

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410056580.2

[51] Int. Cl.

C08J 3/16 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

A61K 47/32 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年4月8日

[11] 授权公告号 CN 100475881C

[22] 申请日 2004.8.11

[21] 申请号 200410056580.2

[30] 优先权

[32] 2003.8.21 [33] EP [31] 03292062.1

[73] 专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 J·R·阿达莫 张庆仁 郭海兰

C·E·琼斯

S·P·J·乌格基奥

[56] 参考文献

CN1429854A 2003.7.16

CN1222545A 1999.7.14

CN1252821A 2000.5.10

审查员 张海成

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 张宜红

权利要求书1页 说明书31页

[54] 发明名称

制造聚合物的方法

[57] 摘要

本发明涉及通过干燥包括一种或多种乳液聚合物和一种或多种具有在10和25之间的HLB值的表面活性剂的混合物来制备干燥聚合物微粒的方法，该微粒具有提高的最低着火能，降低的到无变化的最大爆炸压力，降低的爆炸强度(K<sub>st</sub>)同时还有减少的起尘程度。

1. 制造具有减少起尘的干燥聚合物组合物的方法，该方法包括以下步骤：  
(a)将一种或多种乳液聚合物和一种或多种具有在1.0和2.5之间的HLB值的表面活性剂相结合；和(b)干燥该结合物；

其中所述的表面活性剂和乳液聚合物的含水乳液是通过选自蒸发、在减压下蒸发、喷雾干燥和流化喷雾干燥中的干燥技术作为干固体而分离出来；

其中所述的聚合物组合物是从包括壳部分的胶乳聚合物颗粒制备的，该壳部分由一个或多个步骤制得，该步骤选自：(i)聚合而引入4-80重量%的一种或多种多烯属不饱和单体的单体单元，基于壳部分的总重量；和(ii)聚合而引入4-80重量%的一种或多种多官能单体的单体单元，基于壳部分的总重量，该多官能单体具有能够乙烯基共聚合的至少一个官能团和至少一个能够与反应活性分子反应以有效地产生聚合后交联的官能团。

2. 根据权利要求1的聚合物组合物，其中所述的表面活性剂是非离子型表面活性剂。

3. 根据权利要求2的聚合物组合物，其中非离子型表面活性剂是选自：醇乙氧基化物，C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>烷基酚烷氧基化物，C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>链烷醇烷氧基化物以及环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物，和它们的组合物。

4. 如权利要求3所述的聚合物组合物，其中所述的C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>烷基酚烷氧基化物包括叔辛基酚和具有1-70个环氧乙烷单元的壬基苯酚乙氧基化物。

5. 如权利要求4所述的聚合物组合物，其中所述的壬基苯酚乙氧基化物具有5-16个环氧乙烷单元。

## 制造聚合物的方法

本发明涉及制备可分散性聚合物的干燥微粒的方法。更具体地说，本发明涉及用于制备干燥聚合物微粒的制造方法，该干燥聚合物微粒可用于制备被应用于有用的环境中的组合物和配制料。

将聚合物微粒化的主要理由是改进聚合物微粒的流变性能(例如流动和变形性能)和减少由于在加工、装卸、输送和储存中聚合物的磨碎所引起的粉尘量。显著的粉尘问题与某些聚合物粉末有关。高度交联的聚合物和具有“硬”壳的芯壳聚合物(例如不透明聚合物)倾向于更易粉碎和作为固体会显示了突出的起尘。此类聚合物固体的易碎性通过低密度聚合物微粒以及由喷雾干燥具有低于 $1\mu\text{m}$ 的初级颗粒粒度的胶乳颗粒所制备的初级粉末颗粒尺寸低于 $75\mu\text{m}$ 的聚合物来增强。此类聚合物的喷雾干燥面临严重的安全问题，其中包括干燥设备放气和研磨，它与多个因素的结合有关，这些因素包括在聚合物固体中的显著的粉尘程度，聚合物的低的热稳定性，低的最低着火能(MIE)，高的最大爆炸压力(MEP)和显著的爆炸强度(Kst)。实际上，它是主要与聚合物制造厂家，加工者，配方设计师和工艺操作员有关的起尘问题。在工厂的气氛中甚至低量的粉尘的存在具有严重的燃烧/爆炸危险并对接触此类聚合物的工人造成健康危害。

欧洲专利出版物No. EP1 096 025 A1公开了通过将预定量的固体皮革处理组合物加入到预定量的含水稀释剂或载体中来使皮革加工固体产生较少粉尘的方法。此类固体包括丙烯酸的均聚物和包含50 wt%以上聚合丙烯酸和它的碱式盐的共聚物，属于内在地吸湿性的聚合物。尽管此类吸湿性聚合物减少固体皮革处理剂的起尘，但是它们无法用于减少含有空隙和具有50-1000纳米的粒度的干燥胶乳聚合物颗粒的起尘。尤其，该工艺没有显著地减少与干燥胶乳聚合物颗粒有关的起尘问题，该颗粒包括如在美国专利No. 6, 384, 104中所述制备的含有壳部分的那

些。

发明人已经发现了用于制备聚合物微粒的制造方法，该微粒是相对不起尘的固体，不显示减少的堆积密度，属于可流动的粉末和具有所需的机械性能以便引入到组合物和配制料中，这些组合物和配制料包括在个人护理用品，化妆品，消费品，和药物产品中使用的。在该方法中，有所选择的表面活性剂的如上所述的聚合物胶乳在较低压力下的干燥可获得不起尘的聚合物固体，后者是可流动的，具有所需的粉末性能，流变性能，没有显示减少的堆积密度，和显示提高的粒度。而且，干燥粒状固体显示了降低的或无变化的MEP和降低的Kst值，因此它们能够安全地加工，操纵和储存。

因此，本发明提供了制造具有减少起尘的干燥聚合物组合物的方法，该方法包括以下步骤：(a)将一种或多种乳液聚合物和一种或多种具有在10和25之间的HLB值的表面活性剂相结合；和(b)干燥该结合物。

而且，本发明提供了制备具有减少起尘的可流动的干燥聚合物固体的方法，包括：将一种或多种乳液聚合物和一种或多种具有在10和25之间的HLB值的表面活性剂相结合；其中干燥聚合物固体具有增加的粒度，提高的MIE，降低或无变化的MEP和降低的Kst值。

本发明也提供具有减少起尘的干燥聚合物组合物，该组合物包括：(a)一种或多种乳液聚合物和(b)一种或多种具有在10和25之间的HLB值的表面活性剂；其中聚合物组合物是通过干燥包括(a)和(b)的分散体来制备的。

根据本发明有用的聚合物是含水乳液聚合物。合适的聚合物包括，但不限于，胶乳聚合物颗粒。可用于本发明的方法中的胶乳颗粒是胶乳颗粒，后者包括空隙并从包括至少一种芯聚合物和至少一种壳聚合物的多阶段颗粒形成的。该芯聚合物和壳聚合物可以在单个聚合步骤中或在多个聚合步骤的序列中制造。包括空隙的胶乳颗粒也被称为空心球形胶乳颗粒。包括空隙的胶乳颗粒也称为芯壳胶乳聚合物，其中该芯聚合物可被包括溶剂、水和含水碱的至少一种溶胀溶剂(也称为溶胀剂)溶胀，已被至少一种溶胀剂溶胀，其中该芯是包含水的空隙和其中该空隙包括

至少一种溶胀剂。对于本发明的目的，术语“皮”和“壳”被认为是同义词和指从单阶段或多阶段聚合反应制备的总壳聚合物组合物(不包括芯部分)。该乳液聚合物是作为分散体，典型地作为含水分散体而制得。

根据一个实施方案，合适的聚合物包括胶乳聚合物颗粒，后者具有被用于胶乳聚合物颗粒的壳部分中的所选择交联剂水平，该交联剂水平基于：(1)含有多烯属不饱和单体的单体组合物，(2)含有多官能单体的单体组合物，该单体具有能够乙烯基共聚合的至少一个官能团和能够与合适的反应性分子反应以产生聚合后交联的至少一个官能团，和(3)它们的结合物。

可用于本发明中的胶乳聚合物颗粒具有20-1000纳米(nm)(或0.02-1微米， $\mu\text{m}$ )的粒度，其中包括100-600 nm(0.1-0.6  $\mu\text{m}$ )，200-500 nm(0.2-0.5  $\mu\text{m}$ )，和300-400 nm(0.3-0.4  $\mu\text{m}$ )的粒度，由Brookhaven BI-90光子相关光谱仪测量。

对于给定的粒度，希望生产出具有目前加工技术和颗粒完整性所允许的最大空隙率的胶乳聚合物颗粒。典型地，该胶乳聚合物颗粒含有具有0.01-0.70的空隙率，其中包括0.05-0.50，0.10-0.40，和0.20-0.35的空隙率的空隙。该空隙率是通过比较在胶乳聚合物颗粒于离心机中从稀释分散体已经压缩之后该胶乳聚合物颗粒所占据的体积与同样组成的无空隙的颗粒的体积来测定的。空隙率也可表达为百分数(%)。

可用于本发明中的胶乳聚合物颗粒是通过普通的聚合技术(包括顺序乳液聚合)制备的。胶乳聚合物颗粒的分散体是根据一些工艺制备的，这些工艺包括在美国专利Nos. 4,427,836; 4,469,825; 4,594,363; 4,677,003; 4,920,160; 和4,970,241中公开的那些。该胶乳聚合物颗粒也可以，例如，利用在欧洲专利申请EP 0 267 726; EP 0 331 421; EP 0 915 108和美国专利Nos. 4,910,229; 5,157,084; 5,663,213和6,384,104中公开的聚合技术来制备。

在单独的实施方案中，可用于本发明的其它乳液聚合物分散体包括杂聚物分散体，双模态分散体和从水不溶性的单体制备的分散体。这些胶乳聚合物颗粒是根据一些工艺制备的，这些工艺包括在美国专利

Nos. 4, 456, 726; 4, 468, 498; 4, 539, 361; 5, 521, 266; 5, 340, 858; 5, 350, 787或5, 352, 720中公开的那些。该胶乳聚合物颗粒也可以, 例如, 利用在欧洲专利申请EP 0 265 142, EP 0 119 054和EP 0 118 325, EP 0 022 663或EP 0 342 944中公开的聚合技术来制备。

在单独的实施方案中, 可用于本发明中的其它胶乳颗粒是包括微小空隙颗粒和层的胶乳颗粒, 它们在发泡过程中由气体或低沸点溶剂的膨胀所膨胀, 例如, 如在美国专利Nos. 5, 102, 693和5, 137, 864中所公开的。这包括壳聚合物穿透进入芯聚合物中。壳聚合物穿透进入芯聚合物中可通过热力学和动力学因素两者来控制。热力学因素可根据最低表面自由能变化原理测定最终颗粒(ultimate particle)形态的稳定性。然而, 动力学因素如在壳的聚合温度下芯聚合物的粘度和获得第二阶段聚合物的溶胀时间可改进最终穿透度。因此, 各种工艺因素可控制壳进入芯中的穿透, 和最终在膨胀和干燥的颗粒中空隙结构的形态。此类工艺在乳液聚合技术中, 例如, 在美国专利Nos. 5, 036, 109; 5, 157, 084; 和5, 216, 044中是已知的。根据使用Fox方程式的计算, 壳聚合物的玻璃化转变温度典型地大于40℃; 该颗粒可以是交联的和可具有已官能化的表面。

也设想的是多模态粒度乳液聚合物, 其中获得了两种或更多种不同的颗粒尺寸或非常宽的分布, 如在US专利Nos. 5, 340, 858; 5, 350, 787; 5, 352, 720; 4, 539, 361; 和4, 456, 726中所教导。

这里使用的术语“顺序地乳液聚合的”或“顺序地乳液生产的”是指在预先形成的乳液聚合物的分散聚合物颗粒存在下由乳液聚合工艺在含水介质中制备的聚合物(包括均聚物和共聚物), 使得预先形成的乳液聚合物因为被引入到含有预先形成的乳液聚合物的分散颗粒的介质中的一种或多种相继单体投料的乳液聚合产物在该聚合物上的沉积而增大了粒度。

在多阶段乳液聚合物的顺序乳液聚合中, 术语“种子”聚合物用于指含水乳液聚合物分散体, 它可以是最初形成的分散体, 即单阶段的乳液聚合的产物或它可以是在除了最后阶段的顺序聚合以外的任何后

续阶段的结尾所获得的乳液聚合物。

这里使用的乳液聚合物的玻璃化转变温度(“T<sub>g</sub>”)是通过使用Fox方程式(T. G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., 1卷, 期号No. 3, 123页(1956))所计算的那些, 该方程式用于计算单体M1和M2的共聚物的T<sub>g</sub>,

$$1/T_g(\text{计算}) = w(M1)/T_g(M1) + w(M2)/T_g(M2)$$

其中

T<sub>g</sub>(计算)是对于共聚物计算的玻璃化转变温度

w(M1)是在共聚物中单体M1的重量分数

w(M2)是在共聚物中单体M2的重量分数

T<sub>g</sub>(M1)是M1的均聚物的玻璃化转变温度

T<sub>g</sub>(M2)是M2的均聚物的玻璃化转变温度,

全部温度是°K。

均聚物的玻璃化转变温度, 例如, 可以在J. Brandrup和E. H. Immergut编, Interscience Publishers的“Polymer Handbook”中找到。

根据一个实施方案, 可用于本发明的方法中的胶乳聚合物颗粒是从包括至少一种芯聚合物和至少一种壳聚合物的多阶段颗粒形成的。该芯聚合物和壳聚合物可以各自在单个聚合步骤中或在多个聚合步骤的序列中制造。尽管芯可以在顺序聚合的单个阶段(或步骤)中制备和壳可以是在芯阶段之后的单个顺序步骤的产物, 但是, 芯组分的制备可以包括在序列中的多个步骤, 在它们之后是壳的制备, 壳的制备也包括一系列的顺序步骤。经过沉积而形成壳部分或壳聚合物的聚合物的量一般可以实现在0.05-1微米之间的成品多阶段聚合物颗粒的总尺寸。芯重量与总聚合物颗粒重量的比率是1/4(25 wt%芯)-1/100(1 wt%芯)和包括从1/8(12 wt%芯)-1/50(2 wt%芯)的比率。

用于胶乳聚合物颗粒的“芯”(或“种子”)聚合物的乳液聚合反应中的单体优选包括至少5wt%的含有至少一个羧酸基团的一种或多种单烯属不饱和单体, 基于芯的总单体重量。该芯聚合物可以, 例如, 通过含有至少一个羧酸基团的单烯属不饱和单体的乳液聚合或通过含有

至少一个羧酸基团的两种或多种单烯属不饱和单体的共聚合来获得。优选地，含有至少一个羧酸基团的单烯属不饱和单体与一种或多种非离子（即，不具有可电离的基团）烯属不饱和单体共聚合。可电离的酸基的存在使得芯可利用溶胀剂的作用来溶胀，如含有碱以部分地中和该酸性芯聚合物并引起水合方式溶胀的含水介质或气态介质。

这里使用的术语“(甲基)丙烯酸”是指相应的丙烯酸或甲基丙烯酸和衍生物；类似地，该术语“(甲基)丙烯酸烷基酯”是指相应的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。这里使用的全部百分数是以所涉及的聚合物或组合物的总重量为基础计算的重量百分数(%)，除非另外规定。

典型地，本发明的乳液聚合物是水不溶的和可分散在水中。这里使用的术语“水溶性”，当应用于单体时，表示该单体具有至少1克/100克水，优选至少10克/100克水和更优选至少约50克/100克水的可溶性。该术语“水不溶性的”，当应用于单体时，是指在乳液聚合的条件下具有低的或非常低的水溶性的单烯属不饱和单体，如在美国专利No. 5,521,266中所述。含水体系是指含水的任何溶液。

该芯聚合物任选地含有1-20 wt%，包括2-10wt%（基于芯的总单体重量）的多烯属不饱和单体单元，如，例如，乙二醇二(甲基)丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸烯丙基酯，1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯，二甘醇二(甲基)丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯和二乙烯基苯。另外地，该芯聚合物任选地含有0.1-60 wt%的丁二烯，基于芯的总单体重量。

用于“芯”聚合物的制备中的含有至少一个羧酸基团的合适单烯属不饱和单体包括，例如，丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯酰氧基丙酸，(甲基)丙烯酰氧基丙酸，衣康酸，乌头酸，马来酸或酸酐，富马酸，巴豆酸，马来酸单甲基酯，富马酸单甲基酯和衣康酸单甲基酯。在一个实施方案中，含有羧酸基团的单体是丙烯酸。

可用于“芯”聚合物的制备中的合适的非离子的烯属不饱和单体包括，例如，苯乙烯，乙烯基甲苯，乙烯，乙酸乙烯酯，氟乙烯，偏二氯乙烯，丙烯腈，(甲基)丙烯酰胺，(甲基)丙烯酸的(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)烷基和(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)

链烯基酯，如(甲基)丙烯酸甲基酯，(甲基)丙烯酸乙基酯，(甲基)丙烯酸丁基酯，(甲基)丙烯酸2-乙基己基酯，(甲基)丙烯酸苜蓿基酯，(甲基)丙烯酸月桂基酯，(甲基)丙烯酸油基酯，(甲基)丙烯酸棕榈基酯和(甲基)丙烯酸硬脂基酯。

用于胶乳聚合物颗粒的“壳”(或“皮”)聚合物的乳液聚合中的单体优选包括一种或多种非离子的烯属不饱和单体。任选地，含有至少一个羧酸基团的一种或多种单烯属不饱和单体可以在壳中聚合，如，例如，丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯酰氧基丙酸，甲基丙烯酰氧基丙酸，乌头酸，巴豆酸，马来酸(和衍生物如相应酸酐，酰胺和酯)，富马酸(和衍生物如相应酰胺和酯)，衣康酸和柠康酸(和衍生物如相应的酸酐，酰胺和酯)。丙烯酸和甲基丙烯酸是优选的含有羧酸基团的单体。当在壳聚合物中存在时，含有羧酸基团的单体单元的量是0.1-10%，包括0.5-5%，基于聚合物颗粒的壳部分的总重量。

任选地，含有至少一个“非羧酸类”酸基的一种或多种单烯属不饱和单体可以在该壳中聚合，如，例如，烯丙基磺酸，烯丙基膦酸，烯丙基氧基苯磺酸，2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸(该单体的首字母缩拼词“AMPS”是Lubrizol Corporation, Wickliffe, Ohio, USA的商标)，2-羟基-3-(2-丙烯基氧基)丙磺酸，2-甲基-2-丙烯-1-磺酸，2-甲基丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷-磺酸，3-甲基丙烯酰氨基-2-羟基-1-丙烷磺酸，丙烯酸3-磺丙基酯，甲基丙烯酸3-磺丙基酯，异丙烯基磷酸，乙烯基-膦酸，甲基丙烯酸二氧磷基乙基酯，苯乙烯磺酸，乙烯基磺酸和它们的碱金属和铵盐。优选的不饱和“非羧酸”酸单体是2-丙烯酰氨基-2-甲基-丙烷磺酸和苯乙烯磺酸。当在壳聚合物中存在时，不饱和“非羧酸”酸单体的量是0.5-10%，包括1-5%，基于聚合物颗粒的壳部分的总重量。

用于制备壳聚合物的合适的非离子的烯属不饱和单体包括，例如，乙酸乙烯酯，丙烯腈，甲基丙烯腈，含氮的环状化合物不饱和单体，乙烯基芳族单体，烯属单体和所选择的(甲基)丙烯酸衍生物。在本发明的一个实施方案中，胶乳聚合物颗粒的壳部分包括作为聚合单元的0-

95% (甲基)丙烯酸衍生物单体和0-80%乙烯基芳族单体, 基于壳部分的总重量。

在一个实施方案中, 一个种类的(甲基)丙烯酸衍生物是由(甲基)丙烯酸( $C_1-C_{22}$ )烷基酯, 取代的(甲基)丙烯酸酯和取代的(甲基)丙烯酰胺单体表示。单体中的每一种能够是单种单体或在烷基部分中有不同数量的碳原子的单体的混合物。优选, 该单体是选自(甲基)丙烯酸( $C_1-C_4$ )烷基酯, (甲基)丙烯酸羟基( $C_2-C_4$ )烷基酯(如甲基丙烯酸羟乙基酯和甲基丙烯酸羟丙基酯), (甲基)丙烯酸二烷基氨基( $C_2-C_4$ )烷基酯(如甲基丙烯酸二甲氨基乙酯)和二烷基氨基( $C_2-C_4$ )烷基(甲基)丙烯酰胺(如二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺)中的一种或多种。各单体的烷基部分可以是线性或支化。

其中烷基含有1到4个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的合适例子包括甲基丙烯酸甲酯(MMA), 丙烯酸甲基酯和丙烯酸乙基酯, 甲基丙烯酸丙基酯, 甲基丙烯酸丁酯(BMA), 丙烯酸丁酯(BA), 甲基丙烯酸异丁酯(IBMA)和它们的结合物。

其中烷基含有10个或更多个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的合适例子包括甲基丙烯酸癸基酯, 甲基丙烯酸异癸基酯, 甲基丙烯酸十二烷基酯(又名甲基丙烯酸月桂酯), 甲基丙烯酸十四烷基酯(又名甲基丙烯酸肉豆蔻基酯), 甲基丙烯酸十五烷基酯, 甲基丙烯酸十六烷基酯(又名甲基丙烯酸鲸蜡基酯), 甲基丙烯酸十八烷基酯(又名甲基丙烯酸硬脂基酯), 甲基丙烯酸二十烷基酯, 甲基丙烯酸二十二烷基酯和它们的结合物。

在一个实施方案中, 胶乳聚合物颗粒的壳部分包括, 作为聚合单元的, 5-95%, 包括10-80%和20-70%(基于壳部分的总重量)的(甲基)丙烯酸衍生物单体, 后者选自丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸乙酯, 丙烯酸丁酯, 甲基丙烯酸丁酯, 丙烯酸异丁酯, 甲基丙烯酸异丁酯, 甲基丙烯酸羟乙酯, 甲基丙烯酸羟丙基酯, 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯和二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺中的一种或多种。

合适的乙烯基芳族单体包括, 例如, 苯乙烯,  $\alpha$ -甲基苯乙烯, 乙烯基甲苯, 烷基取代苯乙烯(如叔丁基苯乙烯和乙基乙烯基苯), 卤代苯乙烯(如氯苯乙烯和3,5-双(三氟甲基)苯乙烯); 苯乙烯, 乙基乙烯基苯和叔丁基苯乙烯是优选的乙烯基芳族单体。当在壳聚合物中存在时, 乙烯基芳族单体的量是1-80%, 包括5-70%和10-50%的乙烯基芳族单体单元的量, 基于聚合物颗粒的壳部分的总重量。

含氮不饱和环状化合物单体的合适例子包括乙烯基吡啶, 2-甲基-5-乙烯基吡啶, 2-乙基-5-乙烯基吡啶, 3-甲基-5-乙烯基吡啶, 2,3-二甲基-5-乙烯基吡啶, 2-甲基-3-乙基-5-乙烯基吡啶, 甲基-取代的喹啉和异喹啉, 1-乙烯基咪唑, 2-甲基-1-乙烯基咪唑, N-乙烯基己内酰胺, N-乙烯基丁内酰胺和N-乙烯基吡咯烷酮。

附加的合适的单体包括烯属单体(例如, 乙烯, 丙烯, 异丁烯, 长链烷基 $\alpha$ -烯烃(如(C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>)烷基 $\alpha$ -烯烃), 卤乙烯(如氯乙烯, 氟乙烯, 乙烯基溴), 偏二卤乙烯(如偏二氯乙烯和1,1-二氟乙烯), 部分卤代(甲基)丙烯酸酯(如丙烯酸2-(全氟十二烷基)乙基酯, 甲基丙烯酸2-(全氟十二烷基)乙基酯, 丙烯酸2-(全氟己基)乙基酯, 甲基丙烯酸2-(全氟己基)乙基酯, 甲基丙烯酸六氟异丙基酯, 丙烯酸2,2,3,3-四氟丙基酯和甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙基酯), 和部分卤代的烯烃(如1,1,1-三氟-2,2-(三氟甲基)-丁烯)。

根据本发明可使用的乳液聚合物的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)是在宽范围内并根据特殊的乳液聚合物的聚合物形态(例如芯壳, 多阶段)来变化。

根据本发明的一个实施方案, 对构成壳的单体进行选择, 以便在至少一个壳中提供足够高的T<sub>g</sub>以支持在该胶乳颗粒内的空隙。优选地, 至少一个壳的T<sub>g</sub>是大于50℃, 更优选大于60℃和最优选大于70℃, 由差示扫描量热法(DSC)测量。

当胶乳聚合物颗粒的壳部分是由单阶段聚合过程在该芯聚合物之上获得时, 所产生的整个壳部分可以称作皮, 壳或“最外”壳。然而, 当该壳部分是由多阶段聚合过程获得时, 则“最外”壳是由用于制备胶

乳颗粒的最终不同聚合阶段的组成所确定的。典型地，该“最外”壳，当由多阶段聚合过程提供时，将构成了胶乳聚合物颗粒的总壳部分的至少约25%，优选至少50%和更优选至少75%。优选地，用于实现本发明的有益效果的交联度主要引入到胶乳颗粒的“最外”壳中。交联度，除非另外指示，是基于胶乳聚合物颗粒的总壳部分，与用于制备胶乳颗粒的阶段的数目无关。

胶乳聚合物颗粒的空隙优选通过用含水碱性溶胀剂来溶胀酸性芯来产生，该溶胀剂可以渗透该壳和膨胀该芯。这一膨胀可包括芯的外周边的部分合并到壳的内周边的孔隙中以及壳和整个颗粒的部分扩大或隆起。当该溶胀剂通过干燥被除去时，芯聚合物的收缩会形成微空隙，它的程度取决于壳恢复到它的先前尺寸的阻力。芯的合适溶胀剂包括，例如，氨，氢氧化铵，碱金属氢氧化物(如氢氧化钠)，和挥发性低级脂肪族胺(如三甲胺和三乙胺)。溶胀步骤可以在多阶段壳聚合步骤当中的任何一个步骤中，在分阶段的聚合步骤当中的任何两步骤之间，或在多阶段聚合过程的末尾进行。

胶乳颗粒的壳部分的交联是获得UV辐射-吸收组合物的增强贮存稳定性所需要的。交联度是4-80%，其中包括5-70%，10-60%和20-50%的交联度，基于胶乳颗粒的壳聚合物部分的总重量。对于以多阶段聚合反应为基础的胶乳颗粒，优选的是，交联主要在胶乳颗粒的“最外”壳中进行；典型地，该交联度是10-100%，其中包括15-70%和20-60%的交联度，基于胶乳颗粒的“最外”壳聚合物部分的重量，其中交联是以一种或多种多烯属不饱和单体和多官能单体的聚合单体单元为基础的。在低于4%的总壳交联度下，该交联度不足以提供含有胶乳颗粒的配制个人护理配制料的令人满意的SPF增强保留(Enhancement Retention)。

在壳中的交联能够由于一种或多种多烯属不饱和单体的使用而产生。合适的多烯属不饱和交联剂包括，例如，二(甲基)丙烯酸酯，三(甲基)丙烯酸酯，四(甲基)丙烯酸酯，多烯丙基单体，多乙烯基单体和具有混合烯属官能团的(甲基)丙烯酸单体。

可用于本发明中的二(甲基)丙烯酸酯交联剂包括,例如,邻苯二甲酸双(1-丙烯酰氧基-2-羟丙基)酯,邻苯二甲酸双(1-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)酯,磷酸双(2-丙烯酰氧基乙基)酯,磷酸双(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯,双(丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)二甘醇,双(甲基丙烯酰氧基-2-羟基-丙氧基)二甘醇,二丙烯酸双酚A酯,二甲基丙烯酸双酚A酯,双酚A二-(3-丙烯酰氧基乙基)醚,双酚A二-(3-甲基丙烯酰氧基乙基)醚,双酚A二-(3-丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚,双酚A二-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚,二丙烯酸1,3-丁二醇酯,二甲基丙烯酸1,3-丁二醇酯,1,4-丁二醇二-(3-丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚,1,4-丁二醇二-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚,二丙烯酸1,4-丁二醇酯,二甲基丙烯酸1,4-丁二醇酯,1,3-丁二醇双(丙烯酰氧基丙酸酯),1,3-丁二醇双(甲基丙烯酰氧基丙酸酯),1,4-丁二醇双(丙烯酰氧基丙酸酯),1,4-丁二醇双(甲基丙烯酰氧基丙酸酯),二丙烯酸2-丁烯-1,4-二醇酯,二甲基丙烯酸2-丁烯-1,4-二醇酯,二丙烯酸1,4-环己二醇酯,二甲基丙烯酸1,4-环己二醇酯,二丙烯酸1,10-癸二醇酯,二甲基丙烯酸1,10-癸二醇酯,二丙烯酸二甘醇酯,二甲基丙烯酸二甘醇酯,二丙烯酸2,2-二甲基-1,3-丙二醇酯,二甲基丙烯酸2,2-二甲基-1,3-丙二醇酯,二季戊四醇醚丙烯酸酯,二季戊四醇醚甲基丙烯酸酯,双酚酸二-(3-丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚,双酚酸二-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚,二丙烯酸二丙二醇酯,二甲基丙烯酸二丙二醇酯,7,7,9-三甲基-3,13-二氧代-3,14-二氧杂-5,12-二氮杂十六烷-1,16-二醇二丙烯酸酯,7,7,9-三甲基-3,13-二氧代-3,14-二氧杂-5,12-二氮杂-十六烷-1,16-二醇二甲基丙烯酸酯,二丙烯酸1,12-十二烷二醇酯,二甲基丙烯酸1,12-十二烷二醇酯,二丙烯酸1,2-乙二醇酯,二甲基丙烯酸1,2-乙二醇酯,1,2-乙二醇双(丙烯酰氧基丙酸酯),1,2-乙二醇双(甲基丙烯酰氧基丙酸酯),二丙烯酸1,6-己二醇酯,二甲基丙烯酸1,6-己二醇酯,二丙烯酸1,9-壬二醇酯,二甲基丙烯酸1,9-壬二醇酯,二丙烯酸1,5-戊二醇酯,二甲基丙烯酸1,5-戊二醇酯,1,4-亚苯基二丙烯酸酯,1,4-亚苯基二甲基丙烯酸酯,二丙烯酸1-苯基-1,2-乙二醇酯,二甲基丙烯酸1-苯基-1,2-乙二

醇酯, 聚氧乙基-2, 2-二(对-羟苯基)丙烷二丙烯酸酯, 聚氧乙基-2, 2-二(对-羟苯基)丙烷二甲基丙烯酸酯, 二丙烯酸1, 2-丙二醇酯, 二甲基丙烯酸1, 2-丙二醇酯, 二丙烯酸1, 3-丙二醇酯, 二甲基丙烯酸1, 3-丙二醇酯, 丙氧基化双酚A二丙烯酸酯, 丙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯, 四溴双酚A二-(3-丙烯酰氧基-2-羟基-丙基)醚, 四溴双酚A二-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚, 四氯双酚A二-(3-丙烯酰氧基-2-羟基-丙基)醚, 四氯双酚A二-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚, 二丙烯酸四甘醇酯, 二甲基丙烯酸四甘醇酯, 二丙烯酸三甘醇酯, 二甲基丙烯酸三甘醇酯, 二丙烯酸2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇酯, 二甲基丙烯酸2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇酯, 二丙烯酸三丙二醇酯, 和二甲基丙烯酸三丙二醇酯。附加的合适二(甲基丙烯酸酯)交联剂包括, 例如, 芳族氟化二丙烯酸酯(对于其它一般和特殊细节请参见美国专利No. 5, 380, 901), 具有结构 $1, 3-[\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OC}(\text{CF}_3)_2]_2-\text{C}_6\text{H}_3\text{R}_f$ 的氟化二丙烯酸酯, 其中 $\text{R}_f=\text{C}_1-\text{C}_{30}$ (对于其它一般和特殊细节请参见美国专利No. 4, 914, 171), 氟化二丙烯酸酯(对于其它一般和特殊细节请参见欧洲专利申请EP0 529 895), 1, 3-双(2-羟基六氟-2-丙基)苯二丙烯酸酯, 1, 3-双(2-羟基六氟-2-丙基)苯二甲基丙烯酸酯, 1, 3-双(羟基全氟烷基)苯二丙烯酸酯和双酚A(甲基)丙烯酸酯的三氟甲基类似物。

可用于本发明中的三(甲基)丙烯酸酯交联剂包括, 例如, 1, 2, 4-丁三醇三丙烯酸酯, 1, 2, 4-丁三醇三甲基丙烯酸酯, 甘油三丙烯酸酯, 甘油三甲基丙烯酸酯, 季戊四醇三丙烯酸酯, 季戊四醇三甲基丙烯酸酯, 聚氧基丙基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 聚氧基丙基-三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯, 硅酮三丙烯酸酯, 硅酮三甲基丙烯酸酯, 1, 3, 5-三丙烯酰基六氢-s-三嗪, 1, 3, 5-三甲基丙烯酰基六氢-s-三嗪, 三羟甲基乙烷三丙烯酸酯, 三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯, 1, 1, 1-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 1, 1, 1-三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯, 1, 2, 3-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 1, 2, 3-三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯, 1, 1, 1-三羟甲基丙烷三(丙烯酰氧基丙酸酯), 1, 1, 1-三羟甲基丙烷三(甲基丙烯酰氧基丙酸酯), 1, 2, 3-三羟甲基丙烷三(丙烯酰氧基丙酸酯), 1, 2, 3-三羟甲基丙

烷三(甲基丙烯酰氧基丙酸酯), 三-(2-丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯, 三-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯。

可用于本发明中的四(甲基)丙烯酸酯交联剂包括, 例如, 季戊四醇四丙烯酸酯, 季戊四醇四甲基丙烯酸酯, 季戊四醇四(丙烯酰氧基丙酸酯), 季戊四醇四(甲基丙烯酰氧基丙酸酯)。

在本发明中用作交联剂的多烯丙基单体包括, 例如, 碳酸二烯丙基酯, 富马酸二烯丙酯, 戊二酸二烯丙基酯, 衣康酸二烯丙基酯, 马来酸二烯丙酯, 邻苯二甲酸二烯丙酯, 琥珀酸二烯丙基酯, 二异丙烯基苯, 氰脲酸三烯丙酯, 三烯丙基异氰脲酸酯, 磷酸三烯丙基酯, 和1, 3, 5-三异丙烯基-苯。

在本发明中用作交联剂的多乙烯基属单体包括, 例如, 二甘醇二乙烯基醚, 二乙烯基苯, 二乙烯基酮, 二乙烯基吡啶, 二乙烯基硫, 二乙烯基砷, 二乙烯基甲苯, 二乙烯基二甲苯, 甘油三乙烯基醚, 三乙烯基苯, 和1, 2, 4-三乙烯基环己烷, N, N'-亚甲基双丙烯酰胺, 部分地氟化 $\alpha, \omega$ -二烯如 $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (对于其它一般和特殊细节请参见PCT专利申请WO 96/10047), 三氟链烷二烯(对于其它一般和特殊细节请参见美国专利No. 5, 043, 490), 三氟二乙烯基苯(对于其它一般和特殊细节请参见美国专利No. 5, 043, 490)和氟化1, 2-乙二醇的氟化乙烯基醚(对于其它一般和特殊细节请参见美国专利No. 5, 589, 557)。 在一个实施方案中, 多乙烯基属单体是二乙烯基苯。

在本发明中用作交联剂的具有混合烯属官能团的(甲基)丙烯酸单体包括, 例如, 新戊二醇单二环戊烯基醚的丙烯酸酯, 烯丙基丙烯酰氧基丙酸酯, 丙烯酸烯丙酯, 甲基丙烯酸烯丙酯, 丙烯酸巴豆基酯, 甲基丙烯酸巴豆基酯, 丙烯酸3-环己烯基亚甲基氧基乙基酯, 甲基丙烯酸3-环己烯基亚甲基氧基乙基酯, 丙烯酸二环戊二烯基氧基乙基酯, 甲基丙烯酸二环戊二烯基氧基乙基酯, 丙烯酸二环戊烯基酯, 甲基丙烯酸二环戊烯基酯, 丙烯酸二环戊烯基氧基乙基酯, 甲基丙烯酸二环戊烯基氧基乙基酯, 新戊二醇单二环戊烯基醚的甲基丙烯酸酯, 丙烯酸甲基烯丙基酯, 三羟甲基丙烷二烯丙基醚单-丙烯酸酯, 三羟甲基丙烷二烯丙基醚

单-甲基丙烯酸酯和N-烯丙基丙烯酰胺。在一个实施方案中，具有混合烯属官能团的(甲基)丙烯酸单体是甲基丙烯酸烯丙酯。

用于交联该胶乳聚合物的壳部分的另一个途径是以一种或多种多官能单体(MFM)的使用为基础，以提供聚合后交联和皮的增强。MFM包括能够乙烯基共聚合的至少一个官能团和能够与合适的反应活性分子反应的至少一个官能团。用于聚合物皮的聚合后交联的合适官能团和反应活性分子包括，例如，让皮中的多元醇官能团与酸和醛(如甲醛)反应活性分子反应；让皮中的硅氧烷官能团与伯胺或酰胺反应活性分子反应；Zn(II)加成到在皮中的聚(酸)官能团上；辐射；热固化在皮中的官能团，有或没有附加的引发剂；和酸酐，异氰酸酯，环氧基硅氧烷，双环氧化物(如双酚A二缩水甘油醚)和羧基反应活性分子加成到构成皮基质的胺，醇和羧基/(酸酯)官能团上。

适合于聚合后交联的多官能单体(MFM)包括，例如，乙烯基硅氧烷，丙烯酰基硅氧烷，甲基丙烯酰基硅氧烷，(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基烷基酯(如甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙基酯或AAEM)，N-羟烷基(甲基)丙烯酰胺，环氧基(甲基)丙烯酸酯(如甲基丙烯酸缩水甘油酯)，丙烯酰基异氰酸酯和甲基丙烯酰基异氰酸酯。合适的乙烯基硅氧烷包括，例如，乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷，乙烯基三氧基丙基硅烷，丙烯酰氨基丙基三甲氧基硅烷，甲基丙烯酰氨基丙基三甲氧基硅烷，苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷和已知为Silquest™硅烷的单体(Whitco Corp., Tarrytown, NY, USA)。合适的丙烯酰基硅氧烷和甲基丙烯酰基硅烷包括，例如，3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，(3-丙烯酰氧基丙基)甲基二烷氧基硅烷和Silquest™硅烷。合适的N-羟烷基(甲基)丙烯酰胺包括，例如，N-羟甲基丙烯酰胺，N-羟甲基甲基丙烯酰胺，N-丁氧基甲基丙烯酰胺，异丁氧基甲基丙烯酰胺和丙烯酰氨基乙醇酸甲基酯甲基醚。在一个实施方案中，该MFM是选自甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙基酯，N-羟甲基甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸缩水甘油酯。

以如上所述的MFM为基础的壳聚合物可以与选自胺，二胺，氨基酸

和氨基烷基三烷氧基硅烷中的反应活性分子反应；任选地随后添加其它反应活性分子：醛类（如甲醛），二醛（如戊二醛），酰肼和二酰肼（如琥珀酸二酰肼），以形成聚合后交联的溶胶-凝胶。

在一个实施方案中，该乳液聚合物是含有空隙和具有20-1000纳米的粒度的胶乳聚合物颗粒。该胶乳聚合物颗粒包括壳部分，如在US专利No. 6, 384, 104中所述，它由一个或多个步骤制得，该步骤选自：(i) 聚合而引入4-80%的一种或多种多烯属不饱和单体的单体单元，基于壳部分的总重量；和(ii) 聚合而引入4-80%的一种或多种多官能单体的单体单元，基于壳部分的总重量，该多官能单体具有能够乙烯基共聚合的至少一个官能团和能够与反应活性分子反应以有效地产生聚合后交联的至少一个官能团。

在单独的实施方案中，该乳液聚合物是包括空隙的胶乳聚合物颗粒并包括约0.1-50wt%的胶乳颗粒，基于非挥发分的总重量。

由本发明的方法改进的干燥聚合物组合物可用于其中被保护免受UV辐射的任何应用中。例如，改进的组合物可以用于人皮肤和头发，如，例如个人护理产品，其中包括化妆品，防晒霜，和头发护理产品；和引入到被涂敷到皮肤和头发上的药物中。另外，本发明的方法也可用于进一步改进被涂敷在设备、塑料、木材、和金属上的（例如呈现透明清漆形式的）组合物的UV辐射-吸收贮存稳定性。

根据一个实施方案，本发明的聚合物颗粒包括在个人护理组合物中，该组合物包括至少一种UV辐射吸收剂和从胶乳乳液制得的干燥胶乳颗粒，从乳液形成的该胶乳颗粒包括空隙并在干燥之前具有约100-380 nm的粒度，其中该干燥胶乳颗粒被添加到组合物中以提高组合物的UV辐射吸收能力。

本发明的聚合物颗粒被引入到个人护理剂，消费品，涂料和药物组合物和配制料中，它增加了组合物的UV辐射吸收并提供了为此类组合物提供贮存稳定性的方法。辐射-吸收组合物包括有5-70%，还有10-50%和20-40%（基于在组合物中的非挥发分总重量）的胶乳聚合物颗粒引入到含有至少一种紫外(UV)辐射-吸收剂的组合物中；基于组合物的总重

量，胶乳聚合物颗粒的量是0.5-10%，其中包括1-7%和2-5%的胶乳颗粒的量。这里使用的术语“UV辐射”既包括UVA又包括UVB辐射。

这里使用的术语“非挥发分”是指个人护理配制料的固体或液体组分(如聚合物颗粒，UV辐射-吸收剂和普通的助剂)，由于它们的蒸气压而在环境温度下不容易蒸发。

用作在本发明的混合表面活性剂/乳液聚合物中的表面活性剂组分的表面活性剂包括非离子，阴离子，阳离子，和两性(两性离子)表面活性剂并可以彼此联合使用，该选择取决于在所使用的表面活性剂之间和在表面活性剂与含水组合物的其它成分之间的相容性。亲水性的阳离子，两性或两性离子型表面活性剂也可以或另外使用，条件是它们以本发明所需要的量与含水体系的聚合物和其它成分相容。这里使用的相容性是指含水体系的聚合物和其它成分的无不利化学反应和/或物理相互作用，显著地影响该聚合物在本发明的范围内的有用性。

非离子型表面活性剂是当溶解或分散在水溶液中时不具有电荷的表面活性剂。用于本发明中的典型的非离子型表面活性剂包括，例如，(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)烷基酚烷氧基化物(如具有1-70个，和优选5-16个环氧乙烷单元的叔辛基酚和壬基苯酚乙氧基化物)，(C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>)链烷醇烷氧基化物以及环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物；任选地，聚氧化烯的端基能够被封闭，据此聚氧化烯的游离OH基团能够醚化，酯化，缩醛化和/或胺化。另一个改进在于聚氧化烯的游离OH基团与异氰酸酯反应。有用的非离子型表面活性剂也包括，例如，(C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>)烷基葡糖苷以及可由烷氧基化获得的烷氧基化产物，特别是可由烷基葡糖苷与环氧乙烷的反应获得的那些。

阴离子表面活性剂是具有在水溶液中处于带负电荷的状态下的亲水性官能团的表面活性剂。用于本发明中的典型的阴离子表面活性剂包括，例如，(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)烷基羧酸类，(C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>)磺酸(磺化的烷基芳基化合物如十二烷基苯磺酸钠)，(C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>)硫酸酯(硫酸化醇如月桂基和鲸蜡基硫酸盐，钠盐)，磷酸酯和它的盐。阳离子表面活性剂含有亲水性的官能团，其中当溶解或分散在水溶液中时官能团的电荷是正的。用于本发明中的典型的阳离子表面活性剂包括，例如，(C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>)胺化合物(如月桂基

吡啶鎘氯化物, 辛基苄基三甲基铵氯化物和十二烷基三甲铵氯化物), 含氧的胺和季铵盐。两性的或两性离子表面活性剂(如椰油酰氨基丙基甜菜碱)既含有酸性又含有碱性亲水基并能够用于本发明中。

在一个实施方案中, 非离子型表面活性剂, 如醇乙氧基化物可用于本发明中。然而, 非离子型表面活性剂与阴离子表面活性剂的混合物, 非离子型表面活性剂与阳离子表面活性剂的混合物, 非离子型表面活性剂与两性表面活性剂的混合物, 阴离子表面活性剂与两性表面活性剂的混合物, 以及阳离子表面活性剂与两性表面活性剂的混合物都可以使用, 只要它们是相容的和满足如下所述的亲水性-亲脂性(HLB)的平衡。

这里使用的HLB是表征分子, 如聚醚-氨酯缔合增稠剂和本发明的所选择的表面活性剂, 的亲水性和亲脂性(也称为疏水性)部分的相对比例; 较高的HLB值(接近50的值)表示更亲水性的分子和较低的HLB值(在6到10的那些)表示更疏水性分子。HLB值可以由各种已知的程序来计算或测定, 如描述在“Surfactants and Interfacial Phenomena”, Milton J. Rosen, John Wiley and Son, New York, NY, 第244页(1978)中和在“Interfacial Phenomena”, J. T. Davies and E. K. Rideal, Academic Press, 第2版, pp373-383(1963)中的那些程序。

本发明可用的一种或多种表面活性剂的HLB范围将根据含水乳液聚合物的性质来变化。用于大多数含水乳液聚合物的HLB范围是在10和25之间, 这取决于用于制备特定的乳液聚合物的单体的亲水性/疏水性特性以及所形成的乳液聚合物的水溶性/不溶解性。在较低HLB值下, 在这一实施方案中, 该表面活性剂没有足够的水溶性来与含水乳液聚合物的初级颗粒相结合。表面活性剂和乳液聚合物的结合物的干燥导致在所获得的聚合物固体中起尘水平的较少或没有降低。在较高HLB值下, 该表面活性剂太具水溶性以及干燥表面活性剂和乳液聚合物的该结合物会导致在所形成的聚合物固体中起尘水平的较少或没有降低。

在一个实施方案中, 将一种或多种特定的乳液聚合物和一种或多种的具有在13和16之间的HLB值的表面活性剂相结合出乎意料地获得具有很少或没有起尘的可流动的干燥聚合物固体。而且, 该干燥聚合物固

体具有提高的粒度，堆积密度没有降低，低的MEP和降低的Kst值。特定的乳液聚合物包括含有空隙和具有20-1000纳米的粒度的胶乳聚合物颗粒。该胶乳聚合物颗粒包括壳部分，如在US专利No. 6, 384, 104中所述，它由一个或多个步骤制得，该步骤选自：(i) 聚合而引入4-80%的一种或多种多烯属不饱和单体的单体单元，基于壳部分的总重量；和(ii) 聚合而引入4-80%的一种或多种多官能单体的单体单元，基于壳部分的总重量，该多官能单体具有能够乙烯基共聚合的至少一个官能团和能够与反应活性分子反应以有效地产生聚合后交联的至少一个官能团。

在两种或多种表面活性剂相结合的实施方案中，两种或多种表面活性剂的第一种表面活性剂被称作 $S_1$ 和具有与第二种表面活性剂 $S_2$ 的值不同的HLB值。在有关计算HLB值的在 $S_1$ 和 $S_2$ 之间的差异的大小是为了产生预期效果所需要的 $S_1/S_2$ 的相对重量比率的量度，当与在干燥之前的本发明的含水组合物相结合时。通常， $S_1/S_2$ 的重量比是30/70到99.5/0.5。一般，随着在 $S_1$ 和 $S_2$  HLB值之间的差异的幅度增大， $S_1/S_2$ 的优选比率会提高，即相对于更亲水性(较高HLB)的表面活性剂而言更多量的更疏水性(较低HLB)表面活性剂将提供最佳效果，当与一种或多种乳液聚合物相结合，以降低在干燥之后乳液聚合物的起尘。该HLB范围将根据含水乳液聚合物的性质来变化。

除了在两种或多种表面活性剂的HLB值中的差异和 $S_1/S_2$ 的所需比率以外， $S_1$ 和 $S_2$ 表面活性剂的总加权平均(weighed average)HLB值是重要的参数。一般，加权平均HLB值(参见方程式I)：

$$([\text{S}_1\text{的重量分数}] \times [\text{HLB}(\text{S}_1)] + [\text{S}_2\text{的重量分数}] \times [\text{HLB}(\text{S}_2)]) \quad (\text{I})$$
是在10和25之间，其中重量分数是以 $S_1$ 和 $S_2$ 的总重量为基础计算。

通常，在本发明的含水组合物中两种或多种表面活性剂， $S_1$ 和 $S_2$ ，的总量与含水乳液聚合物的量的比率是0.5/1到20/1。

用于本发明的混合表面活性剂/含水乳液聚合物中的含水乳液聚合物的合适量是0.01-5wt%，基于含水组合物的重量。

用于本发明的混合表面活性剂/含水乳液聚合物中的一种或多种表面活性剂的典型的合并量是0.01-5wt%，基于含水组合物的重量。

用于本发明的混合表面活性剂/含水乳液聚合中的一种或多种表面活性剂的典型的合并量是0.01-30wt%，基于含水组合物的重量。

因此，本发明人已经发现了制造具有减少起尘的干燥聚合物固体的方法，该方法包括以下步骤：(a)将一种或多种乳液聚合物和一种或多种具有在10和25之间的HLB值的表面活性剂相结合；和(b)干燥该结合物。

该表面活性剂和乳液聚合物混合物利用普通技术从含水乳液中分离出来，这些技术包括但不限于蒸发，在减压下蒸发，喷雾干燥和流化喷雾干燥。根据本发明使用的干燥技术将根据含水乳液聚合物，所用表面活性剂和它们的结合来变化。

喷雾干燥是分离含水乳液聚合物，即自由流动性粉末形式的芯壳聚合物颗粒的分散体的经济、安全和理想的方式。在这一方法中，芯壳型聚合物颗粒的含水分散体在含有已加热的空气的腔室中雾化，除去水，和芯壳型聚合物颗粒聚集成干粉颗粒。本发明的方法消除了与喷雾干燥本发明的聚合物胶乳分散体以形成聚合物颗粒和聚合物粉末形式的干燥聚合物固体有关的很多问题。这些问题包括：(1)颗粒粘附于喷雾干燥器的室壁；(2)在输送线入口上颗粒的架桥；和(3)以聚集、凝块和流动中断为特征的不可接受的粉末流动。本发明的方法所提供的另一个优点是聚合物喷雾干燥的改进控制，其中在喷雾干燥装置的壁上很少或没有沉积或粘附表面活性剂。

发明人已经发现了用于制备聚合物微粒的制造方法，该微粒是相对不起尘的固体，属于可流动的粉末和具有所需的流变性能和机械性能以便引入到组合物和配制料中，这些组合物和配制料包括在个人护理用品，化妆品，消费品，和药物产品中使用的。本发明人另外发现了从乳液聚合物的分散体制造干燥聚合物微粒的方法，使得所获得的干燥聚合物固体在粉末堆积密度上没有显示下降和提供了具有较大平均粒度和有细粉的小分布的聚合物粉末。在该方法中，有所选择的表面活性剂的上述聚合物胶乳分散体在较低压力下的喷雾干燥可获得不起尘的聚合物固体，后者是可流动的，具有所需的流变性能和粉末性能。而且，

成粒状的固体显示出提高的MIE,降低的或无变化的MEP和降低的Kst值,因此它们能够安全地加工,操纵和储存。

在一个实施方案中,本发明提供了制造具有减少起尘的干燥聚合物固体的方法,该方法包括以下步骤:(a)将一种或多种乳液聚合物和一种或多种具有在10和25之间的HLB值的表面活性剂相结合;和(b)喷雾干燥该结合物的含水分散体以达到在1-1000 $\mu\text{m}$ 范围内的粉末粒度。

在单独的实施方案中,本发明提供了制造具有减少起尘的干燥聚合物固体的方法,该方法包括以下步骤:(a)将一种或多种乳液聚合物和一种或多种具有在13和16之间的HLB值的表面活性剂相结合;和(b)喷雾干燥该结合物的含水分散体以获得干燥、可流动的聚合物固体,后者具有提高的MIE,低MEP和降低的Kst值。

在单独的实施方案中,本发明提供了具有减少起尘的可流动、干燥的聚合物固体,该固体包括:(a)一种或多种乳液聚合物和(b)一种或多种具有在13和16之间的HLB值的表面活性剂;其中具有提高的粒度,堆积密度没有降低,具有降低或无变化的MEP和降低的Kst值的干燥、可流动的聚合物固体是从乳液聚合物和表面活性剂的结合物的含水分散体的喷雾干燥所获得。

在单独的实施方案中,本发明提供可流动、不起尘的固体,包括:

- (a) 聚合物颗粒的第一集群; 和
- (b) 聚合物颗粒的第二集群;

其中聚合物颗粒是通过将一种或多种乳液聚合物和一种或多种具有在10和25之间的HLB值的表面活性剂的含水分散体喷雾干燥而制备的,其中聚合物颗粒的第一集群的平均粒径比颗粒的第二集群的平均粒径大了至少50%,和其中所形成的聚合物固体具有提高的粒度,提高的MIE,降低或无变化的MEP和降低的Kst值。

在单独的实施方案中,本发明提供制造可流动、不起尘的聚合物固体的方法,包括:

- (a) 提供聚合物分散体,该聚合物分散体包括:
  - (i) 聚合物颗粒的第一集群; 和

(ii) 聚合物颗粒的第二集群；和

(b) 喷雾干燥该聚合物颗粒分散体

其中聚合物颗粒是通过将一种或多种乳液聚合物和一种或多种具有在10和25之间的HLB值的表面活性剂的含水分散体喷雾干燥而制备的，其中聚合物颗粒的第一集群的平均粒径比颗粒的第二集群的平均粒径大了至少50%，和其中所形成的聚合物固体具有提高的粒度，提高的MIE，降低或无变化的MEP和降低的Kst值。

这里使用的在粒度上不同的两种聚合物群体的结合物是通过使用三个主要变量来表述：大集群“模态”的重量百分数，大模态的粒度，和小模态的粒度。直径比(DR)等于大模态的直径( $D_{\text{大}}$ )除以小模态的直径( $D_{\text{小}}$ )。从理论立场考虑，为了使充填密度最大化，DR的最佳值是7-10。

这里使用的最大值爆炸压力(MEP)是指在点火时间(环境压力)的压力和在爆炸的最高点的压力之间的差异。MEP和爆炸严重值(Kst值)是根据在ISO 6184/1(1995)和ASTM标准E1226(1991)中规定的试验条件，在20升装置或1 m<sup>3</sup>容器中在不同的聚合物粉末(燃料)浓度下测量的。全部测量是通过Chilworth Technology, Inc., Monmouth Junction, New Jersey来进行的。该试验是在宽范围的浓度下进行的，在各情况下获得最高压力值。最低着火能(MIE)是利用能够产生聚合物尘雾的点火的电容性放电所获得的最低的电子诱导点火能量。所使用的试验设备是1升体积的哈特曼立管(Hartmann Vertical Tube)和该测量是根据ASTM E-2019标准试验方法，英国标准方法BS 5958: 第1部分(1991)，或Fortschritt-Bereichte VDI, Reihe 3: Verfahrenstechnik Nr 134, 德国来进行的。该能量是从方程式 $E = 1/2 CV^2$ 计算的，其中C是连接到放电电路的电容器的电容量和V是施加的电压。

在通过喷雾干燥聚合物颗粒分散体获得不起尘的干燥可流动粉末时，希望乳液聚合物分散体的粘度是低于2000厘泊。在单独的实施方案中，聚合物胶乳分散体的粘度是低于1200厘泊。这些粘度是通过使用具有在30 RPM下运转的#3转轴的Brookfield粘度计来测量的。具有大于2000厘泊的粘度的聚合物分散体能够被合适地稀释，如通过添加含水液

体，以便将粘度降低到2000厘泊或更低。

不想受任何理论的束缚，本发明人相信，本发明可用的表面活性剂在这些聚合物分散体中的添加可以改进在喷雾干燥过程中它们的剪切稳定性，导致形成相对不起尘的流动性固体。

在本发明中，典型的聚合物粉末颗粒集群具有低于1000微米的平均粒径。在单独的实施方案中，聚合物粉末颗粒集群典型地具有低于800微米的平均粒径。在单独的实施方案中，聚合物粉末颗粒集群典型地具有低于500微米的平均粒径。在又一个单独的实施方案中，聚合物粉末颗粒集群典型地具有大于1微米的平均粒径。

喷雾干燥能够在各种设计的任何一种中进行。芯壳型聚合物颗粒分散体通过转轮或通过喷嘴来雾化，和干燥气体能够自雾化腔室的顶部或底部进入。该干燥气体典型地是已加热的空气或氮气以提供在干燥气体的出口温度和湿球温度之间的粉末温度。

在一个实施方案中，粉末温度被维持在低于80℃，典型地低于65℃，和更典型地低于55℃，以提供自由流动性的粉末。同样地，粉末温度被维持在大于20℃，典型地大于30℃，和更典型地大于40℃，以便在有效的生产速率下提供自由流动性粉末。

任选地，在喷雾干燥过程中，流动助剂可以由单独的气流吹入到雾化腔室中或加入到雾化腔室中，其速率可达到以总聚合物颗粒为基础计的所需重量百分数。合适的流动助剂详细地描述在欧洲专利出版物No. EP 1 201 692 A1中。

本发明的喷雾干燥聚合物粉末具有至少1微米的平均粒径。在一个实施方案中本发明的喷雾干燥粉末体现特征于具有在75-500微米之间的平均粒径。在单独的实施方案中，本发明的喷雾干燥粉末体现特征于具有在75-800微米之间的平均粒径。大于1000微米的粉末颗粒典型地是不希望有的，和随后滤出粉末状的聚合物产物。

本发明的喷雾干燥粉末表征为自由流动的和低度起尘到不起尘的。典型地，当水含量典型地低于5wt%时，实现了这些粉末性能。在一个实施方案中，当水含量是在0.5-2.0 wt%之间时，实现了这些粉末性

能。

本发明的一个变型包括添加一种或多种其它已知的塑料添加剂组合物，以粉末或含水形式。这些添加剂能够任选地在最终喷雾干燥步骤之前、过程中或之后通过使用标准设备如高速混合机，掺混器，捏合机，挤出机，流化干燥床而被掺混到组合物中。典型地掺混在热塑性塑料配制料中的其它成分，如润滑剂，热稳定剂，蜡，染料，颜料，填料，各具有含水溶液，液体，粉末或粒料形式，和也通过使用这一混合设备而包括在本发明中。

用于本发明的芯壳型聚合物颗粒的两种或多种集群能够由聚合物科学领域中已知的许多方式来提供。一种方法包括不同的聚合物颗粒分散体(例如，由乳液聚合制备的那些，各自具有它们自己的粒度)的掺混；和第二种颗粒集群在预先聚合的颗粒集群存在下的原位形成和聚合。在另一种方法中，使用自由基乳液聚合技术，同时在该过程的不同点提供聚合物种子，以提供芯壳型聚合物颗粒的两种或多种集群。芯壳型聚合物颗粒的两种或多种集群的喷雾干燥描述在欧洲专利出版物No. EP 1 201 692 A1中。

在其中提供的制备聚合物颗粒分散体的方法中，典型的是该聚合物颗粒的重量百分数是至少25wt%，和更典型地是至少40wt%，和甚至更典型地是至少50wt%。在其中提供的制备聚合物颗粒分散体的方法中，典型的是该聚合物颗粒的重量百分数是不超过75wt%，包括不超过65wt%，和不超过60wt%。

在单独的实施方案中，芯壳型聚合物颗粒的两种或多种集群也能够由乳液聚合工艺来提供，其中聚合物颗粒的第二种(或后续的)集群是在第一种(或先前的)集群存在下产生的。下列程序是说明性的：从反应混合物中至少一种种子聚合物颗粒集群开始，添加附加的皂，和添加一部分单体混合物和引发剂而形成不同尺寸的聚合物颗粒的第二种(或后续的)集群。接着，让在单体混合物中的剩余单体进行聚合而形成聚合物颗粒的至少两种集群，具有相差50%以上的平均粒径。

当可喷雾干燥的聚合物胶乳分散体呈现乳液形式时，该分散体可

进一步含有乳化剂，稳定剂，离子盐，酸或碱，低聚物质和附加的表面活性剂。呈现乳液形式，聚合物颗粒典型地通过乳液法合成或通过另一种聚合过程制备和随后乳化。更典型地，聚合物分散体通过利用乳液聚合技术，使用各种烯属不饱和单体如以丙烯酸类，二烯烃，乙烯基卤，乙烯基芳族烃，乙烯-乙酸乙烯酯，和它们的结合物为基础的那些，来制备。

在具有两种和三种颗粒集群的可喷雾干燥的聚合物颗粒分散体中，也可以想到，在第一和第二集群中聚合物颗粒的化学组成是基本上相同的，或不同的。它们也能够在物理性质上基本上是相同的或不同的。物理差异的例子是其中烯属不饱和单体形成了具有不同的玻璃化转变温度(Tg)的聚合物，根据Fox方程式。典型地，橡胶状聚合物具有低于25℃的Tg。为了获得Tg低于25℃的聚合物，典型的单体包括：丙烯酸C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基酯如丙烯酸丁酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸2-乙基己基酯；二烯烃单体；乙酸乙烯酯单体；和它们的共聚物。

在单独的实施方案中，用于本发明中的芯壳型聚合物颗粒应使得用于形成聚合物外相的烯属不饱和单体形成了根据Fox方程式具有至少25℃的Tg的聚合物，它典型地是形成硬聚合物的特性。对于大于25℃的Tg，典型的单体包括：甲基丙烯酸C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基酯；乙烯基芳族单体，丙烯腈单体，和它们的共聚物。本领域中的技术人员能够以各种比率将各种烯属不饱和单体相结合，以便在用于本发明中的芯壳型聚合物颗粒集群的一个或多个特定的实施方案中制备“硬”对“软”和“脆性”对“橡胶状”聚合物相。

在制备可喷雾干燥的聚合物颗粒分散体的方法的一个备选实施方案中，固体或液体润滑剂颗粒的分散体也可通过用表面活性剂将固体或液体润滑剂乳化在水中或在其它非溶剂中和然后剪切混合而被引入到可喷雾干燥的聚合物颗粒分散体中。该润滑剂分散体然后被混入到可喷雾干燥的聚合物颗粒分散体中。以类似的方式，作为另一个实施方案，固体或液体润滑剂可以乳化在含有该可喷雾干燥的聚合物颗粒分散体的一种或多种其它组分的乳液、胶乳、分散体、或悬浮液中。一个特定

的实例是其中该润滑剂可以通过在含有芯壳型聚合物颗粒的两种或多种集群的高含固量乳液中添加表面活性剂和进行剪切混合来乳化。类似地，因为热稳定剂主要作为液体、油剂、或典型地不溶解于水中的固体来提供，热稳定剂也可根据这些程序被乳化和添加到可喷雾干燥的聚合物颗粒分散体中。可喷雾干燥的聚合物颗粒分散体也可含有稳定剂和润滑剂，它们能够通过使用有机溶剂被引入到水组分中。因为稳定剂和润滑剂典型地不溶于水，它们可以通过使用帮助溶解或分散它们的有机溶剂和/或皂而引入到可喷雾干燥的聚合物颗粒分散体的液体组分中。在这一点上，各种溶剂/油/含水/皂结合物可以用于提供一种或多种添加剂，如稳定剂和润滑剂，在可喷雾干燥的聚合物颗粒分散体的水组分中的分散体或溶液。

这里使用的术语“橡胶状(rubbery)”表示在高于聚合物的玻璃化转变温度下的聚合物的热力学状态。这里使用的术语“阶段”意在包括它的最宽的可能的意义，其中包括在现有技术中如在美国专利3,793,402；美国专利3,971,835；美国专利5,534,594；和美国专利5,599,854中表达的意义；它们提供了获得“阶段化”聚合物的各种方法。这里使用的术语“份”是指“重量份”。除非另有说明，否则“总重量份”未必加到100。这里使用的术语“重量百分数”是指“份/百重量份”，其中总份数相加到100。这里使用的术语“重量分数”与“重量百分数”的意义是一样的，当很明显所述的总份数相加为100时。这里使用的术语“固体重量分数”是指以颗粒含水分散体的总重量为基础计的干残留物的重量百分数，该分散体被干燥至恒重。这里使用的术语“粒度”是指颗粒的集群的平均粒径。这里使用的术语“模态(mode)”是指颗粒的具体集群，如在“大的模态”和“小的模态”中。这里使用的术语“芯壳”是指聚合物颗粒，它典型地具有至少一个相邻地位于聚合物内相的外部的聚合物外相；该外相可以作为单相(壳)或作为多相(岛)位于聚合物内相(芯)上。这里使用的术语“第一集群”和“第二集群”的使用仅仅用于方便地鉴别聚合物颗粒的两种不同的集群和不具有与工艺顺序有关的内涵。这里使用的术语“非压实”是指无法通过手工

挤压少量粉末状组合物而压实成单个团块的粉末状组合物。这里使用的Fox方程式是： $1/T_g = a/T_g(A) + b/T_g(B) + c/T_g(C) + \dots$  其中a, b, c等分别指单体组分A, B, C等的重量分数, 以及 $T_g(A)$ ,  $T_g(B)$ ,  $T_g(C)$ 等指从单体A, B, C等形成的均聚物的玻璃化转变温度, 以开氏度表达。这些玻璃化转变温度是根据使用差示扫描量热法(DSC)在分子量界限中所获得的结果来定义。

本发明的方法可用于进一步改进透明或颜料着色的配制料的UV辐射-吸收贮存稳定性。如果需要透明的配制料(如防晒配制料)的话该方法是特别有用的, 因为具有低于500 nm的粒度, 包括低于450 nm的粒度和低于350 nm的那些粒度的胶乳聚合物颗粒的添加不会显著地引起变白。本发明的方法能使配方设计者提高一种给定的配制料的UV辐射吸收率或降低在配制料中存在的UV辐射吸收剂的量, 同时将给定的UV辐射吸收率维持更长时间。

尽管不希望受任何理论的束缚, 本发明人相信, 胶乳聚合物颗粒的壳的交联的属性可通过抑制在所配制的组合物中油溶性添加剂的经壳的渗透, 被壳的吸收, 或两种情况, 来改进UV辐射吸收性组合物的贮存稳定性(改进的耐化学性)。当胶乳聚合物颗粒包括在防晒配制料中时, 其中颗粒的壳部分是未交联的或轻度交联的, 则初始SPF增强效应(%SE)是明显的; 然而, 因为普通助剂(例如, 在个人护理配制料中存在的油, 润肤剂或UV辐射吸收剂)与胶乳聚合物颗粒的相互作用, 增强效应的耐久性快速地随时间削弱, 破坏颗粒的完整性。然而, 当以壳聚合物(与在本发明中一样)的总重量为基础计算, 该壳交联到至少4%和优选至少10%的程度时, 我们相信, 个人护理组合物添加剂对于UV辐射吸收增强的持续时间的有害影响显著地降低。

由本发明的方法制备的引入了本发明的干燥聚合物固体的组合物和配制料能够以例如约0.5微升/平方厘米( $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ )- $4\mu\text{L}/\text{cm}^2$ 的涂敷体积施涂于皮肤上。

本发明的一些实施方案详细地描述在下面的实施例。全部的比率、份和百分数是以重量表达, 除非另作说明, 和所使用的全部试剂具

有优良的商品质量，除非另作说明。下列的缩写用于该实施例中：

MMA	=	甲基丙烯酸甲酯
BMA	=	甲基丙烯酸丁酯
ALMA	=	甲基丙烯酸烯丙酯
MAA	=	甲基丙烯酸
DVB	=	二乙烯基苯(80%活性, 20% 乙基乙烯基苯)
Sty	=	苯乙烯
SSS	=	苯乙烯磺酸钠
AAEM	=	甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙基酯
SDBS	=	十二烷基苯磺酸钠
TMPTA	=	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯
TEGDA	=	四甘醇二丙烯酸酯
PBW	=	重量份
XL	=	交联剂
NA	=	未分析
MFM	=	多官能单体

在实施例1中描述的胶乳聚合物颗粒和芯壳聚合物分散体是与在美国专利Nos. 4, 427, 836和6, 384, 104中描述的方法类似地制得。芯聚合物典型地具有90-150 nm(或0.09-0.15  $\mu$ )的平均粒径。聚合物#34被选择为不包含表面活性剂的代表性的聚合物，它用作对照并指定为样品1。样品1与用于制备干燥固体的丙烯酸类聚合物(Acusol™ 460 ND, 可从Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA获得)相结合并用作对比(样品2)。样品1也与两种特定的表面活性剂(Neodol™ 25-9, 从Vista Chemicals, Hammond IN获得)和Span™ 80(从ICI Chemicals/Uniqema, Boston MA获得)相结合，分别指定为样品3和4。

#### 实施例1 (样品1-4的制备)

聚合物#34是根据在美国专利No 6, 384, 104中描述的方法来制备的

并用作指定为样品1的对照物。聚合物的含水分散体是作为对照物，通过用水稀释以使它含有30 wt%聚合物固体而制得(样品1)。通过用水稀释样品1与Acusol™ 460 ND的混合物，按97:3的重量百分数计，以使它含有作为固体的27wt%聚合物固体和3wt%的Acusol™ 460 ND，来制备样品2。样品3是通过按97:3比例(基于重量百分数)用水稀释样品1与商购表面活性剂(Neodol™ 25-9)的混合物，以使它含有作为固体的27wt%聚合物固体和3wt%的Neodol™ 25-9，来制备样品3。通过按99:1比例(基于重量百分数)用水稀释样品1与不同类型的表面活性剂(Span™ 80)的混合物，以使它含有作为固体的29wt%聚合物固体和1wt%的Span™ 80，来制备样品4。

用作对照物的样品1、用作对比的有对于某些皮革固体可减少起尘的商购聚合物的样品1以及与两种商购表面活性剂相结合的样品1的喷雾干燥被描述在实施例2中。

#### 实施例2 (乳液聚合物分散体的喷雾干燥，样品1-4)

上述的聚合物颗粒分散体通过使用NirO™ Pilot喷雾干燥器(Model P6.3)来喷雾干燥。该喷雾干燥器装有标准叶轮喷雾器。样品1和2在相同的干燥条件下喷雾干燥。该干燥条件体现特征于液体的35 - 40 lbs/hr (15.7 - 16.9 kg/hr)的进给速率，9,600 rpm的叶轮转速和在0.7 - 0.9wt%之间的最终总体粉末水分含量。对于样品1生产出具有57微米的平均粉末颗粒直径和0.262克/升的堆积粉末密度的自由流动的、低起尘的聚合物粉末，当与商购非离子型表面活性剂相结合时(样品3)。非压实的粉末对于有和没有非离子型表面活性剂的样品是明显的，因为所获得的粉末在手压挤时没有粘在一起形成固体团块。

通过喷雾干燥样品1-4而获得非压实的粉末。与旋风分离器截留分相比，在分别来自腔室截留分的样品1-4的堆积密度上没有反常变化。样品1-4的平均颗粒尺寸是25-85微米，这取决于粉末被取样分析的喷雾干燥器区域。细粒的重量百分数(定义为粒度<10微米的粉末颗粒的分数)是在1.5到5.5之间，这取决于该粉末被取样的喷雾干燥器区域。

作为重量百分数测量的样品 1-4 的水分含量是在 0.5 到 2.0 之间，这取决于粉末被取样分析的喷雾干燥器区域。样品 1 明显地显示出了从目测检查和从上述的所测量的粉末性能显露的显著起尘。样品 2，用于减少在皮革固体中的起尘的聚合物，在减少聚合物#34 的粉尘水平上是无效的并且清楚地显示出从目测检查和从如上所述的所测量的粉末性能显露的显著起尘。样品 4，含有表面活性剂 Span™ 80，在减少聚合物#34 的粉尘水平上是无效的并且清楚地显示出从目测检查和从如上所述的所测量的粉末性能显露的显著起尘。仅仅样品 3 显示出了显著低的起尘水平，更高的 MIE，相对于对照物没有显著提高的 MEP，和与对照样品 1 相比显著低的 Kst 值。样品 1 和 3 的喷雾干燥的结果总结于表 1 中。

表1 对于样品1和3的所选择的粉末颗粒的数据

样品	喷雾干燥器区域	水分含量 (wt%)	堆积密封 松散 (g/cc)	微型盒压实验 100g, 7.6cm <sup>3</sup> , 800g重量 T=178°F, 30分钟	所测粉末粒度 (使用库尔特粒度仪, Coulter)				MBP <sup>a</sup> 最大爆炸压力 (巴)	Kst <sup>a</sup> 爆炸强度 (巴·米·秒 <sup>-1</sup> )	MIE <sup>a</sup> 最低着火能 (mJ)
					"MPS" 平均	% < 75 μm	% < 45 μm	% < 10 μm			
1 <sup>b</sup>	腔室截留分	1.5	0.293	非压实	70	53.3	13.5	0.6			
	旋风分离器截留分	0.6	0.225		26	99.8	83.7	5.3			
	腔室+旋风分离器混合物								8.4	317	5-10
3 <sup>c</sup>	腔室截留分	1.9	0.262	非压实	81	39.3	13.6	0.6			
	旋风分离器截留分	1.0	0.222		40	89.0	52.6	2.4			
	腔室+旋风分离器混合物								8.9	264	10-25

<sup>a</sup> 尘雾爆炸性能 (筛分的粉末 < 75 μm)

<sup>b</sup> 腔室/旋风分离器共混物的计算重均粉末粒度 45 μm

<sup>c</sup> 腔室/旋风分离器共混物的计算重均粉末粒度 57 μm

表 1 中的数据清楚地显示, 经由喷雾干燥将这里所述的聚合物与具有在 10 和 25 之间的 HLB 值的所选择的表面活性剂相结合 (样品 3) 是显著地降低起尘水平和显著地提高此类聚合物颗粒物的 MIE 的有效方法。申请人相信, 该胶乳颗粒, 当与合适的表面活性剂相结合时, 分离成聚集体, 明显地使得这些颗粒变成低起尘、自由流动的颗粒, 后者因为与表面活性剂不存在的它们的各自聚合物相比的降低的爆炸强度 (Kst) 和提高的 MIE 而能够安全地加工。根据本发明可用的含有一种或多种具有在 10 和 25 之间的 HLB 值的聚合物分散体的喷雾干燥提供了诸多优点: 使干燥聚合物固体变成自由流动的和同时消除起尘问题, 没有提高 MEP, 降低 Kst 值和提高此类聚合物固体的 MIE, 以及提供了喷雾干燥聚合物固体的安全和有效制造方法。喷雾干燥的聚合物固体, 它们在此类表面活性剂不存在下分别不能通过喷雾干燥来安全地处置。