



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 047 976 A1** 2010.04.01

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 047 976.4**

(22) Anmeldetag: **18.09.2008**

(43) Offenlegungstag: **01.04.2010**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 13/02** (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80686 München, DE**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Gesthuysen, von Rohr & Eggert,
45128 Essen**

(72) Erfinder:

**Bertling, Jürgen, 44269 Dortmund, DE;
Sengespeick, Andreas, 46047 Oberhausen, DE;
Nellesen, Anke, 47055 Duisburg, DE; Ceyhan,
Ender, 41462 Neuss, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 602 17 973 T2

DE 699 18 879 T2

DE 102 31 706 A1

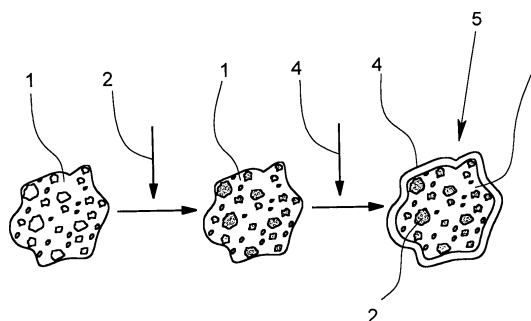
GB 21 68 707 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Mikrokapsel und Verbundstoff**

(57) Zusammenfassung: Dargestellt und beschrieben ist eine Mikrokapsel (5) mit wenigstens einem festen Trägermaterial (1) für wenigstens eine Hilfs- und/oder Wirksubstanz (2) und mit wenigstens einem das Trägermaterial (1) umkapselnden Wandmaterial (4), wobei das Trägermaterial (1) mit der Hilfs- und/oder Wirksubstanz (2) beladen ist.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Mikrokapsel nach Anspruch 1, einen Verbundstoff aufweisend ein Matrixmaterial und in dem Matrixmaterial verteilte Mikrokapseln nach Anspruch 20 und ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundstoffs aus einem thermoplastischen Polymer und Mikrokapseln nach Anspruch 24. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Zwischen- oder Endprodukt nach Anspruch 25 erhältlich durch Extrudieren und/oder Spritzgießen und/oder Blasformen und/oder Kalandrieren und/oder Tiefziehen und/oder Pressen eines Verbundstoffs.

[0002] Die Mikroverkapselung befaßt sich mit der Umhüllung von flüssigen, festen oder gasförmigen Stoffen mit polymeren oder anorganischen Wandmaterialien. Dabei werden die Eigenschaften des umhüllten Kernmaterials mit denen des Wandmaterials vorteilhaft kombiniert. Durch die vielseitigen Kombinationsmöglichkeiten von Kern- und Wandmaterialien ergeben sich zahlreiche Zielstellungen und Anwendungsfelder für Mikrokapseln, nämlich insbesondere

- die Trennung von Reaktionskomponenten, Indikatoren oder dergleichen,
- die Langzeitstabilisierung von Wirkstoffen, Flammschutzmitteln oder dergleichen,
- die Kompatibilisierung verschiedener Materialien,
- die Verbesserung des Fließverhaltens,
- die Vermeidung von Agglomeration,
- die Umwandlung von Flüssigkeiten in Feststoffe,
- die Verbesserung der Dosierung,
- der Schutz vor einem störenden Umgebungsmilieu und
- die Geschmacks- und/oder Geruchsmaskierung.

[0003] Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität von Mikrokapseln sind aus dem Stand der Technik Verfahren zur Mehrfachverkapselung von Hilfs- und/oder Wirksubstanzen bekannt. Für die Additivierung vernetzbarer Kunststoffe mit Mikrokapseln können Polyacrylnitril oder Polyimide als thermisch stabile Wandmaterialien verwendet werden. So lassen sich feste Zusätze, beispielsweise Keramiksubstrate, in Kautschuk-Matrices einbringen. Ein weiterer Ansatz, der ebenfalls auf die Anwendung in Kautschuk abzielt, ist die Mehrfachverkapselung von festem Schwefel mit Melaminformaldehydharzen.

[0004] Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren der Mehrfachverkapselung sind jedoch aufwendig und betreffen das Einbringen verkapselter fester Substrate bzw. fester Hilfs- und/oder Wirksubstanzen in vernetzbare Polymere. Die durch Mehrfachverkapselung erhältlichen Mikrokapseln weisen jedoch eine geringe Festigkeit auf, so daß es nicht

möglich ist, die Mikrokapseln beispielsweise in thermoplastische Polymere einzuarbeiten, ohne daß es dabei zu einer Zerstörung der Mikrokapseln kommt. Insbesondere ist es mit den bekannten Verfahren der Mehrfachverkapselung nicht möglich, mechanisch stabile Mikrokapseln für flüssige Substrate, wie beispielsweise Öle, herzustellen, die in eine Polymermatrix ohne Zerstörung der Kapseln eingearbeitet werden können.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Mikrokapsel zur Verfügung zu stellen, die eine hohe Festigkeit aufweist und in hohem Maße druckstabil ist. Insbesondere ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Mikrokapsel zur Verfügung zu stellen, die sich insbesondere in thermoplastische Polymere in einfacher Weise und kostengünstig einarbeiten läßt, ohne daß es dabei zur Zerstörung der Mikrokapsel kommt. Darüber hinaus soll die Mikrokapsel zum Einbringen von flüssigen Substraten in insbesondere thermoplastische Polymere geeignet sein, ohne daß es beim Einarbeiten der Mikrokapsel in das Polymer zur Zerstörung der Mikrokapsel kommt.

[0006] Die vorgenannten Aufgaben sind bei einer Mikrokapsel der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß wenigstens ein festes Trägermaterial für wenigstens eine Hilfs- und/oder Wirksubstanz und wenigstens ein das Trägermaterial umkapselndes bzw. umhüllendes Wandmaterial vorgesehen sind, wobei das Trägermaterial mit der Hilfs- und/oder der Wirksubstanz beladen ist. Vorzugsweise ist die Hilfs- und/oder Wirksubstanz durch physikalische Kräfte an dem festen Trägermaterial bzw. durch Adsorption gebunden. Die Hilfs- und/oder Wirksubstanz kann dabei auf der inneren und/oder äußeren Oberfläche des Trägermaterials als Film abgeschieden sein. Bei der Hilfs- und/oder Wirksubstanz im Sinne der Erfindung kann es sich um jeden Stoff handeln, der in ein Matrixmaterial eines Verbundstoffes als Additiv eingebracht werden soll. Die erfindungsgemäße Mikrokapsel weist aufgrund des festen Trägermaterials für die Hilfs- und/oder Wirksubstanz bei geeigneter Wahl des Wandmaterials eine vergleichsweise hohe Stabilität bzw. Festigkeit auf, die es zuläßt, die Mikrokapsel in ein Matrixmaterial, wie beispielsweise in ein thermoplastisches Polymer, mechanisch einzuarbeiten, wobei die erfindungsgemäße Mikrokapsel druckstabil gegenüber den beim Einarbeiten auftretenden (Druck-)Kräften ist und beim Einarbeiten nicht zerstört wird. Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln sind beispielsweise bei der Extrusion verarbeitungsstabil, was im Sinne der Erfindung bedeutet, daß während des Extrusionsprozesses beim Einarbeiten der Mikrokapseln in eine Polymermatrix oder auch bei der Weiterverarbeitung des Verbundstoffes zu einem Endprodukt keine Zerstörung der Mikrokapseln durch die bei der Extrusion auftretenden Kräfte bewirkt wird. Die Erfindung läßt es grundsätzlich jedoch auch

zu, daß ein geringer Teil der Mikrokapseln beim Einarbeiten zerstört wird.

[0007] Vorzugsweise wird das Wandmaterial bei der Verkapselung unmittelbar auf eine äußere Oberfläche des Trägermaterials aufgebracht, wobei das Trägermaterial einen festen Kern zur Erhöhung der mechanischen Stabilität der Mikrokapsel bildet. Bei dieser Ausführungsform ist vorzugsweise keine (flüssige) Trennschicht zwischen dem Wandmaterial und dem Trägermaterial vorgesehen, insbesondere ist eine Relativbewegung zwischen dem Trägermaterial und dem Wandmaterial nicht möglich. Vielmehr können das Wandmaterial und das Trägermaterial in der Art einer kraft- und/oder formschlüssigen Verbindung miteinander verbunden sein. Unter die Erfindung sollen auch solche Ausführungsformen fallen, bei denen physikalische und/oder chemische Bindungen zwischen dem Wandmaterial und dem Trägermaterial vorhanden sind. Darüber hinaus sind von der Erfindung vorzugsweise auch solche Ausführungsformen erfaßt, bei denen das Trägermaterial zumindest bereichsweise einen äußeren von der Hilfs- und/oder Wirksubstanz gebildeten Film aufweist bzw. zumindest bereichsweise auf der Außenseite mit der Hilfs- und/oder Wirksubstanz beschichtet ist, wobei dann das Wandmaterial nach der Verkapselung des Trägermaterials unmittelbar gegen den gebildeten Film oder die Beschichtung anliegt bzw. mit diesem verbunden ist. Auch hier ist dann vorzugsweise eine Relativbewegung zwischen dem Trägermaterial und dem Wandmaterial nicht möglich. Grundsätzlich sind aber auch solche Ausführungsformen von der Erfindung umfaßt, bei denen eine Relativbewegung zwischen dem Trägermaterial und dem kapselbildenden Wandmaterial möglich ist, sofern die Mikrokapsel eine ausreichend hohe Stabilität bei mechanischer Beanspruchung aufweist.

[0008] Bei dem Trägermaterial handelt es sich vorzugsweise um ein festes Agglomerat aus Einzelpartikeln bzw. Primärpartikeln, wobei zwischen den Einzelpartikeln Sinterbrücken gebildet sein können, die zu einer hohen Festigkeit des Trägermaterials führen. Das Trägermaterial kann dabei Primärpartikel mit einer Größe von weniger als 20 nm, vorzugsweise weniger als 10 nm, aufweisen, die sich zu festen Agglomeraten anordnen. Insbesondere weisen die Einzelpartikel und/oder die gebildeten Agglomerate und damit auch die Mikrokapseln als solche eine hohe Sphärizität auf, was zu einer hohen Stabilität der Mikrokapsel führt. Die Stabilität der Mikrokapsel wird dabei im wesentlichen oder ausschließlich durch die Eigenschaften des Trägermaterials bestimmt. Die Mikrokapsel kann wenigstens einen sphärischen Trägerkörper aus dem Trägermaterial aufweisen, wobei der minimale Durchmesser und der maximale Durchmesser des Trägerkörpers vom mittleren Durchmesser des Trägerkörpers nicht mehr als 40%, vorzugsweise weniger als 25%, insbesondere weniger als

10%, abweichen können.

[0009] Es versteht sich, daß auch eine Mischung von mehreren festen Trägermaterialien und/oder mehrere Hilfs- und/oder Wirksubstanzen verkapselt werden können. Dabei ist es erfindungsgemäß vorzugsweise vorgesehen, daß das Trägermaterial einfachverkapselt ist, was im Sinne der Erfindung bedeutet, daß lediglich ein singulärer Verkapselungsvorgang bzw. -prozeß erforderlich ist, um das Trägermaterial mit dem Wandmaterial zu umhüllen. Im Ergebnis weist die Mikrokapsel vorzugsweise eine einschichtige das Trägermaterial umhüllende Kapsel auf. Dadurch ist eine einfache und kostengünstige Herstellung von Mikrokapseln möglich. Grundsätzlich sind jedoch auch solche Mikrokapseln von der Erfindung erfaßt, die mehrfachverkapselt sind.

[0010] Bei einer weiter bevorzugten Ausführungsform liegt die Hilfs- und/oder Wirksubstanz in einem flüssigen Zustand vor. Insbesondere ermöglicht es die Erfindung, Trägermaterialien mit Flüssigkeiten, wie Ölen, zu beladen und anschließend die Trägermaterialien zu ummanteln, wobei die so erhältlichen Mikrokapseln aufgrund des Trägermaterials eine ausreichende Festigkeit haben, um ohne Zerstörung der Kapsel in ein Ausgangsmaterial für einen Verbundstoff, wie eine Polymermatrix, eingearbeitet werden zu können. Grundsätzlich ist es natürlich auch möglich, daß das Trägermaterial mit einer gasförmigen oder festen Hilfs- und/oder Wirksubstanz beladen ist.

[0011] Die erfindungsgemäße Mikrokapsel und/oder das Trägermaterial weisen bei punktueller Krafteinwirkung von wenigstens 30 mN, vorzugsweise von mehr als 50 mN, insbesondere von mehr als 70 mN, eine reversible Deformation auf, wobei die Druckstabilität bei punktueller Krafteinwirkung wie folgt gemessen wird: Zur Ermittlung der Druckstabilität werden Mikrokapseln der erfindungsgemäßen Art auf dünn mit einem Klebstoff präparierten Objektträgern gestreut. Nach einer mehrtägigen Härtung im Exsikkator werden einzelne Kapseln punktförmig und zentral mit einem Vickersindenter belastet, der eine Diamantpyramide mit einem Steigungswinkel von ca. 115° aufweisen kann. Die Spitze der Diamantpyramide wird automatisch mit einer Kapsel in Kontakt gebracht, wobei die Kapsel mit einer stetigen Kraframpe bis zu gewählten Maximalkräften von 50, 100 und 300 mN belastet wird. Nach Erreichen der Maximalkraft wird die Last für 10 Sekunden gehalten und anschließend die Spitze der Diamantpyramide mit der zur Kraframpe komplementären Entlastungsrampe zurückgezogen. Die Deformation der Mikrokapsel und/oder des Trägermaterials bei punktueller Krafteinwirkung von wenigstens 30 mN, vorzugsweise von mehr als 50 mN, insbesondere von mehr als 70 mN, kann dabei weniger als 15 µm, vorzugsweise weniger als 10 µm, betragen.

[0012] Im Zusammenhang mit der Erfindung hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäße Mikrokapsel und/oder das Trägermaterial bei einer Flächenbelastung von wenigstens 0,25 N/mm², vorzugsweise von wenigstens 0,5 N/mm², insbesondere von wenigstens 0,75 N/mm², eine reversibel Deformation aufweisen können. Zur Bestimmung der Druckstabilität wird eine Probe von erfindungsgemäßen Mikrokapseln in einen Preßzylinder gefüllt und mit definierten Drücken bis 200 bar für jeweils 10 Sekunden isostatisch belastet. Die Probe wird anschließend aus dem Druckzylinder in ein geeignetes Gefäß überführt. Danach wird die Probe optisch beurteilt, wobei darauf geachtet wird, ob die Probe pulverförmig vorliegt, sich Klumpen gebildet haben und/oder ausgetretene Flüssigkeit bzw. Feuchtigkeitsflecken sichtbar sind. Vorzugsweise zeigen die erfindungsgemäßen Mikrokapseln bei der optischen Beurteilung und bei einer Flächenbelastung von wenigstens 0,25 N/mm², vorzugsweise von wenigstens 0,5 N/mm², insbesondere von wenigstens 0,75 N/mm², keine sichtbare Zerstörung der Kapseln, wobei gegebenenfalls ein leichtes Verklumpen und/oder erste Anzeichen ausgetretener Flüssigkeit tolerierbar sind. Jedenfalls kommt es bei den vorgenannten Flächenbelastungen nicht zu einem starken Verklumpen der Mikrokapseln und es treten keine optisch sichtbaren Flüssigkeitsflecken auf.

[0013] Von der Erfindung sind auch solche Ausführungsformen erfaßt, bei denen die Mikrokapsel und/oder das Trägermaterial nicht elastisch sind, wobei die Mikrokapsel und/oder das Trägermaterial bei punktueller Krafteinwirkung von wenigstens 30 mN, vorzugsweise von wenigstens 50 mN, insbesondere von wenigstens 70 mN, bruchstabil und/oder rißstabil sind. Dies bedeutet, daß bei Belastung der Mikrokapsel und/oder des Trägermaterials mit den vorgenannten Kräften keine Abbrüche und/oder Risse auftreten, die Mikrokapsel und/oder das Trägermaterial letztlich also intakt bleiben. In diesem Zusammenhang können die Mikrokapsel und/oder das Trägermaterial bei einer Flächenbelastung von wenigstens 0,2 N/mm², vorzugsweise von ca. 0,5 N/mm², insbesondere von wenigstens 0,75 N/mm², bruchstabil und/oder rißstabil sein.

[0014] Um eine ausreichend hohe Beladung des Trägermaterials mit der Hilfs- und/oder Wirksubstanz sicherzustellen, kann das Trägermaterial eine Porosität von 40% bis 99%, vorzugsweise von 85% bis 95%, aufweisen.

[0015] Um eine ausreichende Festigkeit der Mikrokapsel zu gewährleisten, kann der Anteil des Trägermaterials am Gesamtgewicht der Mikrokapsel 2 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, betragen. Der Anteil der Hilfs- und/oder der Wirksubstanz am Gesamtgewicht der Mikrokapsel kann 0,1 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, insbeson-

dere 40 bis 70 Gew.-%, betragen. Der Anteil des Wandmaterials am Gesamtgewicht der Mikrokapsel liegt dagegen vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 25 Gew.-%.

[0016] Als Mikrokapseln werden im Sinne der Erfindung Partikel verstanden, die einen mittleren Durchmesser von 0,01 bis 2000 µm, vorzugsweise von 0,1 bis 500 µm, insbesondere von 1 bis 70 µm, aufweisen.

[0017] Als poröses festes Kernmaterial bzw. Trägermaterial können sowohl anorganische oder organische als auch biogene Materialien eingesetzt werden. Unter einem porösen festen Trägermaterial wird insbesondere eine Substanz verstanden, die bei Raumtemperatur fest ist und die in der Lage ist, eine oder mehrere weitere Substanzen als Hilfs- und/oder Wirksubstanzen, die fest, flüssig oder gasförmig vorliegen können, physikalisch und/oder chemisch zu binden. Vorzugsweise ist die Hilfs- und/oder Wirksubstanz durch Adsorption an das Trägermaterial gebunden. Als anorganische Trägermaterialien können siliziumdioxidhaltige Stoffe, wie Silika, und/oder Titandioxid und/oder Bentonit und/oder Ton und/oder Kieselgur zum Einsatz kommen. Organische Trägermaterialien können beispielsweise Aktivkohle und/oder Ruß und/oder ein vorzugsweise geschäumtes Polymer sein. Als biogene Trägermaterialien können Kieselalgen oder Kork eingesetzt werden. Es versteht sich, daß auch Mischungen aus anorganischen, organischen und/oder biogenen Trägermaterialien im Kern der erfindungsgemäßen Mikrokapsel vorgesehen sein können.

[0018] Bei einer bevorzugten Ausführungsform können als poröses Trägermaterial pyrogene Kieselsäure, als Wandmaterial Melaminformaldehydharz und als Hilfs- und/oder Wirksubstanz eine Mischung von Sudangrün in geschmolzenem Paraffin vorgesehen sein. Bei einer anderen vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird als poröses Trägermaterial pyrogenes Aluminiumoxid eingesetzt, das mit einer Mischung aus Sonnenblumenöl und Anethol beladen und mit Methylmethacrylat als Wandmaterial umhüllt ist. Im übrigen kann als poröses Trägermaterial ein offenporiger PUR-Hartschaum eingesetzt werden, der mit einer Mischung aus Polyethylenglykol und Kristallviolett als Hilfs- und/oder Wirksubstanz beladen ist. Bei dem Wandmaterial handelt es sich dann vorzugsweise um Titandioxid.

[0019] Der erfindungsgemäße Verbundstoff weist ein Matrixmaterial, vorzugsweise ein thermoplastisches Polymer, und in dem Matrixmaterial verteilte Mikrokapseln auf. Zur Herstellung der Mikrokapseln wird dabei zunächst das poröse feste Kernmaterial bzw. Trägermaterial mit einer oder mehrerer Substanzen beladen. Dann wird der so beladene Kern mit dem oder den gewünschten Wandmaterial(ien)

verkapselt. Dabei kann bei einer alternativen Ausführungsform der Erfindung vorgesehen sein, daß der Verbundwerkstoff erhältlich ist durch Vermischen eines polymeren Matrixmaterials oder einer Vorstufe dieses Matrixmaterials, nämlich eines organischen oder anorganischen oder hybriden Monomers, eines Oligomers oder Präpolymers, mit den erfindungsgemäßen Mikrokapseln und nachgelagertem Schmelzen und/oder chemischer Vernetzung bzw. Polymerisation des Matrixmaterials bzw. der Vorstufe des Matrixmaterials. Bei einer anderen Ausführungsform der Erfindung ist der Verbundstoff erhältlich durch Aufschmelzen eines thermoplastischen Polymers und Vermischen mit den Mikrokapseln mit den für den Prozeß des Schmelzemischens üblicherweise verwendeten satzweisen oder kontinuierlich arbeitenden Vorrichtungen, wie Mischern, Knetern und/oder Extrudern, wobei die Mikrokapseln in die Polymermatrix eingearbeitet werden. Anschließend können gegebenenfalls weitere Verarbeitungsschritte folgen.

[0020] Der Anteil von Mikrokapseln mit intakter Kapselung in dem Verbundstoff beträgt nach dem Einarbeiten der Mikrokapseln in das Polymer wenigstens 50 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 80 Gew.-%, insbesondere mehr als 90 Gew.-%. Grundsätzlich sind auch Verbundstoffe herstellbar, die einen Anteil von Mikrokapseln mit intakter Kapselung von 98 Gew.-% oder mehr aufweisen. Der Verbundstoff kann gegebenenfalls mit den aus dem Stand der Technik an sich bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung, beispielsweise durch Extrudieren und/oder Spitzgießen und/oder Blasformen und/oder Kalandrieren und/oder Tiefziehen und/oder Pressen, zu einem Zwischen- oder Endprodukt weiterverarbeitet werden, wobei, vorzugsweise, die Mikrokapseln weiterhin intakt bleiben.

[0021] Nachfolgend werden bevorzugte Ausführungsbeispiele zur Herstellung von erfindungsgemäßen Mikrokapseln beschrieben:

Beispiel 1

[0022] In einem Becherglas wurden 15 g eines Paraffins mit der Handelsbezeichnung RT 90 der Firma Rubitherm zusammen mit 0,5 g des Farbstoffes Sudanrön bis zur Schmelze auf 125°C erhitzt. Unter Rühren wurden 15 g pyrogene Kieselsäure mit dem Handelsnamen Aeroperl 300/30 der Firma Evonik zugegeben und die Temperatur auf 145°C erhöht. Nach 15 Minuten unter starkem Rühren lagen beladene Kieselsäure-Partikel pulverförmig vor. Zur Verkapselung wurden die so beladenen Kieselsäure-Partikel zusammen mit 1 ml niedermolekularem Polyethylenglykol mit der Handelsbezeichnung PEG 400 der Firma Fluka in 60°C heißem Wasser dispergiert und der pH-Wert durch Zugabe von Amidosulfonsäure auf 3 eingestellt. Es wurden 6 g Melaminformaldehydharz mit der Handelsbezeichnung Cymel 328 der Firma

Cytec zugegeben und für eine Stunde mit einem Flügelrührer bei 350 U/min bei 60°C gerührt. Die so erhältlichen Mikrokapseln wurden abfiltriert, zunächst mit Wasser und anschließend mit Isopropanol gewaschen und schließlich bei ca. 50°C und 200 mbar im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Beispiel 2

[0023] In einem Becherglas wurden 15 g pyrogenes Aluminiumoxid mit der Handelsbezeichnung Aeroperl Alu 100/30 der Firma Evonik vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur langsam eine Mischung aus 23 g Sonnenblumenöl und 1 g Anethol zugegeben. Nach vollendeter Zugabe wurde die Mischung 15 Minuten stark gerührt, woraufhin die beladenen Aluminiumoxid-Partikel pulverförmig vorlagen. Die Verkapselung wurde gemäß Beispiel 1 durchgeführt.

[0024] Es versteht sich, daß die Erfindung nicht auf die beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt ist. Insbesondere hat sich im Zusammenhang mit der Erfindung gezeigt, daß die Verkapselungstemperatur zwischen 10°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 30°C und 100°C, insbesondere zwischen 50°C und 80°C, betragen kann. Die Rührgeschwindigkeit kann in einem Bereich zwischen 100 bis 1500 U/min, vorzugsweise in einem Bereich zwischen 200 und 700 U/min, liegen.

[0025] Im übrigen läßt es die Erfindung bedarfsweise zu, die beschriebenen und/oder in den Ansprüchen genannten Merkmale miteinander zu kombinieren, auch wenn dies nicht im einzelnen beschrieben ist. Die vorstehenden Werteangaben und die angegebenen Intervalle erfassen jeweils sämtliche Werte, also nicht nur die Untergrenzen bzw. bei Intervallen die Intervallgrenzen, ohne daß dies einer ausdrücklichen Erwähnung bedarf.

[0026] Die Erfindung wird nachfolgend exemplarisch unter Bezug auf die Figuren der Zeichnung beschrieben, wobei

[0027] [Fig. 1](#) eine schematische Darstellung der Herstellung erfindungsgemäßer Mikrokapseln und

[0028] [Fig. 2](#) eine Darstellung der Ergebnisse von Druckstabilitätsmessungen bei punktueller Krafteinwirkung auf erfindungsgemäße Mikrokapseln zeigen.

[0029] In [Fig. 1](#) ist schematisch die Herstellung einer erfindungsgemäßen Mikrokapsel **5** dargestellt. Zunächst wird ein festes poröses Trägermaterial **1** mit einer flüssigen Hilfs- und/oder Wirksubstanz **2** beladen, wobei die Hilfs- und/oder Wirksubstanz **2** vorzugsweise durch physikalische Kräfte an der inneren und äußeren Oberfläche des Trägermaterials **1** gebunden wird. Das so erhaltene beladene Trägermaterial **1** wird mit wenigstens einem gewünschten

Wandmaterial **4** verkapselt, so daß sich die Mikrokapsel **5** bildet. Nicht dargestellt ist im einzelnen, daß die Kernphase der Mikrokapsel **5** durch eine Mehrzahl von (beladenen) Trägermaterialien **1** gebildet sein kann, wobei die äußere Wandphase ebenfalls aus einem oder mehreren Wandmaterial(ein) **4** gebildet sein kann. Bei dem Trägermaterial **1** und dem Wandmaterial **4** handelt es sich jedoch um unterschiedliche Materialien bzw. Stoffe.

[0030] In [Fig. 2](#) sind die Ergebnisse der Druckstabilitätsmessung von erfindungsgemäßen Mikrokapseln bei punktueller Kraftereinwirkung dargestellt. Dazu wurden Mikrokapseln, die mit Paraffin/Anethol beladene pyrogene Kieselsäure-Partikel als Trägermaterial enthielten und mit Melaminformaldehydharz als Wandmaterial ummantelt waren, auf einen dünn mit Klebstoff präparierten Objektträger aufgeklebt. Nach mehrtägiger Härtung im Exsikkator wurden Mikrokapseln zentral mit einer Diamantpyramide eines Vickersindenters belastet, wobei die Diamantpyramide einen Steigungswinkel von 115° aufwies. Die Diamantpyramide wurde automatisch in Kontakt mit einer jeweils zu untersuchenden Mikrokapsel gebracht, wobei jede Mikrokapsel mit einer stetigen Krafterampe bis zu gewählten Maximalkräften von 50, 100 und 300 mN punktuell belastet wurde. Die Maximalkraft wurde für 10 Sekunden gehalten und die Diamantpyramide dann wieder mit einer entsprechenden Entlastungsrampe zurückgezogen.

[0031] Die Abzissenwerte des in [Fig. 2](#) dargestellten Diagramms geben die auf eine Mikrokapsel bei der Druckstabilitätsmessung einwirkende Kraft F [mN] wieder. Die Ordinatenwerte entsprechen der zur Kraft F korrespondierenden Eindringtiefe c [μm]. Die Spalte (a) zeigt die Meßwerte bei Belastung von Mikrokapseln mit einer Kraft F von 50 mN, die Spalte (b) die Meßwerte bei Belastung von Mikrokapseln mit einer Kraft F von 100 mN und die Spalte (c) die Meßwerte bei Belastung von Mikrokapseln mit einer Kraft F von 300 mN, wobei die Mittelwerte der jeweiligen Meßreihen jeweils mit "X" gekennzeichnet worden sind. Ab einer Eindringtiefe c von ca. $10 \mu\text{m}$ zeigten die untersuchten Mikrokapseln eine irreversible Deformation. Bis zu einer punktuellen Belastung von mindestens 50 mN waren die untersuchten Mikrokapseln druckstabil, das heißt, die Kapsel blieb intakt und wurde bei der punktuellen Kraftereinleitung nicht zerstört.

Patentansprüche

1. Mikrokapsel (**5**) mit wenigstens einem festen Trägermaterial (**1**) für wenigstens eine Hilfs- und/oder Wirksubstanz (**2**) und mit wenigstens einem das Trägermaterial (**1**) umkapselnden Wandmaterial (**4**), wobei das Trägermaterial (**1**) mit der Hilfs- und/oder Wirksubstanz (**2**) beladen ist.

2. Mikrokapsel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wandmaterial (**4**) unmittelbar auf eine äußere Oberfläche des Trägermaterials (**1**) aufgebracht ist.

3. Mikrokapsel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial ein festes Agglomerat aus Einzelpartikeln ist, wobei, vorzugsweise, Sinterbrücken zwischen den Einzelpartikeln vorhanden sind und, weiter vorzugsweise, die Einzelpartikel eine Größe von weniger als 20 nm, insbesondere von weniger als 10 nm, aufweisen.

4. Mikrokapsel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein sphärischer Trägerkörper aus dem Trägermaterial (**1**) vorgesehen ist, wobei der minimale Durchmesser und der maximale Durchmesser des Trägerkörpers vom mittleren Durchmesser des Trägerkörpers nicht mehr als 40%, vorzugsweise weniger als 25%, insbesondere weniger als 10%, abweichen.

5. Mikrokapsel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial (**1**) einfachverkapselt ist.

6. Mikrokapsel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial (**1**) mit einer flüssigen Hilfs- und/oder Wirksubstanz (**2**) beladen ist.

7. Mikrokapsel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Deformation der Mikrokapsel und/oder des Trägermaterials (**1**) bei punktueller Kraftereinwirkung von wenigstens 30 mN, vorzugsweise von wenigstens 50 mN, insbesondere von wenigstens 70 mN, reversibel ist.

8. Mikrokapsel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Deformation der Mikrokapsel und/oder des Trägermaterials (**1**) bei punktueller Kraftereinwirkung von wenigstens 30 mN, vorzugsweise von wenigstens 50 mN, insbesondere von wenigstens 70 mN, weniger als $15 \mu\text{m}$, vorzugsweise weniger als $10 \mu\text{m}$, beträgt.

9. Mikrokapsel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Deformation der Mikrokapsel und/oder des Trägermaterials (**1**) bei einer Flächenbelastung von wenigstens $0,25 \text{ N/mm}^2$, vorzugsweise von ca. $0,5 \text{ N/mm}^2$, insbesondere von wenigstens $0,75 \text{ N/mm}^2$, reversibel ist.

10. Mikrokapsel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapsel und/oder das Trägermaterial (**1**) bei punktueller Kraftereinwirkung von wenigstens 30 mN, vorzugsweise von wenigstens 50 mN, insbesondere von wenigstens 70 mN, bruchstabil und/oder rißstabil ist.

11. Mikrokapsel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapsel und/oder das Trägermaterial (1) bei einer Flächenbelastung von wenigstens 0,25 N/mm², vorzugsweise von ca. 0,5 N/mm², insbesondere von wenigstens 0,75 N/mm², bruchstabil und/oder rißstabil ist.

12. Mikrokapsel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial (1) eine Porosität von 40 bis 99%, vorzugsweise von 85 bis 95%, aufweist.

13. Mikrokapsel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Trägermaterials (1) am Gesamtgewicht der Mikrokapsel 2 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, beträgt.

14. Mikrokapsel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Hilfs- und/oder Wirksubstanz (2) am Gesamtgewicht der Mikrokapsel 0,1 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 40 bis 70 Gew.-%, beträgt.

15. Mikrokapsel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Wandmaterials (4) am Gesamtgewicht der Mikrokapsel 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, beträgt.

16. Mikrokapsel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapsel einen mittleren Durchmesser von 0,01 bis 2000 µm, vorzugsweise von 0,1 bis 500 µm, insbesondere von 1 bis 70 µm, aufweist.

17. Mikrokapsel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein anorganisches Trägermaterial (1) vorgesehen ist, vorzugsweise Silika und/oder Titandioxid und/oder Bentonit und/oder Ton und/oder Kieselgur.

18. Mikrokapsel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein organisches Trägermaterial (1) vorgesehen ist, vorzugsweise Aktivkohle und/oder Ruß und/oder ein vorzugsweise geschäumtes Polymer.

19. Mikrokapsel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein biogenes Trägermaterial (1) vorgesehen ist, vorzugsweise Kork.

20. Verbundstoff aufweisend ein Matrixmaterial, vorzugsweise ein thermoplastisches Polymer, und in dem Matrixmaterial verteilte Mikrokapseln (5) nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 18 als Additiv.

21. Verbundstoff nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbundstoff erhältlich ist durch Vermischen des Matrixmaterials oder einer Vorstufe des Matrixmaterials, insbesondere einem organischen oder anorganischen oder hybriden Monomer, Oligomer oder Präpolymer, mit den Mikrokapseln (5) und nachgelagertem Schmelzen und/oder chemischer Vernetzung des Matrixmaterials bzw. der Vorstufe des Matrixmaterials.

22. Verbundstoff nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbundstoff erhältlich ist durch Aufschmelzen eines thermoplastischen Polymers und Vermischen mit den Mikrokapseln (5) in wenigstens einer Misch- und/oder Extrusionseinrichtung und ggf. weiteren anschließenden Verarbeitungsschritten.

23. Verbundstoff nach einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil von Mikrokapseln (5) mit intakter Kapselung in dem Verbundstoff wenigstens 50 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 80 Gew.-%, insbesondere mehr als 90 Gew.-%, beträgt.

24. Verfahren zur Herstellung eines Verbundstoffs aus einem thermoplastischen Polymer und Mikrokapseln (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 19 als Additiv für das Polymer, wobei das Polymer durch Schmelzemischen in wenigstens einer Misch- und/oder Extrusionseinrichtung mit den Mikrokapseln (5) zu dem Verbundstoff vermischt wird.

25. Zwischen- oder Endprodukt erhältlich durch Extrudieren und/oder Spritzgießen und/oder Blasformen und/oder Kalandrieren und/oder Tiefziehen und/oder Pressen eines Verbundstoffs nach einem der vorhergehenden Ansprüche 20 bis 23.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

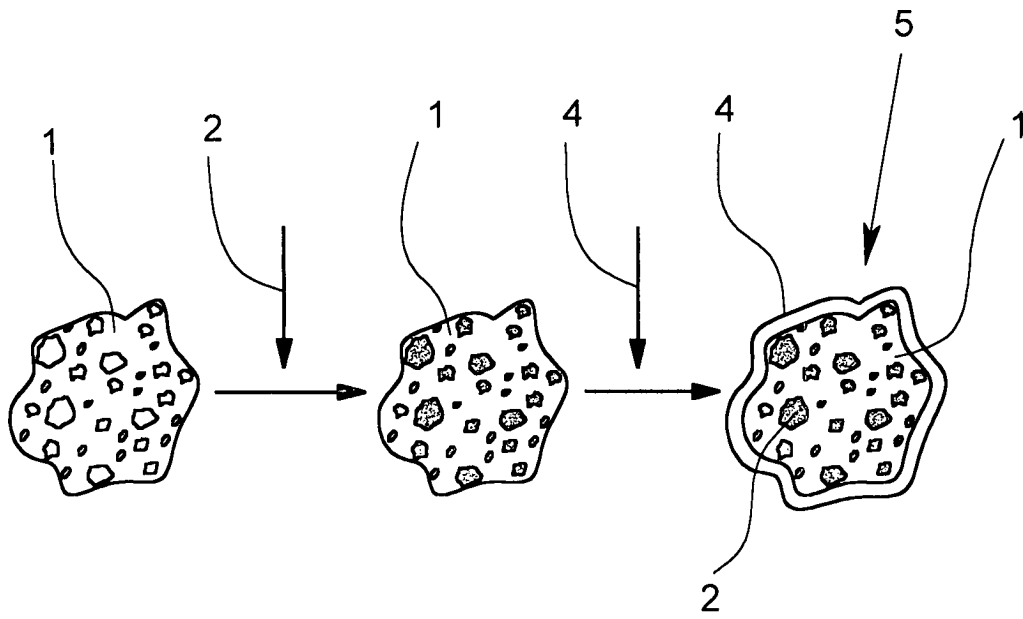


Fig. 1

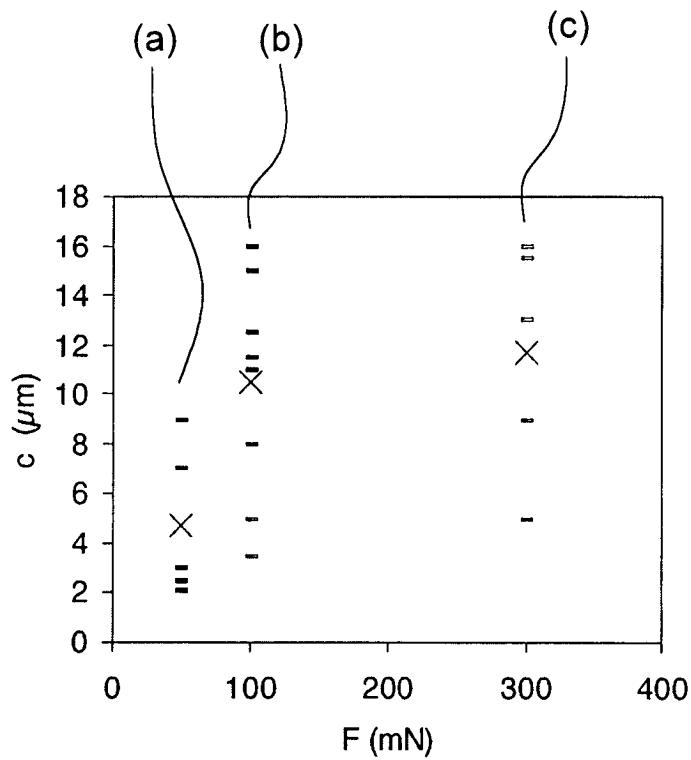


Fig. 2