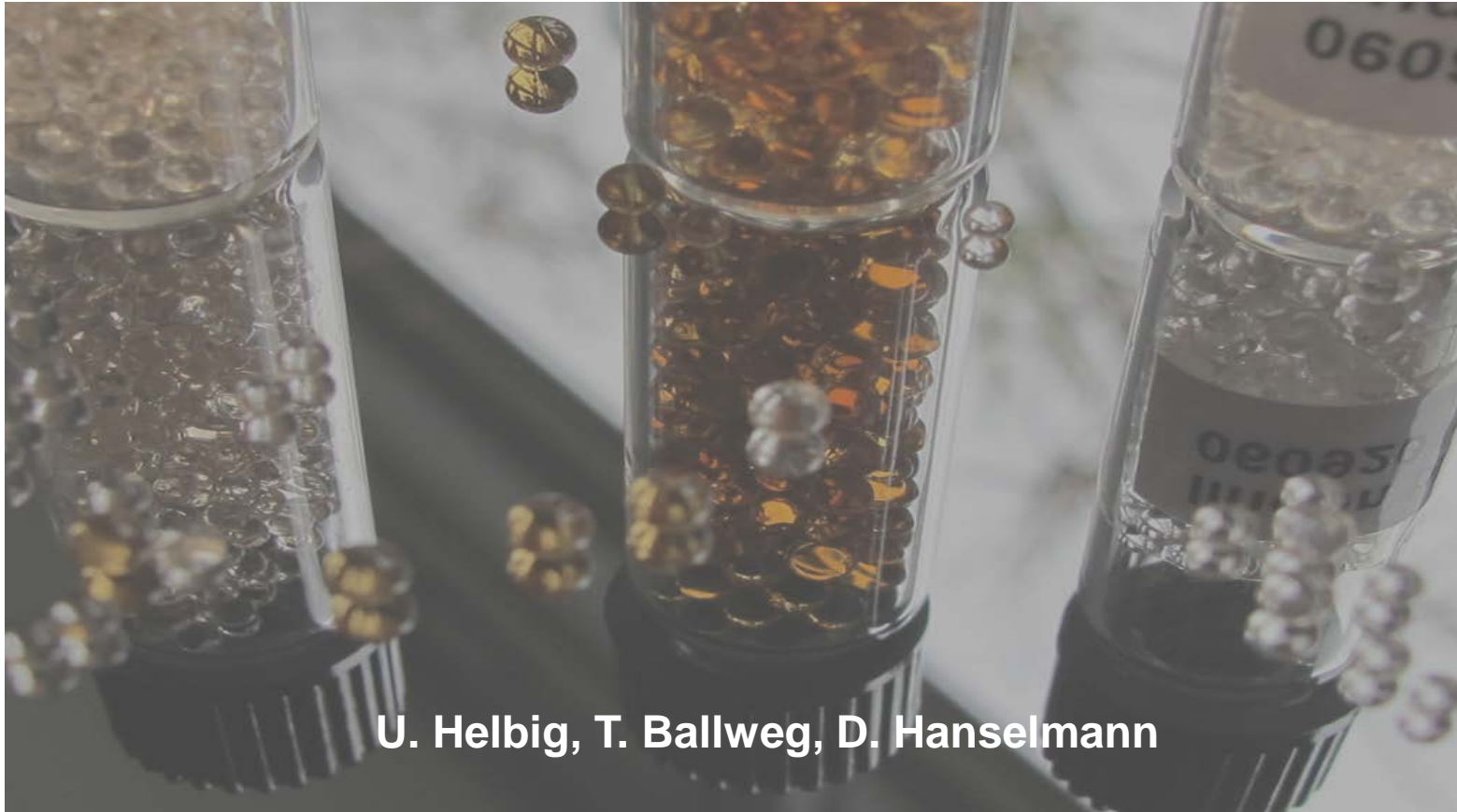

Neuartiges Verfahren zur Verkapselung wässriger und ölicher Flüssigkeiten



U. Helbig, T. Ballweg, D. Hanselmann

© D. Hanselmann, Fraunhofer ISC

Überblick

- Zielsetzung
- Idee/Verfahrensprinzip
- Kapselungsmaterialien: anorganisch-organische Hybridpolymere
- Vorversuche zur Anlagenauslegung
- Auslotung des Arbeitsbereichs
- Beispiele zu Verkapselungen

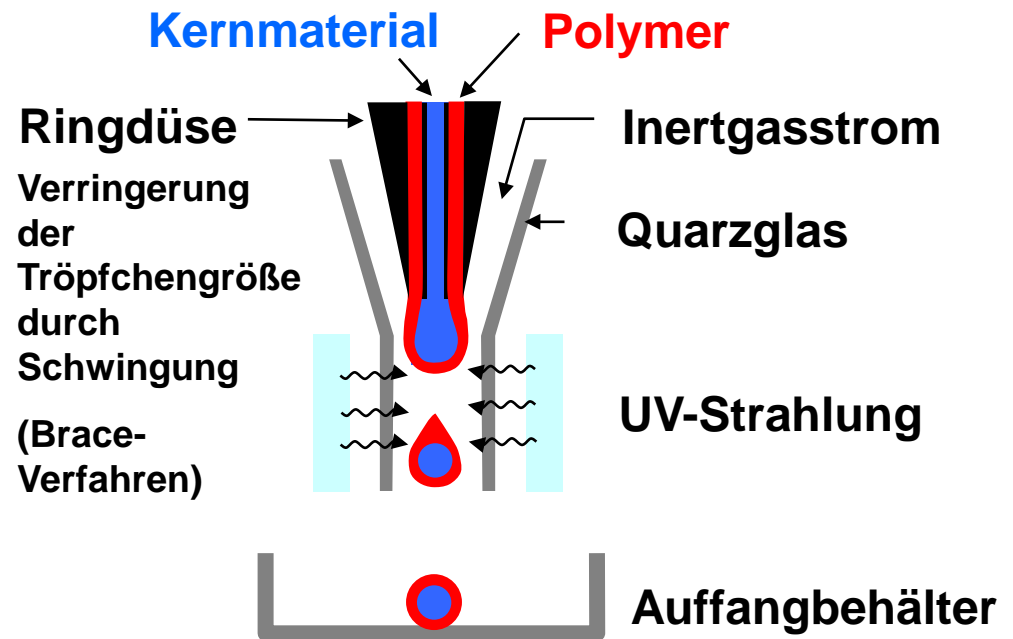
Zielsetzung

Möglichst vielseitig anwendbares Verkapselungsverfahren

- Inhaltstoff-unspezifisch
- schonend (geringe Temperaturbelastung, lösemittelfrei)
- sauber, hohe Kapselungseffizienz
- kurze Umrüstzeiten, auch kleine Chargengrößen möglich
- breites Spektrum verschiedener/neuer Hülleneigenschaften (Barriere / teildurchlässig)
- verschiedene Freisetzungsmechanismen (mechanisch, chem. Zersetzung, osmotische Sprengung)

Idee / Verfahrensprinzip

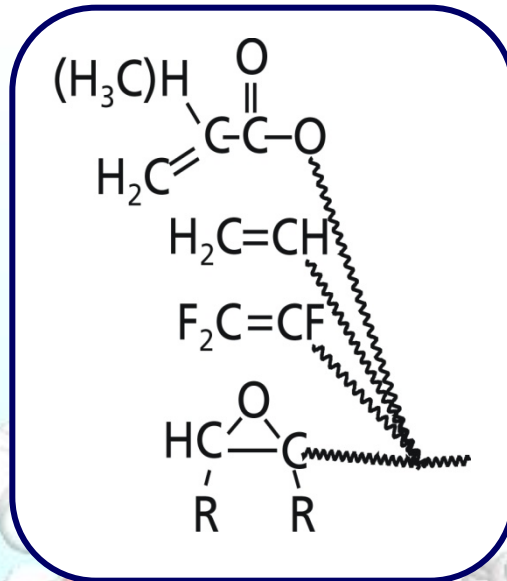
- Mikroextrusion durch Düsenkombination bestehend aus ringförmiger Düse für Schalenmaterial und zentraler Innendüse für Inhaltstoffe
- kalte Härtung der Verkapselung durch UV-Strahlung bei kurzen Verweilzeiten im Strahlungsfeld ($< 1/10$ s)
- Mechanismus zur aktiven Kapselerzeugung/Abtrennung



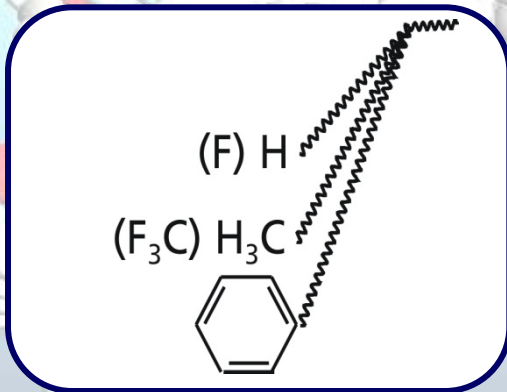
©W. Müller, Fraunhofer ISC

Grundbausteine der ORMOCER[®]e

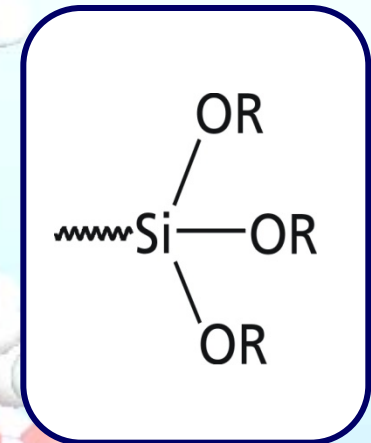
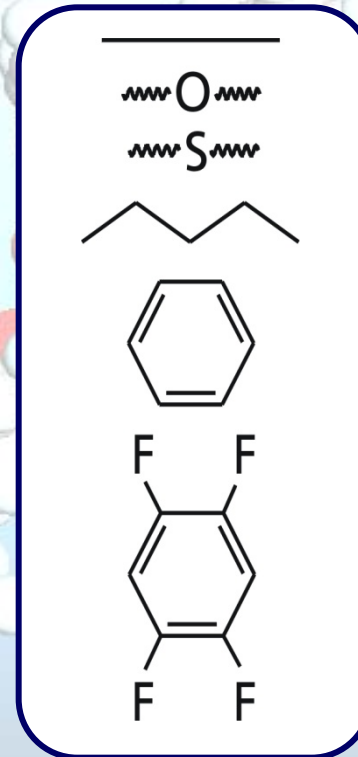
**Organische
Netzwerk-
Bildner**



**Organische
Netzwerk-
Modifizierer**



Organische Spacer

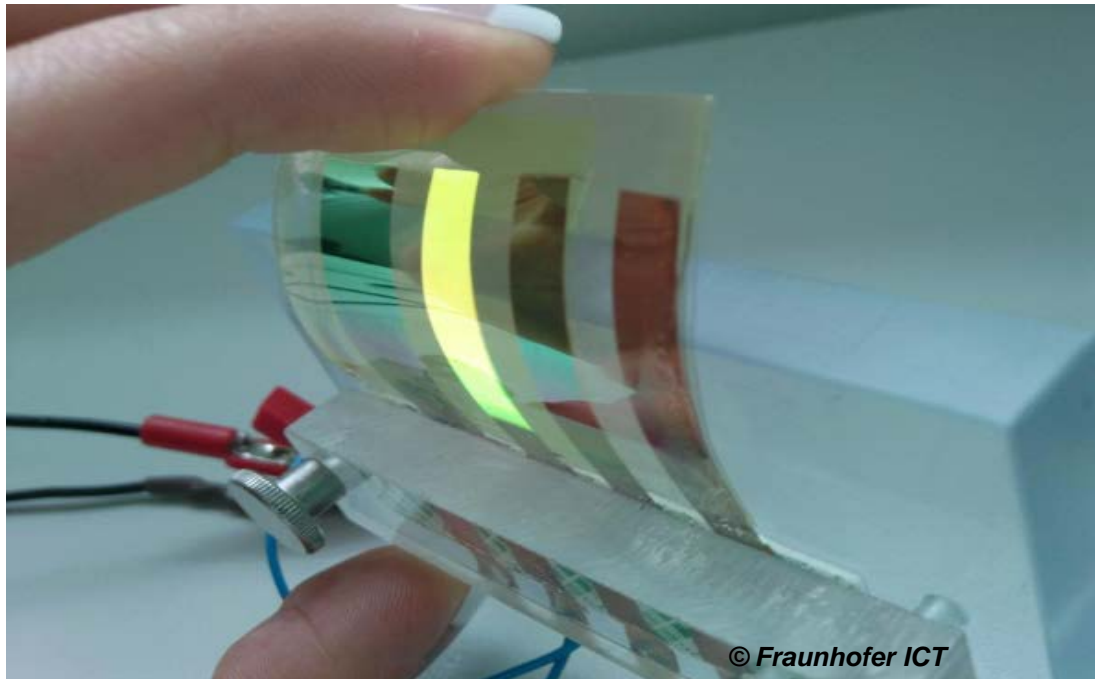


**Anorganisch
kondensierbare
Gruppen**

Hydrolyse und Kondensation zu $[\text{R}_n\text{SiO}_{(4-n)/2}]_x$

Beispiel: ORMOCER®e für Barriereanwendungen

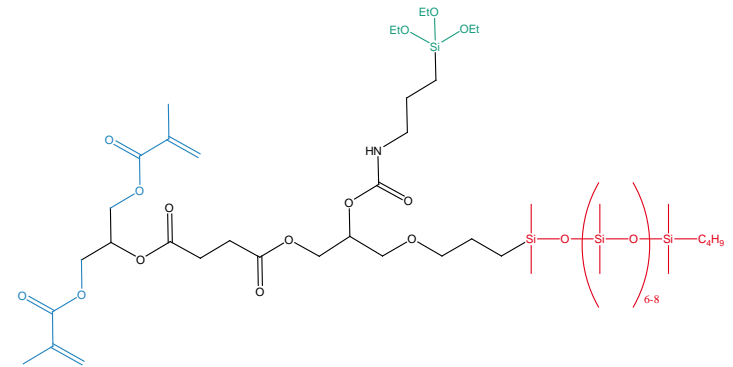
- in der Lebensmittelverpackung
- zur Kapselung elektronischer Komponenten



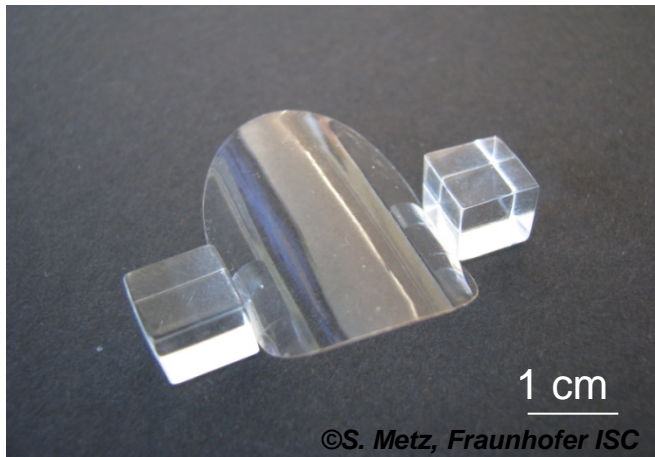
OLED-Teststruktur zwischen zwei Ultrabarriere-Folien

Beispiel: ORMOCER[®]e für Membran-Anwendungen

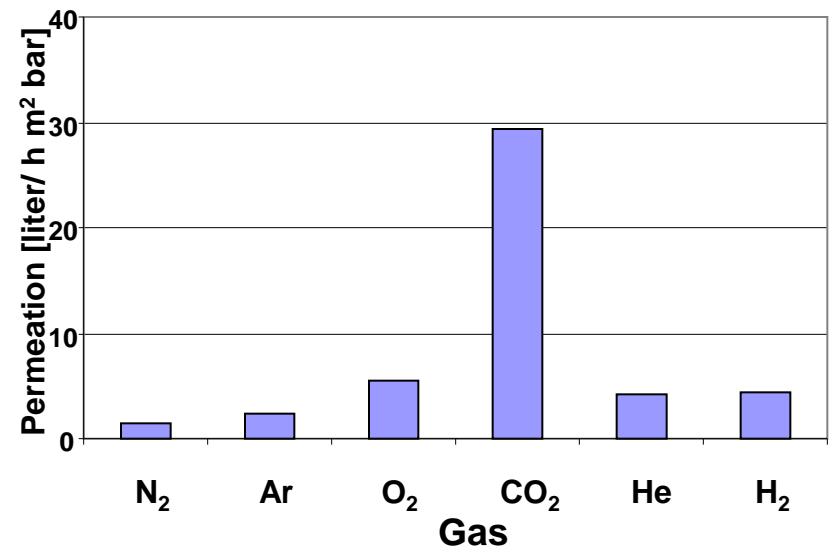
- UV-gehärtete Hybridpolymer-Membran mit spezif. CO₂-Permeabilität für die Gastrennung



Silikon-modifizierter ORMOCER[®]-Prekursor

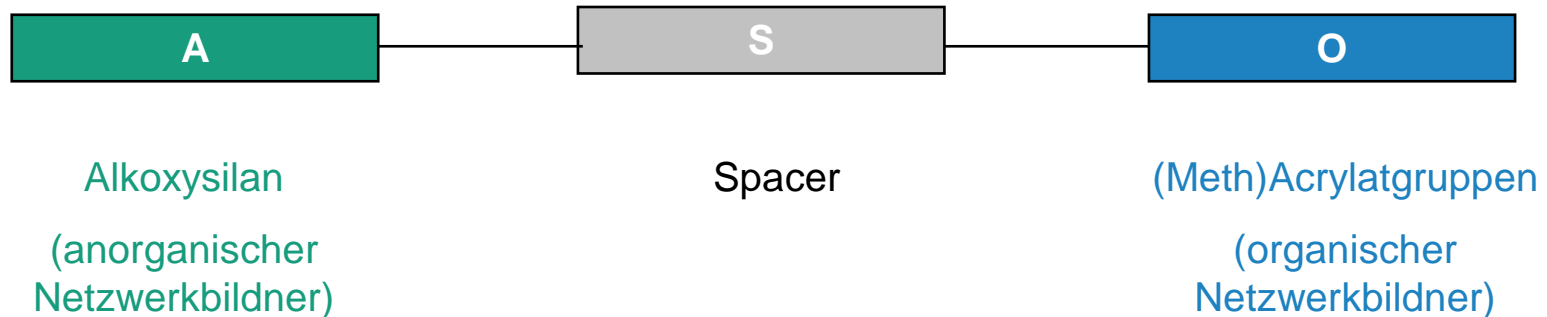


Folie aus einem Silikon-modifizierten ORMOCER[®]-Prekursor



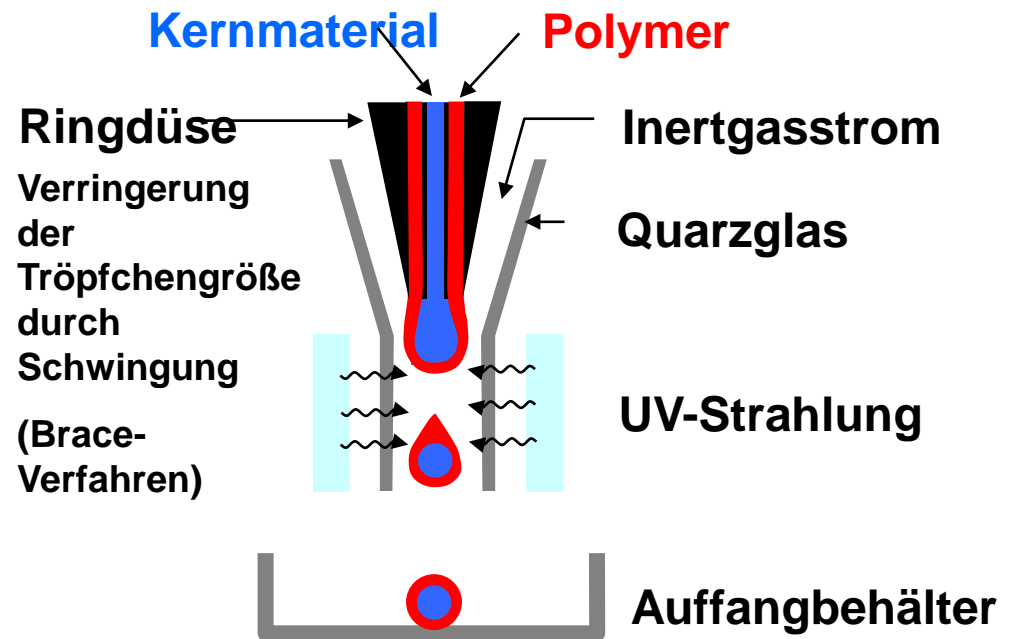
Kapselungsmaterialien

UV-härtbare anorganisch-organische Hybridpolymere ORMOCER®e



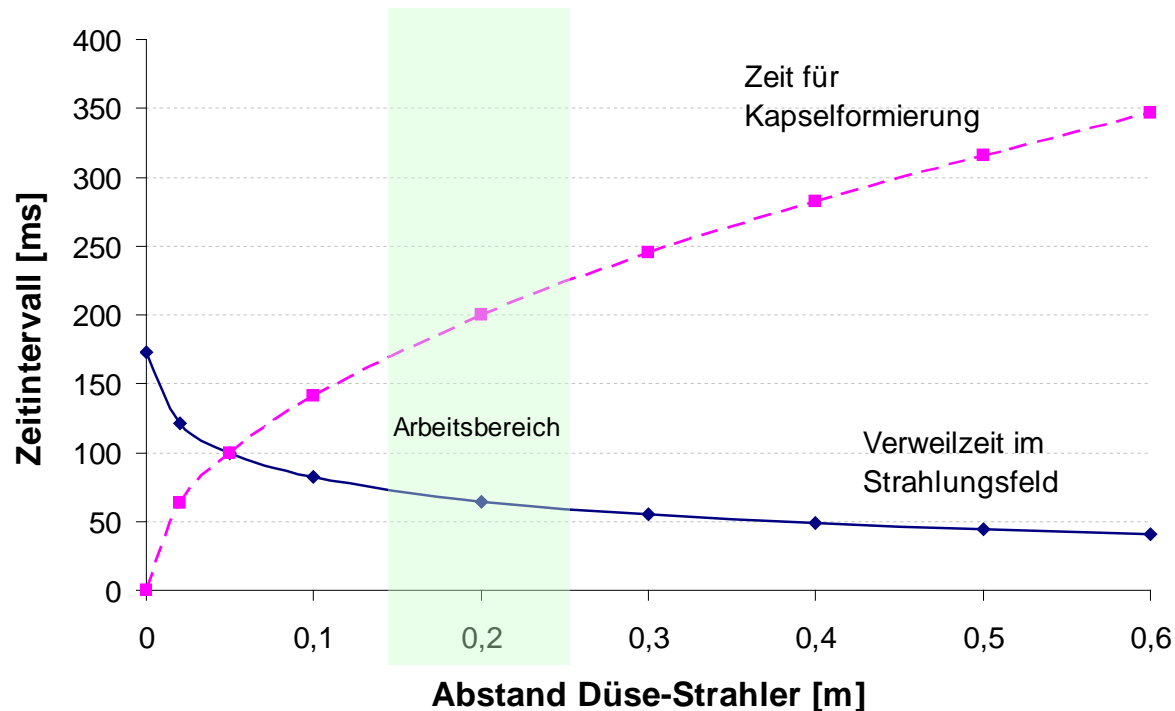
Idee / Verfahrensprinzip

- Mikroextrusion durch Düsenkombination bestehend aus ringförmiger Düse für Schalenmaterial und zentraler Innendüse für Inhaltstoffe
- kalte Härtung der Verkapselung durch UV-Strahlung bei kurzen Verweilzeiten im Strahlungsfeld ($< 1/10$ s)
- Mechanismus zur aktiven Kapselerzeugung/Abtrennung



©W. Müller, Fraunhofer ISC

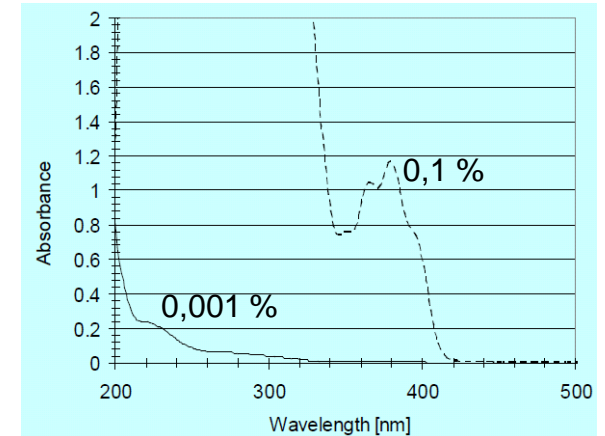
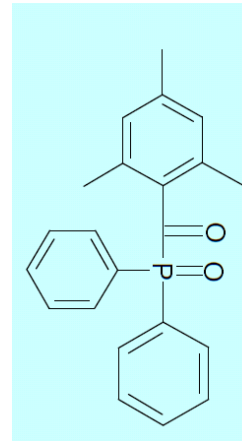
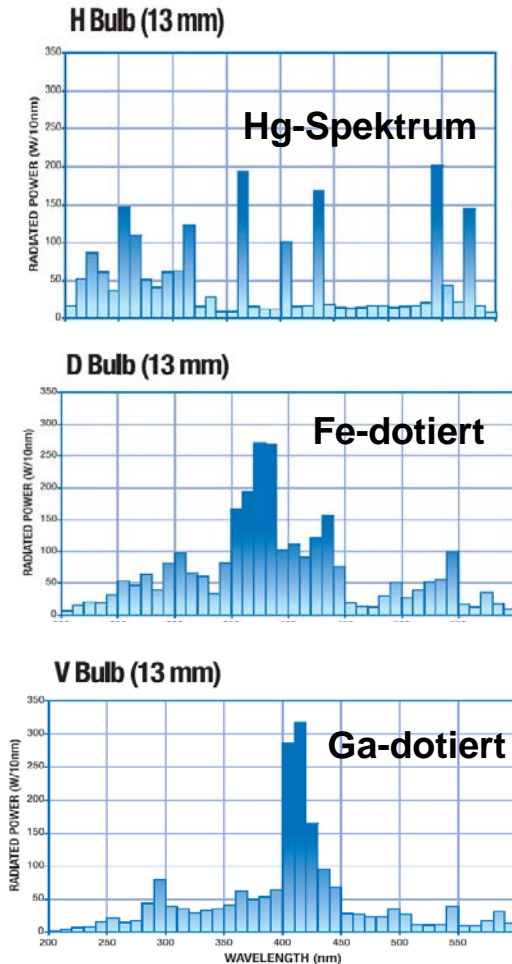
Anlagendimensionierung und Arbeitspunkt



Minimale Strahlungs-dosis, die eine Probe unter Arbeitspunkt-Bedingungen beim freien Fall durch den Brennlilienbereich ($\pm 1\text{cm}$) erhält: $1,5\text{ J/cm}^2$

dickere Schalen können im Bedarfsfall nachgehärtet werden

Strahlungs- vs. Photoinitiator-Absorptionsspektren



Strukturformel und Absorptionsspektrum von Genocure TPO (Rahn)

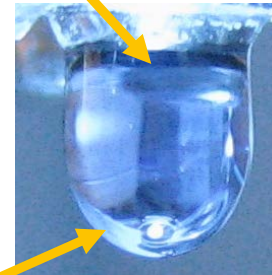
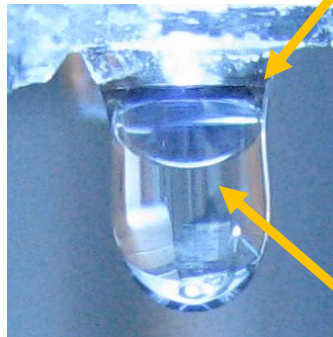
Phosphin-Oxid-Initiatoren (z. B. Genocure TPO (Rahn), Irgacure 819 (BASF)) in Kombination mit Fe-dotieren Strahlern liefern die besten Härtingsergebnisse

Voruntersuchungen zur Kapselbildung

Ausbildung der Fließfronten und Kapselverschluss



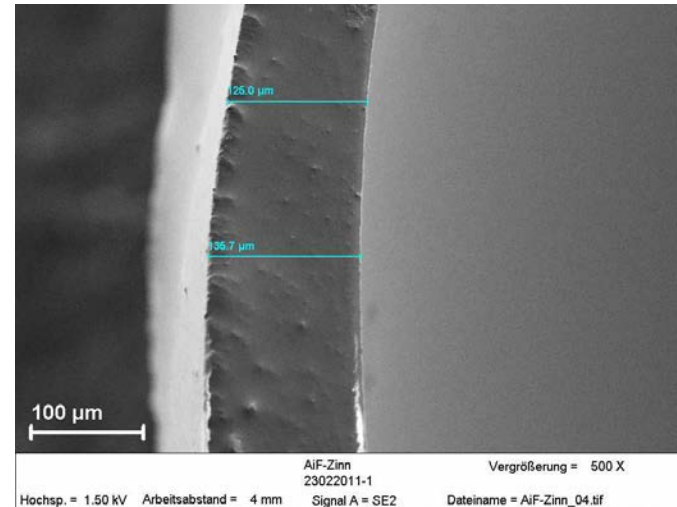
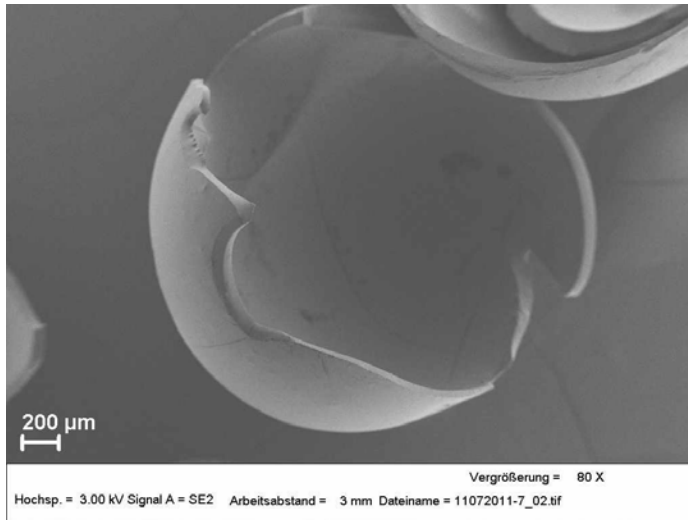
wässrige Salzlösung



Photopolymer

©D. Hanselmann, Fraunhofer ISC

Schalenmorphologie



©K. Langguth, Fraunhofer ISC

gute mechanische Stabilität ermöglicht sehr dünne Schalen

spröd brechend

saubere Trennung von Schale und Inhalt

Arbeitsbereich der UV-basierten Verkapselung

- Wässrige Lösungen sind im Hinblick auf das Prozessverhalten problemlos und leicht zu kapseln

Hybridpolymere Kapsel gefüllt mit
wässriger Farblösung

Durchmesser: 3,8 mm
Wandstärke: 120 μm .



©T. Ballweg, Fraunhofer ISC

Arbeitsbereich der UV-basierten Verkapselung

- Zu hohe Affinität / zu geringe Unterschiede in der Polarität zwischen Kern- und Schalemateriale können die Ausbildung von sphärischen Reservoirs verhindern



Isocyanat-Klebstoff (schwarz) gekapselt in
einem Isocyanat-basierten
hybridpolymeren Kapselungsmaterial
(transparent)

©T. Ballweg, Fraunhofer ISC

Arbeitsbereich der UV-basierten Verkapselung

- Zu hohe Viskosität des Schalenmaterials kann die Ausbildung sphärischer Kapseln verhindern



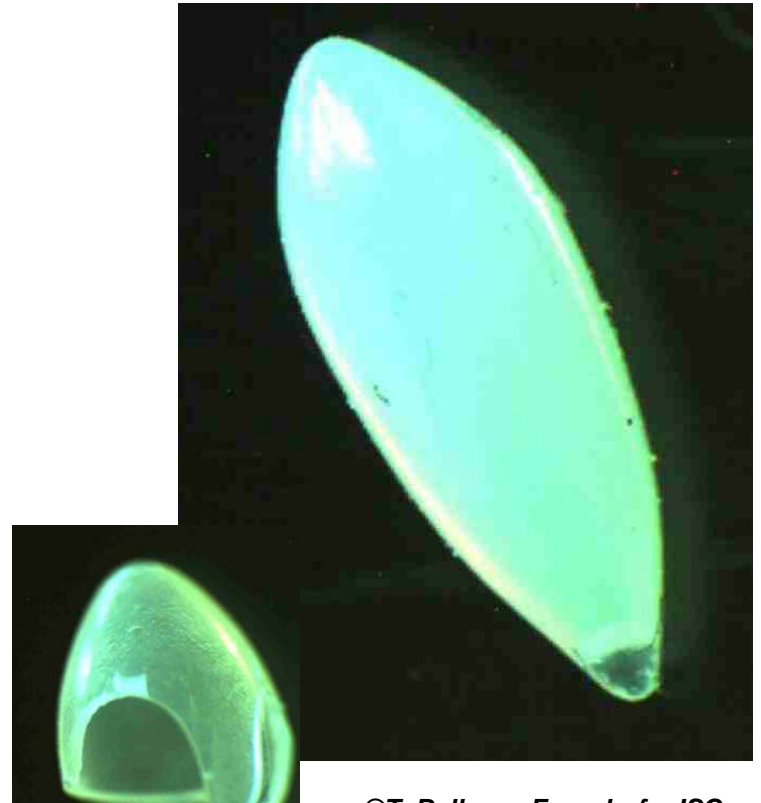
©T. Ballweg, Fraunhofer ISC

Isocyanat-Klebstoff (schwarz) gekapselt in
einem Mercaptosilan-basierten
hybridpolymeren Schalenmaterial

Arbeitsbereich der UV-basierten Verkapselung

- Pastöse Kernmaterialien können Reiskorn-artige Geometrien bewirken

Gekapselter Klebstoff von pastöser Konsistenz mit Schalenfragment



©T. Ballweg, Fraunhofer ISC

Arbeitsbereich der UV-basierten Verkapselung

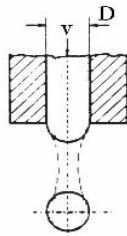
- Das Verkapselungsprinzip funktioniert unabhängig von der Tropfengröße
- Die gezielte Einstellung der Größe ist mit der einfachen Vertropfungsmethode nicht möglich



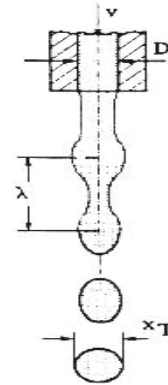
Gekapselte Klebstoff-Komponenten im Durchmesserbereich: 0,7 – 4,0 mm
(Klebstoff: Titgemeier Getgo Pur)

Verfahrenserweiterung

Kapselgenerierung durch schwingungsinduzierten laminaren Strahlzerfall



Vertropfungsprinzip



schwingungsinduzierter
laminarer
Strahlzerfall

Vorteile:

- höherer Umsatz
- einstellbare Kapselgeometrie

Laminarer Strahlzerfall

Korrelation zwischen Düsenaustrittsgeschwindigkeit und optimaler Frequenz ohne Satellitenbildung:

$$f = \frac{3 \cdot v_a}{4 \alpha^3 r_s}$$

f = Schwingungsfrequenz

v_a = Strahlaustrittsgeschwindigkeit

r_s = Strahlradius

α = Tropfenradius / Strahlradius

Tropfengenerierung ohne Schalenmaterial:
Ausbeute ca. 150 bis 500 Tropfen pro Sekunde
bei Tropfendurchmesser von 2 mm pro Düse



©T. Ballweg, Fraunhofer ISC

Laminarer Strahlzerfall

Nicht optimale Frequenz-Abstimmung
führt zur Ausbildung von Satellitentropfen

**Testmedium:
Wasser mit 0,4 % PEO,
1% Methylenblau**



©T. Ballweg, Fraunhofer ISC

Laminarer Strahlzerfall

Ergebnis nach optimaler Abstimmung

**Testmedium:
Wasser mit 0,4 % PEO,
1% Methylenblau**

©T. Ballweg, Fraunhofer ISC



Kapselerzeugung mittels laminarem Strahlzerfall

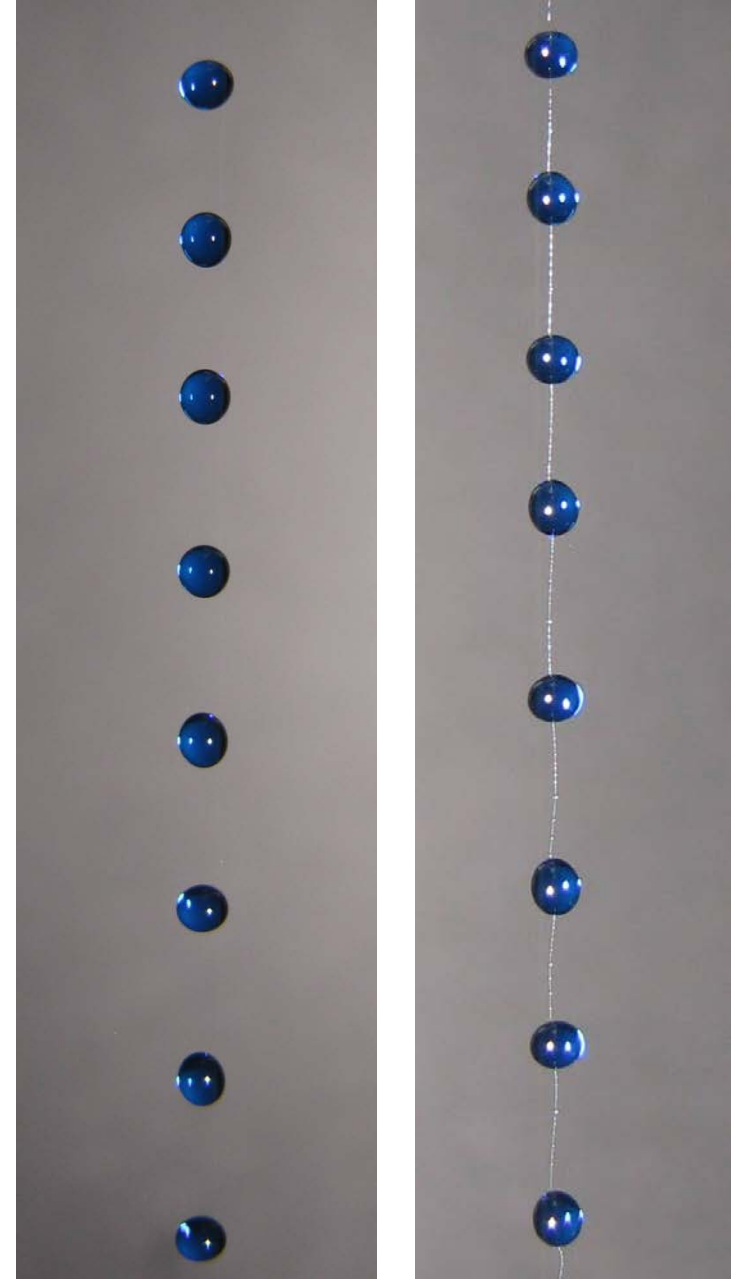
links:

nur Kernmaterial (Wasser mit
0,4 % PEO and 1 % Methylenblau)

rechts:

Kern- und Schalenmaterial
(Hybridpolymer Ha 1317)

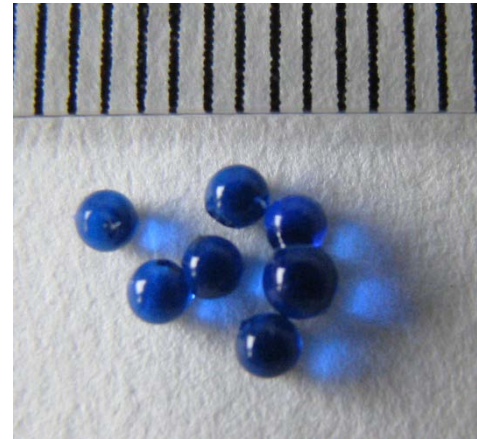
©T. Ballweg, Fraunhofer ISC



Verkapselungsbeispiel



©T. Ballweg, Fraunhofer ISC



UV-gehärtete Kapseln
Inhalt: wässrige Farblösung
Ergebnis nach 1 Minute

Verkapselungsbeispiel

UV-gehärtete Kapseln
Inhalt: Paraffinöl / Wachs



Verkapselungsbeispiel



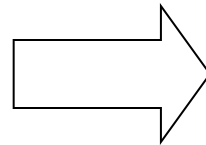
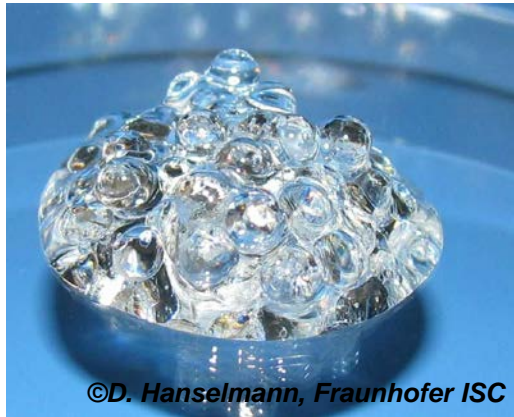
Gekapselte Salzhydrate (PCMs) für Wärme-/Kältepufferanwendungen. links: kristalline Form, rechts flüssig. Kugeldurchmesser: ca. 4 mm

Verkapselungsbeispiel

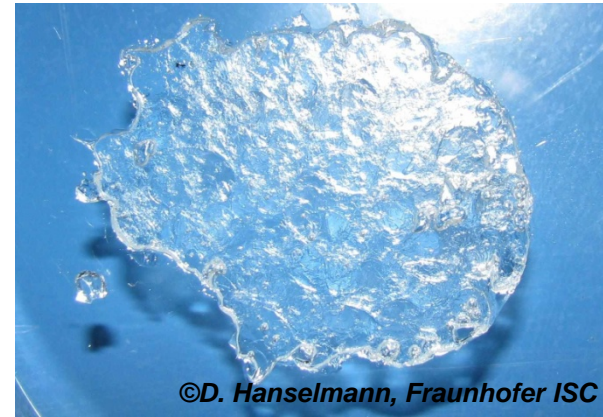


Gekapselte Duft-/Aromastoffe zur Verprobung

Anwendungsbeispiel: 2K-Klebstoff



Aktivierung durch
Zusammendrücken
der Füge­teile



2K-Ex­po­xid­harz-Klebstoff­mischung
(DELO-AUTOMIX 02 rapid)

($\varnothing_{\text{Kapsel}} = 2,2 \text{ mm}$)

Klebstoff­mischung nach der Här­tung

Durch Verkleinerung des Kapseldurchmessers auf 1,2 mm wurde ein ausreichender Homogenisierungs-/Durchmischungsgrad erreicht (Prüflabor v. Scherer und Trier)

Zusammenfassung und Ausblick

- Entwicklung eines Inhaltstoff-unspezifischen Verkapselungsverfahrens für wässrige und ölige Substanzen
 - Einsatz von Hybridpolymer als Kapselmaterial ermöglicht geringe Temperaturbelastung und lösemittelfreies Arbeiten.
 - hoher Durchsatz möglich
 - kurze Umrüstzeiten, auch kleine Chargengrößen möglich
-
- Weitere Optimierung und Verringerung der möglichen Kapselgröße in den Sub-mm-Bereich