

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. September 2010 (16.09.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/102830 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 13/14 (2006.01) *B01J 13/20* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/001572
- (22) Internationales Anmeldedatum:
12. März 2010 (12.03.2010)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2009 012 455.1 12. März 2009 (12.03.2009) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FOLLMANN & CO. GESELLSCHAFT FÜR CHEMIE-WERKSTOFFE UND VERFAHRENS-TECHNIK MBH & CO. KG**; Karlstrasse 59, D-32423 Minden (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LAST, Klaus** [DE/DE]; Am Steckenfeld 13, 37520 Osterode (DE). **MUES, Daniel** [DE/DE]; Windmühlenstrasse 15, 31633 Leese (DE).
- (74) Anwalt: **KÖNIG, Reimar**; Lohengrinstr. 11, D-40459 Düsseldorf (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) Title: IMPROVED MICROCAPSULES, AND PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung : VERBESSERTE MIKROKAPSELN UND IHRE HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to microcapsules, the walls of which comprise a resin that can be obtained by reacting at least one aromatic alcohol or the ether or derivative thereof with at least one aldehyde component containing at least two C atoms per molecule.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Mikrokapseln, deren Kapselwände ein Harz umfassen, welches durch Umsetzung mindestens eines aromatischen Alkohols oder dessen Ether oder Derivat und mindestens einer aldehydischen Komponente, die mindestens zwei C-Atome pro Molekül aufweist, erhältlich ist.



WO 2010/102830 A2

"Verbesserte Mikro kapseln und ihre Herstellung"

Die Erfindung betrifft Mikro kapseln, deren Kapselwände ein Harz umfassen, welches durch Umsetzung mindestens eines aromatischen Alkohols und mindestens einer aldehydischen Komponente, die mindestens zwei C-Atome pro Molekül aufweist, erhältlich ist, sowie Dispersionen, die derartige Mikro kapseln enthalten. Darüberhinaus sind Gegenstand der Erfindung die Verwendung und die Herstellung der Mikro kapseln/Mikro kapseldispersionen sowie Produkte, die derartige Mikro kapseln/Mikro kapseldispersionen enthalten und deren Verwendung. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue AMPS-Copolymere, die sich als Schutzkolloide eignen, z.B. bei der Herstellung von Mikro kapseln.

Aus dem Stand der Technik sind Mikro kapseln bekannt, die als Kernmaterial flüssige, feste oder gasförmige Stoffe enthalten können. Als Material für die Kapselwände sind beispielsweise Phenol-Formaldehyd-Polymere, Melamin-Formaldehyd-Polymere, Polyurethan, Gelatine, Polyamide oder Polyharnstoffe gebräuchlich. Weit verbreitet ist beispielsweise die Verwendung Leukofarbstoff-gefüllter Mikro kapseln zur Herstellung selbstdurchschreibender Papiere.

Aus US 3,755,190 ist bekannt, dass Kapseln aus Phenol-Formaldehyd-Polymeren brüchige Wände aufweisen. Um dies zu vermeiden, wird ein Herstellungsverfahren beschrieben, bei welchem vollständig hydrolysierter Polyvinylalkohol eingesetzt wird.

Dispersionen von Mikrokapseln aus Aminoplastharzen, wie Melamin-Formaldehyd-Harzen, enthalten herstellungsbedingt einen gewissen Anteil freien Formaldehyds. Es ist aus umwelt- und arbeitshygienischen Gründen anzustreben, den Formaldehydgehalt so niedrig wie möglich zu halten, wenn möglich Formaldehyd ganz zu vermeiden. Zur Verringerung des Formaldehyd-Gehalts ist es üblich, Mikrokapseldispersionen auf der Basis von Melamin-Formaldehyd-Harzen Formaldehydfänger zuzusetzen. Zu den am häufigsten verwendeten Formaldehydfängern gehören Ammoniak, Harnstoff, Ethylenharnstoff und Melamin, die den Restgehalt an Formaldehyd in der Kapseldispersion reduzieren.

Aus EP-A 0 383 358 und DE-A 38 14 250 sind lichtempfindliche Materialien bekannt, die aus Mikrokapseln bestehen, deren Wände aus Melamin-Formaldehyd-Harzen gebildet werden. Zur Entfernung überschüssigen Formaldehyds wird bei der Härtung Harnstoff zugesetzt.

Bei den in der EP-A 319 337 und US 4,918,317 beschriebenen Verfahren wird Harnstoff gegen Ende der Härtung zugesetzt.

Die EP-A 0 415 273 beschreibt die Herstellung und Verwendung mono- und polydisperser Vollkugelteilchen aus Melamin-Formaldehyd-Kondensat. Zur Bindung des bei der Kondensation freiwerdenden Formaldehyds wird die Verwendung von Ammoniak, Harnstoff oder Ethylenharnstoff vorgeschlagen.

Mikrokapseln aus Melamin-Formaldehyd-Harzen, die unter Verwendung sulfonsäuregruppen-haltiger Polymere hergestellt werden, zeichnen sich durch ihre gleichmäßige Kapselgröße und Dichtigkeit aus (EP-A 0 218 887 und der EP-A 0 026 914.) Diese Kapseldispersionen enthalten jedoch noch restlichen freien Formaldehyd, dessen Anwesenheit bei der Weiterverarbeitung unerwünscht ist.

Die EP-A 0 026 914 empfiehlt daher, den Formaldehyd im Anschluss an die Härtung mit Ethylenharnstoff und/oder Melamin als Formaldehydfänger zu binden.

Aus der DE 198 35 114 sind Dispersionen von Mikrokapseln auf der Basis von Melamin-Formaldehyd-Harz bekannt, wobei das Melamin-Formaldehyd-Harz teilweise verethert ist und ein wasserlösliches primäres, sekundäres oder tertiäres Amin oder Ammoniak enthält. Vor der Härtung wird als Formaldehydfänger Harnstoff zugesetzt.

Die DE 198 33 347 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln durch Kondensation von Melamin-Formaldehyd-Harzen und/oder deren Methylethern, wobei vor der Härtung Harnstoff oder Harnstoff, dessen Aminogruppen mit einer Ethylen- oder Propylenbrücke verbunden sind, als Formaldehydfänger zugesetzt wird. Die erhaltenen Dispersionen sind zwar formaldehydarm, durch den Zusatz von Harnstoff vor der Härtung werden jedoch die Stabilität der Mikrokapseln und die Viskosität der Mikrokapseldispersion ungünstig beeinflusst.

Die WO 01/51197 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln durch Kondensation von Melamin-Formaldehyd-Harzen, bei dem während der Härtung ein Gemisch aus Melamin und Harnstoff zugesetzt wird.

Durch den Zusatz der genannten Formaldehydfänger zur fertigen Mikrokapseldispersion bzw. bei der Herstellung der Mikrokapseldispersion wird regelmäßig der Formaldehydgehalt der Dispersion gesenkt. Oft lässt sich jedoch der Formaldehydgehalt von Produkten, die derartige Mikrokapseldispersionen enthalten oder damit behandelt wurden auch bei Zugabe grosser Mengen an Formaldehydfänger nicht unterhalb eine bestimmte Grenze senken.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, Mikrokapseln mit einem möglichst niedrigen Formaldehydgehalt zu entwickeln bzw. bevorzugt auf die Verwendung von Formaldehyd für Mikrokapseln ganz zu verzichten.

Diese Aufgaben wird gelöst durch die erfindungsgemäßen Mikrokapseln, deren Kapselwände ein Harz umfassen, welches durch Umsetzung

- a) mindestens eines aromatischen Alkohols oder dessen Ether oder Derivate mit
 - b) mindestens einer aldehydischen Komponente, die mindestens zwei C-Atome pro Molekül aufweist, und
 - c) optional mindestens eines (Meth)Acrylat-Polymeren,
- erhältlich ist.

Die Erfindung betrifft außerdem Mikrokapseldispersionen enthaltend derartige erfindungsgemässe Mikrokapseln.

Desweiteren stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer Mikrokapseln und Mikrokapseldispersionen zur Verfügung, bei dem a) der mindestens eine aromatische Alkohol (oder dessen Ether oder Derivate) und b) die mindestens eine aldehydische Komponente, die mindestens zwei C-Atome pro Molekül aufweist, und c) optional das mindestens eine (Meth)Acrylat-Polymere, zusammengebracht und zur Reaktion gebracht werden, und später die Aushärtung der Kapseln erfolgt.

Als aromatische Alkohole sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Aryloxyalkanole, Arylalkanole und Oligoalkanolarylether bevorzugt. Ebenfalls bevorzugt sind aromatische Verbindungen, bei denen mindestens eine freie Hydroxygruppe, besonders bevorzugt mindestens zwei freie Hydroxy-Gruppen unmittelbar aromatisch gebunden sind, wobei es besonders bevorzugt ist, wenn mindestens zwei freie Hydroxy-Gruppen unmittelbar an einen aromatischen Ring gebunden sind und ganz besonders bevorzugt in meta Stellung zueinander angeordnet sind. Es ist bevorzugt, dass die aromatischen Alkohole ausgewählt sind aus den Phenolen, den Kresolen (o-, m- und p-Kresol), den Naphtholen (α - und β -Naphthol) und Thymol, sowie aus den Ethylphenolen, Propylphenolen, Fluorphenolen und Methoxyphenolen.

Erfindungsgemäß bevorzugte aromatische Alkohole sind außerdem solche, die bei der Herstellung von Polycarbonat-Kunststoffen (z. B. für Compact Discs, Plastikschräubern, Babyflaschen) und Epoxydharzlacken (z. B. für Beschichtungen von Konservendosen und Folienverpackungen) verwendet werden, insbesondere 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A).

Ganz besonders bevorzugt ist es, wenn der erfindungsgemäß vorliegende aromatische Alkohol ausgewählt ist aus den Phenolen mit zwei oder mehr Hydroxygruppen, vorzugsweise aus Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon und 1,4-Naphthohydrochinon, Phloroglucin, Pyrogallol, Hydroxyhydrochinon, wobei insbesondere Resorcin und/oder Phloroglucin als aromatische Alkohole bevorzugt sind.

In einer Ausführungsform gelangt man zu den erfindungsgemäßen Mikrokapseln, indem der aromatische Alkohol als Ether eingesetzt wird, wobei der Ether in einer bevorzugten Ausführungsform ein Derivat der jeweiligen freien Form des erfindungsgemäß umzusetzenden aromatischen Alkohols ist. Der freie Alkohol kann dabei ebenso vorhanden sein; dann liegt demnach eine Mischung vor. Für diesen Fall kann das molare Verhältnis zwischen der freien Form des erfindungsgemäß umzusetzenden aromatischen Alkohols und der genannten zusätzlichen Komponente (Etherform eines aromatischen Alkohols) zwischen 0:100, bevorzugt, bevorzugt 1:1, oder 1:2 oder 1:4 betragen.

Der Vorteil der Mischung des aromatischen Alkohols mit einer Ether-Form ist darin begründet, dass damit die Reaktivität des Systems beeinflussbar ist. Insbesondere lässt sich mit der geeigneten Auswahl des Verhältnisses ein System schaffen, dessen Reaktivität in einem ausgewogenen Verhältnis zu der Lagerstabilität des Systems steht.

Als Derivate der aromatischen Alkohole sind Ester bevorzugt.

Als Aldehyde mit mindestens 2 C-Atomen sind gemäß der vorliegenden Erfindung sowohl aliphatische als auch aromatische Aldehyde bevorzugt.

Besonders bevorzugte Aldehyde sind eine oder mehrere ausgewählt aus der folgenden Gruppe Valeraldehyd, Capronaldehyd, Caprylaldehyd, Decanal, Succindialdehyd, Cyclohexancarbaldehyd, Cyclopentancarbaldehyd, 2-Methyl-1-propanal, 2-Methylpropionaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein, Aldosteron, Antimycin A, 8'-Apo- β -caroten-8'-al, Benzaldehyd, Butanal, Chloral, Citral, Citronellal, Crotonaldehyd, Dimethylaminobenzaldehyd, Folinsäure, Fosmidomycin, Furfural, Glutaraldehyd, Glycerinaldehyd, Glykolaldehyd, Glyoxal, Glyoxylsäure, Heptanal, 2-Hydroxybenzaldehyd, 3-Hydroxybutanal, Hydroxymethylfurfural, 4-Hydroxynonenal, Isobutanal, Isobutyraldehyd, Methacrolein, 2-Methylundecanal, Mucochlorsäure, N-Methylformamid, 2-Nitrobenzaldehyd, Nonanal, Octanal, Oleocanthol, Orlistat, Pentanal, Phenylethanal, Phycocyanin, Piperonal, Propanal, Propenal, Protocatechualdehyd, Retinal, Salicylaldehyd, Secologanin, Streptomycin, Strophanthidin, Tylosin, Vanillin, Zimtaldehyd.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung kann die aldehydische Komponente mindestens ein oder zwei, besonders bevorzugt zwei, drei oder vier, ganz besonders bevorzugt zwei freie Aldehyd-Gruppen pro Molekül, aufweisen, wobei es bevorzugt ist, wenn als aldehydische Komponente mindestens Glyoxal, Glutar- und/oder Succindialdehyd vorliegt, besonders bevorzugt ist Glutardialdehyd.

In den erfindungsgemäßen Mikrokapseln kann das molare Verhältnis von a) dem mindestens einen aromatischen Alkohol oder (Ether oder Derivat davon), zu b) der mindestens einen aldehydischen Komponente im Allgemeinen zwischen 1:1 und 1:5, besonders bevorzugt zwischen 1 zu 2 und 1 zu 3 und ganz besonders bevorzugt bei Resorcin bei etwa 1 zu 2,6 liegen. Das Gewichts-Verhältnis der Komponenten a) + b) zu c), d.h. das Verhältnis der Gewichts-Summe von a) + b) zum Gewicht der Komponente c) liegt im Allgemeinen zwischen 1 : 1 und 1 : 0,01 besonders bevorzugt zwischen 1 : 0,2 und 1 : 0,05.

Bei den optional verwendeten (Meth)Acrylat-Polymeren kann es sich um Homo- oder Copolymere von Methacrylat-Monomeren und/oder Acrylat-Monomeren handeln. Der Begriff „(Meth)Acrylat“ bezeichnet in dieser Anmeldung sowohl Methacrylate wie Acrylate. Die (Meth)Acrylat-Polymere sind z.B. Homo- oder Copolymere, bevorzugt Copolymere, eines oder mehrerer polar funktionalisierter (Meth)Acrylat-Monomere, wie sulfonsäuregruppen-haltige, carboxysäuregruppen-haltige, phosphorsäuregruppen-haltige, nitrilgruppen-haltige, phosphonsäure-haltige, ammoniumgruppen-haltige, amingruppen-haltige oder nitratgruppen-haltige (Meth)Acrylat-Monomere. Die polaren

Gruppen können dabei auch in Salzform vorliegen. Die (Meth)Acrylat-Polymere eignen sich als Schutzkolloide und können vorteilhaft bei der Herstellung von Mikrokapseln eingesetzt werden.

(Meth)Acrylat-Copolymere können beispielsweise aus zwei oder mehr (Meth)Acrylat-Monomeren bestehen (z.B. Acrylat + 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure) oder aus einem oder mehreren (Meth)Acrylat-Monomeren und einem oder mehreren von (Meth)Acrylat-Monomeren verschiedenen Monomeren (z.B. Methacrylat + Styrol).

Beispiele für (Meth)Acrylat-Polymere sind Homopolymere von sulfonsäuregruppenhaltigen (Meth)Acrylaten (z.B. 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure oder dessen Salze (AMPS), kommerziell erhältlich als Lupasol®PA 140, BASF), oder deren Copolymere, Copolymere von Acrylamid und (Meth)Acrylsäure, Copolymere von Alkyl-(Meth)Acrylaten und N-Vinylpyrrolidon (kommerziell erhältlich als Luviskol®K15, K30 oder K90, BASF), Copolymere von (Meth)Acrylaten mit Polycarboxylaten oder Polystyrolsulfonaten, Copolymere von (Meth)Acrylaten mit Vinylethern und/oder Maleinsäureanhydrid, Copolymere von (Meth)Acrylaten mit Ethylen und/oder Maleinsäureanhydrid, Copolymere von (Meth)Acrylaten mit Isobutylen und/oder Maleinsäureanhydrid, oder Copolymere von (Meth)Acrylaten mit Styrol-Maleinsäureanhydrid.

Bevorzugte (Meth)Acrylat-Polymere sind Homo- oder Copolymere, bevorzugt Copolymere, von 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure oder dessen Salzen (AMPS). Bevorzugt sind Copolymere von 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure oder dessen Salzen, z.B. Copolymere mit einem oder mehreren Comonomeren aus der Gruppe der (Meth)Acrylate, der Vinylverbindungen wie Vinylester oder Styrole, der ungesättigten Di- oder Polycarbonsäuren wie Maleinsäureester, oder der Salze von Amylverbindungen oder Allylverbindungen. Bestimmte AMPS-Copolymere sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Nachfolgend werden bevorzugte Comonomere für AMPS genannt, diese Comonomere können jedoch auch mit anderen polar funktionalisierten (Meth)Acrylat-monomeren copolymerisiert werden:

1) Vinylverbindungen, z.B. Vinylester wie Vinylacetat, Vinylaurat, Vinylpropionat oder Vinylester der Neononansäure, oder aromatische Vinylverbindungen wie Styrol-Comonomere, beispielsweise Styrol, alpha-Methylstyrol oder polar funktionalisierte Styrole wie Styrole mit Hydroxy-, Amino-, Nitril-, Carbonsäure-, Phosphonsäure-, Phosphorsäure-, Nitro- oder Sulfonsäure-Gruppen und deren Salze, wobei die Styrole bevorzugt in para-Position polar funktionalisiert sind.

2) Ungesättigte Di- oder Polycarbonsäuren, z.B. Maleinsäureester wie Dibutylmaleinat oder Dioctylmaleinat, als Salze von Allylverbindungen z.B. Natriumallylsulfonat, als Salze von Amylderivaten z.B. Natriumamylsulfonat.

3) (Meth)Acrylat-Comonomere, dies sind Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure, wobei die Estergruppen z.B. gesättigte oder ungesättigte, geradkettige, verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoffreste sind, welche eines oder mehrere Heteroatome wie N, O, S, P, F, Cl, Br, I enthalten können. Beispiele solcher Kohlenwasserstoffreste sind geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkenyl, Aryl wie Phenyl oder Heterocyclen wie Tetrahydrofurfuryl.

Als (Meth)Acrylat-Comonomere, vorzugsweise für AMPS, kommen beispielsweise in Frage:

a) Acrylsäure, C₁-C₁₄-Alkyl-Acrylsäure wie Methacrylsäure,

b) (Meth)Acrylamide wie Acrylamid, Methacrylamid, Diaceton-Acrylamid, Diaceton-Methacrylamid, N-Butoxymethyl-Acrylamid, N-iso-Butoxymethyl-Acrylamid, N-Butoxymethyl-Methacrylamid, N-iso-Butoxymethyl-Methacrylamid, N-Methylol-Acrylamid, N-Methylol-Methacrylamid;

c) Heterocyclen-(Meth)Acrylate wie Tetrahydrofurfuryl-acrylat und Tetrahydrofurfuryl-methacrylat oder carbocyclische (Meth)Acrylate wie Isobornyl-acrylat und Isobornyl-methacrylat,

d) Urethan(Meth)Acrylate wie Diurethandiacrylat und Diurathanmethacrylat (CAS: 72869-86-4)

e) C₁-C₁₄-Alkylacrylate wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec. Butyl-, iso-Butyl-, tert. Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, Hexyl- (z.B. n-Hexyl, iso-Hexyl oder Cyclohexyl), Heptyl-, Octyl- (z.B. 2-Ethylhexyl), Nonyl-, Decyl- (z.B. 2-Propylheptyl oder iso-Decyl), Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl- (z.B. iso-Tridecyl), und Tetradecyl-Acrylat; die Alkylgruppen können optional mit einem oder mehreren Halogenatomen (z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod) substituiert sein, z.B. Trifluoroethyl-Acrylat, oder mit einer oder mehreren Aminogruppen, z.B. Diethylaminoethyl-Acrylat, oder mit einer oder mehreren Alkoxygruppen wie Methoxypropyl-Acrylat, oder mit einer oder mehreren Aryloxygruppen wie Phenoxyethyl-Acrylat.

f) C₂-C₁₄-Alkenylacrylate wie Ethenyl-, n-Propenyl-, iso-Propenyl-, n-Butenyl-, sec. Butenyl-, iso-Butenyl-, tert. Butenyl-, n-Pentenyl-, iso-Pentenyl-, Hexenyl- (z.B. n-Hexenyl, iso-Hexenyl oder Cyclohexenyl), Heptenyl-, Octenyl- (z.B. 2-Ethylhexenyl),

Nonenyl-, Decenyl- (z.B. 2-Propenylheptyl oder iso-Decenyl), Undecenyl-, Dodecenyl-, Tridecenyl- (z.B. iso-Tridecenyl), und Tetradecenyl-Acrylat, und deren Epoxide wie Glycidyl-Acrylat oder Aziridine wie Aziridin-Acrylat.

g) C₁-C₁₄-Hydroxyalkylacrylate wie Hydroxymethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxy-n-Propyl-, Hydroxy-iso-Propyl-, Hydroxy-n-Butyl-, Hydroxy-sec.-Butyl-, Hydroxy-iso-Butyl-, Hydroxy-tert.-Butyl-, Hydroxy-n-Pentyl-, Hydroxy-iso-Pentyl-, Hydroxyhexyl- (z.B. Hydroxy-n-Hexyl, Hydroxy-iso-Hexyl oder Hydroxy-Cyclohexyl), Hydroxyheptyl-, Hydroxyoctyl- (z.B. 2-Ethylhexyl), Hydroxynonyl-, Hydroxydecyl- (z.B. Hydroxy-2-Propylheptyl oder Hydroxy-iso-Decyl), Hydroxyundecyl-, Hydroxydodecyl-, Hydroxytridecyl- (z.B. Hydroxy-iso-Tridecyl), und Hydroxytetradecyl-Acrylat, wobei sich die Hydroxy-Gruppe bevorzugt in endständiger Position (ω -Position) (z.B. 4-Hydroxy-n-butylacrylat) oder in (ω -1)-Position (z.B. 2-Hydroxy-n-propylacrylat) des Alkylrests befindet;

h) Alkylenglykolacrylate, die eine oder mehrere Alkylenglykol-Einheiten enthalten. Beispiele sind i) Monoalkylenglykolacrylate, wie Acrylate von Ethylenglykol, Propylenglykol (z.B. 1,2- oder 1,3-Propandiol), Butylenglykol (z.B. 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentylenglykol (z.B. 1,5-Pentandiol) oder Hexylenglykol (z.B. 1,6-Hexandiol), bei denen die zweite Hydroxy-Gruppe verethert oder verestert ist, z.B. durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure, oder ii) Polyalkylenglykolacrylate wie Polyethylenglykolacrylate, Polypropylenglykolacrylate, Polybutylenglykolacrylate, Polypentylenglykolacrylate oder Polyhexylenglykolacrylate, deren zweite Hydroxy-Gruppe optional verethert oder verestert sein kann, z.B. durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure;

Beispiele von (Poly)Alkylenglykol-Einheiten mit veretherten Hydroxygruppen sind C₁-C₁₄-Alkyloxy-(poly)alkylenglykole (z.B. C₁-C₁₄-Alkyloxy-(poly)alkylenglykolacrylate), Beispiele von (Poly)Alkylenglykol-Einheiten mit veresterten Hydroxygruppen sind Sulfonium-(poly)alkylenglykole (z.B. Sulfonium-(poly)alkylenglykolacrylate) und deren Salze, (Poly)Alkylenglykoldiacrylate wie 1,4-Butandioldiacrylat oder 1,6-Hexandioldiacrylat oder (Poly)Alkylenglykolmethacrylatacrylate wie 1,4-Butandiolmethacrylatacrylat oder 1,6-Hexandiolmethacrylatacrylat;

Die Polyalkylenglykolacrylate können eine Acrylatgruppe tragen (z.B. Polyethylenglykolmonoacrylat, Polypropylenglykolmonoacrylat, Polybutylenglykolmonoacrylat, Polypentylenglykolmonoacrylat oder Polyhexylenglykolmonoacrylat) oder zwei oder mehr, bevorzugt zwei, Acrylatgruppen tragen wie Polyethylenglykoldiacrylat, Polypropylenglykoldiacrylat, Polybutylenglykoldiacrylat, Polypentylenglykoldiacrylat oder Polyhexylenglykoldiacrylat;

Die Polyalkylenglykolacrylate können auch zwei oder mehr voneinander verschiedene Polyalkylenglykol-Blöcke enthalten, z.B. Blöcke von Polymethylenglykol und Polyethylenglykol oder Blöcke von Polyethylenglykol und Polypropylenglykol;

Der Polymerisationsgrad der Polyalkylenglykol-Einheiten oder Polyalkylenglykol-Blöcke liegt im Allgemeinen im Bereich von 1 bis 20, vorzugsweise im Bereich von 3 bis 10, besonderes bevorzugt im Bereich von 3 bis 6.

i) C₁-C₁₄-Alkylmethacrylate wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec. Butyl-, iso-Butyl-, tert. Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, Hexyl- (z.B. n-Hexyl, iso-Hexyl oder Cyclohexyl), Heptyl-, Octyl- (z.B. 2-Ethylhexyl), Nonyl-, Decyl- (z.B. 2-Propylheptyl oder iso-Decyl), Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl- (z.B. iso-Tridecyl), und Tetradecyl-Methacrylat; die Alkylgruppen können optional mit einem oder mehreren Halogenatomen (z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod) substituiert sein, z.B. Trifluoroethyl-Methacrylat, oder mit einer oder mehreren Aminogruppen, z.B. Diethylaminoethyl-Methacrylat, oder mit einer oder mehreren Alkoxygruppen wie Methoxypropyl-Methacrylat, oder mit einer oder mehreren Aryloxygruppen wie Phenoxylethyl-Methacrylat.

j) C₂-C₁₄-Alkenylmethacrylate wie Ethenyl-, n-Propenyl-, iso-Propenyl-, n-Butenyl-, sec. Butenyl-, iso-Butenyl-, tert. Butenyl-, n-Pentenyl-, iso-Pentenyl-, Hexenyl- (z.B. n-Hexenyl, iso-Hexenyl oder Cyclohexenyl), Heptenyl-, Octenyl- (z.B. 2-Ethylhexenyl), Nonenyl-, Decenyl- (z.B. 2-Propenylheptyl oder iso-Decenyl), Undecenyl-, Dodecenyl-, Tridecenyl- (z.B. iso-Tridecenyl), und Tetradecenyl-Methacrylat, und deren Epoxide wie Glycidyl-Methacrylat oder Aziridine wie Aziridin-Methacrylat.

k) C₁-C₁₄-Hydroxyalkylmethacrylate wie Hydroxymethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxy-n-Propyl-, Hydroxy-iso-Propyl-, Hydroxy-n-Butyl-, Hydroxy-sec.-Butyl-, Hydroxy-iso-Butyl-, Hydroxy-tert.-Butyl-, Hydroxy-n-Pentyl-, Hydroxy-iso-Pentyl-, Hydroxyhexyl- (z.B. Hydroxy-n-Hexyl, Hydroxy-iso-Hexyl oder Hydroxy-Cyclohexyl), Hydroxyheptyl-, Hydroxyoctyl- (z.B. 2-Ethylhexyl), Hydroxynonyl-, Hydroxydecyl- (z.B. Hydroxy-2-Propylheptyl oder Hydroxy-iso-Decyl), Hydroxyundecyl-, Hydroxydodecyl-, Hydroxytridecyl- (z.B. Hydroxy-iso-Tridecyl), und Hydroxytetradecyl-Methacrylat, wobei sich die Hydroxy-Gruppe bevorzugt in endständiger Position (ω -Position) (z.B. 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat) oder in (ω -1)-Position (z.B. 2-Hydroxy-n-propylmethacrylat) des Alkylrests befindet;

l) Alkylenglykolmethacrylate, die eine oder mehrere Alkylenglykol-Einheiten enthalten. Beispiele sind i) Monoalkylenglykolmethacrylate, wie Methacrylate von Ethylenglykol, Propylenglykol (z.B. 1,2- oder 1,3-Propandiol), Butylenglykol (z.B. 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentylenglykol (z.B. 1,5-Pentandiol) oder Hexylenglykol (z.B. 1,6-

Hexandiol), bei denen die zweite Hydroxy-Gruppe verethert oder verestert ist, z.B. durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure, oder ii) Polyalkylenglykolphosphorylacetate wie Polyethylenglykolphosphorylacetate, Polypropylenglykolphosphorylacetate, Polybutylenglykolphosphorylacetate, Polypentylenglykolphosphorylacetate oder Polyhexylenglykolphosphorylacetate, deren zweite Hydroxy-Gruppe optional verethert oder verestert sein kann, z.B. durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure;

Beispiele von (Poly)Alkylenglykol-Einheiten mit veretherten Hydroxygruppen sind C₁-C₁₄-Alkyloxy-(poly)alkylenglykole (z.B. C₁-C₁₄-Alkyloxy-(poly)alkylenglykolphosphorylacetate), Beispiele von (Poly)Alkylenglykol-Einheiten mit veresterten Hydroxygruppen sind Sulfonium-(poly)alkylenglykole (z.B. Sulfonium-(poly)alkylenglykolphosphorylacetate) und deren Salze oder (Poly)Alkylenglykoldimethacrylate wie 1,4-Butandiolmethacrylat;

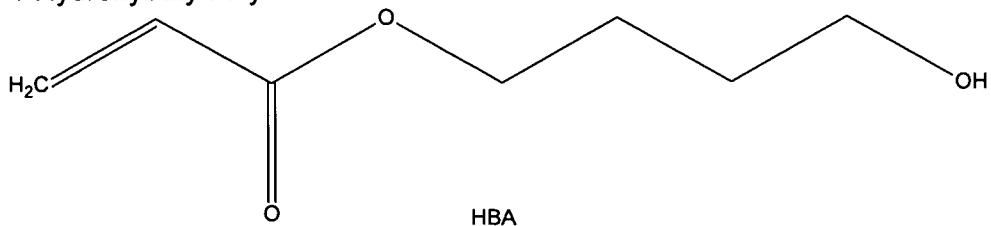
Die Polyalkylenglykolphosphorylacetate können eine Phosphorylacetatgruppe tragen (z.B. Polyethylenglykolphosphorylacetat, Polypropylenglykolphosphorylacetat, Polybutylenglykolphosphorylacetat, Polypentylenglykolphosphorylacetat oder Polyhexylenglykolphosphorylacetat) zwei oder mehr, bevorzugt zwei, Phosphorylacetatgruppen tragen, wie Polyethylenglykoldimethacrylat, Polypropylenglykoldimethacrylat, Polybutylenglykoldimethacrylat, Polypentylenglykoldimethacrylat oder Polyhexylenglykoldimethacrylat;

Die Polyalkylenglykolphosphorylacetate können auch zwei oder mehr voneinander verschiedene Polyalkylenglykol-Blöcke enthalten, z.B. Blöcke von Polymethylenglykol und Polyethylenglykol oder Blöcke von Polyethylenglykol und Polypropylenglykol (z.B. Bisomer PEM63PHD (Cognis), CAS 58916-75-9);

Der Polymerisationsgrad der Polyalkylenglykol-Einheiten oder Polyalkylenglykol-Blöcke liegt im Allgemeinen im Bereich von 1 bis 20, vorzugsweise im Bereich von 3 bis 10, besonderes bevorzugt im Bereich von 3 bis 6.

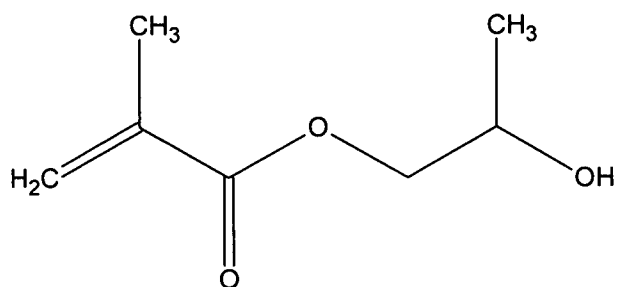
Beispiele bevorzugter (Meth)Acrylat-Comonomere sind nachfolgend aufgeführt:

4-Hydroxybutylacrylat



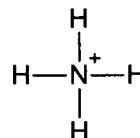
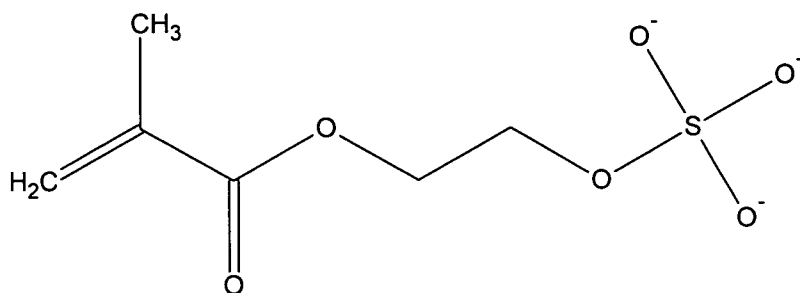
- 11 -

2-Hydroxypropylmethacrylat



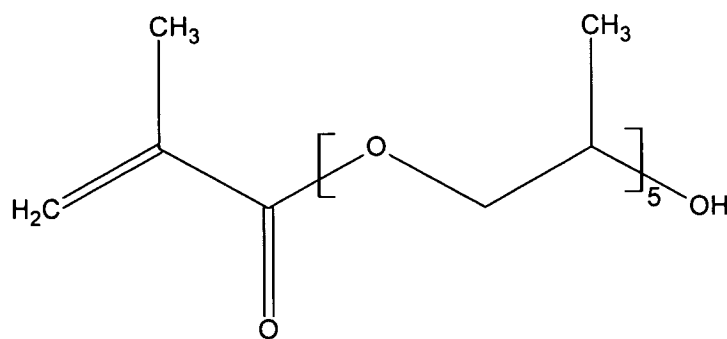
HPMA

Ammoniumsulfatoethylmethacrylat



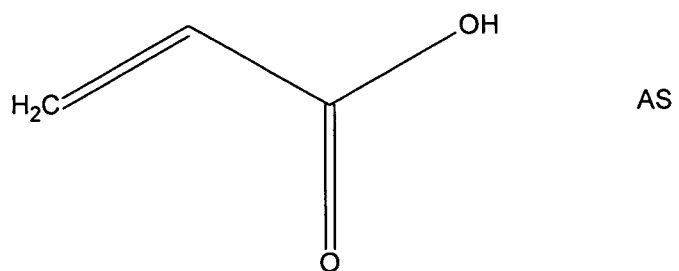
SEM

Pentapropylenglykolmethacrylat

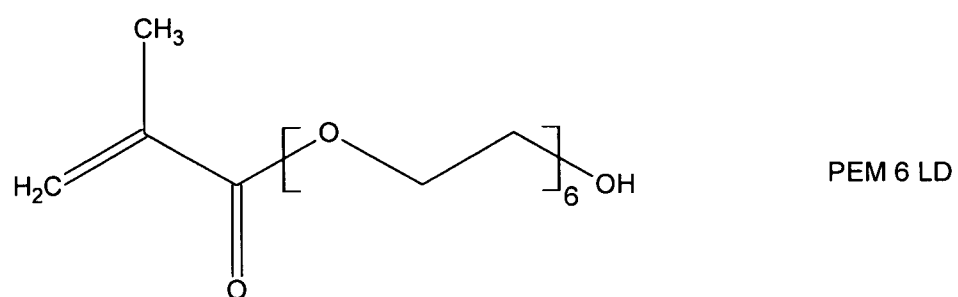


PPM 5 LI

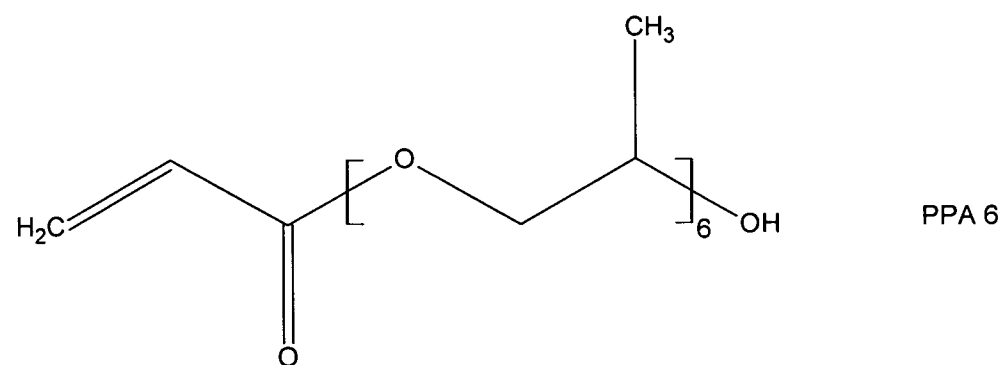
Acrylsäure



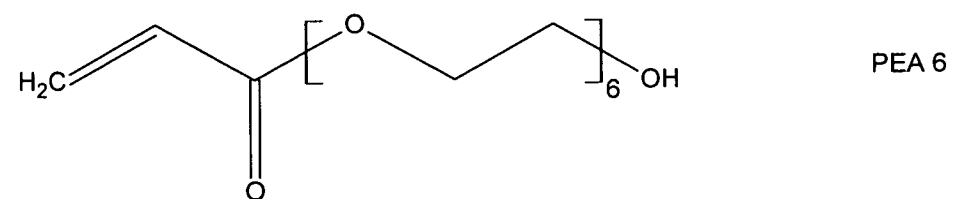
Hexaethylenglykolmethyacrylat



Hexapropylenglykolacrylat

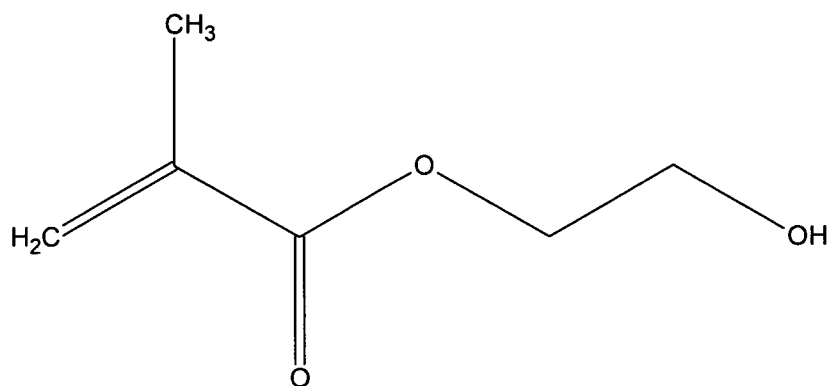


Hexaethylenglykolacrylat



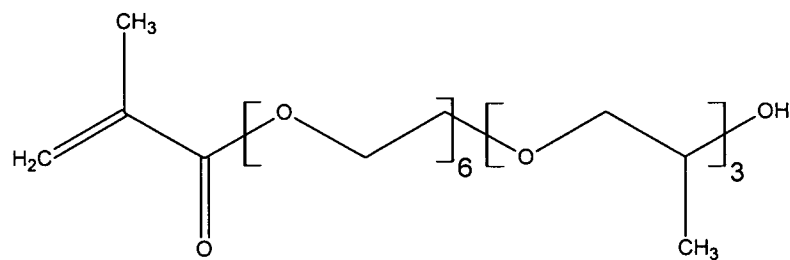
- 13 -

Hydroxyethylmethacrylat



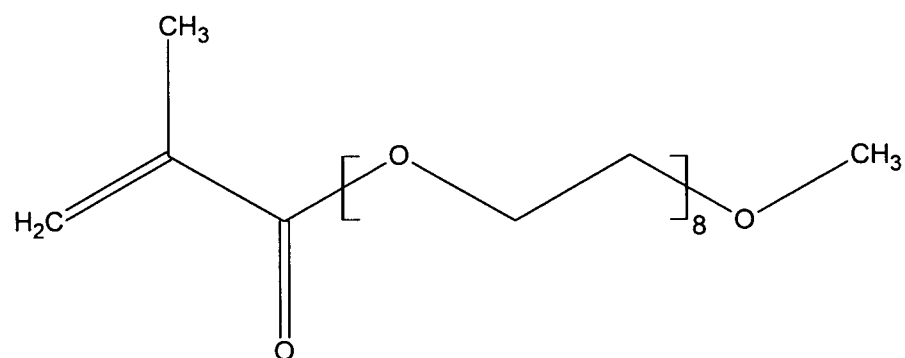
HEMA

Polyalkylenglycolmethacrylat (CAS-Nr. 589-75-9)



Bisomer PEM63PHD

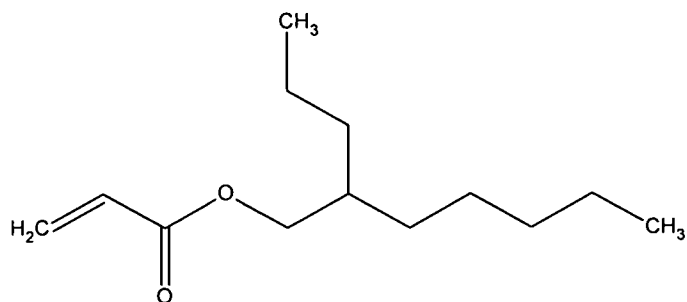
Methoxy-polyethylenglycolmethacrylat



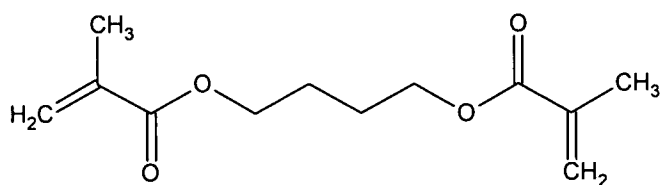
MPEG 350MA

2-Propylheptylacrylat (2-PHA)

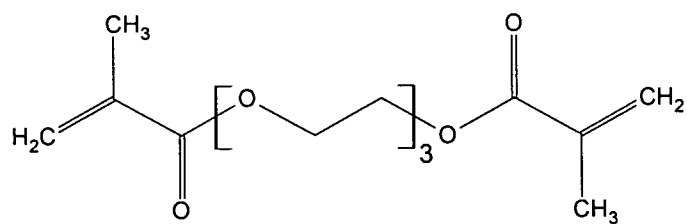
- 14 -



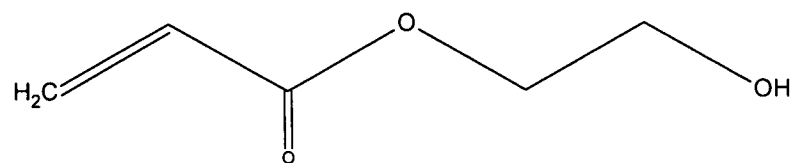
1,3-Butandiol dimethacrylat (BDDMA)



Triethylenglykoldimethacrylat (TEGDMA)

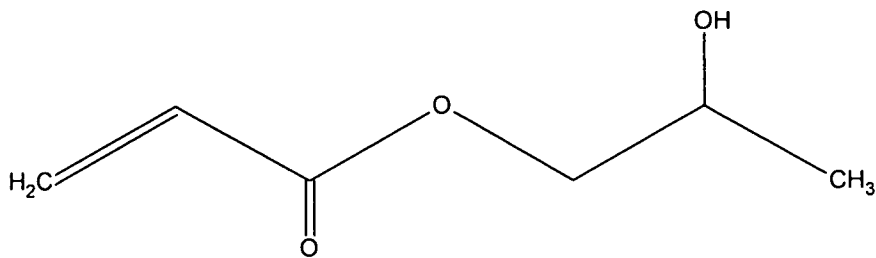


Hydroxyethylacrylat (HEA)

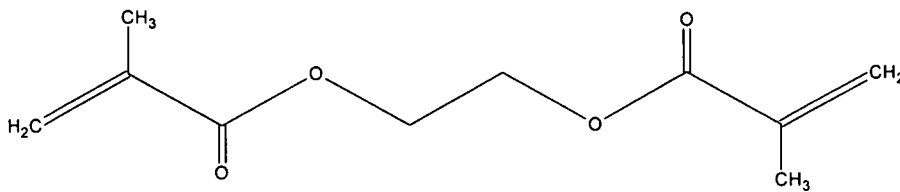


2-Hydroxypropylacrylat (HPA)

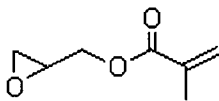
- 15 -



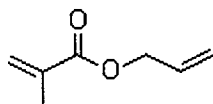
Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA)



Glycidylmethacrylat (GMA)



Allylmethacrylat (ALMA)



Die AMPS-Copolymere weisen im Allgemeinen einen Anteil an AMPS-Einheiten von größer 50 Mol-% auf, vorzugsweise im Bereich von 60 - 95 Mol-%, besonders bevorzugt von 80 bis 99 Mol-%, der Anteil an Comonomeren liegt im Allgemeinen kleiner 50 Mol-%, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 40 Mol-%, besonders bevorzugt von 1 bis 20 Mol-%.

Die Copolymere können durch an sich bekannte Verfahren erhalten werden, beispielsweise im Batch- oder im Semibatch-Verfahren. Beispielsweise werden zunächst entsprechende Mengen Wasser und Monomeren in einen temperierbaren Reaktor geleitet und unter Inertgas-Atmosphäre gesetzt. Die Vorlage dann gerührt, auf Reaktionstemperatur gebracht (vorzugsweise im Bereich von ca. 70 - 80 °C) und Initiator zugesetzt, vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung. Als Initiator eignen

sich bekannte Initiatoren für radikalische Polymerisationen, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat, oder H_2O_2 basierte Mischungen, z.B. Mischungen von H_2O_2 mit Zitronensäure. Die maximale Temperatur wird abgewartet und sobald die Temperatur im Reaktor sinkt erfolgt entweder a) die Zudosierung der restlichen Monomere und anschließend eine Nachreaktion (Semibatch-Verfahren), oder b) direkt die Nachreaktion (Batch-Verfahren). Danach wird das erhaltene Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und das Copolymer aus der wässrigen Lösung isoliert, z.B. durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln wie Hexan oder Methylenchlorid und anschließendes Abdestillieren des Lösungsmittels. Danach kann das Copolymer mit organischem Lösungsmittel gewaschen und getrocknet werden. Das erhaltene Reaktionsgemisch kann auch direkt weiterverarbeitet werden, in diesem Falle ist es von Vorteil, der wässrigen Copolymer-Lösung ein Konservierungsmittel zuzusetzen.

Die AMPS-Copolymere eignen sich als Schutzkolloide bei der Herstellung von Mikrokapseln. Verschiedene der beschriebenen AMPS-Copolymere sind neu und somit ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung, ebenso wie die Verwendung dieser Copolymere zur Herstellung von Mikrokapseln, beispielsweise Mikrokapseln von Phenol-Aldehyd-Polymeren wie Phenol-Formaldehyd-Polymeren, Melamin-Formaldehyd-Polymeren, Polyurethanen, Gelatine, Polyamiden oder Polyharnstoffen. Vorzugsweise eignen sich die erfindungsgemäßen Copolymere als Schutzkolloide zur Herstellung der Mikrokapseln der vorliegenden Erfindung.

Bevorzugte Mikrokapseln der vorliegenden Erfindung weisen folgende Komponenten a), b), und c) auf:

Phloroglucin, Glutardialdehyd, AMPS/Hydroxyethylmethacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Succindialdehyd, AMPS/Hydroxyethylmethacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Glyoxal, AMPS/Hydroxyethylmethacrylat-Copolymer;

Phloroglucin, Glutardialdehyd, AMPS/Hydroxyethylacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Succindialdehyd, AMPS/Hydroxyethylacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Glyoxal, AMPS/Hydroxyethylacrylat-Copolymer;

Phloroglucin, Glutardialdehyd, AMPS/Hydroxypropylmethacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Succindialdehyd, AMPS/Hydroxypropylmethacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Glyoxal, AMPS/Hydroxypropylmethacrylat-Copolymer;

Phloroglucin, Glutardialdehyd, AMPS/Hydroxypropylacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Succindialdehyd, AMPS/Hydroxypropylacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Glyoxal, AMPS/Hydroxypropylacrylat-Copolymer;

Phloroglucin, Glutardialdehyd, AMPS/Hydroxybutylmethacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Succindialdehyd, AMPS/Hydroxybutylmethacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Glyoxal, AMPS/Hydroxybutylmethacrylat-Copolymer;

Phloroglucin, Glutardialdehyd, AMPS/Hydroxybutylacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Succindialdehyd, AMPS/Hydroxybutylacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Glyoxal, AMPS/Hydroxybutylacrylat-Copolymer;

Phloroglucin, Glutardialdehyd, AMPS/Polyethylenglykolmonomethacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Succindialdehyd, AMPS/Polyethylenglykolmonomethacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Glyoxal, AMPS/ Polyethylenglykolmonomethacrylat-Copolymer;

Phloroglucin, Glutardialdehyd, AMPS/Polyethylenglykolmonoacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Succindialdehyd, AMPS/Polyethylenglykolmonoacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Glyoxal, AMPS/ Polyethylenglykolmonoacrylat-Copolymer;

Phloroglucin, Glutardialdehyd, AMPS/Polypropylenglykolmonomethacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Succindialdehyd, AMPS/Polypropylenglykolmonomethacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Glyoxal, AMPS/ Polypropylenglykolmonomethacrylat-Copolymer;

Phloroglucin, Glutardialdehyd, AMPS/Polypropylenglykolmonoacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Succindialdehyd, AMPS/Polypropylenglykolmonoacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Glyoxal, AMPS/ Polypropylenglykolmonoacrylat-Copolymer;

Phloroglucin, Glutardialdehyd, AMPS/Methoxy-polyethylenglykolmonomethacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Succindialdehyd, AMPS/Methoxy-polyethylenglykolmonomethacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Glyoxal, AMPS/ Methoxy-polyethylenglykolmonomethacrylat-Copolymer;

Phloroglucin, Glutardialdehyd, AMPS/Methoxy-polyethylenglykolmonoacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Succindialdehyd, AMPS/Methoxy-polyethylenglykolmonoacrylat-Copolymer;
Phloroglucin, Glyoxal, AMPS/ Methoxy-polyethylenglykolmonoacrylat-Copolymer;

Resorcin, Glutardialdehyd, AMPS/Hydroxyethylmethacrylat-Copolymer;
Resorcin, Succindialdehyd, AMPS/Hydroxyethylmethacrylat-Copolymer;
Resorcin, Glyoxal, AMPS/Hydroxyethylmethacrylat-Copolymer;

Resorcin, Glutardialdehyd, AMPS/Hydroxyethylacrylat-Copolymer;
Resorcin, Succindialdehyd, AMPS/Hydroxyethylacrylat-Copolymer;
Resorcin, Glyoxal, AMPS/Hydroxyethylacrylat-Copolymer;

Resorcin, Glutardialdehyd, AMPS/Hydroxypropylmethacrylat-Copolymer;
Resorcin, Succindialdehyd, AMPS/Hydroxypropylmethacrylat-Copolymer;
Resorcin, Glyoxal, AMPS/Hydroxypropylmethacrylat-Copolymer;

Resorcin, Glutardialdehyd, AMPS/Hydroxypropylacrylat-Copolymer;
Resorcin, Succindialdehyd, AMPS/Hydroxypropylacrylat-Copolymer;
Resorcin, Glyoxal, AMPS/Hydroxypropylacrylat-Copolymer;

Resorcin, Glutardialdehyd, AMPS/Hydroxybutylmethacrylat-Copolymer;
Resorcin, Succindialdehyd, AMPS/Hydroxybutylmethacrylat-Copolymer;
Resorcin, Glyoxal, AMPS/Hydroxybutylmethacrylat-Copolymer;

Resorcin, Glutardialdehyd, AMPS/Hydroxybutylacrylat-Copolymer;
Resorcin, Succindialdehyd, AMPS/Hydroxybutylacrylat-Copolymer;
Resorcin, Glyoxal, AMPS/Hydroxybutylacrylat-Copolymer;

Resorcin, Glutardialdehyd, AMPS/Polyethylenglykolmonomethacrylat-Copolymer;
Resorcin, Succindialdehyd, AMPS/Polyethylenglykolmonomethacrylat-Copolymer;
Resorcin, Glyoxal, AMPS/ Polyethylenglykolmonomethacrylat-Copolymer;

Resorcin, Glutardialdehyd, AMPS/Polyethylenglykolmonoacrylat-Copolymer;
Resorcin, Succindialdehyd, AMPS/Polyethylenglykolmonoacrylat-Copolymer;
Resorcin, Glyoxal, AMPS/ Polyethylenglykolmonoacrylat-Copolymer;

Resorcin, Glutardialdehyd, AMPS/Polypropylenglykolmonomethacrylat-Copolymer;
Resorcin, Succindialdehyd, AMPS/Polypropylenglykolmonomethacrylat-Copolymer;
Resorcin, Glyoxal, AMPS/ Polypropylenglykolmonomethacrylat-Copolymer;

Resorcin, Glutardialdehyd, AMPS/Polypropylenglykolmonoacrylat-Copolymer;
Resorcin, Succindialdehyd, AMPS/Polypropylenglykolmonoacrylat-Copolymer;
Resorcin, Glyoxal, AMPS/ Polypropylenglykolmonoacrylat-Copolymer;

Resorcin, Glutardialdehyd, AMPS/Methoxy-polyethylenglykolmonomethacrylat-Copolymer;
Resorcin, Succindialdehyd, AMPS/Methoxy-polyethylenglykolmonomethacrylat-Copolymer;

Resorcin, Glyoxal, AMPS/ Methoxy-polyethylenglykolmonomethacrylat-Copolymer;

Resorcin, Glutardialdehyd, AMPS/Methoxy-polyethylenglykolmonoacrylat-Copolymer;

Resorcin, Succindialdehyd, AMPS/Methoxy-polyethylenglykolmonoacrylat-Copolymer;

Resorcin, Glyoxal, AMPS/ Methoxy-polyethylenglykolmonoacrylat-Copolymer;

In einer Ausführung der Erfindung können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapseln zusätzlich eines oder mehrere stickstoffhaltige oder siliciumdioxidhaltige Agentien verwendet werden. Dabei können die stickstoffhaltigen Agentien in das Harz einpolymerisiert werden (z.B. um das Eigenschaftsprofil des Harzes abzurunden) oder zur Nachbehandlung verwendet werden.

Dabei kommen bevorzugt heterocyclische Verbindungen mit mindestens einem Stickstoffatom als Heteroatom, welches entweder mit einem aminosubstituierten Kohlenstoffatom oder einer Carbonylgruppe benachbart ist, wie zum Beispiel Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyrrolidon, Aminopyridin und davon abgeleitete Verbindungen zum Einsatz. Vorteilhafte Verbindungen dieser Gattung sind Aminopyridin und davon abgeleitete Verbindungen. Geeignet sind prinzipiell alle Aminopyridine, wie zum Beispiel Melamin, 2,6-Diaminopyridin, substituierte und dimere Aminopyridine und aus diesen Verbindungen hergestellte Mischungen. Vorteilhaft sind weiterhin Polyamide und Dicyandiamid, Harnstoff und seine Derivate sowie Pyrrolidon und davon abgeleitete Verbindungen. Beispiele für geeignete Pyrrolidone sind zum Beispiel Imidazolidinon und davon abgeleitete Verbindungen, wie zum Beispiel Hydantoin, dessen Derivate besonders vorteilhaft sind, insbesondere vorteilhaft sind von diesen Verbindungen Allantoin und seine Derivate. Besonders vorteilhaft sind weiter Triamino-1,3,5-Triazin (Melamin) und seine Derivate.

Es sei besonders betont, dass es sich bei der Nachbehandlung um eine „reine“ Nachbehandlung der Oberfläche handelt, um zu dieser bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mikrokapseln zu gelangen. Mit anderen Worten: in dieser bevorzugten Ausführungsform ist das besagte stickstoffhaltige Agens nicht gleichmäßig am Aufbau der gesamten Kapselwand beteiligt sondern überwiegend auf die äußere Oberfläche der Kapselwände konzentriert. Die Nachbehandlung kann auch mit Kieselgel (insb. amorphem hydrophobem Kieselgel) oder mit aromatischen Alkoholen a) erfolgen, wobei diese bevorzugt als Schlemmen eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mikrokapseldispersionen, die eine oder mehrere der erfindungsgemäßen Mikrokapseln enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem die Verwendung eines erfindungsgemäß umzusetzenden aromatischen Alkohols (oder dessen Derivat, insbesondere Ether), zur Umsetzung mit einer erfindungsgemäß umzusetzenden aldehydischen Komponente zur Ausbildung der Kapselwände von Mikrokapseln. Dabei kann der freie Alkohol oder dessen Ether auch als Mischung vorliegen. Es ist bevorzugt, dass durch die erfindungsgemäße Verwendung formaldehydfreie Mikrokapseln zur Verfügung gestellt werden. Es können dem Reaktionsgemisch allerdings geringe Mengen Formaldehyd zugesetzt werden, im Allgemeinen weniger als 0,05 Mol-Gew.% bezogen auf den Gesamtansatz, beispielsweise als Konservierungsmittel.

Der vorliegenden Erfindung liegt als weiterer Gegenstand ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapseln oder Mikrokapseldispersionen zu Grunde, wobei der mindestens eine erfindungsgemäß umzusetzende aromatische Alkohol, die mindestens eine erfindungsgemäß umzusetzende aldehydische Komponente, die mindestens zwei C-Atome pro Molekül aufweist, und optional mindestens ein (Meth)Acrylatpolymer, gegebenenfalls in Gegenwart mindestens einer zu verkapselnde Substanz (Kernmaterial), zusammen- und zur Reaktion gebracht werden und durch spätere Temperaturerhöhung die Aushärtung der Kapseln erfolgt. Dabei ist es besonders bevorzugt, dass der pH-Wert im Laufe des Verfahrens erhöht wird.

Vorzugsweise wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zunächst

- a) der mindestens eine aromatische Alkohol und/oder dessen Derivat oder Ether und die mindestens eine aldehydische Komponente und optional mindestens ein (Meth)Acrylatpolymer und mindestens eine zu verkapselnde Substanz bei einer Temperatur von 40 bis 65°C und einem pH-Wert zwischen 6 und 9, vorzugsweise 7 und 8,5 zusammengebracht und
- b) in einem späteren Verfahrensschritt bei einer Temperatur von 40 bis 65 °C der pH-Wert auf über 9, vorzugsweise zwischen 9,5 und 11 angehoben, wobei
- c) später die Aushärtung der Kapseln durch Temperaturerhöhung auf 60°C bis 110°C, vorzugsweise 70°C bis 90°C, insbesondere 80 °C durchgeführt wird.

Wird jedoch Phloroglucin als Alkoholkomponente verwendet, wird vorteilhafter im Sauren gehärtet; bevorzugt liegt der pH Wert dann bei höchstens 4, insbesondere bevorzugt zwischen 3 und 4, zum Beispiel zwischen 3,2 – 3,5.

Durch die gewählten Parameter der Temperatur, des pH-Wertes und/oder der Rührgeschwindigkeit können die Ausbeute und Qualität der erfindungsgemäßen Mikrokapseln

oder Mikrokapseldispersionen beeinflusst werden. Insbesondere kann eine zu niedrige Temperatur dazu führen, dass die Kapselwand weniger dicht ausgebildet wird. Dies ist dem Fachmann erkennbar an einer verminderten Ausbeute sowie Abscheidung von Kernmaterial als Kondensat im Filter des Trockners. Andererseits sollte darauf geachtet werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu hoch ist, da sich sonst nur wenig Wandmaterial um die Kapseln legt, bzw. zu viel freies Wandmaterial außerhalb der Kapseln vorliegt. Dieses freie Wandmaterial kann dann in Teilchen vorliegen, die größer sind als die Kapseln.

Die Alkalität kann ebenfalls von Bedeutung für die Qualität der erfindungsgemäßen Mikrokapseln sein. Daneben beeinflusst der pH-Wert im Rahmen der Prozessführung die Tendenz zum Gelieren des Ansatzes. Sofern die Teilchenbildung (Schritt b) oben bei einem pH-Wert von 9 oder niedriger durchgeführt wird, könnte der Ansatz gelieren.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zum Einstellen der Alkalität ein Alkalisalz, vorzugsweise Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat verwendet. Natriumcarbonat ist bevorzugt, da damit die Gefahr des Gelierens verringert wird.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann zu Beginn der Umsetzung (Verfahrensschritt a)) des aromatischen Alkohols mit der aldehydischen Komponente gerührt werden, wobei die Rührgeschwindigkeit bei 500 bis 2500 U/min, insbesondere bei 1000 bis 2000 U/min liegen kann. Zu dem erhaltenen Vorkondensat kann anschließend optionale das (Meth)Acrylat-Polymer und die zu verkapselnde Substanz zugeben werden. Vorzugsweise wird später und zwar unmittelbar vor oder während der Anhebung der Alkalität (Verfahrensschritt b) die Rührgeschwindigkeit erhöht, wobei sie dann bei 3000 bis 5000 U/min, insbesondere bei 3500 bis 4500 U/min, vor allem bei 4000 U/min liegen kann.

Vorzugsweise wird die so erhöhte Rührgeschwindigkeit so lange beibehalten, bis die Viskositätswerte der Mischung sinken, wobei nach Einsetzen einer Viskositätsabnahme die Rührgeschwindigkeit gesenkt wird, vorzugsweise auf 500 bis 2500 U/min, besonders bevorzugt auf 1000 bis 2000 U/min. Ein früheres Absenken der Rührgeschwindigkeit kann ebenfalls zum unerwünschten Gelieren des Ansatzes führen.

Vorzugsweise wird nach Beginn der beschriebenen Viskositätsabnahme mindestens 20 Minuten, besonders bevorzugt zwischen 30 und 180 Minuten bei einer Rührgeschwindigkeit von 1000 bis 2000 U/min und einer Temperatur von 40 bis 65°C weiter gerührt, bevor in Verfahrensschritt c) die Aushärtung der Kapseln durch Temperaturerhöhung erfolgt. Diese Phase nach Beginn der beschriebenen Viskositätsabnahme und vor Aushärtung der Kapseln wird in der vorliegenden Erfindung auch als Ruhephase

bezeichnet. Die Ruhephase kann vorzugsweise dazu dienen, um die Präformierung ausreichend stabiler Kapselwände zu erreichen, mit anderen Worten, die Kapselwände so stabil auszubilden, dass kein Kernmaterial mehr entweicht.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen Mikrokapseln oder Mikrokapseldispersionen für die kontrollierte Freisetzung von Kernmaterialien wie Wirkstoffen, die vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe der Duftstoffe, Pestizide, Herbizide, Schmiermittel, Gleitmittel, Insektizide, antimikrobiellen Wirkstoffe, pharmazeutischen Wirkstoffe, kosmetischen Wirkstoffe, Latentwärmespeicher (z.B. Wachse), Katalysatoren (z. B. organische Carbonate), Selbstheilungsagenzien (z.B. Norbornen, Dicyclopentadien), Beschichtungssysteme wie Lacke (z.B. Duftlacke), hydrophobe Wachse, hydrophobe En-Komponenten oder hydrophobe Lösungsmittel.

Außerdem sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Produkte, die erfindungsgemäße Mikrokapseln oder Mikrokapseldispersionen enthalten und deren Verwendung vorzugsweise auf einem Anwendungsfeld liegt, das ausgewählt ist aus den Gebieten Lacktechnologie wie Lackherstellung, Bauchemie, Dentaltechnik vorzugsweise als Bestandteil für schnell härtende Zahnfüllmassen, Selbstheilungssysteme, Kosmetik vorzugsweise für Duft- und Aromaöle, Pharmazie vorzugsweise als Wirkstoffträger, Medizintechnik, Waschen, Reinigen, Desinfizieren, Kleben, der Behandlung von Pflanzen, vorzugsweise als Fungizid, Pestizid, Insektizid, Herbizid oder Korrosionsschutz.

Die Mikrokapseln weisen im Allgemeinen einen mittleren Durchmesser von 1-1000 μm auf. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind vom Begriff Mikrokapsel auch Nanokapseln umfasst, d.h. Kapseln mit einem mittleren Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$. Die Kapseln weisen vorzugsweise einen mittleren Durchmesser von 0,1 bis 100 μm auf. Die Wandstärke kann zum Beispiel 0,05 bis 10 μm betragen.

Es ist auch die Herstellung von Vollkugeln möglich, also Kapseln, die kein Kernmaterial umschließen. Diese Vollkugeln können sogar einen mittleren Durchmesser von unter 500nm (vorzugsweise zwischen 300 und 400 nm) aufweisen. Dabei kann es sich vorzugsweise um monodisperse Vollkugeln handeln. Zur Herstellung dieser Vollkugeln kann in einer Ausführungsform Phloroglucin verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Vollkugeln können als Standard- oder Kontrollansatz zum Beispiel in der Medizintechnik (z.B. als Eichlösung in Partikelsizern oder Erythrozytenzählern) Verwendung finden oder als abrasiver Bestandteil in Scheuermitteln, für dekorative Effekte oder als Abstandhalter für verdruckbare Lacke mit druckempfindlichen Partikeln genutzt werden.

Beispiel 1: Herstellung von Copolymeren**a) AMPS-Hydroxybutylacrylat**

Für den 1500 g Ansatz werden 891 g demineralisiertes Wasser zusammen mit 585 g AMPS (50-% wässrige Lösung) und 7,5 g 4-Hydroxybutylacrylat (HBA) in den Reaktor gefüllt und unter Schutzgas-Atmosphäre gesetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren (400 rpm) auf 75 °C aufgeheizt. Von dem wasserlöslichen Initiator Natriumperoxodisulfat werden 0,03 g in 15 g Wasser gelöst und mittels einer Spritze in den Reaktor injiziert, wenn die Reaktionstemperatur erreicht ist. Nach Erreichen der Maximaltemperatur beginnt eine Stunde Nachreaktion. Anschließend wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 1,5 g Konservierungsmittel versetzt.

Die wässrige Lösung wird charakterisiert über die Viskosität, Festkörper-Gehalt und den pH-Wert. Die Viskosität beträgt 540 mPas (gemessen bei 20 rpm Brookfield), der Festkörper-Gehalt beträgt 21 % und der pH-Wert liegt bei 3,3. Es werden 3 g Copolymer auf eine Petrischale gegeben und 24 Stunden bei 160 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Auswaage beträgt 0,69 g, was einer Ausbeute von 21,6 % entspricht.

b) AMPS-Polyakylenglykolmonomethacrylat

Die Vorlage besteht aus 912 g demineralisiertem Wasser, 240 g AMPS und 7,5 g Poly(ethylen/propylen)glykolmonomethacrylat (Bisomer PEM 63P HD von Cognis, CAS-Nr. 589-75-9). Die Mischung wird unter Schutzgas-Atmosphäre gesetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren (400 rpm) auf 75 °C aufgeheizt. 1,5 g Natriumperoxodisulfat werden in 15 g Wasser gelöst und mit einer Spritze in den Reaktor überführt. Nachdem die Temperatur im Reaktor ein Maximum erreicht hat und zu sinken beginnt, werden 240 g AMPS mit 83 g PEM 63P HD mittels Schlauchpumpe über einen Zeitraum von einer Stunde zu dosiert. Anschließend erfolgt eine halbstündige Nachreaktion. Anschließend wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 1,5 g Konservierungsmittel versetzt.

Die wässrige Lösung wird charakterisiert über die Viskosität, Festkörper-Gehalt und den pH-Wert. Die Viskosität beträgt 110 mPas (gemessen bei 20 rpm Brookfield), der Festkörper-Gehalt beträgt 23 % und der pH-Wert ist 3,1. Es werden 3 g Copolymer auf eine Petrischale gegeben und 24 Stunden bei 160 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Auswaage beträgt 0,68 g, was einer Ausbeute von 21,6 % entspricht.

Beispiel 2: Resorcin-Kapsel

In einem 400 ml-Becherglas werden 5,5 g Resorcin unter Rühren (Rührgeschwindigkeit: etwa 1500 U/min) in 70 g Wasser gelöst und anschließend mit 2,0 g Natriumcar-

bonat-Lösung (20 Gew.-%ig) versetzt, worauf der pH-Wert bei ca. 7,9 liegt. Diese Lösung wird auf eine Temperatur von etwa 52 °C erwärmt. Anschließend werden 25,5 g Glutardialdehyd hinzugegeben.

Das Gemisch wird weitere ca. 10 Minuten bei einer Rührgeschwindigkeit von etwa 1500 U/min und einer Temperatur von etwa 52 °C gerührt (Vorkondensationszeit). Danach werden etwa 20 g Wasser ergänzt und ca. 2 Minuten später 1 g eines der Schutzkolloide a) Copolymer 1a, b) Copolymer 1b und c) Poly-AMPS (AMPS-Homopolymer) und wieder ca. 2 Minuten später 55 g Palatinol A (= Diethylphthalat) hinzugefügt. Direkt im Anschluss wird die Rührgeschwindigkeit auf etwa 4000 U/min erhöht und etwa zur gleichen Zeit erfolgt die Zugabe von 20,0 g Natriumcarbonat-Lösung (20 Gew.-%ig). Danach liegt der pH-Wert der Mischung bei etwa 9,7. In der Folgezeit nehmen die Viskosität und das Volumen der Mischung zu. Es wird so lange bei einer Rührgeschwindigkeit von etwa 4000 U/min weitergerührt, bis die Viskosität wieder gesunken ist. Erst danach wird die Rührgeschwindigkeit auf etwa 1500 U/min abgesenkt. Bei einer Temperatur von etwa 52 °C und etwa gleichbleibender Rührgeschwindigkeit wird der Ansatz weitere ca. 60 Minuten gerührt. Diese Phase nennt man auch Ruhephase. Im Anschluss daran wird die Mischung auf ca. 80 °C aufgeheizt und die Kapseln bei dieser Temperatur über einen Zeitraum von 3 Stunden ausgehärtet.

Kapselgrößenverteilung – D (90) 5 – 10 µm; Verkapselungseffizienz ca. 90 %;

Trocknungsausbeute > 90 %; Festkörper der Slurry ca. 40 Gew %.

Die Wahl der Schutzkolloide sowie der Basen und Säuren zur erfolgreichen Verkapselung überstreicht einen großen Bereich, wobei bei den Basen solche bevorzugt sind, die katalytische Effekte bei der Reaktion der aromatischen Alkohole mit den Aldehyden hervorrufen. Dabei ist sowohl die Bildung von Resolen, als auch die Bildung von Novolak analogen Kapselwänden möglich.

Die erzeugten Kapseln sind formaldehydfrei und lassen sich als stabile Kern/Schale – Mikrokapseln aus der wässrigen Slurry heraus ohne Probleme zu einem trockenem fließfähigem Pulver verarbeiten.

Die Beladung der Kapseln kann mit hydrophoben Materialien gas, flüssig, fest und Substanzklassen erfolgen, welche unter den gegebenen Reaktionsbedingungen keine Neben- oder Parallelreaktionen eingehen.

Beispiel 3: Herstellung einer Vollkugel

Eine Lösung von 4,5 g Phloroglucin , 200 g Wasser und 32,2 g Glutardialdehyd – Lösung (50 %) wird 90 Minuten bei Raumtemperatur langsam gerührt.

- 25 -

Anschließend wird die Temperatur für 2 h bei 40 °C gehalten.

In dieser Zeit kommt es zur Bildung von Partikeln, die in diesem Fall bis zu einer Größe von 4 µm anwachsen und eine sehr enge Größenverteilung aufweisen.

Diese Partikel werden anschließend für 2 h bei 60 °C ausgehärtet. Die fertige Slurry hat einen pH Wert von 3,4.

Patentansprüche:

1. Mikrokapseln, deren Kapselwände ein Harz umfassen, welches durch Umsetzung
 - a) mindestens eines aromatischen Alkohols oder dessen Ether oder Derivat und
 - b) mindestens einer aldehydischen Komponente, die mindestens zwei C-Atome pro Molekül aufweist, und
 - c) optional mindestens eines (Meth)Acrylat-Polymeren, erhältlich ist.
2. Mikrokapseln nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der mindestens eine aromatische Alkohol pro Molekül mindestens zwei aromatisch gebundene freie Hydroxy-Gruppen aufweist.
3. Mikrokapseln nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der mindestens eine aromatische Alkohol ausgewählt ist aus den Phenolen, den Kresolen (*o*-, *m*- und *p*-Kresol), den Naphtholen (α - und β -Naphthol) und Thymol.
4. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei dem mindestens einen aromatischen Alkohol mindestens zwei freie Hydroxy-Gruppen unmittelbar an einen aromatischen Ring gebunden sind.
5. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der mindestens eine aromatische Alkohol ausgewählt ist aus den Phenolen mit zwei oder mehr Hydroxygruppen, vorzugsweise aus Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon und 1,4-Naphthohydrochinon, Phloroglucin, Pyrogallol, Hydroxyhydrochinon.
6. Mikrokapseln nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens zwei freien Hydroxy-Gruppen in meta-Stellung an einen aromatischen Ring gebunden sind.
7. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem aromatischen Alkohol um Resorcinol und/oder Phloroglucin handelt.
8. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass zusätzlich zu dem aromatischen Alkohol als weitere Komponente der Ether eines aromatischen Alkohols gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 mit umgesetzt wird.
9. Mikrokapseln nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Ether eines aromatischen Alkohols das Derivat eines gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 in freier Form umgesetzten Alkohols zum Einsatz kommt.

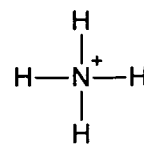
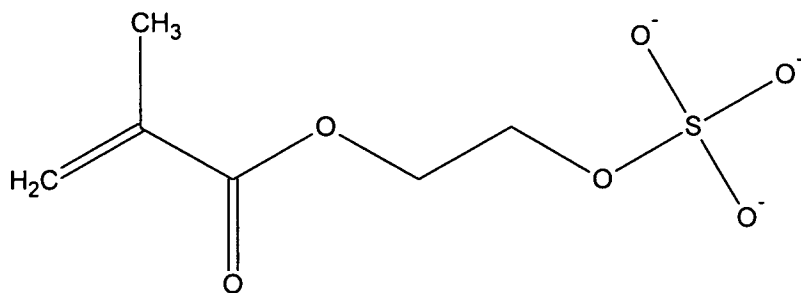
10. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die aldehydische Komponente ausgewählt ist aus den aliphatischen und aromatischen Aldehyden.
11. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die aldehydische Komponente ausgewählt ist aus Valeraldehyd, Capronaldehyd, Caprylaldehyd, Decanal, Succindialdehyd, Cyclohexancarbaldehyd, Cyclopentancarbaldehyd, 2-Methyl-1-propanal, 2-Methylpropionaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein, Aldosteron, Antimycin A, 8'-Apo- β -caroten-8'-al, Benzaldehyd, Butanal, Chloral, Citral, Citronellal, Crotonaldehyd, Dimethylaminobenzaldehyd, Folinsäure, Fosmidomycin, Furfural, Glutaraldehyd, Glycerinaldehyd, Glykolaldehyd, Glyoxal, Glyoxylsäure, Heptanal, 2-Hydroxybenzaldehyd, 3-Hydroxybutanal, Hydroxymethylfurfural, 4-Hydroxynonenal, Isobutanal, Isobutyraldehyd, Methacrolein, 2-Methylundecanal, Mucochlorsäure, N-Methylformamid, 2-Nitrobenzaldehyd, Nonanal, Octanal, Oleocanthal, Orlistat, Pentanal, Phenylethanal, Phycocyanin, Piperonal, Propanal, Propenal, Protocatechualdehyd, Retinal, Salicylaldehyd, Secologanin, Streptomycin, Strophanthidin, Tylosin, Vanillin, Zimtaldehyd.
12. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine aldehydische Komponente mindestens zwei freie Aldehyd-Gruppen pro Molekül aufweist.
13. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die aldehydische Komponente zwei Aldehydgruppen aufweist.
14. Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 10 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass als aldehydische Komponente mindestens Glutar- und/oder Succindialdehyd vorliegt.
15. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das (Meth)Acrylat-Polymer ein Homo- oder Copolymer eines polar funktionalisierten, vorzugsweise eines sulfonsäuregruppenhaltigen, (Meth)Acrylat-Monomers ist.
16. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das (Meth)Acrylat-Polymer ein Homo- oder Copolymer, vorzugsweise ein Copolymer, von 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure oder dessen Salzen ist.
17. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das (Meth)Acrylat-Polymer ein Copolymer von 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure oder dessen Salzen ist mit einem oder mehreren weiteren

(Meth)Acrylatmonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der (Meth)Acrylate, der Vinylverbindungen, der ungesättigten Di- oder Polycarbonsäuren und der Salze von Amylverbindungen oder Allylverbindungen.

18. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das molare Verhältnis von
- a) dem mindestens einen aromatischen Alkohol, zu
 - b) der mindestens einen aldehydischen Komponente, die mindestens zwei C-Atome pro Molekül aufweist,
- zwischen 1 zu 2 und 1 zu 3,5, bevorzugt zwischen 1 zu 2,4 und 1 zu 2,8 und besonders bevorzugt bei 1 zu 2,6 liegt.
19. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass zur Herstellung des Harzes zusätzlich d) ein stickstoffhaltiges Agens verwendet wird.
20. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kapseloberfläche mit einem stickstoffhaltigen Agens, vorzugsweise mit Melamin, mit Kieselgel oder aromatischem Alkohol a) nachbehandelt wird.
21. Mikrokapsel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der Kapsel ein Kernmaterial eingeschlossen ist.
22. Mikrokapseldispersion, enthaltend eine oder mehrere Mikrokapseln gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.
23. Copolymer, enthaltend Einheiten abgeleitet von
- a) 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure oder dessen Salzen (AMPS), und
 - b) einem oder mehreren (Meth)Acrylat-Comonomeren aus der Gruppe der Vinylester, (Meth)Acrylamide, Urethan-(Meth)Acrylate, C₂-C₁₄-Alkenyl-(Meth)Acrylate und deren Epoxide und Aziridine, und der Alkylenglykol-(Meth)Acrylate.
24. Copolymer gemäß Anspruch 23, worin die Alkylenglykol-(Meth)Acrylate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus:

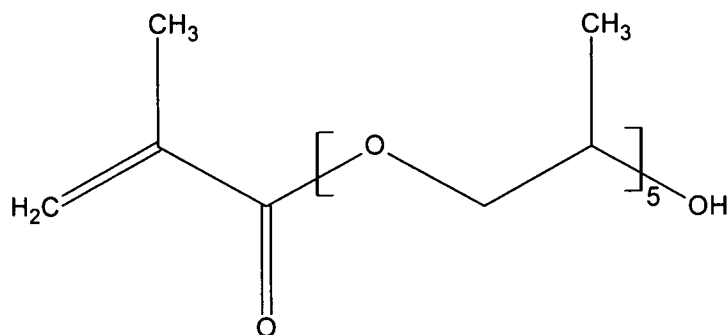
Ammoniumsulfatoethylmethacrylat

- 29 -



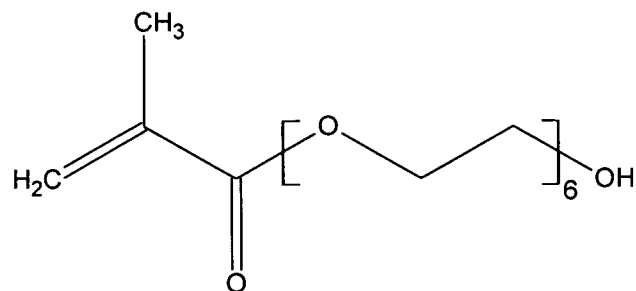
SEM

Pentapropylenglykolmethacrylat



PPM 5 LI

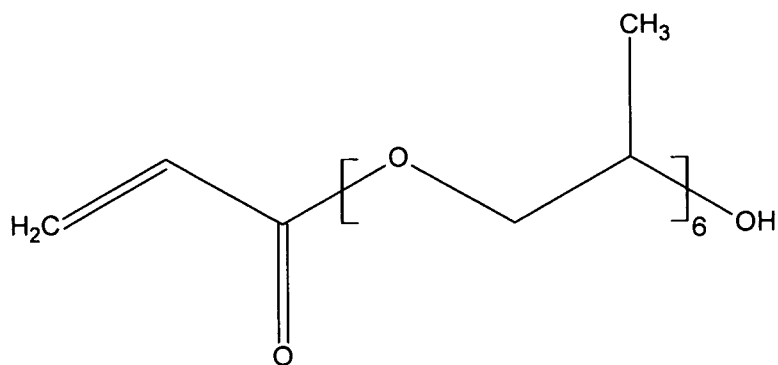
Hexaethylenglykolmethacrylat



PEM 6 LD

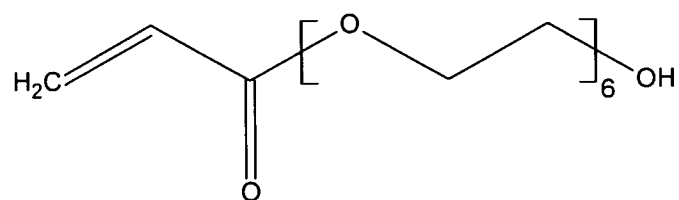
Hexapropylenglykolacrylat

- 30 -



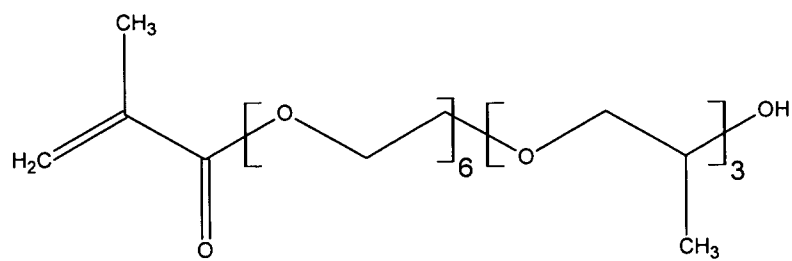
PPA 6

Hexaethylenglykolacrylat



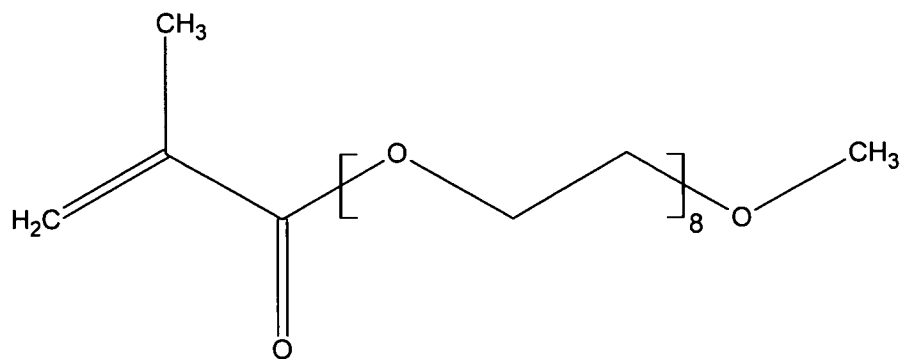
PEA 6

Polyalkylenglykolmethacrylat



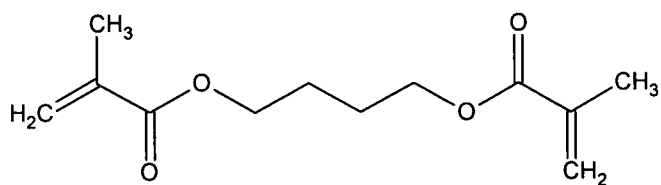
Bisomer PEM63PHD

Methoxy-polyethylenglykol-methacrylat

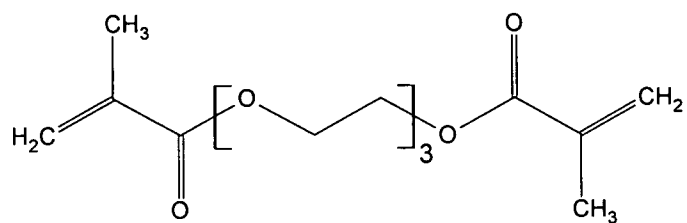


MPEG 350MA

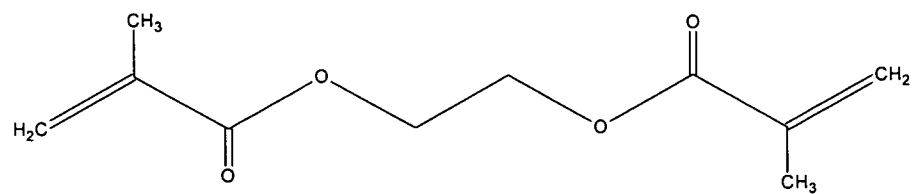
1,3-Butandiolmethacrylat (BDDMA)



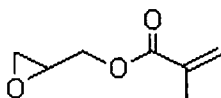
Triethylenglykoldimethacrylat (TEGDMA)



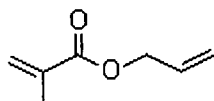
Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA)



Glycidymethacrylat (GMA)



Allylmethacrylat (ALMA)



25. Verwendung eines Copolymers gemäß Anspruch 23 oder 24 zur Herstellung einer Mikrokapsel.
26. Verwendung eines Copolymers gemäß Anspruch 23 oder 24 zur Herstellung einer Mikrokapsel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21.
27. Verwendung eines Copolymers gemäß Anspruch 23 oder 24 als Schutzkolloid.
28. Verwendung eines aromatischen Alkohols, zur Umsetzung mit einer aldehydischen Komponente, die mindestens zwei C-Atome pro Molekül aufweist, und optional einem (Meth)Acrylat-Polymeren zur Ausbildung der Kapselwände von Mikrokapseln.
29. Verwendung nach Anspruch 28, **dadurch gekennzeichnet**, dass dadurch formaldehydfreie Mikrokapseln gebildet werden.
30. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21 oder Mikrokapseldispersionen gemäß Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, dass
 - a) der mindestens eine aromatische Alkohol dessen Ether oder Derivat, die mindestens eine aldehydische Komponente, die mindestens zwei C-Atome pro Molekül aufweist, und optional das mindestens eine (Meth)Acrylat-Polymer, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Kernmaterials, zusammen- und zur Reaktion gebracht werden
 - b) und später durch Temperaturerhöhung die Aushärtung der Kapseln erfolgt.
31. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln oder Mikrokapseldispersionen nach Anspruch 30, **dadurch gekennzeichnet**, dass der pH-Wert im Laufe des Verfahrens erhöht wird.

32. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln oder Mikrokapseldispersionen nach einem oder beiden der Ansprüche 30 oder 31, **dadurch gekennzeichnet**, dass
- a) der mindestens eine aromatische Alkohol, die mindestens eine aldehydische Komponente und optional mindestens ein (Meth)Acrylat-Polymer und mindestens ein Kernmaterial bei einer Temperatur von 40 bis 65°C und einem pH-Wert zwischen 6 und 9, vorzugsweise 7 und 8,5 zusammengebracht werden und
 - b) in einem späteren Verfahrensschritt bei einer Temperatur von 40 bis 65 °C der pH-Wert auf über 9, vorzugsweise zwischen 9,5 und 11 angehoben wird, und
 - c) später die Aushärtung der Kapseln durch Temperaturerhöhung auf 60°C bis 110°C, vorzugsweise 70°C bis 90°C durchgeführt wird.
33. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln oder Mikrokapseldispersionen nach einem oder beiden der Ansprüche 31 oder 32, **dadurch gekennzeichnet**, dass zum Einstellen der Alkalität ein Alkalisalz, vorzugsweise Alkalicarbonat, besonders bevorzugt Natriumcarbonat verwendet wird.
34. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln oder Mikrokapseldispersionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 30 bis 33, **dadurch gekennzeichnet**, dass während der Umsetzung des aromatischen Alkohols mit der aldehydischen Komponente und optional dem (Meth)Acrylat-Polymeren gerührt wird.
35. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln oder Mikrokapseldispersionen nach einem oder beiden der Ansprüche 33 oder 34, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Rührgeschwindigkeit unmittelbar vor oder während der Anhebung der Alkalität ebenfalls erhöht wird.
36. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln oder Mikrokapseldispersionen nach Anspruch 35, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erhöhte Rührgeschwindigkeit so lange beibehalten wird, bis die Viskositätswerte der Mischung sinken, wobei nach Einsetzen einer Viskositätsabnahme die Rührgeschwindigkeit gesenkt wird
37. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln oder Mikrokapseldispersionen nach Anspruch 36, **dadurch gekennzeichnet**, dass nach Beginn der Viskositätsabnahme mindestens 20 Minuten und vorzugsweise zwischen 30 und 180 Minuten weiter gerührt wird, bevor die Aushärtung der Kapseln durch Temperaturerhöhung erfolgt.
38. Verwendung von Mikrokapseln gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21 oder Mikrokapseldispersionen gemäß Anspruch 22 für die Freisetzung von Wirkstoffen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Duftstoffe,

Latentwärmespeicher, Lösungsmittel, Katalysatoren, Beschichtungssysteme, reaktiven (Meth)Acrylaten, En-Komponenten, antimikrobiellen Wirkstoffe, Schmiermittel, Gleitmittel, pharmazeutischen Wirkstoffe, kosmetischen Wirkstoffe, Selbstheilungsagenczien, Wachse und Pestizide wie Fungizide, Herbizide oder Insektizide.

5

39. Produkte, enthaltend Mikrokapseln gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21 oder Mikrokapseldispersionen gemäß Anspruch 22.

10

40. Verwendung von Produkten gemäß Anspruch 39 auf mindestens einem Anwendungsfeld ausgewählt aus den Gebieten Lacktechnologie, Bauchemie, Korrosionsschutz, Dentaltechnik, Selbstheilungssysteme, Kosmetik, Pharmazie, Waschen, Reinigen, Desinfizieren, Kleben, Behandlung von Pflanzen, vorzugsweise als Fungizid, Pestizid, Insektizid, Herbizid, oder Medizintechnik.