

(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
23. Februar 2006 (23.02.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/018130 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09K 5/06**, (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF Aktiengesellschaft**;
F28D 20/02, C04B 20/10, B01J 13/00 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/008354 (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
2. August 2005 (02.08.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
04018933.4 10. August 2004 (10.08.2004) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LANG-WIT-
TKOWSKI, Gabriele** [DE/DE]; Eichendorffstrasse
41, 68167 Mannheim (DE). **JAHNS, Ekkehard** [DE/DE];
Wintergasse 19/2, 69469 Weinheim (DE). **SCHMIDT,
Marco** [DE/DE]; Steinmetzergasse 6, 67346 Speyer (DE).
SENGE, Michael [DE/DE]; Blomberger Weg 7, 32657
Lemgo (DE). **STEFFEN, Markus** [DE/DE]; Bahnhof-
strasse 44, 67487 Maikammer (DE). **KOLTER, Karl**
[DE/DE]; Sudetenstr.1, 67117 Limburgerhof (DE).
- (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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COARSE-PARTICLE MICROCAPSULE PREPARATION

(54) Bezeichnung: GROBTEILIGE MIKROKAPSELZUBEREITUNG

(57) Abstract: The invention relates to a coarse-particle microcapsule preparation containing particles having a particle size of between 200 µm and 5 cm. Said preparation also contains microcapsules having a capsule core consisting of latent heat accumulator material, a duroplastic polymer as a capsule wall, and at least one polymer binding agent, the binding agent polymer thereof having thermoplastic properties in addition to film-forming properties under processing conditions. The binding agent calculated as a solid amounts to between 1 and 30 wt. % in relation to the total weight of the coarse-particle microcapsule preparation.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine grobteilige Mikrokapselzubereitung mit Teilchen, deren Teilchen-
größen im Bereich von 200 µm bis 5 cm liegen, enthaltend Mikrokapseln mit einem Kapselkern aus Latentwärmespeichermaterial
und einem duroplastischen Polymer als Kapselwand und ein oder mehrere polymere Bindemittel, deren Bindemittelpolymer thermo-
plastische und unter Verarbeitungsbedingungen filmbildende Eigenschaften hat, wobei der Bindemittelgehalt gerechnet als Feststoff
1 - 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der grobteiligen Mikrokapselzubereitung beträgt.

WO 2006/018130 A1

Grobteilige Mikrokapselzubereitung

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine grobteilige Mikrokapselzubereitung enthaltend mikroverkapselte Latentwärmespeicher und ein oder mehrere polymere Bindemittel sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Wärmetauschern und Baustoffen.
- 10 In den letzten Jahren sind als neue Materialkombination Baustoffe mit Latentwärmespeichern untersucht worden. Ihre Funktionsweise beruht auf der beim fest/flüssig-Phasenübergang auftretenden Umwandlungsenthalpie, die eine Energieaufnahme oder Energieabgabe an die Umgebung bedeutet. Sie können damit zur Temperaturkonstanthaltung in einem festgelegten Temperaturbereich verwendet werden. Da die
- 15 Latentwärmespeichermaterialien je nach Temperatur auch flüssig vorliegen, können sie nicht direkt mit Baustoffen verarbeitet werden, denn Emissionen an die Raumluft sowie die Trennung vom Baustoff wären zu befürchten.

20 Die EP-A-1 029 018 lehrt die Verwendung von Mikrokapseln mit einer Kapselwand aus einem hochvernetzten Methacrylsäureesterpolymer und einem Latentwärmespeicherkern in Bindebaustoffen wie Beton oder Gips. Da die Kapselwände nur eine Dicke im Bereich von 5 bis 500 nm haben, sind sie jedoch sehr druckempfindlich, ein Effekt der bei ihrer Verwendung in Durchschreibepapieren genutzt wird. Das schränkt jedoch ihre Verwendbarkeit ein.

25 Die DE-A-101 39 171 beschreibt die Verwendung von mikroverkapselten Latentwärmespeichermaterialien in Gipskartonplatten. Ferner lehrt die ältere US-Anmeldung Ser. No 60/573420 den Einsatz von mikroverkapselten Latentwärmespeichermaterialien in Spanplatten zusammen mit Melaminformaldehydharzen als Bindemittel.

30 Bei allen diesen verschiedenen Anwendungen werden die Mikrokapseln als Pulver mit Teilchengrößen im Bereich von 1 bis 50 µm eingesetzt. Pulver lassen sich jedoch oftmals schlecht verarbeiten. Die Folge sind Formulierungen mit einem hohen Bindemittelgehalt. Betrachtet man in den oben geschilderten Schriften das Verhältnis von Mikrokapseln zu Bindemittel gerechnet als Feststoff bezogen auf ihre Summe, so

35 reicht der Mikrokapselanteil bis maximal 30 Gew.-% und der Bindemittelanteil beträgt 70 Gew.-% und mehr. Eine Optimierung durch Vergrößerung des Latentwärmespeicheranteils, der ja dem Mikrokapselanteil entspricht, war daher wünschenswert.

40 Die JP 2001098259 beschreibt das Vermischen von mikroverkapseltem Latentwärmespeichermaterial mit Wasser und Zement und Zerkleinern des ausgehärteten Materials auf Teilchengrößen > 1 mm. Derartige Teilchen werden als Schüttungen in Wänden und Fußböden eingesetzt.

Die JP 2001303032 lehrt ein Mikrokapselextrudat aus einem Silikagelpigment und einer Mikrokapseldispersion, deren Mikrokapseln einen Kapselkern aus Latentwärmespeichermaterial haben.

5

Die US 6703 127 lehrt Makroteilchen, die gebildet werden, indem man mikroverkapseltes Latentwärmespeichermaterial in einer Lösung eines Verdickers suspendiert und durch Eintropfen in eine Vernetzerlösung die Tropfen aushärtet. Derart ausgehärtete Tropfen haben deutlich schlechtere anwendungstechnische

10 Eigenschaften.

Die GB 870 476 beschreibt Makrokapsel enthaltend Mikrokapseln mit einem filmbildenden Wandmaterial wie Gelatine, die durch eine Kapselwand aus einem solchen filmbildenden Polymer zu Clustern zusammengehalten werden. Derartige Makrokapseln haben viel schlechtere anwendungstechnische Eigenschaften, da sie zum Quellen neigen und empfindlich gegenüber Bakterien sind.

15

Die DE-A-102 00 316 lehrt die Herstellung von Kunststoffspritzteilen aus Kunststoffgranulat, dem vor der Einspritzung in den Formhohlraum Trägermaterialteile mit Latentwärmespeichern zugesetzt werden. Die Kapillarräume der mineralischen Trägermaterialien haben eine saugfähige Feststoffstruktur, in der die Latentwärmespeichermaterialien gehalten werden. Kapillarräume im Trägermaterial sind jedoch letztlich offene Systeme, so dass immer bei Temperaturerhöhungen, wenn die Latentwärmespeicher in die flüssige Phase wechseln, mit Austritt von flüssigem Wachs zu rechnen ist.

25

Die DE-A-100 58 101 beschreibt Latentwärmespeicherkörper mit einem äußeren Schalenkörper aus Hartkunststoff wie Polymethylmethacrylat und einer Füllung aus Latentwärmespeichermaterial. Diese Körper werden mittels eines Zweikomponentenspritzverfahrens hergestellt. Das Latentwärmespeichermaterial ist dabei durch Zusatz von Blockcopolymeren gelartig verfestigt. Auf diese Weise können durch abschließendes Walzen des Körpers große Wärmespeicherplatten hergestellt werden. Hier, wie auch in der DE-A-102 00 316, werden die Latentwärmespeichermaterialien direkt verarbeitet und eine Stabilisierung über die Wachszusätze erzielt.

35

Die DE-A-100 48 536 schließlich lehrt einen dynamischen Latentwärmespeicher mit einem gelartig verdickten Latentwärmespeichermaterial, zwischen dessen kleinen Teilchen ein Wärmeträger strömt. Das Funktionsprinzip beruht darauf, dass die Wärmeträgerflüssigkeit verdampft und bei Kontakt mit dem Latentwärmespeicher kondensiert und die Energie an ihn abgibt. Problematisch ist jedoch, dass die Teilchen durch Wärmezufuhr weich werden und die Strömungswege verengt werden.

40

Die Verwendung von gelartig verfestigten Latentwärmespeichermaterialien sowie einer zusätzlichen Stützstruktur hat überdies zur Folge, dass der Anteil des Latentwärmespeichermaterials bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung unter 50 Gew.-% liegt.

5

Die WO 200224789 ist mit Polymerblends aus Polyethylen befasst, die durch Vermischen von geschmolzenem Polyethylen mit mikroverkapselten Latentwärmespeichern und anschließendem Zerkleinern erhalten werden und in einem zweiten Verarbeitungsschritt mit Polypropylen zusammen extrudiert werden. Derartig erhaltene Pellets haben jedoch einen sehr geringen Latentwärmespeicheranteil, so dass die Wärmespeicherkapazität nur gering ist.

10

Daher war es ein Aspekt der vorliegenden Erfindung eine Latentwärmespeicherzubereitung zu finden, deren Anteil an Latentwärmespeichermaterial hoch ist und sie damit eine hohe Speicherenergie und einen hohen Wirkungsgrad besitzt.

15

Ferner sollte die Latentwärmespeicherzubereitung sich vorteilhaft in Wärmetauschern und in offenen Systemen, wie für zentrale und dezentrale Lüftung, einsetzen lassen.

Dem gemäß wurde die obengenannte grobteilige Mikrokapselzubereitung enthaltend ein oder mehrere mikroverkapselte Latentwärmespeichermaterialien und ein oder mehrere polymere Bindemittel gefunden.

Bevorzugt werden grobteilige Mikrokapselzubereitung mit Teilchen, deren Teilchengrößen im Bereich von 200 µm bis 5 cm liegen, enthaltend Mikrokapseln mit einem Kapselkern aus Latentwärmespeichermaterial und einem duroplastischen Polymer als Kapselwand und ein oder mehrere polymere Bindemittel, deren Bindemittelpolymer thermoplastische und unter Verarbeitungsbedingungen filmbildende Eigenschaften hat, wobei der Bindemittelgehalt gerechnet als Feststoff 1 – 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der grobteiligen Mikrokapselzubereitung beträgt sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Wärmetauschern und Baustoffen.

25

30

Unter grobteilig sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Teilchen zu verstehen, deren Abmessungen sich im Bereich von 200 µm bis 5 cm, bevorzugt 500 µm bis 2 cm bewegen. Diese Teilchen können dabei eine amorphe, kugelartige bis hin zu einer stäbchenförmigen Gestalt haben, abhängig von der jeweiligen Herstellungsmethode. In Fällen von kugelartigen Gebilden beträgt der mittlere Durchmesser 200 µm bis 2 cm, vorzugsweise 500 µm bis 1 cm. Stäbchenartige Formen haben in ihrer längsten Ausdehnung einen Wert von höchstens 5 cm, in der Regel im Bereich von 1 mm bis 2 cm. Die kürzeste Ausdehnung hat einen Wert von mindestens 200 µm, in der Regel von 500 µm bis 5 mm. Bei den stäbchenartigen Teilchen wird das Verhältnis von

35

40

Länge zu Durchmesser üblicherweise den Wert von 10 : 1, vorzugsweise den Wert 5 : 1 nicht überschreiten.

5 In den bevorzugten erfindungsgemäßen Mikrokapselzubereitungen sind 90 Gew.-% der Teilchen > 500 µm, vorzugsweise >700 µm insbesondere >1mm, bestimmt durch Siebtechnik.

Die erfindungsgemäßen Teilchen sind asymmetrische Aggregate aus Pulverpartikeln, die die Form einer Kugel, eines Stäbchen, eines Zylinders nur ungefähr aufweisen und deren Oberfläche oftmals uneben und zackig ist. Solche Teilchen werden oftmals auch als Granulat oder Agglomerat bezeichnet. Eine andere Form der Agglomerate sind Presslinge sogenannte Pellets oder Tabletten, wie sie von der Arzneimittelherstellung her bekannt sind.

15 Die erfindungsgemäßen grobteiligen Zubereitungen bestehen zu mindestens 90 Gew.-% überwiegend aus Mikrokapseln und polymerem Bindemitteln. Bevorzugt beträgt der Bindemittelgehalt, gerechnet als Feststoff, 1 - 40 Gew.-%, bevorzugt 1 – 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 – 25 Gew.-%, insbesondere 1 – 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 2 – 15 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der grobteiligen Zubereitung.

Bevorzugte Zubereitungen enthalten bezogen auf ihr Gesamtgewicht 55–94 Gew.-% Latentwärmespeichermaterial, 1 – 30 Gew.-% polymeres Bindemittel gerechnet als Feststoff, Mikrokapselwandmaterial sowie 0 – 10 Gew.-% sonstige Zusatzstoffe.

25 Besonders bevorzugt werden Zubereitungen, insbesondere Granulate, aus 85 - 99 Gew.-% mikroverkapselten Latentwärmespeichern, 1 - 15 Gew.-% polymerem Bindemittel gerechnet als Feststoff und 0 – 5 Gew.-% sonstigen Zusatzstoffen.

30 Da die grobteiligen Mikrokapselzubereitungen meist unter Verarbeitung mit Wasser oder wässrigen Stoffen hergestellt werden, können die Zubereitungen noch Reste von Wasser enthalten. Die Menge an Restfeuchte beträgt üblicherweise von 0 bis etwa 2 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht.

35 Die in der Zubereitung enthaltenen Mikrokapseln sind Teilchen mit einem Kapselkern bestehend überwiegend, zu mehr als 95 Gew.-%, aus Latentwärmespeicher-materialien und einem Polymer als Kapselwand. Der Kapselkern ist dabei abhängig von der Temperatur fest oder flüssig. Die mittlere Teilchengröße der Kapseln (Z-Mittel mittels Lichtstreuung) beträgt 0,5 bis 100 µm, bevorzugt 1 bis 80 µm insbesondere 1 bis 50 µm. Das Gewichtsverhältnis von Kapselkern zu Kapselwand beträgt im allgemeinen von 50:50 bis 95:5. Bevorzugt wird ein Kern/Wand-Verhältnis von 70:30 bis 93:7.

Latentwärmespeichermaterialien sind definitionsgemäß Substanzen, die in dem Temperaturbereich, in welchem eine Wärmeübertragung vorgenommen werden soll, einen Phasenübergang aufweisen. Vorzugsweise weisen die Latentwärmespeichermaterialien einen fest/flüssig Phasenübergang im Temperaturbereich von -20 bis 120°C auf. In der Regel handelt es sich bei dem Latentwärmespeichermaterial um eine organische, bevorzugt lipophile Substanz.

Als geeignete Substanzen sind beispielhaft zu nennen:

- 10 – aliphatische Kohlenwasserstoffverbindungen wie gesättigte oder ungesättigte C₁₀-C₄₀-Kohlenwasserstoffe, die verzweigt oder bevorzugt linear sind, z.B. wie n-Tetradecan, n-Pentadecan, n-Hexadecan, n-Heptadecan, n-Octadecan, n-Nonadecan, n-Eicosan, n-Heneicosan, n-Docosan, n-Tricosan, n-Tetracosan, n-Pentacosan, n-Hexacosan, n-Heptacosan, n-Octacosan sowie cyclische
15 Kohlenwasserstoffe, z.B. Cyclohexan, Cyclooctan, Cyclodecan;
- aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen wie Benzol, Naphthalin, Biphenyl, o- oder n-Terphenyl, C₁-C₄₀-alkylsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Dodecylbenzol, Tetradecylbenzol, Hexadecylbenzol, Hexylnaphthalin oder
20 Decylnaphthalin;
- gesättigte oder ungesättigte C₆-C₃₀-Fettsäuren wie Laurin-, Stearin-, Öl- oder Behensäure, bevorzugt eutektische Gemische aus Decansäure mit z.B. Myristin-, Palmitin- oder Laurinsäure;
25
- Fettalkohole wie Lauryl-, Stearyl-, Oleyl-, Myristyl-, Cetylalkohol, Gemische wie Kokosfettalkohol sowie die sogenannten Oxoalkohole, die man durch Hydroformylierung von α-Olefinen und weiteren Umsetzungen erhält;
- 30 – C₆-C₃₀-Fettamine, wie Decylamin, Dodecylamin, Tetradecylamin oder Hexadecylamin;
- Ester wie C₁-C₁₀-Alkylester von Fettsäuren wie Propylpalmitat, Methylstearat oder Methylpalmitat sowie bevorzugt ihre eutektischen Gemische oder
35 Methylcinnamat;
- natürliche und synthetische Wachse wie Montansäurewachse, Montanesterwachse, Carnaubawachs, Polyethylenwachs, oxidierte Wachse, Polyvinyletherwachs, Ethylenvinylacetatwachs oder Hartwachse nach Fischer-
40 Tropsch-Verfahren;

- halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorparaffin, Bromoctadecan, Bromptadecan, Bromnonadecan, Bromeicosan, Bromdocosan.

Weiterhin sind Mischungen dieser Substanzen geeignet, solange es nicht zu einer Schmelzpunktniedrigung außerhalb des gewünschten Bereichs kommt, oder die Schmelzwärme der Mischung für eine sinnvolle Anwendung zu gering wird.

Vorteilhaft ist beispielsweise die Verwendung von reinen n-Alkanen, n-Alkanen mit einer Reinheit von größer als 80% oder von Alkangemischen, wie sie als technisches Destillat anfallen und als solche handelsüblich sind.

Weiterhin kann es vorteilhaft sein, den kapselkern-bildenden Substanzen in ihnen lösliche Verbindungen zuzugeben, um so die zum Teil bei den unpolaren Substanzen auftretende Gefrierpunktniedrigung zu verhindern. Vorteilhaft verwendet man, wie in der US-A 5 456 852 beschrieben, Verbindungen mit einem 20 bis 120 K höheren Schmelzpunkt als die eigentliche Kernsubstanz. Geeignete Verbindungen sind die oben als lipophile Substanzen erwähnten Fettsäuren, Fettalkohole, Fettamide sowie aliphatische Kohlenwasserstoffverbindungen. Sie werden in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf den Kapselkern zugesetzt.

Je nach Temperaturbereich, in dem die Wärmespeicher gewünscht sind, werden die Latentwärmespeichermaterialien gewählt. Beispielsweise verwendet man für Wärmespeicher in Baustoffen in gemäßigtem Klima bevorzugt Latentwärmespeichermaterialien, deren fest/flüssig-Phasenübergang im Temperaturbereich von 0 bis 60°C liegt. So wählt man in der Regel für Innenraumanwendungen Einzelstoffe oder Mischungen mit Umwandlungstemperaturen von 15 bis 30°C. Bei Solaranwendungen als Speichermedium oder zur Überhitzungsvermeidung von transparenter Wärmedämmung, wie in der EP-A-333 145 beschrieben, sind vor allem Umwandlungstemperaturen von 30-60°C geeignet.

Bevorzugte Latentwärmespeichermaterialien sind aliphatische Kohlenwasserstoffe besonders bevorzugt die oben beispielhaft aufgezählten. Insbesondere werden aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 14 bis 20 Kohlenstoffatomen sowie deren Gemische bevorzugt.

Als Polymer für die Kapselwand können prinzipiell die für die Mikrokapseln für Durchschreibepapiere bekannten Materialien verwendet werden. So ist es beispielsweise möglich, die Latentwärmespeichermaterialien nach den in der GB-A 870476, US 2,800,457, US 3,041,289 beschriebenen Verfahren in Gelatine mit anderen Polymeren zu verkapseln.

Bevorzugte Wandmaterialien für die Kapselwand der Mikro kapseln, da sehr alterungsstabil, sind duroplastische Polymere. Unter duroplastisch sind dabei Wandmaterialien zu verstehen, die aufgrund des hohen Vernetzungsgrades nicht erweichen, sondern sich bei hohen Temperaturen zersetzen. Geeignete duroplastische

5 Wandmaterialien sind beispielsweise hochvernetzte Formaldehydharze, hochvernetzte Polyharnstoffe und hochvernetzte Polyurethane sowie hochvernetzte Acryl- und Methacrylsäureesterpolymere.

Unter Formaldehydharzen versteht man Reaktionsprodukte aus Formaldehyd mit

10

- Triazinen wie Melamin
- Carbamiden wie Harnstoff
- Phenolen wie Phenol, m-Kresol und Resorcin
- Amino- und Amidoverbindungen wie Anilin, p-Toluolsulfonamid, Ethylenharnstoff

15 und Guanidin,

oder ihren Mischungen.

Als Kapselwandmaterial bevorzugte Formaldehydharze sind Harnstoff-Formaldehydharze, Harnstoff-Resorcin-Formaldehydharze, Harnstoff-Melamin-Harze und Melamin-Formaldehydharze. Ebenso bevorzugt sind die C₁-C₄-Alkyl- insbesondere Methylether dieser Formaldehydharze sowie die Mischungen mit diesen Formaldehydharzen. Insbesondere werden Melamin-Formaldehyd-Harze und/oder deren Methylether bevorzugt.

25 In den von den Durchschreibepapieren her bekannten Verfahren werden die Harze als Prepolymere eingesetzt. Das Prepolymer ist noch in der wässrigen Phase löslich und wandert im Verlauf der Polykondensation an die Grenzfläche und umschließt die Öltröpfchen. Verfahren zu Mikroverkapselung mit Formaldehydharzen sind allgemein

30 bekannt und beispielsweise in der EP-A-562 344 und EP-A-974 394 beschrieben.

Kapselwände aus Polyharnstoffen und Polyurethanen sind ebenfalls von den Durchschreibepapieren her bekannt. Die Kapselwände entstehen durch Umsetzung von NH₂-Gruppen bzw. OH-Gruppen tragenden Reaktanden mit Di- und/oder

35 Polyisocyanaten. Geeignete Isocyanate sind beispielsweise Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethyldiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat und 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat. Ferner seien Polyisocyanate wie Derivate mit Biuretstruktur, Polyuretonimine und Isocyanurate erwähnt. Als Reaktanden kommen in Frage: Hydrazin, Guanidin und dessen Salze, Hydroxylamin, Di- und Polyamine und

40 Aminoalkohole. Solche Grenzflächenpolyadditionsverfahren sind beispielsweise aus der US 4,021,595, EP-A 0 392 876 und EP-A 0 535 384 bekannt.

Bevorzugt werden Mikrokapseln, deren Kapselwand ein hochvernetztes Methacrylsäureesterpolymer ist. Der Vernetzungsgrad wird dabei mit einem Vernetzeranteil ≥ 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtpolymer erzielt.

- 5 In den bevorzugten Mikrokapseln sind die Wand-bildenden Polymere aus 10 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer C_1 – C_{24} -Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure als Monomere I aufgebaut. Außerdem können die Polymere bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 50 Gew.-%, eines bi- oder polyfunktionellen Monomers als Monomere II, welches in
- 10 Wasser nicht löslich oder schwer löslich ist, einpolymerisiert enthalten. Daneben können die Polymere bis zu 90 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 30 Gew.-% sonstige Monomere III einpolymerisiert enthalten.

Als Monomere I eignen sich C_1 – C_{24} -Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure.

- 15 Besonders bevorzugte Monomere I sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- und n-Butylacrylat und/oder die entsprechenden Methacrylate. Bevorzugt sind iso-Propyl-, iso-Butyl-, sec.-Butyl- und tert.-Butylacrylat und die entsprechenden Methacrylate. Ferner ist Methacrylnitril zu nennen. Generell werden die Methacrylate bevorzugt.

- 20 Geeignete Monomere II sind bi- oder polyfunktionelle Monomere, welche in Wasser nicht löslich oder schwer löslich sind, aber eine gute bis begrenzte Löslichkeit in der lipophilen Substanz haben. Unter Schwerlöslichkeit ist eine Löslichkeit kleiner 60 g/l bei 20°C zu verstehen. Unter bi- oder polyfunktionellen Monomeren versteht man Verbindungen, die wenigstens 2 nichtkonjugierte ethylenische Doppelbindungen
- 25 haben. Vornehmlich kommen Divinyl- und Polyvinylmonomere in Betracht, die eine Vernetzung der Kapselwand während der Polymerisation bewirken.

Bevorzugte bifunktionelle Monomere sind die Diester von Diolen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, ferner die Diallyl- und Divinylether dieser Dirole.

30

Bevorzugte Divinylmonomere sind Ethandioldiacrylat, Divinylbenzol, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, Methallylmethacrylamid und Allylmethacrylat. Besonders bevorzugt sind Propandiol-, Butandiol-, Pentandiol- und Hexandioldiacrylat oder die entsprechenden Methacrylate.

35

Bevorzugte Polyvinylmonomere sind Trimethylolpropantriacylat und -methacrylat, Pentaerythrittrialylether und Pentaerythrittetraacylat.

Als Monomere III kommen sonstige Monomere in Betracht, bevorzugt sind

- 40 Monomere IIIa wie Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylpyridin.

Besonders bevorzugt sind die wasserlöslichen Monomere IIIb, z.B. Acrylnitril, Methacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, N-Vinylpyrrolidon, 2-Hydroxyethylacrylat und -methacrylat und Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Daneben sind insbesondere N-

5 Methyrolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat zu nennen.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Wand-bildenden Polymere aus 30 bis 90 Gew.-% Methacrylsäure, 10 bis 70 Gew.-% eines Alkylesters der

10 (Meth)acrylsäure, bevorzugt Methylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Phenylmethacrylat und Cyclohexylmethacrylat, und 0 bis 40 Gew.-% weitere ethylenisch ungesättigter Monomeren gebildet. Diese weiteren ethylenisch ungesättigten Monomere können die für diese Ausführungsform bisher nicht erwähnten Monomere I, II oder III sein. Da sie in der Regel keinen wesentlichen Einfluss auf die gebildeten

15 Mikrokapseln dieser Ausführungsform haben, ist ihr Anteil bevorzugt < 20 Gew.-% insbesondere < 10 Gew.-%. Derartige Mikrokapseln sowie ihre Herstellung werden in der EP-A-1 251 954 beschrieben, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die zur erfindungsgemäßen Verwendung geeigneten Mikrokapseln lassen sich durch

20 eine sogenannte in-situ-Polymerisation herstellen.

Die bevorzugten Mikrokapseln sowie ihre Herstellung sind aus der EP-A-457 154, DE-A-10 139 171, DE-A-102 30 581 und EP-A-1 321 182 bekannt, auf die ausdrücklich verwiesen wird. So stellt man die Mikrokapseln in der Weise her, dass man aus den

25 Monomeren, einem Radikalstarter, einem Schutzkolloid und der einzukapselnden lipophilen Substanz eine stabile Öl-in-Wasser-Emulsion herstellt, in der sie als disperse Phase vorliegen. Anschließend löst man die Polymerisation der Monomeren durch Erwärmung aus und steuert sie durch weitere Temperaturerhöhung, wobei die entstehenden Polymere die Kapselwand bilden, welche die lipophile Substanz

30 umschließt.

In der Regel führt man die Polymerisation bei 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 80°C durch. Natürlich sollte die Dispersions- und Polymerisationstemperatur oberhalb der Schmelztemperatur der lipophilen Substanzen liegen.

35 Nach Erreichen der Endtemperatur setzt man die Polymerisation zweckmäßigerweise noch etwa für eine Zeit von bis zu 2 Stunden fort, um Restmonomergehalte abzusinken. Im Anschluss an die eigentliche Polymerisationsreaktion bei einem Umsatz von 90 bis 99 Gew.-% ist es in der Regel vorteilhaft, die wässrigen Mikrokapseldispersionen weitgehend frei von Geruchsträgern, wie Restmonomere und anderen organischen flüchtigen Bestandteilen zu gestalten. Dies kann in an sich bekannter Weise physikalisch durch destillative Entfernung (insbesondere über Wasserdampf-

40

destillation) oder durch Abstreifen mit einem inerten Gas erreicht werden. Ferner kann es chemisch geschehen, wie in der WO 9924525 beschrieben, vorteilhaft durch redoxinitiierte Polymerisation, wie in der DE-A 4 435 423, DE-A 4419518 und DE-A 4435422 beschrieben.

5

Man kann auf diese Weise Mikrokapseln mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 0,5 bis 100 µm herstellen, wobei die Teilchengröße in an sich bekannter Weise über die Scherkraft, die Rührgeschwindigkeit, das Schutzkolloid und seine Konzentration eingestellt werden kann.

10

Bevorzugte Schutzkolloide sind wasserlösliche Polymere, da diese die Oberflächenspannung des Wassers von 73 mN/m maximal auf 45 bis 70 mN/m senken und somit die Ausbildung geschlossener Kapselwände gewährleisten sowie Mikrokapseln mit bevorzugten Teilchengrößen zwischen 1 und 30 µm, vorzugsweise 3 und 12 µm, ausbilden.

15

In der Regel werden die Mikrokapseln in Gegenwart wenigstens eines organischen Schutzkolloids hergestellt, das sowohl anionisch als auch neutral sein kann. Auch können anionische und nichtionische Schutzkolloide zusammen eingesetzt werden.

20 Bevorzugt verwendet man anorganische Schutzkolloide gegebenenfalls in Mischung mit organischen Schutzkolloiden oder nichtionische Schutzkolloide.

Organische neutrale Schutzkolloide sind Cellulosederivate wie Hydroxyethylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylcellulose und Carboxymethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Copolymere des Vinylpyrrolidons, Gelatine, Gummiarabicum, Xanthan, Natriumalginat, Kasein, Polyethylenglykole, bevorzugt Polyvinylalkohol und partiell hydrolysierte Polyvinylacetate sowie Methylhydroxypropylcellulose.

25

Als anionische Schutzkolloide eignen sich Polymethacrylsäure, die Copolymerisate des Sulfoethylacrylats und -methacrylats, Sulfopropylacrylats und -methacrylats, des N-(Sulfoethyl)-maleinimids, der 2-Acrylamido-2-alkylsulfonsäuren, Styrolsulfonsäure sowie der Vinylsulfonsäure.

30

Bevorzugte anionische Schutzkolloide sind Naphthalinsulfonsäure und Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate sowie vor allem Polyacrylsäuren und Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate.

35

Die anionischen und nichtionischen Schutzkolloide werden in der Regel in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf die Wasserphase der Emulsion.

40

Bevorzugt werden anorganische Schutzkolloide, sogenannte Pickering-Systeme, die eine Stabilisierung durch sehr feine feste Partikel ermöglichen und in Wasser unlöslich,

aber dispergierbar sind oder unlöslich und nicht dispergierbar in Wasser, aber benetzbar von der lipophilen Substanz sind.

5 Die Wirkweise und ihr Einsatz ist in der EP-A 1 029 018 sowie der EP-A 1 321 182 beschrieben, auf deren Inhalte ausdrücklich Bezug genommen wird.

- Ein Pickering-System kann dabei aus den festen Teilchen allein oder zusätzlich aus Hilfsstoffen bestehen, die die Dispergierbarkeit der Partikel in Wasser oder die Benetzbarkeit der Partikel durch die lipophile Phase verbessern.

10

Die anorganischen festen Partikel können Metallsalze sein, wie Salze, Oxide und Hydroxide von Calcium, Magnesium, Eisen, Zink, Nickel, Titan, Aluminium, Silicium, Barium und Mangan. Zu nennen sind Magnesiumhydroxid, Magnesiumcarbonat, Magnesiumoxid, Calciumoxalat, Calciumcarbonat, Bariumcarbonat, Bariumsulfat, 15 Titandioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid und Zinksulfid. Silikate, Bentonit, Hydroxyapatit und Hydrotalcite seien ebenfalls genannt. Besonders bevorzugt sind hochdisperse Kieselsäuren, Magnesiumpyrophosphat und Tricalciumphosphat.

20 Die Pickering-Systeme können sowohl zuerst in die Wasserphase gegeben werden, als auch zu der gerührten Emulsion von Öl-in-Wasser zugegeben werden. Manche feinen, festen Partikel werden durch eine Fällung hergestellt, wie in der EP-A 1 029 018, sowie der EP-A 1 321 182 beschrieben.

25 Die hochdispersen Kieselsäuren können als feine, feste Teilchen in Wasser dispergiert werden. Es ist aber auch möglich, sogenannte kolloidale Dispersionen von Kieselsäure in Wasser zu verwenden. Die kolloidalen Dispersionen sind alkalische, wässrige Mischungen von Kieselsäure. Im alkalischen pH-Bereich sind die Partikel gequollen und in Wasser stabil. Für eine Verwendung dieser Dispersionen als Pickering-System ist es vorteilhaft, wenn der pH-Wert der Öl-in-Wasser Emulsion mit einer Säure auf 30 pH 2 bis 7 eingestellt wird.

Die anorganischen Schutzkolloide werden in der Regel in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Wasserphase, eingesetzt.

35 Im allgemeinen werden die organischen neutralen Schutzkolloide in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf die Wasserphase.

40 Vorzugsweise wählt man die Dispergierbedingungen zur Herstellung der stabilen Öl-in-Wasser Emulsion in an sich bekannter Weise so, dass die Öltröpfchen die Größe der gewünschten Mikrokapseln haben.

Die durch die Polymerisation erhaltenen Mikrokapseldispersionen ergeben bei Sprühtrocknung ein gut rieselfähiges Kapselpulver. Die Sprühtrocknung der Mikrokapseldispersion kann in üblicher Weise erfolgen. Im allgemeinen wird so vorgegangen, dass die Eingangstemperatur des Warmluftstroms im Bereich von 100 bis 200°C, vorzugsweise 120 bis 160°C, und die Ausgangstemperatur des Warmluftstroms im Bereich von 30 bis 90°C, vorzugsweise 60 bis 80°C liegt. Das Versprühen der wässrigen Polymerisatdispersion im Warmluftstrom kann beispielsweise mittels Ein- oder Mehrstoffdüsen oder über eine rotierende Scheibe erfolgen. Die Abscheidung des Polymerisatpulvers erfolgt normalerweise unter Verwendung von Zyklonen oder Filterabscheidern. Die versprühte wässrige Polymerisatdispersion und der Warmluftstrom werden vorzugsweise parallel geführt.

Gegebenenfalls setzt man zur Sprühtrocknung Sprühhilfsmittel zu, um die Sprühtrocknung zu erleichtern, oder bestimmte Pulvereigenschaften einzustellen, z.B. Staubbarmut, Rieselfähigkeit oder verbesserte Redispersierbarkeit. Dem Fachmann sind eine Vielzahl von Sprühhilfsmitteln geläufig. Beispiele hierfür finden sich in DE-A 196 29 525, DE-A 196 29 526, DE-A 22 14 410, DE-A 24 45 813, EP-A 407 889 oder EP-A 784 449. Vorteilhafte Sprühhilfsmittel sind beispielsweise wasserlösliche Polymere vom Typ Polyvinylalkohol oder teilhydrolysierte Polyvinylacetate, Cellulosederivate wie Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Copolymere des Vinylpyrrolidons, Gelatine, bevorzugt Polyvinylalkohol und partiell hydrolysierte Polyvinylacetate sowie Methylhydroxypropylcellulose.

Polymere Bindemittel sind allgemein bekannt. Es handelt sich dabei um fluide Systeme, die als disperse Phase in wässrigem Dispergiermedium aus mehreren ineinander verschlungenen Polymerisatketten bestehenden Polymerisatknäuel, die sogenannte Polymermatrix oder Polymerisatpartikel, in disperser Verteilung befindlich enthalten. Der gewichtsmittlere Durchmesser der Polymerisatpartikel liegt häufig im Bereich von 10 bis 1000 nm, oft 50 bis 500 nm oder 100 bis 400 nm. Neben dem Polymerisat (Bindemittelpolymer) enthält das polymere Bindemittel die unten beschriebenen Hilfsstoffe. Die erfindungsgemäßen Bindemittelpolymere haben bevorzugt thermoplastische Eigenschaften. Unter thermoplastisch ist dabei zu verstehen, dass die Bindemittelpolymere ohne Zersetzung oberhalb der Glasübergangstemperatur erweichen.

Erfindungsgemäß können als polymere Bindemittel grundsätzlich alle feinteiligen Polymerisate (Bindemittelpolymere) eingesetzt werden, die bei der Verarbeitungstemperatur in der Lage sind, einen Polymerfilm zu bilden, d.h. bei diesen Temperaturen filmbildend sind. Nach einer bevorzugten Variante sind die Polymerisate nicht wasserlöslich. Dies ermöglicht eine Verwendung der erfindungsgemäßen grobteiligen Zubereitungen in feuchten oder wässrigen Systemen.

- Erfindungsgemäß können solche Polymerisate eingesetzt werden, deren Glasübergangstemperatur -60 bis +150°C, oft -20 bis +130°C und häufig 0 bis +120°C beträgt. Mit der Glasübergangstemperatur (T_g), ist der Grenzwert der Glasübergangstemperatur gemeint, dem diese gemäß G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, Bd. 190, Seite 1, Gleichung 1) mit zunehmendem Molekulargewicht zustrebt. Die Glasübergangstemperatur wird nach dem DSC-Verfahren ermittelt (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, midpoint-Messung, DIN 53 765).
- 10 Ganz besonders bevorzugt werden Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur im Bereich von 40 bis 120°C. In der Regel werden diese bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 120°C verarbeitet. Derart erhaltene grobteilige Zusammensetzungen zeigen besonders gute mechanische Stabilität und haben gute Abriebwerte.
- 15 Die Glasübergangstemperatur von Polymerisaten, die aus ethylenisch ungesättigten Monomeren aufgebaut sind, kann in bekannter Weise über die Monomerzusammensetzung gesteuert werden (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] und Ullmanns Enzyklopedia of Industrial Chemistry 5. Aufl., Vol. A21, Weinheim (1989) S. 169).
- 20 Bevorzugte Polymerisate sind aus ethylenisch ungesättigten Monomeren M aufgebaut, die in der Regel wenigstens 80 Gew.-%, insbesondere wenigstens 90 Gew.-%, ethylenisch ungesättigte Monomere A die ausgewählt sind unter Monomeren mit einer Wasserlöslichkeit < 10 g/l (25°C und 1 bar) und deren Mischungen mit Acrylnitril
- 25 und/oder Methacrylnitril, wobei der Anteil an Acrylnitril und Methacrylnitril in der Regel 30 Gew.-% nicht überschreitet und z.B. 1 bis 30 Gew.-% oder 5 bis 25 Gew.-% der Monomere A beträgt. Daneben enthalten die Polymere noch 0,5 bis 20 Gew.-% von den Monomeren A verschiedene Monomere B. Hier und im Folgenden sind alle Mengenangaben für Monomere in Gew.-% auf 100 Gew.-% Monomere M bezogen.
- 30 Monomere A sind in der Regel einfach ethylenisch ungesättigt oder konjugierte Diolefine. Beispiele für Monomere A sind:
- 35 - Ester einer α,β -ethylenisch ungesättigten C_3 - C_6 -Monocarbonsäure oder C_4 - C_8 -Dicarbonsäure mit einem C_1 - C_{10} -Alkanol. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat etc.;
 - 40 - vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, 4-Chlorstyrol, 2-Methylstyrol etc.;

- Vinylester aliphatischer Carbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylacrylat, Vinylstearat, Versäurevinylester etc.;
 - Olefinen, wie Ethylen oder Propylen;
 - konjugierten Diolefinen, wie Butadien oder Isopren;
 - Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.
- 10 Bevorzugte filmbildende Polymerisate sind ausgewählt unter den nachfolgend aufgeführten Polymerklassen I bis IV:
- I) Copolymerisate von Styrol mit Alkyl(acrylaten), d.h. Copolymerisate, die als Monomer A Styrol und wenigstens einen C₁-C₁₀-Alkylester der Acrylsäure und gegebenenfalls einen oder mehrere C₁-C₁₀-Alkylester der Methacrylsäure einpolymerisiert enthalten;
 - II) Copolymerisate des Styrols mit Butadien, d.h. Copolymerisate die als Monomer A Styrol und Butadien sowie gegebenenfalls (Meth)acrylsäureester von C₁-C₈-Alkanolen, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril einpolymerisiert enthalten;
 - III) Homo- und Copolymerisate von Alkyl(meth)acrylaten (Reinacrylate), d.h. Homo- und Copolymerisate, die als Monomere A wenigstens einen C₁-C₁₀-Alkylester der Acrylsäure und/oder einen C₁-C₁₀-Alkylester der Methacrylsäure einpolymerisiert enthalten, insbesondere Copolymere, die als Monomere A Methylmethacrylat, wenigstens einen C₁-C₁₀-Alkylester der Acrylsäure und gegebenenfalls einen C₂-C₁₀-Alkylester der Methacrylsäure einpolymerisiert enthalten;
 - IV) Homopolymerisate von Vinylestern aliphatischer Carbonsäuren und Copolymerisate von Vinylestern aliphatischer Carbonsäuren mit Olefinen und/oder Alkyl(meth)acrylaten, d.h. Homo- und Copolymerisate, die als Monomer A wenigstens einen Vinylester einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 10 C-Atomen und gegebenenfalls ein oder mehrere C₂-C₆-Olefine und/oder gegebenenfalls einen oder mehrere C₁-C₁₀-Alkylester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure einpolymerisiert enthalten;
 - V) Copolymerisate von Styrol mit Acrylnitril.
- Typische C₁-C₁₀-Alkylester der Acrylsäure in den Copolymerisaten der Klasse I bis IV sind Ethylacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, n-Hexylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Typische Copolymerisate der Klasse I enthalten als Monomere A 20 bis 80 Gew.-% und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% Styrol und 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-%, wenigstens eines C₁-C₁₀-Alkylesters der Acrylsäure wie n-Butylacrylat, Ethylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere A.

Typische Copolymerisate der Klasse II enthalten als Monomere A, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere A, 30 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 50 bis 75 Gew.-% Styrol und 15 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 25 bis 50 Gew.-% Butadien, wobei 5 bis 20 Gew.-% der vorgenannten Monomere A durch (Meth)acrylsäureester von C₁-C₈-Alkanolen und/oder durch Acrylnitril oder Methacrylnitril ersetzt sein können.

Typische Copolymerisate der Klasse III enthalten als Monomere A, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere A, 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% Methylmethacrylat und mindestens ein weiteres, vorzugsweise ein oder zwei weitere Monomere, ausgewählt unter Acrylsäureestern von C₁-C₁₀-Alkanolen, insbesondere n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Ethylacrylat und gegebenenfalls einen Methacrylsäureester eines C₂-C₁₀-Alkanols in einer Gesamtmenge von 20 bis 80 Gew.-% und vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% einpolymerisiert.

Typische Homo- und Copolymerisate der Klasse IV enthalten als Monomere A, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere A, 30 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 100 Gew.-% und besonders bevorzugt 50 bis 100 Gew.-% einen Vinylester einer aliphatischen Carbonsäure, insbesondere Vinylacetat und 0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 50 Gew.-% eines C₂-C₆-Olefins, insbesondere Ethylen und gegebenenfalls ein oder zwei weitere Monomere, ausgewählt unter (Meth)acrylsäure-estern von C₁-C₁₀-Alkanolen in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-% einpolymerisiert.

Unter den vorgenannten Polymerisaten sind die Polymerisate der Klassen IV und V besonders geeignet.

Bevorzugt werden Homopolymerisate von Vinylestern aliphatischer Carbonsäuren, insbesondere von Vinylacetat. Eine spezielle Ausführungsform sind solche, die mit Schutzkolloiden wie Polyvinylpyrrolidon und anionischen Emulgatoren stabilisiert werden. Eine solche Ausführungsform wird in der WO 02/26845 beschrieben, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird.

Als Monomere B kommen grundsätzlich alle Monomere in Betracht, die von den vorgenannten Monomeren verschieden und mit den Monomeren A copolymerisierbar

sind. Derartige Monomere sind dem Fachmann bekannt und dienen in der Regel der Modifizierung der Eigenschaften des Polymerisats.

Bevorzugte Monomere B sind ausgewählt unter monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, deren Amiden wie Acrylamid und Methacrylamid, deren N-Alkylolamiden wie N-Methylolacrylamid und N-Methylolmethacrylamid, deren Hydroxy-C₁-C₄-alkylestern wie 2-Hydroxyethylacrylat, 2- und 3-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2- und 3-Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat und monoethylenisch ungesättigten Monomeren mit Oligoalkylenoxid-Ketten vorzugsweise mit Polyethylenoxidketten mit Oligomerisierungsgraden vorzugsweise im Bereich von 2 bis 200, z.B. Monovinyl- und Monoallylether von Oligoethylenglykolen sowie Ester der Acrylsäure, der Maleinsäure oder der Methacrylsäure mit Oligoethylenglykolen.

Der Anteil der Monomere mit Säuregruppen beträgt vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 5 Gew.-%, z.B. 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Monomere M. Der Anteil an Hydroxyalkylestern und Monomeren mit Oligoalkylenoxidketten liegt, sofern enthalten, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomere M. Der Anteil der Amide und N-Alkylol-amide liegt, sofern enthalten, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%.

Neben den vorgenannten Monomeren B kommen als weitere Monomere B auch vernetzende Monomere, wie Glycidylether und -ester, z.B. Vinyl-, Allyl- und Methallylglycidylether, Glycidylacrylat und -methacrylat, die Diacetonamide der obengenannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z.B. Diaceton(meth)acrylamid, und die Ester der Acetylessigsäure mit den obengenannten Hydroxyalkylestern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, z.B. Acetylacetoxyethyl(meth)acrylat in Betracht. Als Monomere B kommen weiterhin Verbindungen, die zwei nicht-konjugierte, ethylenisch ungesättigte Bindungen aufweisen, z.B. die Di- und Oligoester mehrwertiger Alkohole mit α,β -monoethylenisch ungesättigten C₃-C₁₀-Monocarbonsäuren wie Alkylenglykoldiacrylate und -dimethacrylate, z.B. Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, sowie weiterhin Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat, Tricyclodeceny(meth)acrylat, N,N'-Divinylimidazolin-2-on oder Triallylcyanurat in Betracht. Der Anteil vernetzender Monomere liegt in der Regel nicht über 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge und wird insbesondere 0,1 Gew.-% nicht überschreiten.

40

Weiterhin sind als Monomere B auch Vinylsilane, z.B. Vinyltrialkoxysilane geeignet. Diese werden, sofern gewünscht, in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge bei der Herstellung der Polymerisate eingesetzt.

- 5 Wässrige Polymerisatdispersionen sind insbesondere durch radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren zugänglich. Diese Methode ist vielfach vorbeschrieben und dem Fachmann daher hinreichend bekannt [vgl. z.B. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, Seiten 659 bis 677, John Wiley & Sons, Inc., 1987; D.C. Blackley, Emulsion
- 10 Polymerisation, Seiten 155 bis 465, Applied Science Publishers, Ltd., Essex, 1975; D.C. Blackley, Polymer Latices, 2nd Edition, Vol. 1, Seiten 33 bis 415, Chapman & Hall, 1997; H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, Seiten 49 bis 244, Ernest Benn, Ltd., London, 1972; D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 1990, 24, Seiten 135 bis 142, Verlag Chemie, Weinheim; J. Piirma, Emulsion Polymerisation,
- 15 Seiten 1 bis 287, Academic Press, 1982; F. Hölscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Seiten 1 bis 160, Springer-Verlag, Berlin, 1969 und die Patentschrift DE-A 40 03 422]. Die radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation erfolgt üblicherweise dergestalt, dass man die ethylenisch ungesättigten Monomeren, häufig unter Mitverwendung von oberflächenaktiven Substanzen, in wässrigem Medium
- 20 dispers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators polymerisiert. Häufig werden bei den erhaltenen wässrigen Polymerisatdispersionen die Restgehalte an nicht umgesetzten Monomeren durch dem Fachmann ebenfalls bekannte chemische und/oder physikalische Methoden [siehe beispielsweise EP-A 771 328, DE-A 196 24 299, DE-A 196 21 027, DE-A 197 41 184, DE-A 197 41 187,
- 25 DE-A 198 05 122, DE-A 198 28 183, DE-A 198 39 199, DE-A 198 40 586 und DE-A 198 47 115] herabgesetzt, der Polymerisatfeststoffgehalt durch Verdünnung oder Aufkonzentration auf einen gewünschten Wert eingestellt oder der wässrigen Polymerisatdispersion weitere übliche Zusatzstoffe, wie beispielsweise bakterizide oder schaumdämpfende Additive zugesetzt. Häufig betragen die Polymerisatfeststoffgehalte
- 30 der wässrigen Polymerisatdispersionen 30 bis 80 Gew.-%, 40 bis 70 Gew.-% oder 45 bis 65 Gew.-%. Ebenso bevorzugt werden die aus den Polymerisatdispersionen hergestellten Polymerisatpulver sowie wässrige Dispersionen die durch Redispergieren der Polymerpulver in Wasser erhältlich sind. Sowohl wässrige Polymerdispersionen als auch die daraus hergestellten Pulver sind überdies kommerziell erhältlich, z.B. unter
- 35 den Marken ACRONAL®, STYRONAL®, BUTOFAN®, STYROFAN® und KOLLICOAT® der BASF-Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Deutschland, VINNOFIL® und VINNAPAS® der Fa. Wacker Chemie-GmbH, Burghausen, und RHODIMAX® der Fa. Rhodia S.A.
- 40 Als oberflächenaktive Substanzen für die Emulsionspolymerisation kommen die üblicherweise für die Emulsionspolymerisation eingesetzten Emulgatoren und Schutzkolloide in Betracht. Bevorzugte Emulgatoren sind anionische und nichtionische

Emulgatoren, die im Unterschied zu den Schutzkolloiden in der Regel ein Molekulargewicht unterhalb 2000 g/mol aufweisen und in Mengen von bis zu 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat in der Dispersion bzw. auf die zu polymerisierenden Monomere M eingesetzt werden.

5

Derartige Schutzkolloide sind beispielhaft bereits oben für die Mikrokapselbildung genannt.

Zu den anionischen Emulgatoren zählen Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈-C₂₀), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 2 bis 50, Alkylrest: C₈ bis C₂₀) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₂₀), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₈ bis C₂₀), von sulfonierten Mono- und Di-C₆-C₁₈-alkyldiphenylethern, wie sie in US-A-4,269,749 beschrieben werden, und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₄-C₂₀). Weitere geeignete anionische Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 192-208.

15

Geeignete nichtionische Emulgatoren sind araliphatische oder aliphatische nichtionische Emulgatoren, beispielsweise ethoxylierte Mono-, Di- und Trialkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₉), Ethoxylate langkettiger Alkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₈-C₃₆), sowie Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Blockcopolymere. Bevorzugt werden Ethoxylate langkettiger Alkanole (Alkylrest: C₁₀-C₂₂, mittlerer Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50) und darunter besonders bevorzugt solche auf Basis von Oxoalkoholen und nativen Alkoholen mit einem linearen oder verzweigten C₁₂-C₁₈-Alkylrest und einem Ethoxylierungsgrad von 8 bis 50.

20

Selbstverständlich kann das Molekulargewicht der Polymere durch Zugabe von Reglern in einer geringen Menge, in der Regel bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierenden Monomere M, eingestellt werden. Als Regler kommen insbesondere organische Thioverbindungen, ferner Allylalkohole und Aldehyde in Betracht. Bei der Herstellung der Butadien-enthaltenden Polymere der Klasse I werden häufig Regler in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise organische Thioverbindungen wie tert.-Dodecylmercaptan eingesetzt.

30

Nach Beendigung der Polymerisation werden die verwendeten Polymerdispersionen vor ihrer erfindungsgemäßen Verwendung häufig alkalisch, vorzugsweise auf pH-Werte im Bereich von 7 bis 10 eingestellt. Zur Neutralisation können Ammoniak oder organische Amine eingesetzt, sowie vorzugsweise Hydroxide, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Calciumhydroxid verwendet werden.

35

Zur Herstellung von Polymerpulvern werden die wässrigen Polymerdispersionen in bekannter Weise einem Trocknungsverfahren, vorzugsweise in Gegenwart üblicher Trocknungshilfsmittel, unterworfen. Bevorzugtes Trocknungsverfahren ist die Sprüh-

40

trocknung. Sofern erforderlich, wird das Trocknungshilfsmittel in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-% vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Polymergehalt der zu trocknenden Dispersion eingesetzt.

- 5 Die Sprühtrocknung der zu trocknenden Polymerisatdispersionen erfolgt in der Regel wie bereits für die Mikrokapseldispersion beschrieben, oftmals in Gegenwart eines üblichen Trocknungshilfsmittels wie Homo- und Copolymere des Vinylpyrrolidons, Homo- und Copolymere der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit Hydroxylgruppen tragenden Monomeren, vinylaromatischen Monomeren, Olefinen und/oder (Meth)acrylsäureestern, Polyvinylalkohol und insbesondere Arylsulfonsäure-
10 Formaldehyd-Kondensationsprodukte sowie Gemischen davon.

- Ferner kann man der zu trocknenden Polymerisatdispersion während des Trocknungsvorganges ein übliches Anticaking-Mittel (Antibackmittel) wie ein feinteiliges anorganisches Oxid beispielsweise eine feinteilige Kieselsäure oder ein feinteiliges Silicat, z.B. Talkum zusetzen.
15

- Für gewisse Verwendungen der erfindungsgemäßen grobteiligen Zubereitungen ist eine Wasserstabilität der Bindemittelpolymere nicht notwendig, beispielsweise in abgeschlossenen nichtwässrigen Systemen. In solchen Fällen sind auch Bindemittelpolymere geeignet, die wasserlöslich oder teilweise wasserlöslich sind.
20

- Geeignete Bindemittel sind beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol oder teilhydrolysiertes Polyvinylacetat, sowie Copolymere des Vinylacetats mit Vinylpyrrolidon, ferner Ppropfpolymere des Polyvinylacetats mit Polyethern insbesondere Ethylenoxid. Als besonders vorteilhaft haben sich Ppropfpolymere des Polyvinylacetats mit Ethylenoxid erwiesen. Solche Ppropfpolymere sind beispielsweise in der EP-A 1 124 541 beschrieben, auf deren Lehre ausdrücklich verwiesen wird. Derartige Polymere sind überdies kommerziell erhältlich, z.B. unter den Marken
25 KOLLIDON® und KOLLICOAT® der BASF Aktiengesellschaft.
30

- Die Herstellung der grobteiligen Zubereitung kann derart erfolgen, dass man die Mikrokapseln zusammen mit dem polymeren Bindemittel und Wasser in eine grobteilige Form bringt, beispielsweise granuliert oder extrudiert, und anschließend gegebenenfalls trocknet. Das Bindemittel kann dem Mikrokapselpulver zugesetzt werden. Nach einer weiteren Ausführungsform kann das Bindemittel bereits als Sprühhilfsmittel während der Sprühtrocknung der Mikrokapseln zugesetzt werden. Derartig bevorzugte Bindemittel sind die oben für die Sprühtrocknung der Mikrokapseln genannten. Sie werden üblicherweise in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf den Feststoffanteil der Mikrokapseldispersion zugesetzt. In diesen Fällen ist die
35 Zugabe von weiterem Bindemittel möglich, in der Regel aber nicht notwendig.
40

Als Bindemittel können auch die bei der Herstellung der Mikrokapseln eingesetzten organischen Schutzkolloide wirken. Eine Zugabe weiterer Bindemittel ist dann in der Regel nicht nötig. Nach dieser bevorzugten Variante werden aus 10 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer C₁-C₂₄-Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure (Monomere I), 0 bis 80 Gew.-% eines bi- oder polyfunktionellen Monomers (Monomere II), welches in Wasser nicht löslich oder schwer löslich ist und 0 bis 90 Gew.-% sonstige Monomere (Monomer III), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, dem Latentwärmespeichermaterial und dem organischen Schutzkolloid eine Öl-in-Wasser-Emulsion hergestellt und die Kapselwand durch radikalische Polymerisation gebildet, die resultierende Mikrokapseldispersion sprühgetrocknet und in eine grobteilige Form gebracht.

Die Herstellung der Zubereitung kann nach den für Agglomeraten wie Pellets, Tabletten und Granulaten bekannten Methoden erfolgen.

Erfindungsgemäße Agglomerate sind erhältlich durch Bewegung des Mikrokapselpulvers zusammen mit dem Bindemittel in einer Trommel oder auf geeigneten Tellern, sogenannten Pelletiertellern. Bei der Trommelgranulierung wandern die Mikrokapseln kontinuierlich in axialer Richtung durch eine leicht geneigte, rotierende Trommel und werden dabei mit dem polymeren Bindemittel besprüht. Bei der Tellergranulierung werden die Mikrokapseln kontinuierlich über eine Dosiereinrichtung auf einen Pelletierteller aufgebracht, mit dem polymeren Bindemittel bedüst und laufen nach Erreichen einer bestimmten Granulatkorngröße über den Tellerrand. Die Trommel- und Tellergranulierung eignet sich besonders für kontinuierlichen Betrieb und damit für großvolumige Produkte. Die Trocknung erfolgt mit Vorteil in einem kontinuierlichen Wirbelschicht- oder einem Trommeltrockner. Beim absatzweisen Verfahren kommt auch Vakuumtrocknung in Frage.

Ferner können Granulate in herkömmlichen Wirbelbettgranulatoren hergestellt werden. Dabei werden die Mikrokapselpulver, die durch einen aufwärts gerichteten Warmluftstrom in Schwebe gehalten werden, im Gleich- oder Gegenstrom mit der polymeren Bindemitteldispersion besprüht und getrocknet. Das heisst das polymere Bindemittel wird auf ein fluidisiertes Pulver aufgesprüht. Die Wirbelschichtgranulierung eignet sich gleichermaßen für den absatzweisen wie für den kontinuierlichen Betrieb. In einer Variante der Wirbelbettgranulierung können auch eine wässrige Mikrokapseldispersion und eine wässrige Bindemitteldispersion gemeinsam oder über zwei verschiedene Düsen in den Granulator verdüst und getrocknet werden. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass die Mikrokapseldispersion nicht extra vorgetrocknet werden muss, sondern zusammen mit der Bindemitteldispersion granuliert werden kann.

Weiterhin können Granulate durch Mischergranulierung hergestellt werden. Es werden Mischer eingesetzt, die mit starren oder rotierenden Einsätzen versehen sind (z. B. Diosna-Pharmamischer) und im Idealfall in einem Arbeitsgang mischen, granulieren und trocknen. Das Mikrokapselpulver wird unter Zugabe des polymeren Bindemittels und ggf. Wasser, durch die Umlagerungsbewegung zu Granulaten aufgebaut. Diese werden anschließend im Wirbelschicht-, Umluft-, oder Vakuumtrockner getrocknet und mittels Siebmaschinen oder Mühlen zerkleinert. Besonders schonend und staubfrei ist beispielsweise ein Vakuum-Rotationsmischrockner.

- 10 Nach einer anderen Ausführungsform extrudiert man die Mikrokapseln zusammen mit dem polymeren Bindemittel.

Die Herstellung der grobteiligen Zubereitung erfolgt unter Zugabe von Wasser und dem polymeren Bindemittel. Dabei ist es möglich, das Wasser zu dem Mikrokapsel- und/oder Bindemittelpulver zuzudosieren. Nach einer bevorzugten Ausführungsform vermischt man das Mikrokapselpulver direkt mit einer Bindemitteldispersion des gewünschten Wassergehaltes. Der Wassergehalt beträgt 10- 40 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgemisch. Ein niedrigerer Wassergehalt führt zu einer unvollständigen Durchmischung der beiden Komponenten und schlechter Formbarkeit. Höhere Wassergehalte sind prinzipiell möglich, oberhalb von 50 Gew.-% lässt sich die Masse nicht mehr extrudieren, sondern zerfließt. Bevorzugt ist ein Wassergehalt von 20 – 35 Gew.-% am Austragspunkt, da in diesem Bereich die erhaltenen Pellets bereits eine gute Festigkeit aufweisen.

- 25 Geeignet sind Extruder wie Ein- oder Zweischneckenextruder und die sogenannte Schmelzekalandrierung oder Schmelzetablettierung. Zweischneckenextruder arbeiten nach dem Prinzip eines Mischaggregats, das gleichzeitig vorwärts hin auf ein Düsenwerkzeug transportiert und verdichtet.

30 Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das Produkt in der Einzugszone gegen die Aufwärmzone verdichtet. In der Mittelzone des Extruders werden die Stoffe dispergiert und ggf. entgast. In der Endzone des Extruders wird das Gemisch unter Druck durch ein Düsenwerkzeug ausgebracht. Das Düsenwerkzeug kann je nach Wunsch aus einer oder mehreren Lochdüsen oder einer Flachdüse bestehen oder auch eine komplexere Form, beispielsweise rohrförmig, haben. Man extrudiert im Temperaturbereich der Glasübergangstemperatur des Bindemittelpolymers und bevorzugt unterhalb der Erweichungs- oder Zersetzungstemperatur der Mikrokapselwand. Das Bindemittelpolymer sollte unter den Verarbeitungsbedingungen einen Film bilden, d.h. es sollte zumindest teilweise aufschmelzen oder erweichen, ohne allerdings zu dünnflüssig zu werden, um die Mikrokapselzubereitung in Form zu bringen. Ein geeigneter Temperaturbereich ist der Bereich von 25 K unterhalb bis etwa 40 50 K oberhalb der Glasübergangstemperatur. Der Erweichungsbereich des

Bindemittelpolymers kann allerdings durch Weichmacher- oder Lösungsmittelleffekte mitunter deutlich abgesenkt werden, so dass in Gegenwart dieser Substanzen auch eine Verarbeitung bis 50 K unterhalb der Glasübergangstemperatur möglich ist. Bei Einsatz flüchtiger Weichmacher ist es somit möglich, diese nach dem Formgebungs-
5 prozess zu entfernen, wodurch eine größere Festigkeit erreicht wird. Da Wasser für polare und die wasserlöslichen, filmbildenden Polymere ein Weichmacher ist, gilt die Betrachtung der Glasübergangstemperatur des reinen Polymers in diesen Fällen nicht.

Nach einer bevorzugten Variante betragen die Temperaturen im Extruder 40 bis
10 120°C. Dabei ist es möglich, dass eine konstante Temperatur vorherrscht. Ebenso ist es möglich, dass entlang der Transportrichtung der Mikrokapsel/Bindemittelmischung ein Temperaturgradient von 40 bis auf 120°C herrscht. Dabei sind bei dem Gradienten jegliche Abstufungen möglich von kontinuierlich bis stufenweise. Die Agglomeration bei diesen Temperaturen hat den Vorteil, dass ein Teil des Wassers bereits während
15 des Misch- und/oder Verdichtungsprozesses verdampft.

Sonstige Zusatzstoffe der grobteiligen Mikrokapselzubereitung können sein: Farbstoffe, Pigmente, Duftstoffe, Antistatika und Hydrophilierungsmittel.

20 Die erfindungsgemäßen Mikrokapselzubereitungen haben das Latentwärmespeichermaterial dicht eingeschlossen, so dass keine Emissionen an die Umgebungsluft nachweisbar sind. Dies ermöglicht ihren Einsatz nicht nur in geschlossenen Systeme, sondern darüber hinaus auch in offenen Systemen.

25 Die grobteiligen Mikrokapselzubereitungen eignen sich hervorragend zur Verwendung in Baustoffen sowie als Speichermaterial in Wärmetauschern. Sie zeigen eine gute Härte und sind abriebfest. Ihre grobteilige Struktur ermöglicht eine frei wählbare Speichergeometrie, beispielsweise Schüttungen für Fußbodenbeläge, chemischen Reaktoren oder Kolonnen, sowie in durchströmten Anwendungen wie Wärmetauschern
30 in Solaranlagen, Heizungen insbesondere Warmluftheizungen und zentraler und dezentraler Lüftung.

Aufgrund der günstigen Verhältnisse von Oberfläche zu Zwischenräumen der Teilchen untereinander ist eine große Wärmeübertragung möglich, die durch die gute
35 Durchströmbarkeit eines beliebigen Trägermaterials wie Luft oder Wasser schnell abgeführt werden kann. Bezogen auf das Volumen der Zubereitung zeigen die grobteiligen Mikrokapseln eine sehr hohe Speicherkapazität und weisen damit einen sehr hohen Wirkungsgrad auf. Damit haben sie bei gleicher Speicherleistung im Vergleich zu herkömmlichen Wärmespeichern einen geringen Platzbedarf wie auch ein
40 niedrigeres Speichergewicht.

Die erfindungsgemäßen grobteiligen Mikrokapselzubereitungen können darüber hinaus vorteilhaft zusammen mit mineralischen oder silikatischen Bindebaustoffen verarbeitet werden. Geeignete mineralische Bindemittel sind allgemein bekannt. Es handelt sich um feinteilige anorganische Stoffe wie Kalk, Gips, Ton, Lehm und Zement, die durch
5 Anrühren mit Wasser in ihre gebrauchsfertige Form überführt werden und sich beim Trocknen als Funktion der Zeit, gegebenenfalls unter erhöhter Temperatur verfestigen. Die erfindungsgemäßen grobteiligen Mikrokapselzubereitungen werden zusammen mit dem mineralischen Bindemittel, Wasser, Zuschlägen wie Kies, Sand, Glas oder Mineralfasern sowie gegebenenfalls Hilfsmittel in den gebrauchsfertigen Formkörper
10 überführt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Es wurde ein Mikrokapselpulver verwendet wie es gemäß Beispiel 1 der
15 DE 101 63 162 und anschließender Sprühtrocknung erhalten wird. Die Mikrokapseln hatten einen mittleren Durchmesser von 7,8 µm.

Beispiel 1

1900 g des oben beschriebenen Mikrokapselpulvers wurden in einen Diosna-Mischer
20 Typ V 50 unter Rühren langsam mit 1963 g 30 gew.-%iger Polyvinylacetatdispersion (Kollicoat SR 30 D) versetzt. Die befeuchtete Masse wurde 6 min unter Zuschaltung des Zerhackers (Stufe 1) durchmischt, so dass die Flüssigkeitsmenge gleichmäßig verteilt vorlag. Diese Masse wurde sodann in einem Alexanderwerk Laborgranulator Typ RSA mit vertikalem Sieb der Maschenweite 3,0 mm extrudiert. Die Trocknung der
25 feuchten Extrudate erfolgte in einem Retsch-Wirbelschichttrockner Typ TG 100 bei einer Zulufttemperatur von 30°C. Es wurden trockene Extrudate mit einem Durchmesser von ca. 3 mm und einer Länge von 5 mm erhalten, die hart und abriebstabil waren.

Anteil Bindemittel im Granulat: 24 Gew.-%

30 Anteil Paraffin (Latentwärmespeichermaterial) im Granulat: 66 Gew.-%

Abriebtest

Der Abrieb (Friabilität) ist definiert als Massenverlust bei einer bestimmten mechanischen Belastung und wird daher in Prozent der Ausgangsmasse angegeben.

35 Zur Bestimmung des Abriebs (Friabilität) wird eine Anzahl entstaubter Extrudate gewogen und eine bestimmte Zeit einer definierten Fall-, Roll-, Rutsch- und Schüttelbelastung ausgesetzt. Nach dem Entstauben werden die Extrudate gewogen und der Masseverlust in Prozent berechnet.

40 Bestimmung des Abriebs im Friabilator Typ TAR-20 (Fa. Erweka):

Die Mikrokapselgranulate wurden eingewogen und mit 25 U/min in der Trommel rotiert. Die Prüfdauer betrug 4 min. Der abgeriebene Staub wurde durch ein grobmaschiges

Sieb abgetrennt, die Restmasse der Granulate gewogen und der Masseverlust in Prozent berechnet. Der Abrieb des Produktes von Beispiel 1 betrug 0,4%.

Beispiel 2

- 5 2940 g des oben beschriebenen Mikrokapselpulvers wurden in einen Diosna-Mischer Typ V 50 unter Rühren langsam mit 1779 g 20 gew.-%iger wässriger Lösung von Polyethylenglykol-Polyvinylalkohol (25:75) Pffropfcopolymer (Kollicoat IR) versetzt. Die befeuchtete Masse wurde 8 min unter Zuschaltung des Zerhackers (Stufe 1) durchmischt, so dass die Flüssigkeitsmenge gleichmäßig verteilt vorlag. Diese Masse
10 wurde sodann in einem Alexanderwerk Laborgranulator Typ RSA mit vertikalem Sieb der Maschenweite 3,0 mm extrudiert. Die Trocknung der feuchten Extrudate erfolgte in einem Retsch-Wirbelschichttrockner Typ TG 100 bei einer Zulufttemperatur von 40°C. Es wurden trockene Extrudate mit einem Durchmesser von ca. 3 mm und einer Länge von 4mm erhalten, die hart und abriebstabil waren.

15

Beispiel 3:

(Polyvinylacetat-Dispersion als Bindemittel)

- 3367 g des oben beschriebenen Mikrokapselpulvers (Schmp. 28 °C) wurden mit 2978 g Kollicoat SR 30 D zu einer feuchten Paste verarbeitet und unter Verwendung
20 eines Rotorfeingranulators der Fa. Alexanderwerk granuliert. Die erzeugten Granulate wurden in der Wirbelschicht (40 °C, 1 h) getrocknet.

Anteil Bindemittel im Granulat: 21 %

Anteil Paraffin im Granulat: 69 %

25

Beispiel 4

- Maschine: Dichtkämmender Gleichdralldoppelschneckenextruder Typ FTS16mm, Austragsdüse 1-3 mm, 5 Heizzonen von der Eintragsöffnung bis zur Austragsdüse, Zone 1 bis 4 auf 75°C geheizt, Zone 5 auf 85°C beheizt. Die verwendete
30 Extruderschnecke besteht bis auf ein Element (Rückförderelement) etwa in der Mitte aus herkömmlichen Förderelementen mit denen ein Einmischen durch ein starkes Scherfeld im Zwickelbereich gewährleistet wird. Der Gesamtdurchsatz beträgt 775 g/h, die Schneckendrehzahl 150 Upm. Der Druckaufbau in der Schnecke sorgt für ein kontinuierliches Austragen des benetzten Latentwärmespeicherpulvers.

35

Materialien:

- A) sprühgetrocknetes PMMA-Mikrokapselpulver gemäß DE 197 49 731 mit einem Kern aus n-Octadecan, bestehend aus 87 Gew.-% Kern, 10 Gew.-% vernetzter PMMA-Wand (PMMA = Polymethylmethacrylat) und 3 % Dispergiermittel Polyvinylalkohol.
40 B) 55 gew.-%ige, wässrige Polymerdispersion eines Polymeren aus 88 Gew.-% Styrol, 10 Gew.-% Acrylnitril und 2 Gew.-% Acrylsäure, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n :

8000, volumenmittleres Molekulargewicht M_w : 45 000, Glasübergangstemperatur T_g : 105°C.

In einem Gefäß wurden 92 g der Dispersion B), 183 g Wasser und 500 g
5 Mikrokapselpulver A) gemischt und in den Einfülltrichter des Extruders gegeben. Diese
Materialmenge wird im Laufe von einer Stunde komplett eingezogen und verarbeitet.
Die Kopftemperatur des Extruders erreicht nach einigen Minuten 91°C. Mit dieser
Temperatur wird das Material homogen und gleichmäßig aus der Düse gefördert und
durch einen wasserfreien Trockenabschlag in Granulatform von ca. 3 mm Breite und
10 5 mm Länge erhalten. Der theoretische Bindemittelanteil im Granulat beträgt 9,2
Gew.-%; der Paraffinanteil im Endprodukt beträgt 79 %. Das Granulat wurde
anschließend im Warmluftstrom getrocknet. Das Granulat lässt sich mit gewissem
Kraftaufwand mit den Fingern zerbrechen, ist aber bei Schütteln des Granulats stabil.
Das Granulat ist auch nach mehrtägiger Lagerung unter Wasser stabil ohne
15 Auflösungserscheinungen.

Beispiel 5

Mit dem Extruder-Versuchsaufbau gemäß Beispiel 4 wurde folgendes Material
verarbeitet:

20 A) PMMA-Mikrokapselpulver, das erhalten wurde, indem eine Mikrokapseldispersion
gemäß DE 101 63 162, Beispiel 1 mit einem Kern aus n-Octadecan hergestellt wurde
und anschließend wie folgt sprühgetrocknet wurde. Der Mikrokapseldispersion wurde
eine 10 gew.-%ige wässrige Lösung aus Polyvinylalkohol (79% verseift, mittleres
25 Molekulargewicht 90.000) und Methylhydroxypropylcellulose (Viskosität 100 mPas bei
2% in Wasser) im Verhältnis 1:1 zugesetzt. Die Sprühhilfsmittelmenge wurde dabei so
gewählt, dass 1,5 Gew.-% Polyvinylalkohol und 1,5 Gew.-% Methylhydroxypropyl-
cellulose, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Mikrokapseln, eingesetzt werden. Diese
Formulierung wurde sprühgetrocknet.

30 Für die nachfolgend beschriebenen Extrusionsversuche wurde kein weiteres
Bindemittel zugesetzt.

In einem Gefäß wurden 230 g Wasser und 500 g Mikrokapselpulver A) gemischt und in
35 den Einfülltrichter des Extruders gegeben. Diese Materialmenge wurde im Laufe von
einer Stunde komplett eingezogen und verarbeitet. Die Kopftemperatur des Extruders
erreichte nach einigen Minuten 91°C. Mit dieser Temperatur wurde das Material
homogen und gleichmäßig aus der Düse gefördert und durch einen wasserfreien
Trockenabschlag in Granulatform von ca. 3 mm Breite und 5 mm Länge erhalten. Das
40 Granulat wurde anschließend im Warmluftstrom getrocknet. Das Granulat ließ sich mit
gewissem Kraftaufwand mit den Fingern zerbrechen, war aber bei Schütteln des
Granulats stabil. Das Granulat war auch nach mehrtägiger Lagerung unter Wasser

stabil ohne Auflösungserscheinungen. Das Ergebnis belegt, dass das zugesetzte Sprühhilfsmittel als Bindemittel wirkt.

Beispiel 6

- 5 In einem Gefäß wurden 2 g der Dispersion B) aus Beispiel 4, 6 g Wasser und 9 g
Mikrokapselpulver A) aus Beispiel 1 mit einem Holzspatel zu einer pastösen Masse
angerührt (Bindemittelgehalt ca. 10,9 Gew.-%). Diese Masse wurde in eine 100 ml
Kunststoffspritze gefüllt und einige etwa 2 mm breite Stränge auf ein Silikonpapier
abgelegt. Diese Stränge wurden 3 Stunden bei 60°C im Umlufttrockenschrank
10 getrocknet und anschließend eine Stunde bei 120°C getempert. Die Stränge waren fest
und brachen nur unter Kraftaufwand. Anschließend wurden die Stränge zu etwa 5 mm
langen Stücken gebrochen. Das entstandene Granulat zeigte nach 24 Stunden
Wasserlagerung keine Trübung des Wassers.
- 15 Analog wurde ein Versuch mit nur 1 g der Dispersion B) aus Beispiel 4 durchgeführt
(Bindemittelgehalt ca. 5,8 Gew.-%). Die Stränge waren etwas leichter zu zerbrechen,
waren aber noch so fest, dass sie bei Schütteln in einer Glasflasche nicht von selbst
zerbrachen. Nach 24 Stunden Wasserlagerung war der Zusammenhalt der Granulate
noch gegeben und das Wasser kaum getrübt.

Patentansprüche

1. Grobteilige Mikrokapselzubereitung mit Teilchen, deren Teilchengrößen im Bereich von 200 µm bis 5 cm liegen, enthaltend Mikrokapseln mit einem Kapselkern aus Latentwärmespeichermaterial und einem duroplastischen Polymer als Kapselwand und ein oder mehrere polymere Bindemittel, deren Bindemittelpolymer thermoplastische und unter Verarbeitungsbedingungen filmbildende Eigenschaften hat, wobei der Bindemittelgehalt gerechnet als Feststoff 1 – 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der grobteiligen Mikrokapselzubereitung beträgt.
2. Grobteilige Mikrokapselzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 90 Gew.-% der Teilchen größer als 500 µm sind.
3. Grobteilige Mikrokapselzubereitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Bindemittelgehalt gerechnet als Feststoff 1 – 25 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der grobteiligen Mikrokapselzubereitung beträgt.
4. Grobteilige Mikrokapselzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Latentwärmespeichermaterial eine lipophile Substanz mit einem fest/flüssig Phasenübergang im Temperaturbereich von –20 bis 120°C ist.
5. Grobteilige Mikrokapselzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Latentwärmespeichermaterial eine aliphatische Kohlenwasserstoffverbindung ist.
6. Grobteilige Mikrokapselzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Kapselwand ein duroplastisches Polymer ausgewählt unter hochvernetzten Formaldehydharzen, hochvernetzten Polyharnstoffen und hochvernetzten Polyurethanen sowie hochvernetzten Acryl- und Methacrylsäureesterpolymeren ist.
7. Grobteilige Mikrokapselzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Kapselwand aufgebaut ist aus

10 bis 100 Gew.-%	eines oder mehrerer C ₁ -C ₂₄ -Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure (Monomere I),
0 bis 80 Gew.-%	eines bi- oder polyfunktionellen Monomers (Monomere II),
0 bis 90 Gew.-%	welches in Wasser nicht löslich oder schwer löslich ist und sonstige Monomere (Monomere III)

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere.

- 5
8. Grobteilige Mikrokapselzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Kapselwand aufgebaut ist aus
- 10 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer C₁-C₂₄-Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure (Monomere I),
- 10 bis 80 Gew.-% eines bi- oder polyfunktionellen Monomers (Monomere II), welches in Wasser nicht löslich oder schwer löslich ist und
- 10 0 bis 90 Gew.-% sonstige Monomere (Monomer III)

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere.

- 15 9. Grobteilige Mikrokapselzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittelpolymer eine Glasübergangstemperatur von -60 bis +150 °C hat.
- 20 10. Grobteilige Mikrokapselzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittelpolymer aus einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren M durch Emulsionspolymerisation aufgebaut wird.
- 25 11. Grobteilige Mikrokapselzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittelpolymer ein Homopolymerisat von Vinylestern aliphatischer Carbonsäuren oder ein Copolymerisat von Vinylestern aliphatischer Carbonsäuren mit Olefinen und/oder Alkyl(meth)acrylaten ist.
- 30 12. Grobteilige Mikrokapselzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittelpolymer ein Copolymerisat von Styrol mit Acrylnitril ist.
- 35 13. Verfahren zur Herstellung grobteiliger Mikrokapselzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mikrokapseln zusammen mit dem polymeren Bindemittel und Wasser in eine grobteilige Form bringt und anschließend gegebenenfalls trocknet.
- 40 14. Verfahren zur Herstellung von grobteiligen Mikrokapselzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mikrokapseln zusammen mit der polymeren Bindemitteldispersion bei Temperaturen im Bereich 25 K unterhalb bis 50 K oberhalb der Glasübergangstemperatur des Bindemittelpolymers extrudiert und anschließend gegebenenfalls trocknet.

15. Verfahren zur Herstellung von grobteiligen Mikrokapselzubereitungen nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 110°C extrudiert.
- 5 16. Verwendung der grobteiligen Mikrokapselzubereitung gemäß Anspruch 1 in Wärmetauschern.
17. Verwendung der grobteiligen Mikrokapselzubereitung gemäß Anspruch 1 in Baustoffen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/008354

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K5/06 F28D20/02 C04B20/10 B01J13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K F28D C04B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 703 127 B2 (DAVIS DANNY ALLEN ET AL) 9 March 2004 (2004-03-09) cited in the application column 2, line 44 - column 5, line 8 -----	1-6, 13, 16, 17
A	US 5 709 945 A (KWON OH RYONG ET AL) 20 January 1998 (1998-01-20) claims -----	1-5, 16, 17
A	GB 870 476 A (NCR CO) 14 June 1961 (1961-06-14) cited in the application page 1, line 11 - page 2, line 41 page 3, line 111 - page 4, line 8 ----- -/--	1-5, 13



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search.

8 November 2005

Date of mailing of the international search report

15/11/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/008354

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 197 49 731 A (BASF AG) 12 May 1999 (1999-05-12) cited in the application column 7, line 10 - line 13 column 8, line 31 - line 55 claims 1,6,9 -----	1-6,16, 17
A	DE 101 39 171 A (BASF AG) 27 February 2003 (2003-02-27) cited in the application the whole document -----	1-6,13, 16,17
A	US 5 804 297 A (BRYANT YVONNE G ET AL) 8 September 1998 (1998-09-08) the whole document -----	1-5,16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/008354

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6703127	B2	09-03-2004	US 2004169299 A1 US 2002061954 A1	02-09-2004 23-05-2002
US 5709945	A	20-01-1998	KR 9708262 B1	22-05-1997
GB 870476	A	14-06-1961	BE 585460 A CH 392469 A DE 1141256 B DK 109135 C NL 125294 C NL 246986 A US 3041289 A	31-05-1965 20-12-1962 25-03-1968 26-06-1962
DE 19749731	A	12-05-1999	CA 2304476 A1 WO 9924525 A1 EP 1029018 A1 ES 2163891 T3 JP 2002516913 T US 6200681 B1	20-05-1999 20-05-1999 23-08-2000 01-02-2002 11-06-2002 13-03-2001
DE 10139171	A	27-02-2003	WO 03016650 A1 EP 1421243 A1 JP 2005503500 T US 2004234738 A1	27-02-2003 26-05-2004 03-02-2005 25-11-2004
US 5804297	A	08-09-1998	WO 9941067 A1	19-08-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/008354

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K5/06 F28D20/02 C04B20/10 B01J13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K F28D C04B B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 703 127 B2 (DAVIS DANNY ALLEN ET AL) 9. März 2004 (2004-03-09) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 44 - Spalte 5, Zeile 8 -----	1-6,13, 16,17
A	US 5 709 945 A (KWON OH RYONG ET AL) 20. Januar 1998 (1998-01-20) Ansprüche -----	1-5,16, 17
A	GB 870 476 A (NCR CO) 14. Juni 1961 (1961-06-14) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 11 - Seite 2, Zeile 41 Seite 3, Zeile 111 - Seite 4, Zeile 8 ----- -/-	1-5,13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *I* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. November 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/11/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Puetz, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/008354

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 197 49 731 A (BASF AG) 12. Mai 1999 (1999-05-12) in der Anmeldung erwähnt Spalte 7, Zeile 10 - Zeile 13 Spalte 8, Zeile 31 - Zeile 55 Ansprüche 1,6,9 -----	1-6,16, 17
A	DE 101 39 171 A (BASF AG) 27. Februar 2003 (2003-02-27) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-6,13, 16,17
A	US 5 804 297 A (BRYANT YVONNE G ET AL) 8. September 1998 (1998-09-08) das ganze Dokument -----	1-5,16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/008354

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6703127 B2	09-03-2004	US 2004169299 A1 US 2002061954 A1	02-09-2004 23-05-2002
US 5709945 A	20-01-1998	KR 9708262 B1	22-05-1997
GB 870476 A	14-06-1961	BE 585460 A CH 392469 A DE 1141256 B DK 109135 C NL 125294 C NL 246986 A US 3041289 A	31-05-1965 20-12-1962 25-03-1968 26-06-1962
DE 19749731 A	12-05-1999	CA 2304476 A1 WO 9924525 A1 EP 1029018 A1 ES 2163891 T3 JP 2002516913 T US 6200681 B1	20-05-1999 20-05-1999 23-08-2000 01-02-2002 11-06-2002 13-03-2001
DE 10139171 A	27-02-2003	WO 03016650 A1 EP 1421243 A1 JP 2005503500 T US 2004234738 A1	27-02-2003 26-05-2004 03-02-2005 25-11-2004
US 5804297 A	08-09-1998	WO 9941067 A1	19-08-1999