

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-509263

(P2008-509263A)

(43) 公表日 平成20年3月27日(2008.3.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 5/06 (2006.01)	C O 9 K 5/06 H	
F28D 20/00 (2006.01)	F 2 8 D 20/00 D	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2007-525225 (P2007-525225) (86) (22) 出願日 平成17年8月2日 (2005.8.2) (85) 翻訳文提出日 平成19年3月13日 (2007.3.13) (86) 国際出願番号 PCT/EP2005/008354 (87) 国際公開番号 W02006/018130 (87) 国際公開日 平成18年2月23日 (2006.2.23) (31) 優先権主張番号 04018933.4 (32) 優先日 平成16年8月10日 (2004.8.10) (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)	(71) 出願人 595123069 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア B A S F S E ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし) D-67056 Ludwigshafen, Germany (74) 代理人 100061815 弁理士 矢野 敏雄 (74) 代理人 100094798 弁理士 山崎 利臣 (74) 代理人 100099483 弁理士 久野 琢也 最終頁に続く
---	---

(54) 【発明の名称】 粗粒マイクロカプセル調製物

(57) 【要約】

本発明は、粒度が200 μ m～5cmの範囲内の粒子を有する粗粒マイクロカプセル調製物であって、潜熱貯蔵材料からのカプセルコア及びカプセル壁としてのデュロプラスチックポリマーを有するマイクロカプセルと、結合剤ポリマーが熱可塑性及び加工条件下で皮膜形成性を有する1種以上のポリマー結合剤とを含有し、固体として計算されたこの結合剤含有率がこの粗粒マイクロカプセル調製物の全質量に対して1～30質量%である粗粒マイクロカプセル調製物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒度が $200\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ cm}$ の範囲内の粒子を有する粗粒マイクロカプセル調製物であって、潜熱貯蔵材料からのカプセルコア及びカプセル壁としてのデュロプラスチックポリマーを有するマイクロカプセルと、結合剤ポリマーが熱可塑性及び加工条件下で皮膜形成性を有する 1 種以上のポリマー結合剤とを含有し、固体として計算されたこの結合剤含有率がこの粗粒マイクロカプセル調製物の全質量に対して $1 \sim 30$ 質量%である粗粒マイクロカプセル調製物。

【請求項 2】

90 質量%の粒子が $500\text{ }\mu\text{m}$ より大きいことを特徴とする、請求項 1 に記載の粗粒マイクロカプセル調製物。

10

【請求項 3】

固体として計算された結合剤含有率が、粗粒マイクロカプセル調製物の全質量に対して $1 \sim 25$ 質量%であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の粗粒マイクロカプセル調製物。

【請求項 4】

潜熱貯蔵材料が、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で固／液相転移を示す親油性物質であることを特徴とする、請求項 1 から 3 までの何れか 1 項記載の粗粒マイクロカプセル調製物。

【請求項 5】

潜熱貯蔵材料が、脂肪族炭化水素化合物であることを特徴とする、請求項 1 から 4 までの何れか 1 項に記載の粗粒マイクロカプセル調製物。

20

【請求項 6】

カプセル壁が、高架橋性のホルムアルデヒド樹脂、高架橋性のポリ尿素及び高架橋性のポリウレタン、並びに高架橋性のアクリルー及びメタクリル酸エステルポリマーから選択されたデュロプラスチックポリマーであることを特徴とする、請求項 1 から 5 までの何れか 1 項に記載の粗粒マイクロカプセル調製物。

【請求項 7】

カプセル壁が、それぞれモノマーの全質量に対して、
1 種以上のアクリルー及び／又はメタクリル酸の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ -アルキルエステル（モノマー I） $10 \sim 100$ 質量%、
水中で不溶性か又は難溶性を示す、二官能性又は多官能性モノマー（モノマー II） $0 \sim 80$ 質量%、及び
他のモノマー（モノマー III） $0 \sim 90$ 質量%
から構成されることを特徴とする、請求項 1 から 6 までの何れか 1 項記載の粗粒マイクロカプセル調製物。

30

【請求項 8】

カプセル壁が、それぞれモノマーの全質量に対して、
1 種以上のアクリルー及び／又はメタクリル酸の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ -アルキルエステル（モノマー I） $10 \sim 100$ 質量%、
水中で不溶性か又は難溶性を示す、二官能性又は多官能性モノマー（モノマー II） $10 \sim 80$ 質量%、及び
他のモノマー（モノマー III） $0 \sim 90$ 質量%
から構成されることを特徴とする、請求項 1 から 7 までの何れか 1 項記載の粗粒マイクロカプセル調製物。

40

【請求項 9】

結合剤ポリマーが、 $-60\text{ }^{\circ}\text{C} \sim +150\text{ }^{\circ}\text{C}$ のガラス転移温度を有することを特徴とする、請求項 1 から 8 までの何れか 1 項に記載の粗粒マイクロカプセル調製物。

【請求項 10】

結合剤ポリマーが、1 種以上のエチレン性不飽和モノマー M から乳化重合により構成さ

50

れることを特徴とする、請求項 1 から 9 までの何れか 1 項に記載の粗粒マイクロカプセル調製物。

【請求項 1 1】

結合剤ポリマーが、脂肪族カルボン酸のビニルエステルのホモポリマー、又は脂肪族カルボン酸のビニルエステルとオレフィン及び／又はアルキル（メタ）アクリレートとのコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 から 10 までの何れか 1 項に記載の粗粒マイクロカプセル調製物。

【請求項 1 2】

結合剤ポリマーが、スチレンとアクリロニトリルとのコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 から 11 までの何れか 1 項に記載の粗粒マイクロカプセル調製物。

10

【請求項 1 3】

請求項 1 に記載の粗粒マイクロカプセル調製物の製造方法において、マイクロカプセルをポリマー結合剤及び水と一緒に粗粒形化して、次いで場合により乾燥させることを特徴とする方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 に記載の粗粒マイクロカプセル調製物の製造方法において、マイクロカプセルをポリマー結合剤分散液と一緒に、この結合剤ポリマーのガラス転移温度より 25 K 低い、ないし 50 K 高い範囲内の温度で押出し、次いで場合により乾燥させることを特徴とする方法。

【請求項 1 5】

60～110℃の範囲内の温度で押出することを特徴とする、請求項 1 4 に記載の粗粒マイクロカプセル調製物の製造方法。

20

【請求項 1 6】

請求項 1 に記載の粗粒マイクロカプセル調製物を熱交換器中に用いる使用。

【請求項 1 7】

請求項 1 に記載の粗粒マイクロカプセル調製物を建築材料中に用いる使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の詳細な説明

30

本発明は、マイクロカプセル化された潜熱貯蔵材及び 1 種以上のポリマー結合剤を含有する粗粒マイクロカプセル調製物、並びにその製造方法及びその熱交換器及び建築材料に用いる使用に関する。

【0002】

近年では材料の新しい組合せとして潜熱貯蔵材を有する建築材料が研究されている。その機能方式は、固／液相転移する際に生ずる転移エンタルピーに基づいており、これはエネルギー吸収又は環境へのエネルギー放出を意味している。従ってこれは確定された温度範囲内で温度を一定に保つために使用することができる。この潜熱貯蔵材料は温度に応じて液状でも存在するので、建築材料と共に直接加工することはできない。それというのは、室内の空気への放出並びに建材からの分離が危惧されるからである。

40

【0003】

EP-A-1029018 は、高度に架橋したメタクリル酸エステルポリマーからなるカプセル壁と潜熱貯蔵材とを有するマイクロカプセルを、結合建築材料、例えばコンクリート又は石膏中で使用することを教示している。しかしこのカプセル壁はわずか 5～500 nm の範囲内の厚さを有しているにすぎないため、極めて圧力に敏感であり、複写紙中でのその使用の際の効果が利用される。しかしこれはその使用を限定している。

【0004】

DE-A-10139171 は、石膏ボード中でのマイクロカプセル化された潜熱貯蔵材料の使用を記載している。更に、より早期の米国出願の一連の 60／573420 号は、マイクロカプセル化された潜熱貯蔵材料をチップボード中に結合剤としてのメラミンホ

50

ルムアミド樹脂と一緒に用いる使用を教示している。

【0005】

これらの種々の全ての適用に際しては、このマイクロカプセルは、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内の粒度を有する粉末として使用される。しかしながら、粉末はしばしば加工が困難である。これは、結合剤含有率の大きい配合物をもたらす。上述の文献を参照すると、マイクロカプセルとその合計に対して固体として算出された結合剤との比が観察され、このようにこのマイクロカプセルの割合は最大30質量%まで達し、かつこの結合剤の割合は70質量%以上である。従って、更にマイクロカプセルの割合に相応の潜熱貯蔵材料の増大による最適化が望まれている。

【0006】

J P 2 0 0 1 0 9 8 2 5 9 は、マイクロカプセル化された潜熱貯蔵材料と水及びセメントとを混合すること並びにこの硬化された材料を粒度 $> 1 \text{ mm}$ にまで粉砕することを記載している。かかる粒子は、壁及び床中に堆積物として使用される。

【0007】

J P 2 0 0 1 3 0 3 0 3 2 は、シリカゲル顔料と、マイクロカプセルが潜熱貯蔵材料からのカプセルコアを有するマイクロカプセル分散液とからのマイクロカプセル押出物を教示している。

【0008】

U S 6 7 0 3 1 2 7 は、マイクロカプセル化された潜熱貯蔵材料を増粘剤の溶液中に懸濁し、そして架橋剤溶液中に滴加することによりこの液滴を硬化させることにより形成されたマイクロ粒子を教示している。かかる硬化された液滴は、顕著に粗悪な適用技術特性を有する。

【0009】

G B 8 7 0 4 7 6 は、クラスターが得られる皮膜形成性ポリマーからのカプセル壁により一緒に保持された皮膜形成性壁材料、例えばゼラチンを有するマイクロカプセルを含有するマクロカプセルを記載している。かかるマクロカプセルは、多くの粗悪な適用記技術特性を有する。それというのも、これらは膨潤する傾向にあり、かつ細菌に対して感受性を示すからである。

【0010】

D E - A - 1 0 2 0 0 3 1 6 は、型穴中で射出を行う前に潜熱貯蔵材を有する担体材料粒子を添加する、プラスチック造粒物からのプラスチック射出成形粒子の製造を教示する。この無機担体材料のキャピラリー空間は、潜熱貯蔵材料が保持される吸収性の固体構造を有する。しかしながら、この担体材料中のキャピラリー空間は最終的に開放された系であり、その結果温度増大の際に常に、潜熱貯蔵材をこの液相に変換する場合に、液体ワックスの排出を考慮しなければならない。

【0011】

D E - A - 1 0 0 5 8 1 0 1 は、硬質プラスチック、例えばポリメチルメタクリレートからの外側のシェル体及び潜熱貯蔵材料からの堆積物を有する潜熱貯蔵体を記載している。これらは、2成分射出成形法により製造される。この場合、この潜熱貯蔵材料は、ブロックコポリマーの添加によりゲル様に固化される。こうして、この潜熱貯蔵体の最終的な圧延により、大きい熱貯蔵小板を製造することができる。その際、D E - A - 1 0 2 0 0 3 6 においても、この潜熱貯蔵材料は直接加工され、かつこのワックス添加物を介して安定化が達せられる。

【0012】

最後に、D E - A - 1 0 0 4 8 5 3 6 は、その小さい粒子間に熱媒が流れるゲル様の増粘された潜熱貯蔵材料を有する動的な潜熱貯蔵材を教示している。この機能原理は、この熱媒液体が蒸発し、そしてこの潜熱貯蔵材と接触する際に凝縮し、そしてそれにエネルギーをもたらすことに基づいている。しかしながら、これらの粒子が熱供給により軟質になり、そしてこの流れの経路が狭くなることが問題点である。

【0013】

10

20

30

40

50

固化されたゲル様の潜熱貯蔵材料並びに付加的な保護構造物の使用は、更に、調製物の全質量に対するこの潜熱貯蔵材料の割合が50質量%未満になるという結果をもたらす。

【0014】

WO200224789は、溶融されたポリエチレンとマイクロカプセル化された潜熱貯蔵材とを混合させ、次いで粉碎することにより得られ、かつ第2の加工段階においてポリプロピレンと一緒に押出成形されるポリエチレンからのポリマーブレンドに関する。しかしながら、このように得られたペレットは、極めて小さい潜熱貯蔵材料の割合を有し、その結果蓄熱容量は小さいものにすぎない。

【0015】

従って、本発明の課題は、潜熱貯蔵材料の割合が大きく、かつこれにより大きい貯蔵エネルギー及び大きい効率を有する潜熱貯蔵材調製物を見出すことである。

10

【0016】

更に、この潜熱貯蔵材調製物は、熱交換器及び開放系、例えば集中的及び非集中的な通気において有利に使用されることが望ましい。

【0017】

従って、1種以上のマイクロカプセル化された潜熱貯蔵材料及び1種以上のポリマー結合剤を含有する上述の粗粒のマイクロカプセル調製物を見出した。

【0018】

好ましくは、粒度が200 μm ～5 cmの範囲内の粒子を有する粗粒マイクロカプセル調製物であって、潜熱貯蔵材料からのカプセルコア及びカプセル壁としてのデュロプラスチックポリマー (durop lastischen Polymer) を有するマイクロカプセルと、結合剤ポリマーが熱可塑性及び加工条件下で皮膜形成性を有する1種以上のポリマー結合剤とを含有し、固体として計算された結合剤含有率がこの粗粒マイクロカプセル調製物の全質量に対して1～30質量%である粗粒マイクロカプセル調製物並びにその製造方法及びそれを熱交換器及び建築材料中に用いる使用である。

20

【0019】

粗粒とは、本発明の範囲内においては、その大きさが200 μm ～5 cm、好ましくは500 μm ～2 cmの範囲内で変動する粒子と解する。この場合、これらの粒子は非晶質、球様ないしは棒状の形を有してよく、これはそれぞれの製造方法に依存する。球様の構造の場合には、この平均直径は200 μm ～2 cm、好ましくは500 μm ～1 cmである。棒様形は、その最も長い範囲は大きくても5 cm、一般的には1 mm～2 cmの範囲内の値を有する。最も短い範囲は少なくとも200 μm 、一般的には500 μm ～5 mmの値を有する。この棒様粒子の場合、長さとの比は慣用的に10:1の値、好ましくは5:1の値を超過しない。

30

【0020】

好ましい本発明にかかるマイクロカプセル調製物においては、篩い技術により測定した場合、90質量%の粒子が>500 μm 、好ましくは>700 μm 、特に好ましくは>1 mmである。

【0021】

本発明にかかる粒子は、球、棒、円筒の形をおおよそで有するにすぎず、かつその表面はしばしば不均一でぎざぎざの粉末粒子からの非対称のアグリゲートである。かかる粒子は、しばしば造粒物か又はアグロメレートと称される。このアグロメレートの他の形は、圧縮物、いわゆるペレットか又はタブレットであり、これは例えば医薬品の製造から公知である。

40

【0022】

本発明にかかる粗粒調製物は、主として少なくとも90質量%までのマイクロカプセル及びポリマー結合剤からなる。この結合剤含有率は、好ましくは、固体として計算した場合、この粗粒調製物の全質量に対して1～40質量%、好ましくは1～30質量%、特に好ましくは1～25質量%、殊に好ましくは1～20質量%、なかんずく好ましくは2～15質量%である。

50

【0023】

好ましい調製物は、その全質量に対して55～94質量%の潜熱貯蔵材料、1～30質量%のポリマー結合剤（固体として計算）、マイクロカプセル壁材料並びに0～10質量%の他の添加剤を含有する。

【0024】

特に好ましくは、85～99質量%のマイクロカプセル化された潜熱貯蔵材料、1～15質量%のポリマー結合剤（固体として計算）及び0～5質量%の他の添加剤からの調製物、特に造粒物である。

【0025】

この粗粒マイクロカプセル調製物は、大抵は水か又は水性材料を用いる加工下で製造されるので、この調製物は水の残部を含有しうる。残留湿分の量は、慣用的にはこの全質量に対して0～約2質量%である。

【0026】

この調製物中に含まれるマイクロカプセルは、主として95質量%より大きい潜熱貯蔵材料からなるカプセルコアと、カプセル壁としてのポリマーとを有する粒子である。この場合、カプセルコアは温度に依存して固体であるか又は液状である。カプセルの平均粒度（光散乱による数平均）は、0.5～100 μm 、好ましくは1～80 μm 、特に1～50 μm である。カプセルコアとカプセル壁との質量比は、一般に50：50～95：5である。70：30～93：7のコア／壁の比であることが好ましい。

【0027】

潜熱貯蔵材料は、定義によれば、熱交換が行われるのが望ましい温度範囲で相転移を示す物質である。この潜熱貯蔵材料は、好ましくは-20～120℃の温度範囲で固／液相転移を示す。通常、潜熱貯蔵材料は有機の、好ましくは親油性物質である。

【0028】

適切な物質としてたとえば次のものが挙げられる：

－ 脂肪族炭化水素化合物、例えば飽和もしくは不飽和の $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{40}$ -炭化水素、これは分枝鎖状であるか、有利には直鎖状であり、例えば n -テトラデカン、 n -ペンタデカン、 n -ヘキサデカン、 n -ヘプタデカン、 n -オクタデカン、 n -ノナデカン、 n -エイコサン、 n -ヘンエイコサン、 n -ドコサン、 n -トリコサン、 n -テトラコサン、 n -ペンタコサン、 n -ヘキサコサン、 n -ヘプタコサン、 n -オクタコサン並びに環式炭化水素、例えばシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン；

－ 芳香族炭化水素化合物、例えばベンゼン、ナフタリン、ビフェニル、 o -もしくは n -ターフェニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{40}$ -アルキル置換された芳香族炭化水素、例えばドデシルベンゼン、テトラデシルベンゼン、ヘキサデシルベンゼン、ヘキシルナフタリン又はデシルナフタリン；

－ 飽和もしくは不飽和の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -脂肪酸、例えばラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸またはベヘン酸、好ましくはデカン酸と、例えばミリスチン酸、パルミチン酸又はラウリン酸との共融混合物；

－ 脂肪アルコール、例えばラウリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、やし油アルコールのような混合物並びに α -オレフィンのヒドロホルミル化及び更なる反応により得られるいわゆるオキソアルコール；

－ $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -脂肪アミン、例えばデシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン又はヘキサデシルアミン；

脂肪酸の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ -アルキルエステルのようなエステル、例えばプロピルパルミテート、メチルステアレート又はメチルパルミテート並びに好ましくはその共融混合物又はメチルシンナメート；

－ 天然及び合成のワックス、例えばモンタン酸ワックス、モンタンエステルワックス、カルナウバロウ、ポリエチレンワックス、酸化ワックス、ポリビニルエーテルワックス、エチレンビニルアセテートワックス又はフィッシャー・トロブシュ法による硬質ロウ；

ー ハロゲン化炭化水素、例えばクロロパラフィン、プロモオクタデカン、プロモペンタデカン、プロモノナデカン、プロモエイコサン、プロモドコサン。

【0029】

更に、これらの物質の混合物は、所望の範囲外への融点の低下をもたらさないか、又は混合物の溶融熱が有意義な適用のために低くなりすぎない限りは適切である。

【0030】

有利であるのは例えば純粋なn-アルカン、80%より高い純度を有するn-アルカンまたはアルカン混合物の使用であり、これらは工業的な蒸留液として生じ、そのままで市販されている。

【0031】

10

更に、無極性の物質の場合に一部現れる凝固点の低下を防止するために、カプセルコアを形成する物質をその可溶性の化合物として添加することが有利であり得る。有利には、US-A-5456852に記載されているように、本来のコア物質よりも20~120K高い融点を有する化合物を使用する。好適化合物は上記に親油性物質として挙げた脂肪酸、脂肪アルコール、脂肪アミド並びに脂肪族炭化水素化合物である。これらはカプセルコアに対して0.1~10質量%の量で添加する。

【0032】

20

熱貯蔵材が所望される温度範囲に応じて潜熱貯蔵材料を選択する。例えば、穏和な気候における建築材料中の熱貯蔵材料については、有利には、その固/液相転移が0~60℃の温度範囲で示される潜熱貯蔵材料を使用する。例えば通常は屋内での適用のためには15~30℃の転移温度を有する単独物質又は混合物を選択する。貯蔵媒体としてのソーラー用途の場合、又は透明断熱材の過熱を回避するために、EP-A333145に記載されているように、30~60℃の転移温度が特に好適である。

【0033】

好ましい潜熱貯蔵材料は脂肪族炭化水素、特に有利には上記で例として挙げたものである。特に、14~20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素並びにこれらの混合物が好ましい。

【0034】

30

カプセル壁のためのポリマーとして、原則として複写紙用マイクロカプセルについて公知の材料を使用することができる。例えば、潜熱貯蔵材料をGB-A-870476、US2800457、US3041289に記載されている方法により別のポリマーを含有するゼラチン中にカプセル化することが可能である。

【0035】

このマイクロカプセルのカプセル壁に好ましい壁材料は、高度の劣化安定性のために、デュロプラスチックポリマーである。デュロプラスチックとはこの場合、高い架橋度に基づいて軟化せず、高温で分解する壁材料であると解する。好適なデュロプラスチック壁材料は例えば高度に架橋したホルムアルデヒド樹脂、高度に架橋したポリ尿素および高度に架橋したポリウレタン並びに高度に架橋したアクリル酸-及びメタクリル酸エステルポリマーである。

【0036】

40

ホルムアルデヒド樹脂とは、ホルムアルデヒドと、

- ー トリアジン、例えばメラミン、
- ー カルバミド、例えば尿素、
- ー フェノール、例えばフェノール、m-クレゾール及びレゾルシン、
- ー アミノ化合物及びアミド化合物、例えばアニリン、p-トルエンスルホンアミド、エチレン尿素及びグアニジン

とからなる反応生成物又はこれらの混合物であると解する。

【0037】

50

カプセル壁材料として好ましいホルムアルデヒド樹脂は、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-レゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-メラミン-樹脂及びメラミン-ホ

ホルムアルデヒド樹脂である。同様に好ましくは、これらのホルムアルデヒド樹脂の $C_1 \sim C_4$ -アルキル、特にメチルエーテルならびにこれらのホルムアルデヒド樹脂との混合物である。特にメラミン-ホルムアルデヒド樹脂及び／又はこれらのメチルエーテルが好ましい。

【0038】

複写紙から公知の方法では、樹脂をプレポリマーとして使用する。このプレポリマーは更に水相中に可溶性であり、かつ重縮合の過程で界面に移動し、かつ油滴を包囲する。ホルムアルデヒド樹脂を用いたマイクロカプセル化のための方法は一般に公知であり、かつ例えばEP-A-562344およびEP-A-974394に記載されている。

【0039】

ポリ尿素及びポリウレタンからなるカプセル壁は同様に複写紙から公知である。このカプセル壁は NH_2 基もしくはOH基を有する反応物とジイソシアネート及び／又はポリイソシアネートとの反応により生じる。適切なイソシアネートは例えばエチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート及び2,4-及び2,6-トルイレンジイソシアネートである。更にポリイソシアネート、例えばビウレット構造を有する誘導体、ポリウレトニイミン及びイソシアヌレートが挙げられる。反応物として次のものが考えられる：

ヒドラジン、グアニジン及びその塩、ヒドロキシルアミン、ジアミン及びポリアミン及びアミノアルコール。このような界面重付加法は、例えばUS4021595、EP-A-0392876およびEP-A0535384から公知である。

【0040】

好ましくは、そのカプセル壁が高度に架橋したメタクリル酸エステルポリマーであるマイクロカプセルである。この場合、架橋度は全ポリマーに対して10質量%以上の架橋割合で達成される。

【0041】

好ましいマイクロカプセルは、壁形成ポリマーが、モノマーIとしてのアクリル酸及び／又はメタクリル酸の1種以上の $C_1 \sim C_{24}$ -アルキルエステル10~100質量%、好ましくは30~95質量%から構成されている。更に、ポリマーは80質量%まで、有利には5~60質量%、特に10~50質量%が、水中で不溶性であるか、又は難溶性であるモノマーIIとしての二官能性もしくは多官能性モノマーを共重合して含有している。その他に、ポリマーは90質量%まで、好ましくは50質量%まで、特に好ましくは30質量%まで、その他のモノマーIIIを重合により導入して含有してよい。

【0042】

モノマーIとしては、アクリル酸及び／又はメタクリル酸の $C_1 \sim C_{24}$ -アルキルエステルが好適である。特に好ましいモノマーIは、メチル-、エチル-、*n*-プロピル-及び*n*-ブチルアクリレート及び／又は相応するメタクリレートである。好ましくは、イソ-プロピル-、イソ-ブチル-、*s*-ブチル-及び*t*-ブチルアクリレート並びに相応するメタクリレートである。更に、メタクリロニトリルが挙げられる。一般に、メタクリレートが好ましいである。

【0043】

適切なモノマーIIは、水中で不溶性であるか又は難溶性であるが、しかし良好でないし限定的な溶解性を親油性物質中で有する二官能性もしくは多官能性モノマーである。難溶性とは、溶解度20℃が60g/lより小さいことと解する。二官能性もしくは多官能性モノマーとは、少なくとも2つの共役結合していないエチレン性二重結合を有する化合物であると解する。主としてジビニルモノマー及びポリビニルモノマーが考えられ、これらは重合の間にカプセル壁の架橋をもたらす。

【0044】

好ましい二官能性モノマーは、ジオールとアクリル酸又はメタクリル酸とのジエステル、更にこれらのジオールのジアリルエーテル及びジビニルエーテルである。

【0045】

好ましいジビニルモノマーは、エタンジオールジアクリレート、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、メタリルメタクリルアミド及びアリルメタクリレートである。特に好ましくは、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール及びヘキサジオールジアクリレート又は相応するメタクリレートである。

【0046】

好ましいポリビニルモノマーは、トリメチロールプロパントリアクリレート及びメタクリレート、ペンタエリトリットトリアリルエーテル及びペンタエリトリットテトラアクリレートである。

【0047】

モノマーⅠⅠⅠとしては他のモノマーが挙げられ、好ましくはモノマーⅠⅠⅠa、例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネート及びビニルピリジンである。

【0048】

特に好ましくは、水溶性モノマーⅠⅠⅠb、例えばアクリロニトリル、メタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルアクリレート及びメタクリレート及びアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸である。更に、特にN-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート及びジエチルアミノエチルメタクリレートが挙げられる。

【0049】

更なる好ましい実施態様によれば、壁形成性ポリマーは、30～90質量%のメタクリル酸、10～70質量%の(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、好ましくはメチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、フェニルメタクリレート及びシクロヘキシルメタクリレート、及び0～40質量%の更なるエチレン性不飽和モノマーから形成される。更なるエチレン性不飽和モノマーは、この実施態様のためには、これまでに記載されていないモノマーⅠ、ⅠⅠ又はⅠⅠⅠであってよい。このモノマーは一般的には形成されたこの実態態様のマイクロカプセルに決定的な影響を与えないので、その割合は好ましくは<20質量%、特に好ましくは<10質量%である。かかるマイクロカプセル並びにその製造はEP-A-1251954に記載されており、これを明文をもって引用する。

【0050】

本発明による使用のために適切なマイクロカプセルは、いわゆる現場重合(in-situ-Polymerisation)により製造することができる。

【0051】

好ましいマイクロカプセル並びにその製造は、EP-A-457154、DE-A-10139171、DE-A-10230581、EP-A-1321182から公知であり、これらを明文をもって引用する。例えばマイクロカプセルは、モノマー、ラジカル開始剤、保護コロイド及びカプセル封入される親油性物質から、その中で分散相として該物質が存在する安定した水中油型エマルジョンを製造するように製造する。引き続き、モノマーの重合を加熱により開始し、かつ重合を更に温度を高めることにより制御し、その際、生じるポリマーはカプセル壁を形成し、これは親油性物質を包囲する。

【0052】

通常、この重合は20～100℃、有利には40～80℃で実施する。当然のことながら、分散温度及び重合温度は親油性物質の融点を上回っているべきである。

【0053】

最終温度に達した後、残留モノマー含有率を低下させるために、重合を有利には更に約2時間までの時間にわたって継続する。90～99質量%の反応率での本来の重合反応に引き続き、通常は、水性のマイクロカプセル分散液が臭いのキャリア、例えば残留モノマー及びその他の有機揮発性成分をできる限り含有しなくなるように実施することが有利である。これは自体公知の方法で物理的に蒸留による除去(特に水蒸気蒸留により)又は不活性ガスを用いた除去により行うことができる。更に、化学的に、WO9924525に

10

20

30

40

50

記載されているように、有利には、例えば D E - A - 4 4 3 5 4 2 3、D E - A - 4 4 1 9 5 1 8 及び D E - A - 4 4 3 5 4 2 2 に記載されているようなレドックス開始剤による重合により行うことができる。

【0054】

このようにして 0.5 ~ 100 μm の範囲の平均粒度を有するマイクロカプセルを製造することができ、その際、この粒度は自体公知の方法で、剪断力、攪拌速度、保護コロイド及びその濃度により調節することができる。

【0055】

好ましい保護コロイドは、水溶性ポリマーである。それというのも、該ポリマーは 73 mN/m の水の表面張力を、最大で 45 ~ 70 mN/m に低下させ、ひいては閉じたカプセル壁の形成を確保し、かつ 1 ~ 30 μm 、特に 3 ~ 12 μm の好ましい粒度を有するマイクロカプセルを形成するからである。

【0056】

通常、マイクロカプセルを、アニオン性であっても、中性であっても良い少なくとも 1 種の有機保護コロイドの存在下で製造する。アニオン性及び非イオン性保護コロイドは、一緒に使用することもできる。好ましくは、無機保護コロイドを、場合により有機保護コロイド又は非イオン性保護コロイドとの混合物として使用する。

【0057】

有機の中性保護コロイドは、セルロース誘導体、例えばヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシセルロース、メチルセルロース及びカルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドンのコポリマー、ゼラチン、アラビアゴム、キサンタン、アルギン酸ナトリウム、カゼイン、ポリエチレングリコール、好ましくはポリビニルアルコール及び部分的に水素化されたポリビニルアセテート並びにメチルヒドロキシプロピルセルロースである。

【0058】

アニオン性保護コロイドとしては、ポリメタクリル酸、スルホエチルアクリレート及びメタクリレート、スルホプロピルアクリレート及びメタクリレート、N-（スルホエチル）-マレイニミド、2-アクリルアミド-2-アルキルスルホン酸、スチレンスルホン酸並びにビニルスルホン酸のコポリマーが好適である。

【0059】

好ましいアニオン性保護コロイドは、ナフタリンスルホン酸及びナフタリンスルホン酸-ホルムアルデヒド-縮合物並びにとりわけポリアクリル酸及びフェノールスルホン酸-ホルムアルデヒド-縮合物である。

【0060】

このアニオン性及び非イオン性保護コロイドは通常、エマルションの水相に対して、0.1 ~ 10 質量% の量で使用する。

【0061】

好ましくは、無機保護コロイド、いわゆるピッカリング系であり、これは極めて微細な固体の粒子による安定化が可能であり、かつ水中で不溶性であるが、分散性であるか、又は水中で不溶性であって、かつ非分散性であるが、親油性の物質により湿潤性であることが可能である。

【0062】

その作用様式及びその使用は E P - A - 1 0 2 9 0 1 8 並びに E P - A - 1 3 2 1 1 8 2 に記載されており、その内容を明文をもって引用する。

【0063】

この場合、ピッカリング系は、固体粒子単独からなるか、又は更に付加的に水中での粒子の分散性又は親油相による粒子の湿潤性を改善する助剤からなっているもよい。

【0064】

この無機固体粒子は、金属塩、例えばカルシウム、マグネシウム、鉄、亜鉛、ニッケル、チタン、アルミニウム、ケイ素、バリウム及びマンガンの塩、酸化物及び水酸化物であ

10

20

30

40

50

ってよい。水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、シュウ酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム及び硫化亜鉛を挙げることができる。ケイ酸塩、ベントナイト、ハイドロキシアパタイト及びハイドロタルサイトも同様に挙げられる。特に好ましくは、高分散性のケイ酸、ピロリン酸マグネシウム及びリン酸三カルシウムである。

【0065】

このピッカリング系は、最初に水相に添加しても、攪拌される水中油型エマルジョンに添加してもよい。多くの微細な固体の粒子は、例えばEP-A-1029018、並びにEP-A-1321182に記載されているように、沈殿により製造される。

【0066】

高分散性のケイ酸は、微細の固体粒子として水中に分散させることができる。しかし、水中のケイ酸のいわゆるコロイド分散液を使用することも可能である。このコロイド分散液は、ケイ酸のアルカリ性の水性混合物である。この粒子は、アルカリ性のpH範囲で膨潤し、かつ水中で安定する。ピッカリング系としてのこれらの分散液を使用するために、この水中油型エマルジョンのpH値を酸によりpH2～7に調整することが有利である。

【0067】

無機保護コロイドは通常、水相に対して0.5～15質量%の量で使用する。

【0068】

一般に有機中性保護コロイドは、水相に対して0.1～15質量%、有利には0.5～10質量%の量で使用する。

【0069】

好ましくは、安定した水中油型エマルジョンを製造するための分散条件を、油滴が所望のマイクロカプセルの大きさを有するように、自体公知の方法で選択する。

【0070】

この重合により得られたマイクロカプセル分散液は、噴霧乾燥の際に良好な流動性を示すカプセル粉末をもたらす。このマイクロカプセル分散液の噴霧乾燥は、慣用的に実施してよい。一般的には、この熱空気流の入口温度が100～200℃、好ましくは120～160℃の範囲内であり、かつこの熱空気流の出口温度が30～90℃、好ましくは60～80℃の範囲内になるように行う。この熱空気流内における水性ポリマー分散液の噴霧は、例えば1成分又は多成分ノズルによるか又は回転ディスクを介して行うことができる。このポリマー粉末の分離は、通常に、サイクロン又はフィルター分離器の使用下で行う。噴霧された水性ポリマー分散液及び熱空気流は、好ましくは並流で導く。

【0071】

場合により、噴霧乾燥のために、噴霧助剤を添加して、この噴霧乾燥を容易にするか又は所定の粉末特性、例えば低粉塵性、流動性又は改善された再分散性を調節する。当業者には、多数の噴霧助剤が知られている。この例は、DE-A19629525、DE-A19629526、DE-A2214410、DE-A2445813、EP-A407889又はEP-A784449に見出される。有利な噴霧助剤は、例えば、ポリビニルアルコール型又は部分加水分解されたポリビニルアセテートの水溶性ポリマー、セルロース誘導体、例えばヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロース及びメチルヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルピロリドン、このピロリドンのコポリマー、ゼラチンであり、好ましくはポリビニルアルコール及び部分加水分解されたポリビニルアセテート並びにメチルヒドロキシプロピルセルロースである。

【0072】

ポリマー結合剤は一般に公知である。これらは、水性分散媒中の分散相として、互いに組み合わさった複数のポリマー鎖からなるポリマーコイル、いわゆるポリマーマトリックス又はポリマー粒子を分散分布させて含有する流動系である。このポリマーの質量平均粒径は、しばしば10～1000nm、有利には50～500nm又は100～400nmの範囲内である。このポリマー結合剤は、このポリマー（結合剤ポリマー）の他に、以下

10

20

30

40

50

に記載する助剤を含有する。本発明にかかる結合剤ポリマーは、好ましくは熱可塑性を有する。この場合、熱可塑性とは、この結合剤ポリマーがガラス転移温度より高い温度で分解せずに軟化することと解する。

【0073】

本発明によれば、ポリマー結合剤として、原則的に、加工温度でポリマー皮膜を形成できる、すなわちこの温度で皮膜形成性を示す全ての微粒ポリマー（結合剤ポリマー）を使用することができる。好ましい変法によれば、このポリマーは水溶性ではない。これにより、本発明にかかる粗粒調製物を湿分系又は水系に使用することが可能になる。

【0074】

本発明によれば、ガラス転移温度が $-60^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$ 、しばしば $-20^{\circ}\text{C} \sim +130^{\circ}\text{C}$ 、大抵は $0 \sim +120^{\circ}\text{C}$ であるポリマーを使用してよい。ガラス転移温度（ T_g ）は、ガラス転移温度の限界値を意味し、G. カニッヒ（G. Kanig）（コロイドマガジン&ポリマーマガジン第190巻1頁、方程式1（Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift fuer Polymer, Bd.190, Seitel, Gleichung 1））によると、このガラス転移温度は分子量の増大とともに限界値に向かう傾向にある。このガラス転移温度は、DSC法（示差走査熱量測定、 20 K/分 、中点値、DIN 53765）により測定する。

【0075】

殊に好ましくは、ガラス転移温度が $40 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲内であるポリマーである。一般的に、このポリマーは $20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度で加工する。このように得られた粗粒組成物は、特に良好な機械的安定性を示し、かつ良好な摩耗値を有する。

【0076】

エチレン性不飽和モノマーから構成されたポリマーのガラス転移温度は、公知のようにモノマー組成物を介して制御することができる（T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser I) 1, 123 [1956] und Ullmanns Enzyklopedia of Industrial Chemistry 5. Aufl., Vol A21, Weinheim (1989) S. 169）。

【0077】

好ましいポリマーは、 $<10\text{ g/l}$ の水溶解度（ 25°C 及び 1 bar ）を有するモノマーから選択され、一般的に少なくとも80質量%、特に少なくとも90質量%のエチレン性不飽和モノマーA、並びにそれとアクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルとの混合物を有し、その際、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルの割合は一般的には30質量%を超過せず、かつモノマーAは例えば $1 \sim 30$ 質量%又は $5 \sim 25$ 質量%であるエチレン性不飽和モノマーMから構成されている。更にこのポリマーは、モノマーAとは異なる $0.5 \sim 20$ 質量%のモノマーBをも含有する。ここで、かつ以下で、モノマーについての全ての量の記載は、100質量%のモノマーMに対する質量%である。

【0078】

モノマーAは、一般的にはモノエチレン性不飽和か又は共役ジオレフィンである。モノマーAの例は：

— α , β -エチレン性不飽和 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ -モノカルボン酸又は $\text{C}_4 \sim \text{C}_8$ -ジカルボン酸と $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ -アルコールとのエステル。この場合、好ましくは、アクリル酸又はメタクリル酸のエステル、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、 n -ブチル（メタ）アクリレート、 t -ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等である；

— ビニル芳香族化合物、例えばスチレン、4-クロロスチレン、2-メチルスチレン等；

— 好ましくは $1 \sim 10$ 個のC原子を有する脂肪族カルボン酸のビニルエステル、例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルラウレート、ビニルステアレート、パーサチック酸ビニルエステル等；

— オレフィン、例えばエチレン又はプロピレン；

— 共役ジオレフィン、例えばブタジエン又はイソプレン；

— 塩化ビニル又は塩化ビニリデン。

【0079】

好ましい皮膜形成性ポリマーは、以下に列記したポリマークラス I ~ I V から選択する：

I) スチレンとアルキル（アクリレート）とのコポリマー、すなわち、モノマー A としてスチレン、及び少なくとも 1 種のアクリル酸の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキルエステル、並びに場合により 1 種以上のメタクリル酸の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキルエステルを重合により導入して含有するコポリマー；

II) スチレンとブタジエンとのコポリマー、すなわち、モノマー A としてスチレン及びブタジエン、並びに場合により $C_1 \sim C_8$ -アルカノールの（メタ）アクリル酸エステル、アクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルを重合により導入して含有するコポリマー；

III) アルキル（メタ）アクリレート（純粋なアクリレート）のホモ及びコポリマー、すなわち、モノマー A として少なくとも 1 種のアクリル酸の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキルエステル、及び／又はメタクリル酸の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキルエステルを重合により導入して含有するホモ及びコポリマー、特に、モノマー A としてメチルメタクリレート、少なくとも 1 種のアクリル酸の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキルエステル、及び場合によりメタクリル酸の $C_2 \sim C_{10}$ -アルキルエステルを重合により導入して含有するコポリマー；

IV) 脂肪族カルボン酸のビニルエステルのホモポリマー、及び脂肪族カルボン酸のビニルエステルとオレフィン及び／又はアルキル（メタ）アクリレートとのコポリマー、すなわち、モノマー A として、少なくとも 1 種の 2 ~ 10 個の C 原子を有する脂肪族カルボン酸のビニルエステル、及び場合により 1 種以上の $C_2 \sim C_6$ -オレフィン、及び／又は場合により 1 種以上のアクリル酸及び／又はメタクリル酸の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキルエステルを重合に導入して含有するホモ及びコポリマー；

V) スチレンとアクリロニトリルとのコポリマー。

【0080】

これらのクラス I ~ I V のコポリマー中の一般的なアクリル酸の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキルエステルは、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート及び 2-エチルヘキシルアクリレートである。

【0081】

クラス I の一般的なコポリマーは、モノマー A として、それぞれこのモノマー A の全量に対してスチレン 20 ~ 80 質量%、特に 30 ~ 70 質量%、及び少なくとも 1 種のアクリル酸の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキルエステル、例えば *n*-ブチルアクリレート、エチルアクリレート又は 2-エチルヘキシルアクリレート 0 ~ 80 質量%、特に 30 ~ 70 質量%を含有する。

【0082】

クラス II の一般的なコポリマーは、モノマー A として、それぞれこのモノマー A の全量に対してスチレン 30 ~ 85 質量%、好ましくは 40 ~ 80 質量%、特に好ましくは 50 ~ 75 質量%、及びブタジエン 15 ~ 70 質量%、好ましくは 20 ~ 60 質量%、特に好ましくは 25 ~ 50 質量%を含有し、その際、5 ~ 20 質量%の上述のモノマー A は $C_1 \sim C_8$ -アルカノールの（メタ）アクリル酸エステル及び／又はアクリロニトリルもしくはメタクリロニトリルで置き換えてもよい。

【0083】

一般的なクラス III のコポリマーは、モノマー A として、それぞれこのモノマー A の全量に対して、メチルメタクリレート、及び $C_1 \sim C_{10}$ -アルカノールのアクリル酸エステル、特に *n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート及びエチルアクリレートから選択された少なくとも 1 種の更なる、好ましくは 1 種又は 2 種の更なるモノマー 20 ~ 80 質量%、好ましくは 30 ~ 70 質量%、並びに場合により $C_2 \sim C_{10}$ -アルカノールのメタクリル酸エステルの 20 ~ 80 質量%、好ましくは 30 ~ 70 質量%の全量を重合により導入して含有する。

【0084】

10

20

30

40

50

クラス I V の一般的なホモー及びコポリマーは、モノマー A として、それぞれこのモノマー A の全量に対して、脂肪族カルボン酸のビニルエステル、特にビニルアセテート 30 ~ 100 質量%、好ましくは 40 ~ 100 質量%、特に好ましくは 50 ~ 100 質量%、及び $C_2 \sim C_6$ -オレフィン、特にエチレン 0 ~ 70 質量%、好ましくは 0 ~ 60 質量%、特に好ましくは 0 ~ 50 質量%、並びに場合により $C_1 \sim C_{10}$ -アルカノールの (メタ) アクリル酸エステルから選択された 1 種又は 2 種の更なるモノマーの 1 ~ 15 質量%の量を重合により導入して含有する。

【0085】

上述のポリマーの中では、クラス I V 及び V のポリマーが特に好適である。

【0086】

好ましくは、脂肪族カルボン酸のビニルエステル、特にビニルアセテートのホモポリマーである。特定の実施態様は、保護コロイド、例えばポリビニルピロリドン及びアニオン性乳化剤で安定化させる実施態様である。かかる実施態様は、WO 02 / 26845 に記載されており、これは明文をもって引用する。

【0087】

モノマー B としては、原則的に、上述のモノマーとは異なり、かつモノマー A と共重合可能な全種のモノマーが挙げられる。

【0088】

かかるモノマーは、当業者には知られており、一般的にはこのポリマーの特性の改質に利用される。

【0089】

好ましいモノマー B は、モノエチレン性不飽和モノマー及び 3 ~ 8 個の C 原子を有するジカルボン酸、特にアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、そのアミド、例えばアクリルアミド及びメタクリルアミド、その N-アルキロールアミド、例えば N-メチロールアクリルアミド及び N-メチロールメタクリルアミド、そのヒドロキシ- $C_1 \sim C_4$ -アルキルエステル、例えば 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-及び 3-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-及び 3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート及び、好ましくは 2 ~ 200 の範囲内のオリゴマー化度のオリゴアルキレンオキシド鎖、好ましくはポリエチレンオキシド鎖を有するモノエチレン性不飽和モノマー、例えばオリゴエチレングリコールのモノビニル-及びモノアリルエーテル、並びにアクリル酸の、マレイン酸の、又はメタクリル酸のオリゴエチレングリコールとのエステルから選択する。

【0090】

この酸基を有するモノマーの割合は、このモノマー M に対して好ましくは 10 質量%以下、特に好ましくは 5 質量%以下であり、例えば 0.1 ~ 5 質量%である。ヒドロキシアルキルエステル及びオリゴアルキレンオキシド鎖を有するモノマーの割合は、これらを含む限りにおいては、モノマー M に対して好ましくは 0.1 ~ 20 質量%の範囲内、特に 1 ~ 10 質量%の範囲内である。このアミド及び N-アルキロールアミドの割合は、これらを含む限りにおいては、好ましくは 0.1 ~ 5 質量%の範囲内である。

【0091】

上述のモノマー B の他に、更なるモノマー B として、架橋性モノマー、例えばグリシジルエーテル及びエステル、例えばビニル-、アリル-及びメタリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート及びメタクリレート、上述のエチレン性不飽和カルボン酸のジアセトニルアミド、例えばジアセトン (メタ) アクリルアミド、及び上述のエチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルを有するアセチル酢酸のエステル、例えばアセチルアセトキシエチル (メタ) アクリレートも挙げられる。モノマー B としては、非共役の 2 つのエチレン性不飽和結合を有する更なる化合物、例えば多価アルコールと a, b-モノエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_{10}$ -モノカルボン酸とのジ-及びオリゴエステル、例えばアルキレングリコールジアクリレート及びジメタクリレート、例えばエチレング

10

20

30

40

50

リコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、並びに更にジビニルベンゼン、ビニルメタクリレート、ビニルアクリレート、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、メチレンビスアクリルアミド、シクロペンタジエニルアクリレート、トリシクロデセニル(メタ)アクリレート、N, N'-ジビニルイミダゾリン-2-オン又はトリアリルシアヌレートが挙げられる。架橋性モノマーの割合は、一般的に、全モノマー量に対して1質量%を超えず、特に0.1質量%を超過しない。

【0092】

更に、モノマーBとしては、ビニルシラン、例えばビニルトリアルコキシシランも好適である。これらは、所望の場合には、このポリマーの製造の際に全モノマー量に対して0.01~1質量%の量で使用する。

【0093】

水性ポリマー分散液は、特にエチレン性不飽和モノマーのラジカル的に開始される水性乳化重合により得られる。この方法は、既に数多く記載されており、従って当業者には十分に知られている(例えば、ポリマーサイエンス&エンジニアリング百科事典第8巻659~677頁、ジョン・ウィレイ&サンズ株式会社、1987年(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol.8, Seiten659 bis 677, John Wiley & Sons. Inc. 1987); D. C. ブラックレイ著、乳化重合155~465頁、応用科学出版有限会社、エセックス、1975年(D.C.Blacklay, Emulsion Polymerisation, Seiten 155 bis 465, Applied Science Publishers, Ltd., Essex, 1975); D. C. ブラックレイ著、ポリマー格子第2版第1巻、33~415頁、チャップマン&ホール社、1997年(D.C. Blacklay, Polymer Latices, 2nd Edition, Vol.1, Seiten 33 bis 415, Chapman & Hall, 1997); H. ワーソン著、合成樹脂エマルジョンの応用、49~244頁、アーネスト・ベン有限会社、ロンドン、1972年(H.Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, Seiten 49 bis 244, Ernest Benn, Ltd., London, 1972); D. ディーダーリッヒ著、現代の化学、1990年、24号、135~142頁、化学出版、ヴァインハイム(D.Diederich, Chemie in unserer Zeit, 1990,24, Seiten 135 bis 142, Verlag Chemie, Weinheim); J. ピルマ著、乳化重合1~287頁、アカデミックプレス社、1982年(J.Piirma, Emulsion Polymerisation, Seiten 1 bis 287, Academic Press, 1982); F. ヘルシャー著、合成高分子ポリマーの分散1~160頁、シュプリンガー出版、ベルリン、1969年(F.Hoelscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Seiten 1 bis 160, Springer-Verlag, Berlin, 1969)及び特許文献DE-A4003422号を参照のこと)。このラジカル的に開始される水性乳化重合は、エチレン性不飽和モノマーを、しばしば表面活性物質の併用下で水性媒質中に分散分布させ、そして少なくとも1種のラジカル重合開始剤を用いて重合させることによって慣用的に実施する。しばしば、得られた水性ポリマー分散液の場合、未反応モノマーの残留含量は、同様に当業者に知られている化学的及び/又は物理的方法によって減少させ(例えば、EP-A771328、DE-A19624299、DE-A19621027、DE-A19741184、DE-A19741187、DE-A19805122、DE-A19828183、DE-A19839199、DE-A-19840586及び19847115を参照のこと)、このポリマー固体含有率は、所望の値まで希釈もしくは濃縮することによって調節するか、又はこの水性ポリマー分散液に、更に慣用の添加物質、例えば抗菌剤もしくは消泡添加剤を添加する。しばしば、この水性ポリマー分散液のポリマー固体含有率は、30~80質量%、40~70質量%、又は45~65質量%である。同様に、このポリマー分散液から製造されたポリマー粉末、並びにこのポリマー粉末を水中に再分散させることにより得られた水性分散液が好ましい。更に、水性ポリマー分散液もこれから製造された粉末も、例えばBASF株式会社(ルートヴィヒスハーフェン、ドイツ)のACRONAL^(R)、STYRONAL^(R)、BUTOFAN^(R)、STYROFAN^(R)及びKOLLICOAT^(R)、Wacker Chemie-GmbH社の(ベルクハウゼ

10

20

30

40

50

ン)のVINNOFIL^(R)及びVINNAPAS^(R)及びRhodia S. A.社のRHODIMAX^(R)の名称のもとで市販されている。

【0094】

乳化重合のための表面活性物質としては、慣用的に乳化重合に使用される乳化剤及び保護コロイドが挙げられる。好ましい乳化剤は、一般的に分子量2000g/mol未満の保護コロイドとは異なるアニオン性及び非イオン性乳化剤であり、かつこの分散液中のポリマー又は重合されるべきモノマーMに対して0.2～10質量%までの、好ましくは0.5～5質量%の量で使用する。

【0095】

かかる保護コロイドは、既に上述したマイクロカプセル形成について例示した保護コロイドである。

【0096】

このアニオン性乳化剤は、例えばUS-A-4269749に記載されているように、アルキルスルフェート（アルキル基： $C_8 \sim C_{20}$ ）の、エトキシ化アルカノール（EO度：2～50、アルキル基： $C_8 \sim C_{20}$ ）の硫酸半エステルの、及びエトキシ化アルキルフェノール（EO度：3～50、アルキル基： $C_4 \sim C_{20}$ ）の、アルキルスルホン酸（アルキル基： $C_8 \sim C_{20}$ ）の、スルホン化モノー及びジ- $C_6 \sim C_{18}$ -アルキルジフェニルエーテルの、及びアルキルアリールスルホン酸（アルキル基： $C_4 \sim C_{20}$ ）のアルカリ及びアンモニウム塩である。更なる好適なアニオン性乳化剤は、例えばハウベンヴェイル（Houben-Weyl）の有機化学の手法XIV/1巻、高分子材料、ゲオルグティエメ出版、シュツットガルト、1961年、192～208頁（Methoden der organischen Chemie, b and XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, Seite n 192 bis 208）に見出される。

【0097】

好適な非イオン性乳化剤は、芳香脂肪族又は脂肪族の非イオン性乳化剤、例えばエトキシ化モノー、ジ-及びトリアルキルフェノール（EO度：3～50、アルキル基 $C_4 \sim C_9$ ）、長鎖アルコールのエトキシレート（EO度：3～50、アルキル基： $C_8 \sim C_{36}$ ）、並びにポリエチレンオキシド/ポリプロピレンオキシドブロックコポリマーである。好ましくは、長鎖アルコールのエトキシレート（アルキル基： $C_{10} \sim C_{22}$ 、平均エトキシ化度：3～50）であり、この中では特に好ましくは直鎖状又は分枝鎖状の $C_{12} \sim C_{18}$ -アルキル基を有し、かつエトキシ化度8～50のオキソアルコール及び天然アルコールをベースとするものである。

【0098】

このポリマーの分子量は、調節剤を少量で、一般的にはこの重合性モノマーMに対して2質量%までの量で添加することにより調節してよいことは勿論である。調節剤としては、特に有機チオ化合物、更にはアリールアルコール及びアルデヒドが挙げられる。クラスIのブタジエン含有ポリマーを製造する場合、しばしば調節剤、好ましくは有機チオ化合物、例えばトードデシルメルカプタンを0.1～2質量%の量で使用する。

【0099】

この重合の完了後に、使用されたポリマー分散液は、その本発明にかかる使用前に、しばしば、アルカリ性に、好ましくはpH値7～10の範囲内に調節する。中和のために、アンモニア又は有機アミンを使用し、かつ好ましくは水酸化物、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又は水酸化カルシウムを使用してよい。

【0100】

ポリマー粉末の製造のために、この水性ポリマー分散液を公知のように乾燥法に、好ましくは慣用の乾燥助剤の存在下で付す。好ましい乾燥法は、噴霧乾燥である。必要ならば、乾燥助剤を乾燥されるべき分散液のポリマー含有率に対して1～30質量%、好ましくは2～20質量%の量で使用する。

【0101】

この乾燥されるべきポリマー分散液の噴霧乾燥は、一般的には既にマイクロカプセル分

10

20

30

40

50

散液について記載したように実施し、しばしば慣用の乾燥助剤、例えばビニルピロリドンのホモー及びコポリマー、アクリル酸及び／又はメタクリル酸とヒドロキシ基を有するモノマー、ビニル芳香族モノマー、オレフィン及び／又は(メタ)アクリル酸エステルとのホモー及びコポリマー、ポリビニルアルコール及び特にアリールスルホン酸－ホルムアルデヒド縮合生成物並びにこれらの混合物の存在下で行う。

【0102】

更に、乾燥されるべきポリマー分散液を、この乾燥工程の間に慣用の凝結防止剤（ブロッキング防止剤）、例えば微粒無機酸化物、例えば微粒ケイ酸又は微粒ケイ酸塩、例えばタルクを添加してよい。

【0103】

本発明にかかる粗粒調製物の所定の使用のために、結合剤ポリマーの水安定性は、例えば閉じられた非水系においては必要でない。かかる場合には、水溶性又は部分的に水溶性の結合剤ポリマーも好適である。

【0104】

好適な結合剤は、例えばポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール又は部分加水分解されたポリビニルアセテート、並びにこのビニルアセテートとビニルピロリドンとのコポリマー、更にはこのポリビニルアセテートとポリエーテル、特にエチレンオキシドとのグラフトポリマーである。このポリビニルアセテートとエチレンオキシドとのグラフトポリマーは特に有利であることが判明している。かかるグラフトポリマーは、例えばその教示が明確に指示されているEP-A 1 1 2 4 5 4 1に記載されている。更に、かかるポリマーは、例えばBASF株式会社のKOLLIDON^(R)及びKOLLICOAT^(R)の名称のもとで市販されている。

【0105】

この粗粒調製物の製造は、マイクロカプセルをポリマー結合剤及び水と一緒に、例えば造粒又は押出により粗粒形化し、次いで場合により乾燥させることにより実施することができる。この結合剤は、マイクロカプセル粉末に添加してよい。更なる実施態様によれば、この結合剤は既に噴霧助剤としてこのマイクロカプセルの噴霧乾燥の間に添加してよい。かかる好ましい結合剤は、このマイクロカプセルの噴霧乾燥について上述した結合剤である。この結合剤は、慣用的にはこのマイクロカプセル分散液の固体の割合に対して1～10質量%の量で添加する。この場合、更なる結合剤の添加が可能であるが、一般的には必要ない。

【0106】

結合剤として、このマイクロカプセルの製造の際に使用された有機保護コロイドを作用させてよい。この場合、更なる結合剤の添加は、一般的に必要な。この好ましい変法によれば、それぞれモノマーの全質量に対して、1種以上のアクリル酸及び／又はメタクリル酸のC₁～C₂₄-アルキルエステル（モノマーI）10～100質量%、水中で不溶性か又は難溶性の二官能性又は多官能性モノマー（モノマーII）0～80質量%、及び他のモノマー（モノマーIII）0～90質量%、潜熱貯蔵材料及び有機保護コロイドから、水中油型エマルジョンを製造し、そしてカプセル壁をラジカル重合により形成させ、得られたマイクロカプセル分散液を噴霧乾燥し、そして粗粒形化する。

【0107】

この調製物の製造は、アグロメレート、例えばペレット、タブレット及び造粒物のための公知の方法により実施することができる。

【0108】

本発明にかかるアグロメレートは、マイクロカプセル粉末が結合剤と一緒にドラム中か又は好適なディスク、いわゆるペレット化ディスク（Pelletier teller）上で運動することにより得られる。ドラム造粒の場合には、このマイクロカプセルは連続的に軸方向にわずかに傾斜させた回転ドラムにより運動し、そしてその際にポリマー結合剤と一緒に噴霧する。ディスク造粒の場合には、このマイクロカプセルを連続的に、配量装置を介してペレット製造ディスク上に施与し、ポリマー結合剤と一緒に散布し、そして

所定の造粒物粒度に達した後このディスクの端部にわたって動く。このドラムー及びディスク造粒は、特に連続的作業に好適であり、従って大容量の製品に好適である。この乾燥は、有利には連続的な流動層ー又はドラム乾燥機中で実施する。回分法の場合には、真空乾燥も挙げられる。

【0109】

更に、造粒物を市販の流動層造粒機中で製造することができる。この場合、上方に向けられた熱空気流により浮遊状態に維持されるマイクロカプセル粉末は、ポリマー結合剤分散液と並流か又は向流で噴霧及び乾燥させる。このことは、このポリマー結合剤が流動された粉末上に噴霧されることを意味する。この流動層造粒は、連続的作業と同様に回分作業にも好適である。この流動層造粒の変法においては、水性マイクロカプセル分散液及び水性結合剤分散液と一緒に又は異なる2つのノズルを介して造粒機中に噴霧及び乾燥させてもよい。この手順は、マイクロカプセル分散液を余分に予備乾燥する必要はなく、この結合剤分散液と一緒に造粒することができるという利点を有する。

10

【0110】

更に、造粒物は混合機造粒により製造してよい。攪拌機又は回転装入物を備えた混合機（例えば、Diosna型医薬品混合機）を使用し、そして理想的な場合には、1作業工程中で混合、造粒及び乾燥を行う。マイクロカプセル粉末は、ポリマー結合剤及び場合により水を添加しつつ、造粒物への変換動作により構成する。次いで、この粉末を流動層ー、循環ー又は真空乾燥機中で乾燥させ、そしてふるい装置か又は粉碎機により粉碎する。例えば真空回転混合乾燥機が特に緩やかであり、かつ粉塵を有さない。

20

【0111】

他の実施態様によれば、このマイクロカプセルをポリマー結合剤と一緒に押出する。

【0112】

この粗粒調製物の製造は、水及びポリマー結合剤を添加しつつ実施する。この場合、水をマイクロカプセル及び／又は結合剤粉末を計量供給することが可能である。好ましい実施形態によれば、マイクロカプセル粉末を所望の含水率の結合剤分散液と直接混合する。この含水率は、この混合物全体に対して10～40質量％である。含水率をより小さくすると、両方の成分の十分な混合が不完全になり、かつ加工性が悪化する。含水率をより大きくすることは原則的に可能であり、50質量％より大きい含水率では、この材料はもはや押出することができず、潮解しうる。好ましくは、出口点での含水率が20～35質量％である。それというのも、この範囲内で得られたペレットは既に良好な安定性を有するからである。押出機、例えば単軸ー又は二軸スクリュウ押出機及びいわゆる溶融圧延（Schmelzkalandrierung）か又は溶融打錠（Schmelztablettierung）が好適である。二軸スクリュウ押出機は、同時に前方に向かってダイ金型に移送して、そして圧縮する混合装置の原理により稼働する。

30

【0113】

好ましい実施形態によれば、生成物を加熱領域に向かって供給領域中で圧縮する。この押出機の間接領域において、この材料を分散させ、そして場合により排気する。この押出機の末端領域においては、この混合物を圧力下でダイ金型により排出させる。このダイ金型は、所望により1種以上の孔ダイから又は平面ダイからなっていてよい、又はこれより複雑な形、例えば管状を有してよい。押出は、この結合剤ポリマーのガラス転移温度の温度範囲で行い、好ましくはこのマイクロカプセル壁の軟化温度又は分解温度未満で行う。この結合剤ポリマーは、加工条件下で被膜を形成することが望ましく、すなわち、少なくとも部分的に溶融するか又は軟化するが、但し希溶液状になりマイクロカプセル調製物を形成させることが望ましい。好適な温度範囲は、ガラス転移温度より25 K低い、ないし約50 K大きい範囲である。しかし、この結合剤ポリマーの軟化範囲は、可塑剤の作用か又は溶剤の作用により顕著に減少することがあり、この結果これらの物質の存在下で加工がガラス転移温度より50 K低い温度まで可能になる。揮発性可塑剤を使用すると、これらを形状付与工程の後に除去することが可能であり、これにより、より大きい安定性が達せられる。水は、極性及び水溶性の皮膜形成ポリマー用の可塑剤であるので、純粋

40

50

なポリマーのガラス転移温度の検討はこの場合には当てはまらない。

【0114】

好ましい変法によれば、この押出機中の温度は40～120℃である。この場合、一定の温度が優勢を示すことが可能である。同様に、マイクロカプセル／結合剤混合物の移送方向に沿って40から120℃までの温度勾配が優勢を示すことが可能である。この場合、この勾配については、それぞれの段階的变化が連続的ないし段階的に可能である。この温度でのアグロメレート化は、水の一部が既に混合ー及び／又は圧縮行程の間に蒸発するという利点を有する。

【0115】

この粗粒マイクロカプセル調製物の他の添加材料は：着色剤、顔料、香料、帯電防止剤及び親水化剤であってよい。

10

【0116】

本発明にかかるマイクロカプセル調製物は、潜熱貯蔵材料を緊密に閉じて有することで、周囲空気への放出は検出されない。本発明により、このマイクロカプセル調製物を閉じられた系のみでなく、更に開放系においても使用することが可能になる。

【0117】

この粗粒のマイクロカプセル調製物は、建築材料並びに熱交換器中の貯蔵材料として使用に抜群に好適である。この調製物は、良好な硬度を示し、かつ耐摩耗性を有する。この粗粒構造により、貯蔵材形状、例えば床被覆物、化学反応器又は塔のための堆積物、並びに貫流される用途、例えばソーラー設備中の熱交換器、加熱、特に熱空気加熱並びに集中的及び非集中的通気における貯蔵材形状の自由な選択が可能になる。

20

【0118】

これらの粒子の表面と間隙との有利な比に基づいて、互いに大きな熱交換が可能であり、これはこの任意の担体材料、例えば空気か又は水の良好な貫流性により迅速に放散できる。この粗粒マイクロカプセルは、この調製物の容量に対して極めて大きい貯蔵容量を示し、かつこれにより極めて大きい効率を有する。従って、この粗粒マイクロカプセルは、同じ貯蔵性の場合、従来の熱貯蔵材と比較して、小さい空間的な要求、例えばより小さい貯蔵材の質量を有する。

【0119】

本発明にかかる粗粒マイクロカプセル調製物は更に、有利には鋳質又はシリカの結合建築材料と一緒に加工することができる。好適な鋳質結合剤は、一般的に公知である。この鋳質結合剤は、微粒無機材料、例えば石灰、石膏、粘土、ローム及びセメントであり、これらは水との攪拌により、すぐに使用できる形に変換し、かつ乾燥の際に時間の関数として、場合により温度を高めて固化させる。本発明にかかる粗粒マイクロカプセル調製物は、鋳質結合剤、水、添加物、例えば砂利、砂、ガラス又は鋳質繊維並びに場合により助剤と一緒に、すぐに使用できる成形体に変換する。

30

【0120】

次の実施例につき本発明を詳説する。

【0121】

DE10163162の実施例1及び後続の噴霧乾燥により得られたマイクロカプセル粉末を使用した。このマイクロカプセルは、平均直径7.8µmであった。

40

【0122】

実施例1

Diosna混合機V50型中において、上述のマイクロカプセル粉末1900gを、30質量%のポリビニルアセテート分散液(Kollcoat SR 30 D)1963gとゆっくり攪拌しつつ混合した。この湿潤化された材料を、6分にわたり、チョッパーのスイッチオンのもと(段階1)、完全に混合することで液体量を均一に分布させた。

【0123】

次いでこの材料を、メッシュ幅3.0mmの垂直式ふるいを有するAlexander

50

w e r k 実験室造粒機 R S A 型中で押出した。この湿分押出物の乾燥を、R e t s c h 流動層乾燥機 T G 1 0 0 型中で、3 0 ℃の入口温度で実施した。直径約 3 mm であり、かつ長さが 5 mm の、硬質の耐摩耗性の乾燥押出物が得られた。

【0124】

この造粒物中の結合剤の割合：24 質量%

この造粒物中のパラフィン（潜熱貯蔵材料）の割合：66 質量%

摩耗試験

摩耗性（脆砕性）は、所定の機械的負荷の際の質量損失と規定され、かつ従って出発材料の%で記載する。この摩耗性（脆砕性）の測定のために、脱塵された押出物の数を秤量し、そして規定の降下－、圧延－、滑動－及び振盪の負荷を所定の時間にわたって行う。この押出物を脱塵した後に、これを秤量し、そしてその質量損失を%で算出する。

10

【0125】

脆砕性測定器（F r i a b i l a t o r）T A R－20 型（E r w e k a 社）における摩耗性の測定

このマイクロカプセル造粒物を秤量し、そして25回転／分でドラム中で回転させた。この試験時間は、4分であった。摩耗された粉塵を、大型のメッシュのふるいにより分離し、この造粒物の残部材料を秤量し、そしてその質量損失を%で算出した。実施例1の生成物の摩耗性は、0.4%であった。

【0126】

実施例2

D i o s n a 混合機 V 5 0 型中で、上述のマイクロカプセル粉末 2 9 4 0 g を攪拌しつつ、ポリエチレングリコール－ポリビニルアルコール（25：75）グラフトコポリマー（K o l l i c o a t I R）20 質量%水溶液 1 7 7 9 g とゆっくりと混合した。この湿潤化された材料を、8分にわたり、チョッパーのスイッチオンのもと（段階1）、完全に混合することで液体量を均一に分布させた。次いでこの材料を、メッシュ幅 3.0 mm の垂直式ふるいを有する A l e x a n d e r w e r k 実験室造粒機 R S A 型中で押出した。この湿分押出物の乾燥を、R e t s c h 流動層乾燥機 T G 1 0 0 型中で、40℃の入口温度で実施した。直径約 3 mm であり、かつ長さが 4 mm の、硬質の耐摩耗性の乾燥押出物が得られた。

20

【0127】

実施例3：

（結合剤としてのポリビニルアセテート－分散液）

上述のマイクロカプセル粉末（融点 28℃）3367 g を、K o l l i c o a t S R 30 D 2978 g を用いて加工して湿潤なペーストを得て、そして A l e x a n d e r w e r k 社の回転式微細造粒機を使用して造粒した。得られた造粒物を、流動層（40℃、1時間）中で乾燥させた。

30

【0128】

この造粒物中の結合剤の割合：21%

この造粒物中のパラフィンの割合：69%

【0129】

実施例4

装置：緊密にかみ合う同時回転式2軸スクリュ－押出機 F T S 16 mm 型、出口ダイ 1～3 mm、入口開口部から出口ダイまでは5つの加熱領域が存在し、領域1～4は75℃に加熱、領域5は85℃に加熱した。使用された押出機スクリュ－は、ほぼ中央の1つの要素（戻し要素（R u e c k f o e r d e r e l e m e n t））とは別に、間隙範囲の強度の剪断領域により混合が確保される慣用の移送要素からなる。全流量は 775 g/h であり、スクリュ－回転数は 150 r p m である。このスクリュ－中の加圧は、湿潤化された潜熱貯蔵粉末の連続的な排出を確保する。

40

【0130】

材料：

50

A) DE-19749731によるn-オクタデカンからのコアを有する噴霧乾燥されたPMMA-マイクロカプセル粉末、これはコア87質量%、架橋されたPMMA壁(PMMA=ポリメチルメタクリレート)10質量%及び分散剤ポリビニルアルコール3%からなる。

【0131】

B) スチレン88質量%、アクリロニトリル10質量%、及びアクリル酸2質量%からのポリマーの55質量%の水性ポリマー分散液、数平均分子量Mn:8000、体積平均分子量Mw:45000、ガラス転移温度Tg:105℃。

【0132】

容器中で、分散液B)92g、水183g及びマイクロカプセル粉末A)500gを混合し、そしてこの押出機の漏斗管中に添加した。この材料量は、1時間の過程内で完全に回収して、そして加工する。この押出機の頂部温度は、数分後に91℃に達する。この温度では、この材料は均一かつ平らにダイから移送され、そして水不含の乾式切断(Trockenabschlag)により幅が約3mmであり、かつ長さ5mmの造粒物形で得られる。この造粒物中の理論的な結合剤の割合は、9.2質量%であり；最終生成物中のパラフィンの割合は79%である。次いでこの造粒物を、熱空気流中で乾燥させた。この造粒物は、指で所定の力をかけると破壊することができたが、この造粒物の振盪時には安定である。この造粒物は、数日間の水貯蔵後でも、溶解現象を示すことなく安定している。

【0133】

実施例5

実施例4による押出機-試験構成を用いて、以下の材料を加工した：

A) マイクロカプセル分散液をDE10163162の実施例1により得られたn-オクタデカンからのコアを有するPMMA-マイクロカプセル粉末を製造し、次いで以下のように噴霧乾燥させた。このマイクロカプセル分散液を、ポリビニルアルコール(79%けん化、平均分子量90000)の10質量%水溶液とメチルヒドロキシプロピルセルロース(水中2%の場合に粘度100mPas)とを、1:1の比で添加した。この場合、噴霧助剤量を、それぞれマイクロカプセル100質量%に対して1.5質量%のポリビニルアルコール及び1.5質量%のメチルヒドロキシプロピルセルロースが使用されるように選択した。この配合物を噴霧乾燥させた。

【0134】

以下に記載された押出物の試験のために、更なる結合剤は添加しなかった。

【0135】

容器中で、水230g及びマイクロカプセル粉末A)500gを混合し、そしてこの押出機の漏斗管中に添加した。この材料量は、1時間の過程において完全に回収して、そして加工した。この押出機の頂部温度は、数分後に91℃に達した。この温度では、この材料は均一かつ平らにダイから移送され、そして水不含の乾式切断により幅が約3mmであり、かつ長さ5mmの造粒物形で得られた。次いでこの造粒物を、熱空気流中で乾燥させた。この造粒物は指で所定の力をかけると破壊することができたが、この造粒物の振盪時には安定であった。この造粒物は、数日間の水貯蔵後でも、溶解現象を示すことなく安定していた。この結果は、添加された噴霧助剤が結合剤として作用することを示している。

【0136】

実施例6

容器内において、実施例4からの分散液B)2g、水6g及び実施例1からのマイクロカプセル粉末A)9gを木製へらで攪拌してペースト状の材料を得た(結合剤含有率は約10.9質量%)。この材料を、100mlのプラスチックシリンジ中に充填し、そして約2mm幅の幾つかのストランドをシリコーン紙上に堆積させた。これらのストランドを3時間にわたって60℃で循環空気乾燥器中で乾燥させ、次いで1時間にわたって120℃で熱処理した。これらのストランドは固体であり、かつ力をかけた場合にのみ碎けた。次いで、これらのストランドを約5mmの長さの細片に破壊した。生じた造粒物は、24

時間の水貯蔵後に水の濁りを示さなかった。

【0137】

同様に、実施例4からの分散液B)を1gのみを用いた試験を実施した(結合剤含有率は約5.8質量%)。このストランドを、いくぶん軽度に破壊したが、依然として固体であり、その結果ガラス容器中で振盪した際にそれ自体により壊れなかった。24時間の水貯蔵後に、この造粒物の結合は依然としてもたらされ、かつこの水はほとんど濁っていなかった。

【国際調査報告】

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 *I* 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. *G* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search.		Date of mailing of the international search report
8 November 2005		15/11/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 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	02-09-2004
			US	2002061954 A1	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	31-05-1965
			DE	1141256 B	20-12-1962
			DK	109135 C	25-03-1968
			NL	125294 C	
			NL	246986 A	
			US	3041289 A	26-06-1962
DE 19749731	A	12-05-1999	CA	2304476 A1	20-05-1999
			WO	9924525 A1	20-05-1999
			EP	1029018 A1	23-08-2000
			ES	2163891 T3	01-02-2002
			JP	2002516913 T	11-06-2002
			US	6200681 B1	13-03-2001
DE 10139171	A	27-02-2003	WO	03016650 A1	27-02-2003
			EP	1421243 A1	26-05-2004
			JP	2005503500 T	03-02-2005
			US	2004234738 A1	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 *L* 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 *Z* 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	02-09-2004
			US	2002061954 A1	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	31-05-1965
			DE	1141256 B	20-12-1962
			DK	109135 C	25-03-1968
			NL	125294 C	
			NL	246986 A	
			US	3041289 A	26-06-1962
DE 19749731	A	12-05-1999	CA	2304476 A1	20-05-1999
			WO	9924525 A1	20-05-1999
			EP	1029018 A1	23-08-2000
			ES	2163891 T3	01-02-2002
			JP	2002516913 T	11-06-2002
			US	6200681 B1	13-03-2001
DE 10139171	A	27-02-2003	WO	03016650 A1	27-02-2003
			EP	1421243 A1	26-05-2004
			JP	2005503500 T	03-02-2005
			US	2004234738 A1	25-11-2004
US 5804297	A	08-09-1998	WO	9941067 A1	19-08-1999

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ガブリエーレ ラングーヴィトコウスキ

ドイツ連邦共和国 マンハイム アイヒェンドルフシュトラッセ 4 1

(72)発明者 エッケハルト ヤーンズ

ドイツ連邦共和国 ヴァインハイム ヴィンターガッセ 1 9 / 2

(72)発明者 マルコ シュミット

ドイツ連邦共和国 シュパイアー シュタインメッツァーガッセ 6

(72)発明者 ミヒャエル ゼンゲ

ドイツ連邦共和国 レムゴ ブロンベルガー ヴェーク 7

(72)発明者 マルクス シュテッフェン

ドイツ連邦共和国 マイカンマー パーンホーフシュトラッセ 4 4

(72)発明者 カール コルター

ドイツ連邦共和国 リンブルガーホーフ ズデーテンシュトラッセ 1