Patentanspruch 1 definiert ist.

Geeignete Adsorptionsmittel sind beispielsweise Pulver von Aktivkohle, Knochenruss, Kieselsäuregel, Kieselsäure-Tonerde-Gel, Zeolit, Bentonit, Ionenaustauscherharzen und Metallchelatharzen.

Die Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens kann erfolgen, wie nachstehend beschrieben: Die Cellulose wird zuerst in einem Lösungsmittel gelöst, das die Adsorptionskapazität des adsorbierenden Pulvers nicht beeinträchtigt. Es muss nicht notwendigerweise hochgradig reine Cellulose verwendet werden. Es kann jede Form von Material mit cellulosischen Komponenten verwendet werden, wie z. B. Pulver, Fragmente, Fasern, Papier usw., wie Halbstoff, vermahlener Halbstoff, Filterpapier, regenerierte Cellulose und mikrokristalline Cellulose, wobei vorzugsweise billiger Halbstoff, vermahlener Halbstoff oder regenerierte Cellulose verwendet wird.

Als Lösungsmittel, das die Adsorptionskapazität des adsorbierenden Pulvers nicht beeinträchtigt und die Cellulose lösen kann, kann man z. B. Schwefelkohlenstoff, Kupferoxidammoniak (Cuoxam), Kupferäthylendiaminlösung, eine gesättigte wässrige Zinkchloridlösung, NO_2 -polare organische Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid und Dimethylsulfoxid; und NH_3 - SO_2 -polare organische Lösungsmittel oder Diäthylamin- SO_2 -polare organische Lösungsmittel, verwenden. Von diesen sind NO_2 -polare organische Lösungsmittel an der Luft instabil, sie geben einen scharfen, unangenehmen NH_3 - oder Amin+ SO_2 -Geruch und einen scharfen störenden Geruch nach NO_2 ab und verringern die Löslichkeit der Cellulose durch Freisetzung solcher Gase. Daher werden für die grosstechnische Anwendung Xanthogenat- und Cuoxamlösungen bevorzugt.

Die Konzentration der zu verwendenden Lösung ist nicht begrenzt, solange die Cellulose gelöst bleibt. Es kann daher z. B. eine wässrige alkalische Viscoselösung, hergestellt durch Behandlung von Alkalicellulose mit 10–50 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Cellulose, Schwefelkohlenstoff, oder eine Kupfertetramminhydroxid-Lösung, die 20–70 g/l Kupfer, 50–150 g/l Ammoniak und 50–150 g/l Cellulose enthält, zum Einsatz gelangen. Es können aber auch Lösungsmittelgemische, z. B. einer der folgenden Volumen Zusammensetzungen, verwendet werden: 1500–3500 NO_2 zu 100–300 Dimethylformamid; 1500–3000 NO_2 zu 100–300 Dimethylsulfoxid; 100–150 Diäthylamin zu 120–400 SO_2 zu 750–840 Dimethylformamid oder zu 830–920 Dimethylsulfoxid; 150–170 Diäthylamin zu 14–40 SO_2 zu 120–130 Dimethylsulfoxid zu 35–45 Acetonitril.

Bei zu hoher Cellulosekonzentration wird die Viskosität der Lösung zu hoch und ist zum Dispergieren von Adsorptionsmitteln nicht geeignet. Ist die gelöste Cellulosemenge dagegen zu gering, wird die Form der aus der Celluloselösung erhaltenen Tröpfchen leicht desintegriert. Gewöhnlich liegt eine angemessene Cellulosekonzentration bei etwa 15–150 g/l (bei

20 °C 200–2000 mPa · s), vorzugsweise zwischen 17–130 g/l (bei 20 °C 280–1800 mPa · s). Es können beispielsweise ohne weiteres auch Spinnlösungen aus den Verfahren zur Herstellung von Viscose- und Kupferkunstseide in entsprechend verdünnter Konzentration verwendet werden.

Dann wird das adsorbierende Pulver in Celluloselösung dispergiert. Als Adsorptionsmittel kann man jedes Material mit Adsorptionskraft, z. B. die bereits genannten Materialien, verwenden. Diese adsorbierenden Pulver werden vorzugsweise durch eine Adsorptionsbehandlung mit einer Komponente des verwendeten Lösungsmittels vorbehandelt. Als Adsorptionspulver kann man allgemein handelsüblich verfügbare Adsorptionspulver mit einem Teilchendurchmesser von 1–20 µm verwenden. Die zuzugebende Adsorptionspulvermenge variiert in Abhängigkeit von der verwendeten Cellulose- und Lösungsmittelmenge. Die Adsorptionspulver können in zufriedenstellender Weise in solcher Menge verwendet werden, dass sie ausreichend mit gelöster Cellulose überzogen werden. Die verwendete Menge kann auch entsprechend der Härte und Adsorptionskapazität pro Gewichtseinheit der erhaltenen Cellulosemikrokapseln geändert werden. Sie beträgt gewöhnlich etwa 90 Gew.-% oder weniger, vorzugsweise 40–60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der erhaltenen Cellulosemikrokapseln.

Die gelöste Cellulose enthaltende Lösung, zu welcher die Adsorptionspulver zugegeben werden, wird ausreichend zur Bildung einer einheitlichen Dispersion gemischt, die dann zu Tröpfchen geformt wird, woran sich die Ausfällung der Cellulose anschliesst. Die Bildung der Lösung zu Tröpfchen kann nach einem Verfahren erfolgen, bei welchem die Lösung unter Verwendung eines Rohres oder einer Drehscheibe mit einer oder mehreren Öffnungen von 1–10 mm Durchmesser zu Tröpfchen geformt wird; sie kann auch nach einem Dispersionsverfahren erfolgen, bei welchem die Lösung in Form von Tröpfchen in einem Träger, wie flüssiges Paraffin, z. B. flüssiges Paraffin (gemäss Japanese Pharmacopoeia) oder halogeniertes Paraffin oder Siliconöl, z. B. Methylsiliconöl, Phenylsiliconöl oder Methylphenylsiliconöl, dispergiert wird; dabei ist dieser Träger schlecht mit dem verwendeten Lösungsmittel mischbar, fällt die Cellulose nicht aus und hat eine zur Bildung flüssiger Tröpfchen geeignete Viskosität. Die im Dispersionsverfahren zu verwendete Menge an Träger kann zwischen dem 5- 30fachen der Menge der zu dispergierenden Lösung betragen.

Dann werden diese flüssigen Tröpfchen einer Ausfällung der Cellulose unterworfen. Diese erfolgt durch Verringerung oder Verlust der Löslichkeit der Cellulose im Lösungsmittel durch Verdünnen oder Modifizieren des Lösungsmittels. Gewöhnlich bewirkt man eine sehr schnelle Verringerung oder den Verlust der Löslichkeit der Cellulose im Lösungsmittel, wodurch die Cellulose zuerst auf der Oberfläche der flüssigen Tröpfchen und dann progressiv nach innen fortschreitend ausgefällt wird. Die Modifizierung des Lösungsmittels kann z. B. durch tropfenweise Zugabe einer Säure, wie Salz- oder Schwefelsäure, erfolgen, wodurch man gleichzeitig eine Verdünnung des Lösungsmittels erreicht. Man kann auch durch Einverleibung einer wässrigen Lösung von Säure in die Dispersion der Lösung in einem Träger eine Dispersion erzeugen, wodurch gleichzeitig die Verdünnung des Lösungsmittels erfolgt. Weiterhin kann man bei einem solchen Dispersionsverfahren die Dispersion vermindertem Druck aussetzen oder erhitzen, um die die Cellulose löslich machenden Komponenten zu entfernen. Bei Verfahren, die Rohre oder Drehscheiben mit einer oder mehreren Öffnungen verwenden, können die oben zum Verdünnen oder Modifizieren des Lösungsmittels verwendeten Materialien in ausreichenden Mengen zum Ausfällen der Cellulose verwendet werden. Gewöhnlich sind diese Mengen gleich oder grösser, vorzugsweise 10–60Mal grösser, als die

verwendete Lösungsmittelmenge. Eine Säure wird gewöhnlich als verdünnte wässrige Lösung, vorzugsweise 5- bis 15 gewichtsprozentige, verwendet. Beim Dispersionsverfahren können diese Materialien dagegen zum Verdünnen oder Modifizieren des Lösungsmittels in ausreichenden Mengen zur Ausfällung der Cellulose, d. h. nicht unter der Menge des verwendeten Lösungsmittels, verwendet werden; gewöhnlich ist deren Menge gleich oder bis zu 4fach grösser, vorzugsweise bis zu 3fach grösser, als die verwendete Lösungsmittelmenge. Eine Säure kann als wässrige Lösung mit der oben genannten Konzentration verwendet werden. Soll die Modifizierung des Lösungsmittels mittels vermindertem Druck oder Erhitzen beim Dispersionsverfahren erfolgen, so wird gewöhnlich der Druck genügend verringert oder es wird genügend erhitzt, um die im Lösungsmittel verwendeten flüchtigen Komponenten unter Ausfällung der Cellulose zu entfernen. Durch eine solche Behandlung werden Cellulosewandfilme gebildet und auf der Oberfläche der flüssigen Tröpfchen ausgefällt und bilden so die äussere Grenzschicht. Dann wird das erhaltene Produkt durch übliche Feststoff/Flüssigkeits-Trennungsvorgängen und gegebenenfalls gewaschen, wodurch man adsorptionspulverhaltige Cellulosemikrokapseln erhält.

Wie bereits erwähnt, haben die erfindungsgemäss hergestellten Cellulosemikrokapseln eine ausgezeichnete Säurebeständigkeit, Alkalibeständigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit. Daher können sie in beständiger Weise ihre verschiedenen Eigenschaften über lange Zeitdauer sogar in sauren, alkalischen oder organischen Lösungen zeigen und für verschiedene Zwecke, wie z. B. die Extraktion und Reinigung von Antibiotika aus Fermentationsflüssigkeiten, die Extraktion und Reinigung von Nucleinsäuren aus den Zellen von Mikroorganismen, die Extraktion natürlicher Farbstoffe, die Gewinnung wertvoller Substanzen aus Abfallflüssigkeiten, die Entfärbung und Behandlung von Abwässern durch Entfernung organischer Verbindungen, verwendet werden.

Die nachstehenden prozentualen Konzentrationsangaben sind gewichtsmässig, bei Flüssigkeiten bezogen auf deren Volumen.

Beispiel 1

Eine nach bekannten Verfahren erhaltene Viscosospinnflüssigkeit (Zusammensetzung: 8,5% Cellulose; 6,5% Natriumhydroxid, 35% Schwefelkohlenstoff, bezogen auf die Cellulose; Viskosität 700 mPa · s bei 20 °C) wurde mit einer 4N Natriumhydroxidlösung auf einen Cellulosegehalt von 6,4% verdünnt. In 240 ml der so hergestellten Celluloselösung wurden einheitlich 24 g Aktivkohle «Kyoryoku Shirasagi» (der Takeda Chemical Industries, Ltd.) dispergiert. Dann wurde die erhaltene Dispersion aus einem Zerstäuberbecher von 50 mm Durchmesser in 10 l einer 3,6N wässrigen Salzsäurelösung getropft und lieferte Aktivkohlepulver enthaltende Cellulosemikrokapseln von 1–5 mm Durchmesser.

Beispiel 2

Eine Viscosospinnlösung wurde mit 4N Natriumhydroxidlösung auf einen Cellulosegehalt von 6,4% verdünnt. Zu 400 ml der so hergestellten Celluloselösung wurden 250 g Aktivkohle «Carborafin» zugefügt. Dann wurde die erhaltene Mischung zur gründlichen Dispergierung der Aktivkohle geknetet. Das erhaltene Produkt wurde durch einen zylindrischen Granulator (hergestellt von der Kikusui Seisakusho Co.) geführt, wodurch man ein Granulat von 0,5–1 mm Durchmesser erhielt, das in einem anderen Granulator («Marmellizer» der Fuji Denki Kogyo Co.) weiterbehandelt wurde, bis man runde, an der Oberfläche leicht benetzte Körner von 0,5–3 mm Durchmesser erhielt. Die so erhaltenen Körner wurden in 20 l einer 11% Schwefelsäure und 17% Natriumsulfat enthaltenden wässrigen Lösung gegeben und lieferten Aktivkohlepulver

enthaltende Cellulosemikrokapseln von 0,5–3 mm Durchmesser.

Beispiel 3

Eine Viscosespinnlösung wurde mit 2N Natriumhydroxidlösung auf einen Cellulosegehalt von 5,1% verdünnt. In 200 ml der so hergestellten Celluloselösung wurden 25 g Aktivkohle «Carborafin» einheitlich dispergiert. Die erhaltene Dispersion wurde mittels Propellerrührer in Form feiner Tröpfchen in 600 ml flüssigem Paraffin nach Japanese Pharmacopoeia, 19 mPa·s bei 25 °C dispergiert. Es wurde zum Stabilisieren der Dispersion weitergerührt. Dann wurden der Dispersion 200 ml 3,6N wässrige Salzsäurelösung mit einer Geschwindigkeit von 8 ml/min zugefügt, und man erhielt Mikrokapseln von 0,5–1,2 mm Durchmesser, die pulverförmige Aktivkohle enthielten. Diese wurden mittels Filtertuch abfiltriert, gründlich mit n-Hexan, Petroläther, Aceton und Wasser gewaschen und lieferten Aktivkohlepulver enthaltende Cellulosemikrokapseln.

Beispiel 4

Zu 50 ml einer nach bekanntem Verfahren erhaltenen Cuprammoniumlösung (hergestellt von der Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha; Zusammensetzung: 10% Cellulose, 7,2% Ammoniak, 3,6% Kupfer; Viskosität 1800 mPa·s bei 20 °C) wurden 100 ml 23%iger wässriger Ammoniak zugefügt. Dann wurden in der erhaltenen Lösung 10 g Aktivkohle «Shirasagi New Gold» (der Takeda Chemical Industries Ltd.) einheitlich dispergiert. Die so erhaltene Dispersion wurde aus einem Zerstäuberbecher in 10 l 40 °C warme, 13%ige Schwefelsäure getropft und lieferte aktivkohlepulverhaltige Cellulosemikrokapseln von 1–5 mm Durchmesser.

Beispiel 5

Zu einer Mischung von 122,7 g Dimethylsulfoxid, 40,9 g Acetonitril, 16,4 g Diäthylamin und 14,4 g SO₂ wurden 4 g gemahlener Halbstoff zwecks Lösen zugefügt. Dann wurden 20 g SO₂ zur Erzielung einer Celluloselösung mit einer Cellulosekonzentration von 18,3% durch die erhaltene Lösung geleitet. In der so erhaltenen Lösung wurden 4 g Aktivkohle, auf welcher pro 7 g, 2,5 g SO₂ adsorbiert waren, dispergiert. Dann wurde die Dispersion aus einem Injektor mit 1 mm lichter Weite in 10 l Wasser getropft und lieferte aktivkohlepulverhaltige Cellulosemikrokapseln.

Beispiel 6

Zu einer Mischung von 308,2 g Dimethylformamid und 160,0 g NO₂ wurden 6 g vermahlener Halbstoff zwecks Lösen zugefügt, wodurch man eine bläulich-grüne Celluloselösung einer Konzentration von 1,81% erhielt. Dann wurden 6 g Aktivkohle, die pro 7 g, 2,0 g NO₂ adsorbiert enthielt, in der erhaltenen Lösung dispergiert und die so hergestellte Dispersion aus einem Injektor mit 1 mm lichter Weite in 10 l Wasser getropft; so erhielt man aktivkohlepulverhaltige Cellulosemikrokapseln.

Beispiel 7

Eine Viscosespinnlösung wurde mit 2N Natriumhydroxidlösung auf einen Cellulosegehalt von 5,1% verdünnt. In 200 ml der erhaltenen Celluloselösung wurden 20 g zerstoßenes Ionenaustauscherharz «IRA 401» (hergestellt von Rohm & Haas Co.) einheitlich dispergiert. Diese Dispersion wurde aus

einem Zerstäuberbecher von 50 mm Durchmesser in 10 l einer 3,6N wässrigen Schwefelsäurelösung getropft und lieferte «IRA 401» Harz enthaltende Cellulosemikrokapseln.

Beispiel 8

Eine Viscosespinnlösung wurde mit 2N Natriumhydroxidlösung auf einen Cellulosegehalt von 5,1% verdünnt. In 200 ml der erhaltenen Celluloselösung wurden 20 g Bentonitpulver (hergestellt von der Waki Junyaku Co.) einheitlich dispergiert. Dann wurde die Dispersion aus einem Zerstäuberbecher von 50 mm Durchmesser in 10 l einer 3,6N wässrigen Salzsäurelösung getropft und lieferte Bentonitpulver enthaltende Cellulosemikrokapseln.

Die in den Beispielen 1–6 erhaltenen Mikrokapseln (Mikrokapseln Nr. 20–25) wurden auf Säure-, Alkali- und Lösungsmittelbeständigkeit sowie auf Adsorptionskapazität getestet. Die Messungen erfolgten so:

Säurebeständigkeit: 2N wässrige Schwefelsäurelösung; 5 h und 1, 5, 10, 15 bzw. 25 Tage zum Sieden erhitzt,

Alkalibeständigkeit (a): 1N wässrige Natriumhydroxidlösung von 80 °C., 5 h und 1, 5, 10, 15 bzw. 25 Tage,

Alkalibeständigkeit (b): 1N wässrige Natriumhydroxidlösung von 90 °C.; 5 h und 1, 5, 10, 15 bzw. 25 Tage,

Lösungsmittelbeständigkeit (a): 100% Aceton bei Zimmertemperatur während 1, 5, 10, 15 bzw. 25 Tagen,

Lösungsmittelbeständigkeit (b): 100% Methanol bei Zimmertemperatur während 1, 5, 10, 15 bzw. 25 Tagen,

Lösungsmittelbeständigkeit (c): 100% Dimethylsulfoxid bei Zimmertemperatur während 1, 5, 10, 15 bzw. 25 Tagen,

Lösungsmittelbeständigkeit (d): 20% wässrige Äthanollösung bei Zimmertemperatur während 1, 5, 10, 15 bzw. 25 Tagen;

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Adsorptionskapazität

Substratlösung (1): 0,01%ige wässrige Methylenblau-Lösung (OD_{595 nm} = 7,28); 100 ml,

Substratlösung (2): wässrige Karamellösung (OD_{420 nm} = 2,0); 100 ml.

Zur Messung des Adsorptionsgrades wurde jede Mikrokapselart in einer 1 g Adsorptionsmittelgehalt entsprechenden Menge 24 Stunden lang in die Substratlösung eingetaucht und dann filtriert. Der OD Wert wurde durch Messen des Filtrates bei OD_{595 nm} bzw. OD_{420 nm} bestimmt; das Adsorptionsmass wurde aus der folgenden Gleichung berechnet:

$$\text{Adsorptionsgrad, \%} = \frac{\text{OD Wert der Substratlösung} - \text{OD Wert des Filtrates}}{\text{OD Wert der Substratlösung}} \times 100$$

Vergleichsweise wurde Aktivkohlepulver «Shirasagi New Gold» (der Takeda Chemical Industries Ltd.) als Kontrollprobe 9 und «Carborafin» derselben Firma als Kontrollprobe 10 sowie granulare Aktivkohle «Adoster-P 5-L» (der Ados Chemical Co.) als Kontrollprobe 11 und «Adoster-B 1-L» derselben Firma als Kontrollprobe 12 in der oben beschriebenen Weise getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

In Tabelle 1 bedeutet – = vollständig unverändert;
 ± = Mikrokapseln in der Form unverändert, Lösung jedoch entfärbt;
 + = keine Veränderung der Form der Mikrokapseln, jedoch ganz geringes Sediment.

Tabelle 1

	Säurebeständigkeit nach Tagen					Alkalibeständigkeit (a) nach Tagen					Alkalibeständigkeit (b) nach Tagen							
	5 h	1	5	10	15	25	5 h	1	5	10	15	25	5 h	1	5	10	15	25
Mikrokapseln																		
20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
21	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
22	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
23	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
24	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	±	–	–	–	–	±	±	
25	–	–	–	–	–	–	–	–	–	±	±	+	–	±	±	+	+	+

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Lösungsmittelbeständig. (a) Tage					Lösungsmittelbeständ. (b) Tage					Lösungsmittelbeständ. (c) Tage					Lösungsmittelbeständ. (d) Tage								
	5 h	1	5	10	15	25	5 h	1	5	10	15	25	5 h	1	5	10	15	25	5 h	1	5	10	15	25
Mikro- kapseln																								
20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
21	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
22	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
23	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
24	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
25	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Tabelle 2

Probe	Substratlösung (1)			Substratlösung (2)	
	9	10	20	OD _{420 nm} des Filtrates	Adsorpt.- grad, %
Kontrollprobe	9	0	100	0,560	72
	10	0	100	0,500	75
Mikrokapsel	20	0,582	92	0,540	73
	21	0,436	94	0,520	74
	22	0,728	90	0,600	70
	23	0,364	95	0,640	68
	24	0,655	91	0,620	69
	25	0,873	88	0,680	66
Kontrollprobe	11	1,53	79	0,84	58
	12	2,82	61	1,50	25

Tabelle 1 zeigt deutlich, dass die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Cellulosemikrokapseln eine ausgezeichnete Säure-, Alkali- und Lösungsmittelbeständigkeit haben. Tabelle 2 zeigt, dass die Adsorptionskapazität der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Cellulosemikrokapseln ähnlich derjenigen pulverisierter Aktivkohle ist

und durch das Mikroverkapselungsverfahren nur wenig verschlechtert wird. Weiterhin sind die erfindungsgemäss hergestellten Cellulosemikrokapseln in ihrer Adsorptionskapazität der als Kontrollproben 11 und 12 verwendeten, handelsüblichen granularen Aktivkohle überlegen.