



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006135932/04, 09.03.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.03.2005(30) Конвенционный приоритет:
12.03.2004 DE 102004012576.7

(43) Дата публикации заявки: 20.04.2008

(45) Опубликовано: 27.07.2010 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 1191041 A2, 27.03.2002. WO 9940123
A2, 12.08.1999. JP 07-292009 A, 07.11.1995. RU
2192304 C2, 10.11.2002. SU 616266 A1,
25.07.1978.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 12.10.2006(86) Заявка РСТ:
EP 2005/002484 (09.03.2005)(87) Публикация РСТ:
WO 2005/087816 (22.09.2005)Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные
поверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры", пат.пов. В.П.Квашнину, рег.№ 4

(72) Автор(ы):

ДИЛЛИК-БРЕНЦИНГЕР Райнер (DE),
ГЛАЗЕР Албан (DE),
БЕМ Арно (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ (DE)

**(54) СОДЕРЖАЩИЕ ЭФФЕКТОРНЫЕ ВЕЩЕСТВА ВОДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ДИСПЕРСИИ,
СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ**

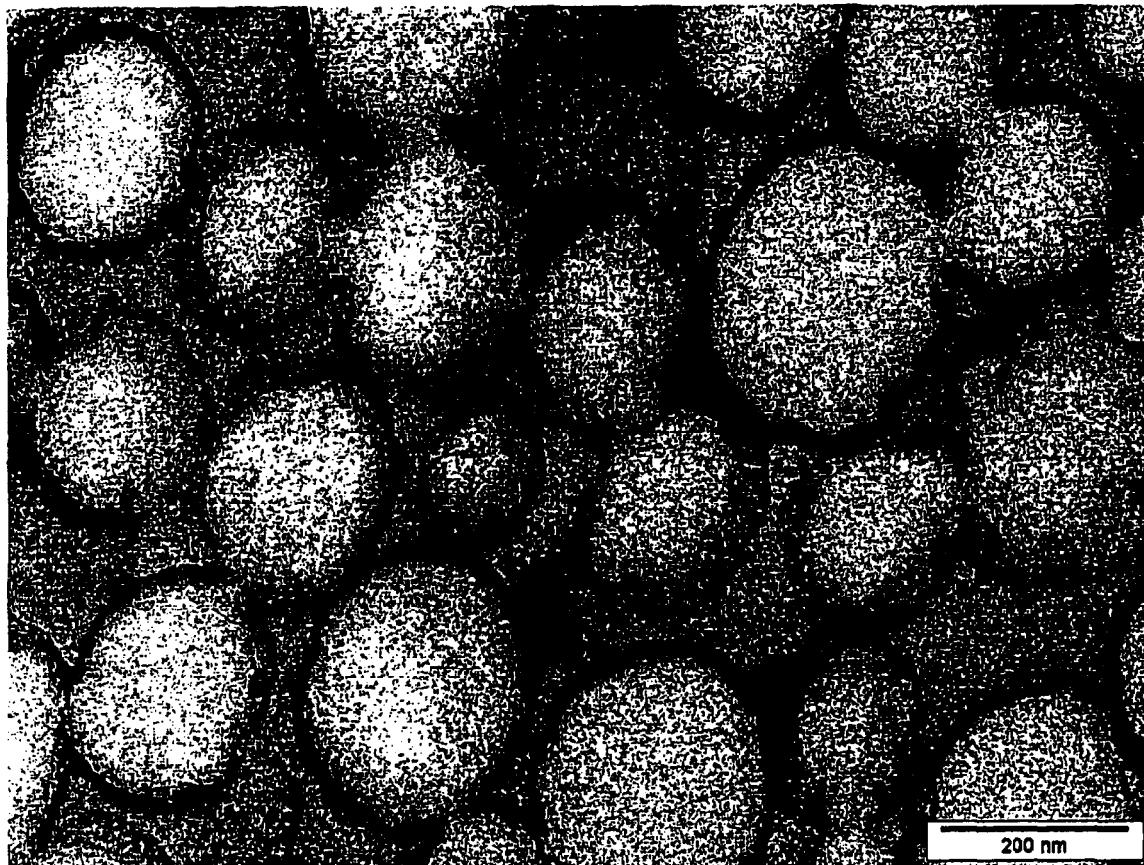
(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к содержащим эффекторное вещества водным полимерным дисперсиям. Описаны содержащие эффекторные вещества водные полимерные дисперсии со средним диаметром диспергированных частиц <500 нм, причем полимерные частицы содержат построенную из, по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера полимерную матрицу в качестве ядра, и эффекторное вещества, растворимые в мономерах, которые

образуют полимерную матрицу, в основном расположены на поверхности полимерных частиц. Также описан способ получения содержащих эффекторные вещества водных полимерных дисперсий со средним диаметром диспергированных полимерных частиц <500 нм посредством миниэмульсионной полимеризации этиленненасыщенных мономеров, отличающийся тем, что эмульгированием этиленненасыщенных мономеров в воде в присутствии, по меньшей мере, одного эффекторного вещества и

поверхностно-активного вещества получают миниэмульсию со средним размером эмульгированных капель <500 нм и ее полимеризуют в присутствии, по меньшей мере, одного инициатора радикальной полимеризации с таким расчетом, что сначала полимеризуют максимально 50% мономеров, которые находятся в зоне полимеризации, и при этом эффекторное вещество мигрирует на поверхность эмульгированных частиц, и полимеризацию доводят до конца только после значительного или полного скопления эффекторных веществ на поверхности

образующихся полимерных частиц. Описан содержащий эффекторное вещество полимерный порошок, получаемый испарением летучих компонентов содержащей эффекторное вещества водной полимерной дисперсии, указанной выше, а также описано применение указанного выше содержащего эффекторное вещества полимерного порошка. Технический результат - получение новой содержащей эффекторное вещества водной полимерной дисперсии. 4 н. и 16 з.п., 1 ил., 1 табл.



RU 2 3 9 5 5 2 6 C 2

RU 2 3 9 5 5 2 6 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08F 2/22 (2006.01)*C08F 2/44* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006135932/04, 09.03.2005**(24) Effective date for property rights:
09.03.2005(30) Priority:
12.03.2004 DE 102004012576.7(43) Application published: **20.04.2008**(45) Date of publication: **27.07.2010 Bull. 21**(85) Commencement of national phase: **12.10.2006**(86) PCT application:
EP 2005/002484 (09.03.2005)(87) PCT publication:
WO 2005/087816 (22.09.2005)

Mail address:
**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", pat.pov.
V.P.Kvashninu, reg.№ 4**

(72) Inventor(s):

**DILLIK-BRENTsINGER Rajner (DE),
GLAZER Alban (DE),
BEM Arno (DE)**

(73) Proprietor(s):

BASF AKT'sIENZEZEL'ShAFT (DE)**(54) AQUEOUS POLYMER DISPERSIONS CONTAINING EFFECTOR SUBSTANCES, METHOD OF PREPARING SAID DISPERSIONS AND USE THEREOF**

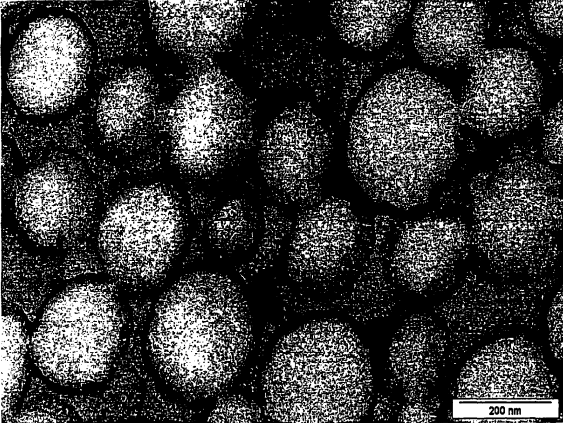
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to aqueous polymer dispersions which contain effector substances. The invention describes aqueous polymer dispersions which contain effector substances with average diameter of dispersed particles <500 nm, where the polymer particles contain a polymer matrix as a nucleus, made from at least one ethylene-unsaturated monomer, and effector substances which are soluble in monomers which form the polymer matrix, mainly lying on the surface of the polymer particles. Described also is a method of preparing aqueous polymer dispersions which contain effector substances with average diameter of dispersed polymer particles <500 nm through mini-emulsion polymerisation of ethylene-unsaturated monomers, distinguished by that a mini-emulsion with average size of emulsified particles < 500 nm is obtained

through emulsion of ethylene-unsaturated monomers in water in the presence of at least one effector substance and a surfactant, then polymerised in the presence of at least one radical polymerisation initiator, with the assumption that first, a maximum of 50% monomers in the polymerisation zone are polymerised and the effector substances migrate on the surface of the emulsified particles, and polymerisation is completed only after considerable or complete accumulation of effector substances on the surface of the polymer particles formed. Described also is polymer powder which contains effector substances, obtained by evaporating volatile components of the said aqueous polymer dispersion which contains effector substances. Use of the said polymer powder which contains effector substances is also described.

EFFECT: obtaining a novel aqueous polymer dispersion which contains effector substances.



RU 2395526 C2

RU 2395526 C2

Изобретение относится к содержащим эффекторным веществам водным полимерным дисперсиям, к способу получения этих водных полимерных дисперсий посредством миниэмульсионной полимеризации этиленненасыщенных мономеров в присутствии эффекторных веществ и к применению содержащих эффекторные вещества полимеров для стабилизации полимеров против действия УФ-излучений, кислорода и тепла в косметических и фармацевтических препаративных формах, в лаковых слоях, при изготовлении бумаги, кожи и текстильных изделий и в препаративных формах для корма животных.

Из документа JP-A-7-292009 известны водные полимерные дисперсии, которые содержат функциональные вещества, в частности, абсорберы ультрафиолетовых лучей или эпоксидные смолы. Их получают растворением функциональных веществ в ненасыщенном мономере, эмульгированием этого раствора в воде в присутствии поверхностно-активного вещества в мономерную эмульсию со средним размером частиц между 5 и 500 нм и полимеризацией миниэмульсии в присутствии радикального инициатора. Водные дисперсии, которые содержат функциональные вещества, такие как УФ-абсорберы (абсорберы ультрафиолетовых лучей), эпоксидные смолы, полимеры на базе акрила, фенольные смолы, ненасыщенные сложные полиэферы, вещества на базе фенола, а также нефтяные смолы, применяются в качестве связующих и в качестве присадок для защитных пленок.

Из документа WO-A-99/40123 известен способ получения водных полимерных дисперсий, диспергированные полимерные частицы которых содержат органический краситель, распределенный гомогенно, т.е. молекулярно-дисперсно. Такие водные дисперсии получают миниэмульсионной полимеризацией, при которой этиленненасыщенные мономеры, которые содержат растворенный краситель, полимеризуют в форме эмульсии масла в воде в присутствии образующих радикалы инициаторов полимеризации, причем дисперсная фаза эмульсии в основном образуется содержащими краситель частицами мономеров с диаметром <500 нм. При одной предпочтительной форме выполнения изобретения при полимеризации применяются мономерные смеси, которые содержат действующие сшивающие мономеры. Полимерные дисперсии являются стабильными к седиментации. Диспергированные частицы имеют средний диаметр от 100 до 400 нм. Они могут быть получены с помощью обычных методов сушки из водных дисперсий. Содержащие краситель полимерные дисперсии применяются, например, для пигментации высокомолекулярных органических или неорганических материалов, для пигментации печатных красок и чернил для принтерной печати.

Из документа EP-A-1092416 известно применение содержащих красители, оптические осветлители или УФ-абсорберы тонких водных полимерных дисперсий или получаемых из них порошкообразных полимеров, полимерная матрица которых содержит гомогенно распределенные красители, оптические осветлители или УФ-абсорберы как дающие краску компоненты в косметических средствах. Дисперсии получают предпочтительно по известному из WO-A-99/40123 способу миниэмульсионной полимеризации этиленненасыщенных мономеров, содержащих растворенный краситель, оптический осветлитель или УФ-абсорбер.

Другие содержащие краситель полимерные дисперсии, содержащие краситель, полимерные частицы которых имеют средний диаметр 1000 нм, известны из документа EP-A-1191041. В качестве красителя наряду с органическими красителями пригодны также и УФ-абсорберы и оптические осветлители. Их получают растворением красителя в, по меньшей мере, одном этиленненасыщенном мономере,

эмульгированием этого раствора в воде при образовании обычной макроэмульсии, гомогенизированием макроэмульсии при образовании миниэмульсии со средним размером капель ниже 1000 нм и полимеризацией миниэмульсии в присутствии образующего радикалы инициатора полимеризации от 0,1 до 20 вес.%, по меньшей мере, одного неионного поверхностно-активного вещества и от 1 до 50 вес.%, каждый раз в пересчете на примененные мономеры, по меньшей мере, одного амфифильного полимеризата. Полимерные частицы содержат от 0,5 до 50 вес.%, по меньшей мере, одного гомогенно распределенного органического красителя, оптического осветлителя или УФ-абсорбера, под которыми следует понимать то, что органические красители мономолекулярно растворены в полимерной матрице или имеются в форме би- или высокомолекулярных агрегатов.

Из документа WO-A-01/10936 известны частицы со структурой ядро/оболочка, при которых ядро включает полимер с температурой стеклования T_g ниже 40°C и УФ-абсорбер и оболочка предпочтительно состоит из полимера из метилакрилата, этилакрилата, этилметакрилата и/или метилметакрилата. Полимер, который образует ядро частицы, может в случае необходимости быть сшитым. Полимерные частицы получают эмульсионной полимеризацией. Содержащие УФ-абсорберы полимерные частицы применяются для получения абсорбирующих ультрафиолетовые лучи полимерных композиций.

Из более ранней патентной заявки Германии 10248879.7 известны содержащие алкилдикетоны водные полимерные дисперсии, которые могут быть получены миниэмульсионной полимеризацией гидрофобных моноэтиленненасыщенных мономером в присутствии алкилдикетенов. Эти дисперсии применяются в качестве проклеивающего средства для бумаги, в качестве средства гидрофобирования для кожи, естественных и/или синтетических волокон и текстильных изделий.

Из более ранней патентной заявки Германии 10254548.0 известно применение тонкого, содержащего, по меньшей мере, один УФ-абсорбер полимерного порошка для стабилизации полимеров против воздействия УФ-лучей. Полимерные частицы полимерного порошка имеют размер частиц в 500 нм и ниже. Предпочтительно их получают миниэмульсионной полимеризацией по способу, известному из документов WO-A-99/40123, EP-A-1092415 и EP-A-1191041. Полимерные частицы содержат от 0,5 до 50 вес.% по меньшей мере, одного УФ-абсорбера, который или имеется в них гомогенно распределенным в молекулярной или нанокристаллической форме, или полностью или только частично окружен полимерной матрицей.

Из документа US-B-6,309,787 известен способ капсулирования красителей посредством миниэмульсионной полимеризации, причем миниэмульсию получают в присутствии поверхностно-активного средства, со-поверхностно-активных агентов и неионного поверхностно-активного средства. После полимеризации получают дисперсные частицы, которые построены из ядра красителя и полимерной оболочки.

Из документа DE-A-19628143 известен способ получения водной полимерной дисперсии. Полимеризация мономеров происходит по принципу радикальной водной миниэмульсионной полимеризации, при которой к зоне полимеризации при продолжающейся полимеризации непрерывно подводят, по меньшей мере, часть водной мономерной миниэмульсии.

В основу настоящего изобретения положена задача - разработать дальнейшие содержащие эффекторные вещества водные полимерные дисперсии.

Задача изобретения решается содержащими эффекторные вещества водными полимерными дисперсиями со средним диаметром частиц <500 нм, причем

полимерные частицы содержат в качестве ядра построенную из, по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера полимерную матрицу, на поверхности которой, по меньшей мере, частично расположено эффекторное вещество, которое растворимо в мономерах, которые образуют полимерную матрицу частиц.

Эффекторные вещества расположены предпочтительно в качестве оболочки вокруг ядра полимерных частиц.

Объектом изобретения является, кроме того, способ получения тонких, содержащих эффекторные вещества водных полимерных дисперсий со средним диаметром диспергированных полимерных частиц <500 нм посредством миниэмульсионной полимеризации этиленненасыщенных мономеров, при котором эмульгированием этиленненасыщенных мономеров в воде в присутствии эффекторного вещества и поверхностно-активного средства получают миниэмульсию с размером эмульгированных частиц <500 нм, и ее полимеризуют в присутствии, по меньшей мере, одного радикального инициатора полимеризации таким образом, что сначала полимеризуются максимально 50% мономеров, которые находятся в зоне полимеризации, и при этом эффекторные вещества поступают на поверхность эмульгированных частиц, и полимеризацию доводят до конца только после далеко идущего или полного скопления эффекторных веществ на поверхности образующихся полимерных частиц.

Под эффекторными веществами в рамках изобретения следует понимать продукты, которые, например, выбраны из группы, включающей абсорберы ультрафиолетовых лучей (УФ-абсорберы), органические красители, оптические осветлители, стабилизаторы и вспомогательные средства для органических полимеров, ИК-красители, антипирены, ангидриды алкенилмалеиновой кислоты, фармацевтические действующие вещества и биоциды. Пригодные эффекторные вещества растворимы в этиленненасыщенных мономерах, которые образуют ядро полимерных частиц водной дисперсии. Растворимость эффекторных веществ в мономерах составляет при температуре в 20°C и давлении в 1 бар, например, прибл., по меньшей мере, 10 г/л. Количество эффекторных веществ, которые расположены на поверхности диспергированных полимерных частиц, составляет, например, от 0,5 до 50 вес.%, предпочтительно от 2 до 20 вес.% в пересчете на полимерную матрицу.

Миниэмульсионная полимеризация этиленненасыщенных мономеров в присутствии растворимых в масле красителей известна, например, из цитированного к уровню техники документа WO-A-99/40123. Относительно подробностей этого метода полимеризации указывается на стр.3 строки 30 до стр.38, строка 6 и на стр.69, строка 11 до стр.84, строка 43 документа WO-A-99/40123. Часть WO - заявки становится при этом частью настоящего изобретения. Описанные в ней этиленненасыщенные мономеры, неполимеризируемые органические красители, вспомогательные вещества и приемы способа получения миниэмульсии таким же образом применяются при способе согласно изобретению. Существенное отличие от известного способа состоит в специальном проведении полимеризации. Кроме маслорастворимого неполимеризируемого красителя при способе согласно изобретению могут применяться другие эффекторные вещества, которые также растворимы в этиленненасыщенных мономерах. Особенно предпочтительно в качестве эффекторных веществ применяются УФ-абсорберы, которые также растворимы в масле и предпочтительно растворяются в моноэтиленненасыщенных мономерах, из которых в основном образуется ядро полимеров. УФ-абсорберы являются имеющимися в продаже продуктами. Они продаются, например, под

торговой маркой Uvinul® фирмы BASF AG, Людвигсхафен.

Под УФ-абсорберами понимаются поглощающие ультрафиолетовые лучи соединения, которые деактивируют поглощенное излучение без излучения. УФ-абсорберы поглощают свет с длиной волны <400 нм и преобразуют его в тепловое излучение. Такие соединения применяются, например, в средствах защиты от солнечных излучений и для стабилизации органических полимеров. Примерами для УФ-абсорберов являются производные п-аминобензойной кислоты, в особенности их сложные эфиры, например, сложный этиловый эфир 4-аминобензойной кислоты и этоксилированные сложные этиловые эфиры 4-аминобензойной кислоты, салицилаты, замещенные сложные эфиры коричной кислоты (циннаматы), такие как оксил-п-метоксициннамат и 4-изопентил-4-метоксициннамат, 2-фенилбензимидазол-5-сульфо кислота и ее соли. Особенно предпочтительно применяемым УФ-абсорбером является 4-н-окстилокси-2-гидроксibenзофенон. Другими примерами для УФ-абсорберов являются: замещенные акрилаты, такие как, например, этил- или изооктил-α-циано-β,β-дифенилакрилат (преимущественно 2-этилгексил-α-циано-β,β-дифенилакрилат), метил-α-метоксикарбонил-в-фенилакрилат, метил-α-метоксикарбонил-в-(п-метоксифенил)акрилат, метил- или бутил-α-циано-β-метил-в-(п-метоксифенил)акрилат, N-(в-метоксикарбонил-в-циановинил)-2-метилиндолин, октил-п-метоксициннамат, изопентил-4-метоксициннамат, уроканиновая кислота или ее соли и сложные эфиры; производные 2-гидроксibenзофенона, такие как, например, 4-гидрокси-, 4-метокси-, 4-октилокси-, 4-децилокси-, 4-додецилокси-, 4-бензилдокси-, 4,2',4'-тригидрокси-, 2'-гидрокси-4,4'-диметокси-2-гидроксibenзофенон, а также натриевая соль 4-метокси-2-гидроксibenзофенон-сульфо кислоты;

сложные эфиры 4,4-дифенилбутadiен-1,1-дикарбоновой кислоты, такие как, например, бис(2-этилгексил)-сложный эфир;

2-фенилбензимидазол-4-сульфо кислота, а также 2-фенилбензимидазол-5-сульфо кислота и ее соли;

производные бензоксазолов;

производные бензтриазолов и 2-(2'-гидроксифенил)бензтриазолов, такие как, например, 2-(2H-бензтриазол-2-ил)-4-метил-6-(2-метил-3-((1,1,3,3-тетраметил-1-(триметилсилокси)дисилоксанил)-пропил)фенол), 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензтриазол, 2-(3',5'-ди-трет-бутил-2'-гидроксифенил)бензтриазол, 2-(5'-трет-бутил-2'-гидроксифенил)бензтриазол, 2-[2'-гидрокси-5'-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил]бензтриазол, 2-(3',5'-ди-трет-бутил-2'-гидроксифенил)-5-хлорбензтриазол, 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-метилфенил)-5-хлорбензтриазол, 2-(3'-втор-бутил-5'-трет-бутил-2'-гидроксифенил)бензтриазол, 2-(2'-гидрокси-4'-октилоксифенил)-бензтриазол, 2-(3',5'-ди-трет-амил-2'-гидроксифенил)бензтриазол, 2-[3',5'-бис(α,α-диметилбензил)-2'-гидроксифенил]бензтриазол, 2-[3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-октилоксикарбонил-этил)фенил]-5-хлорбензтриазол, 2-[3'-трет-бутил-5'-(2-(2-этилгексилокси)-карбонилэтил)-2'-гидроксифенил]-5-хлорбензтриазол, 2[3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-метокси-карбонилэтил)фенил]-5-хлорбензтриазол, 2-[3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-метоксикарбонилэтил)фенил]бензтриазол, 2-[3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-октилоксикарбонилэтил)фенил]бензтриазол, 2-[3'-трет-бутил-5'-(2-(2-этилгексилокси)карбонилэтил)-2'-гидроксифенил]бензтриазол, 2-(3'-додецил-2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензтриазол, 2-[3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-изооктилоксикарбонилэтил)фенил]-бензтриазол, 2,2'-метил-бис[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-6-бензтриазол-2-ил-фенол], полностью этерифицированный продукт 2-[3'-трет-бутил-5'-(2-метоксикарбонилэтил)-2'-гидроксифенил]-2H-

бензтриазола с полиэфиргликолем 300, $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$, где R означает 3'-трет-бутил-4-гидрокси-5'-2Н-бензтриазол-2-илфенил, 2-[2'-гидрокси-3'-(α,α -диметилбензил)-5'-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил]бензтриазол, 2-[2'-гидрокси-3'-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-5'-(α,α -диметилбензил)фенил]бензтриазол;

бензилиденкамфора и ее производные, приведенные, например, в DE-A 3836630, например, 3-бензилиденкамфора, 3(4'-метилбензилиден)d-1-камфора;

α -(2-оксоборн-3-илиден)толуол-4-сульфокислота и ее соли, N,N,N-триметил-4-(2-оксоборн-3-илиденметил)анилиний-метосульфат;

дибензолметаны, как, например, 4-трет-бутил-4'-метоксидибензоилметан;

2,4,6-триарилтриазин-соединения, такие как 2,4,6-трис-{N-[4-(2-этилгекс-1-ил)оксикарбонилфенил]амино}-1,3,5-триазин, 4,4'-((6-(((трет-бутил)аминокарбонил)фениламино)-1,3,5-триазин-2,4-диил)имино)бис(бензойной кислоты-2'-этилгексильный эфир); и

2-(2-гидроксифенил)-1,3,5-триазины, такие как, например, 2,4,6-трис(2-гидрокси-4-октилоксифенил)-1,3,5-триазин, 2-(2-гидрокси-4-октилоксифенил)-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2-(2,4-дигидроксифенил)-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2,4-бис-(2-гидрокси-4-пропилоксифенил)-6-(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2-(2-Гидрокси-4-октилоксифенил)-4,6-бис(4-метилфенил)-1,3,5-триазин, 2-(2-гидрокси-4-додецилоксифенил)-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2-[2-гидрокси-4-(2-гидрокси-3-бутилоксипропилокси)фенил]-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2-[2-гидрокси-4-(2-гидрокси-3-октилоксипропилокси)фенил]-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2-(2-гидрокси-4-тридецилоксифенил)-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2-[4-(додецилокси/тридецилокси-2-гидроксипропокси)-2-гидроксифенил]-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2-[2-гидрокси-4(2-гидрокси-3-додецилоксипропокси)фенил]-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2-(2-гидрокси-4-гексилоксифенил)-4,6-дифенил-1,3,5-триазин, 2-(2-гидрокси-4-метокси-фенил)-4,6-дифенил-1,3,5-триазин, 2,4,6-трис[2-гидрокси-4-(3-бутокси-2-гидроксипропокси)фенил]-1,3,5-триазин, 2-(2-гидроксифенил)-4-(4-метоксифенил)-6-фенил-1,3,5-триазин, 2-{2-гидрокси-4-[3-(2-этилгексил-1-окси)-2-гидроксипропилокси]фенил}-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин.

Другие пригодные УФ-абсорберы можно найти в публикации Cosmetic Legislation, Vol.1, Cosmetic Products, European Commission 1999, S.64-66.

Пригодные УФ-абсорберы описываются, кроме того, в строках 14 до 30, на стр.6 документа EP-A-1191041.

Другие эффекторные вещества представляют собой органические красители и оптические осветлители, которые растворяются в этиленненасыщенных мономерах и сами не являются полимеризируемыми. Такие красители и оптические осветлители являются уровнем техники в документе WO-A-99/40123, стр.10, строки 14 до стр.25, строка 25. В то время как органические красители имеют максимум поглощения в диапазоне длин волн от 400 до 850 нм, оптические осветлители один или несколько максимумов поглощения в диапазоне от 250 до 400 нм. Оптические осветлители, как известно, при облучении УФ-лучами эмитируют флуоресцентное излучение в видимом диапазоне. Примерами для оптических осветлителей являются соединения из классов бисстирилбензолов, стилбенов, бензоксазолов, кумаринов, пиренов и нафталинов. Обычными в продаже оптическими осветлителями являются продаваемые под названием Tinopal® (фирма Ciba), Ultraphor® (фирма BASF Aktiengesellschaft) und Blankophor® (фирма Bayer). Оптические осветлители, кроме того, описываются в публикациях Römpp, 10. Auflage, Band 4, 3028-3029 (1998) и в Ullmanns,

Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.24, 363-386 (2003).

В качестве эффекторных веществ, кроме того, пригодны стабилизаторы органических полимеров. При этом речь идет о соединениях, которые стабилизируют полимеры против разложения при воздействии кислорода, света и теплоты, такие

стабилизаторы обозначаются так же, как антиоксиданты или УФ- или светостабилизаторы, ср. публикации Ullmanns, Encyclopadia of Industrial Chemistry, Vol.3, 629-650 (ISBN-3-527-30385-5) и EP-A-1110999, стр.2, строка 29 до стр.38, строка 29. Такими стабилизаторами могут быть стабилизированы практически все органические полимеры, ср. EP-A-1 110 999, стр.38, строка 30 до стр.41, строка 35. Также и эти публикации включены в раскрытие настоящего изобретение. Описанные в заявке EP стабилизаторы принадлежат к соединениям класса пиразолонов, органических фосфитов и фосфонитов, стерически затрудненных фенолов и стерически затрудненных аминов (стабилизаторы типа HALS, см. публикацию Römpp, 10. Auflage, том 5, стр.4206-4207. Обычные в продаже стабилизаторы и вспомогательные средства продаются под товарными знаками Tinuvin® и Cyasorb® фирмы Ciba и Tenox® фирмы Eastman Kodak. Стабилизаторы и вспомогательные средства описаны, например, в публикации Plastic Additives Handbook, 5. Auflage, Hanser, ISBN 1-56990-295-X. Стабилизаторы и вспомогательные средства растворимы в этиленненасыщенных мономерах, причем, по меньшей мере, 1 г/л, предпочтительно, по меньшей мере, 10 г/л растворимы при температуре 20°C и при давлении 1 бар.

Другими пригодными эффекторными веществами являются ИК-красители, которые продаются фирмой BASF AG, например, под наименованием Lumogen® IR, а также антипирены, которые описаны, например, в публикации Römpp, 10. Auflage, стр.1352 и 1353, а также в Ullmanns, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.14, 53-71. Пригодные антипирены растворимы в этиленненасыщенных мономерах.

Под эффекторными веществами следует также понимать ангидриды алкиленантарной кислоты, которые известны, например, в качестве средства для проклейки в массе для бумаги и находят техническое применение в больших объемах. Примерами таких средств проклейки являются изомеры ангидриды 4-, 5-, 6-, 7- и 8-гексадецилантарной кислоты, ангидрид деценилантарной кислоты, ангидрид октенилантарной кислоты, ангидрид додеценилантарной кислоты и ангидрид н-гексадецилантарной кислоты, см. также публикацию C.E. Parley und R.B. Wasser, The Sizing of Paper, Second Edition, (3), Sizing With Alkenyl Succinic Anhydride, TAPPI PRESS, 1989, ISBN 0-89852-051-7.

Кроме того, в качестве эффекторных веществ могут применяться все фармацевтические действующие вещества, которые растворимы в этиленненасыщенных мономерах. Обзор фармацевтических действующих веществ можно найти в публикациях Römpp, 10. Auflage, Band 4, Seite 3235 (ISBN-3-13-734910-9) и в Ullmanns, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.25, 549-579 (2003). Под фармацевтическими действующими веществами следует понимать в настоящей заявке также и витамины. Витамины растворимы в этиленненасыщенных мономерах. Обзор витаминов можно найти в публикациях Römpp, 10. Auflage, Band 6, Seite 4877-4887 (1999) и Ullmanns, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.38, 109-294.

Другими пригодными эффекторными веществами являются духи, ср. публикации Ullmanns, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.14, 73-199, и Biozide, vgl. Ullmanns, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.5, 269-280.

Ядро диспергированных частиц в основном построено из полимера (a) по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера А с

водорастворимостью $>0,01$ г/л, в случае необходимости,

(b) по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера В А с водорастворимостью $<0,01$ г/л и в случае необходимости

(с) по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера с, по меньшей мере, двумя двойными связями.

(d) по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера А с водорастворимостью $>0,01$ г/л, в случае необходимости,

(е) по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера В А с водорастворимостью $<0,01$ г/л и в случае необходимости

(f) по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера с, по меньшей мере, двумя двойными связями.

Водорастворимость мономеров относится к растворимости мономеров в воде при температуре 25°C и давлении 1 бар.

Диспергированные полимерные частицы содержат в большинстве случаев

(a) 50 до 99,5 вес.%, по меньшей мере, одного мономера А,

(b) 0,5 до 50 вес.%, по меньшей мере, одного мономера В и

(с) 0 до 30 вес.%, по меньшей мере, одного мономера С

в заподимеризированной форме.

Пригодные мономеры подробно описаны в WO-A-99/40123, стр.4, строка 41 до стр.10, строка 12, на что дается соответствующая ссылка. Следует только назвать отдельные мономеры группы (a) до (с), а именно как мономеры группы (a) стирол, α -метилтирол, винилацетат, винилпропионат, сложный диметиловый эфир малеиновой кислоты, сложный диэтиловый эфир малеиновой кислоты, сложные эфиры из этиленненасыщенных C_3 - до C_5 -карбоновых кислот и одновалентные спирты с числом атомов углерода от 1 до 6 и аллиацетат.

Мономеры (a) включают также такие мономеры А', которые имеют повышенную растворимость в воде, т.е. >60 г/л при 25°C и 1 бар. Мономеры А' применяются для модификации полимеров и, по меньшей мере, в количестве от 0,1 до 20 вес.%, предпочтительно от 0,5 до 10 вес.% принимают участие в построении полимерной матрицы. Примерами этих мономеров акриловая кислота, метакриловая кислота, стиролсульфокислота, 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота и винилфосфоновая кислота, а также катионные мономеры, такие как диметиламиноэтилакрилат или 1-винилимдазол, а также N-винилформамид N-винилпирролидон. Основные мономеры применяются в форме свободных оснований в качестве соли или в четвертичной форме при полимеризации. Имеющие кислотные группы мономеры могут применяться при полимеризации в форме свободных кислот или в нейтрализованной частично или полностью щелочноземельными основаниями или аммониевыми основаниями форме.

В качестве мономеров группы (b) пригодны, например, 2- и 4-метилстирол, п-трет-бутилстирол, сложные эфиры из этиленненасыщенных C_3 - до C_5 -карбоновых кислот и спирты с более чем 12 атомов углерода в молекуле, виниллаурат, винилстеарат, а также макромономеры, такие как олигопропенакрилат.

Примерами для мономеров группы (с) являются гликольдиакрилат, триметилолпропитриакрилат, пентаэритриттриакрилат, пентаэритриттетраакрилат, бутандиолдиакрилат, аллилакрилат, дивинилбензол, дивинилмочевина и метиленбисакриламид.

Например, полимерная матрица диспергированных полимерных частиц может быть построена из полимера из

(a) метилметакрилата, стирола, винилацетата, метилакрилата, этилметакрилата, акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты в случае необходимости,

(b) лаурилактирата, пальмитилакрилата и/или стеарилакрилата и в случае необходимости

(c) бутандиолдиакрилата, дивинилбензола, пентаэритриттриакрилата и/или пентаэритриттетраакрилата.

Полимерные матрицы диспергированных в воде частиц состоят предпочтительно из сополимеризата, который может быть получен полимеризацией

(c) метилметакрилата, этилметакрилата и/или акриловой кислоты,

(d) стеарилакрилата и/или пальмитилакрилата и

(e) бутандиолдиакрилата, пентаэритриттетраакрилата и/или пентаэритриттриакрилата.

Водные полимерные дисперсии согласно изобретению содержат диспергированные частицы со средним диаметром частиц <500 нм, предпочтительно от 50 до 400 нм.

Полимерные частицы состоят в основном из полимерного ядра, на поверхности которого расположено, по меньшей мере, одно эффекторное вещество. В идеальном случае эффекторное вещество образует оболочку вокруг полимерного ядра. Подобное построение полимерных частиц видно на чертеже. При этом речь идет о электронно-микроскопическом снимке разреза порошковой пробы, которая была получена из водной полимерной дисперсии отгонкой воды. Эффекторные вещества практически непереносимы с полимерами, соответственно нерастворимы в полимере, который образует ядро диспергированной частицы. Их можно найти на поверхности полимерной матрицы как оболочку с размерами в нанометрах.

Особенно предпочтительны водные полимерные дисперсии, диспергированные частицы которых состоят из полимера из

(f) метилметакрилата или метиметакрилата и акриловой кислоты,

(g) в случае необходимости стеарилакрилата и

(h) бутандиолдиакрилата, пентаэритриттетраакрилата и/или пентаэритриттриакрилата

и окружены оболочкой из УФ-абсорбера в особенности 4-н-октилокси-2-гидроксифенона.

Мономеры применяются при полимеризации в таких количествах, что образующиеся полимеры содержат заполимеризованными

(a) от 50 до 99,5 вес.%, предпочтительно от 80 до 99 вес.%, по меньшей мере, одного мономера А и

(b) от 0,5 до 50 вес.%, предпочтительно от 1 до 20 вес.%, по меньшей мере, одного мономера В.

Полимерная матрица, которая образует ядро диспергированных частиц, содержит предпочтительно один заполимеризованный мономер (с) в количестве от 0,1 до 30 вес.%, в особенности от 0,5 до 20, в большинстве случаев от 1 до 10 вес.%.
 Содержащие эффекторные вещества водные полимерные дисперсии согласно изобретению со средним диаметром диспергированных полимерных частиц <500 нм получают миниэмульсионной полимеризацией этиленненасыщенных мономеров. При этом поступают таким образом, что сначала, по меньшей мере, одно эффекторное вещество растворяют в, по меньшей мере, одном мономере. Эффекторные вещества в большинстве случаев мономолекулярно растворены, однако могут иметься также и растворенными в коллоиднодисперсной форме. Содержащие эффекторные вещества растворы мономеров эмульгируют потом в воде в присутствии, по меньшей мере,

поверхностно-активного агента. Вместо или дополнительно к поверхностно-активному агенту могут также применяться нерастворимые в воде и/или мономерях микрочастицы или наночастицы в качестве стабилизатора для эмульсии (эффект Пикеринга). Стабилизаторы этого вида представляют собой, например, наноразмерный диоксид кремния, оксид алюминия и сульфат магния. Получают миниэмульсию со средним размером капель <500 нм. Эмульгирование осуществляется по методам, подробно описанным в WO-A-99/40123, стр.26, строка 11 до стр.32, строка 4. Например, для эмульгирования применяют гомогенизаторы высокого давления различной конструкции или дают воздействовать ультразвуком на макроэмульсию, которая содержит в качестве существенного компонента, по меньшей мере, одно эффекторное вещество, которое растворено, по меньшей мере, в одном мономере и содержит воду. В большинстве случаев смесь эмульгируют в присутствии поверхностно-активного агента. Однако также возможно добавлять эффекторные вещества к миниэмульсии. Предпочтительно их сначала, как описано выше, растворяют в, по меньшей мере, одном мономере и в растворенной или коллоидно-дисперсной форме эмульгируют в воде.

Водная фаза, которая применяется для получения миниэмульсии, состоит из воды и содержит один поверхностно-активный агент, который при эмульсии органической фазы стабилизирует образовавшиеся в водной фазе тонкие капельки мономера. Поверхностно-активное вещество применяется, например, в количестве до 15 вес.%, например, от 0,05 до 15 вес.%, предпочтительно от 0,05 до 5 и особенно предпочтительно от 0,1 до 2 вес.%, в пересчете на общую дисперсию. Его находят или в водной фазе, органической фазе или в обеих фазах. Его подают к водной фазе перед эмульгированием. В принципе можно применять все поверхностно-активные вещества. Предпочтительно применяемые поверхностно-активные вещества представляют собой анионные соединения. Примерами пригодных поверхностно-активных веществ являются лаурилсульфат натрия, додецилсульфат натрия, гексадецилсульфат натрия, диоктилсульфосукцинат натрия и/или продукты присоединения от 15 до 50 моль этиленоксида к 1 молю C_{12} - до C_{22} -спирта.

Для того чтобы стабилизировать миниэмульсию, применяют при получении этих эмульсий в случае необходимости, по меньшей мере, одно неполимеризируемое гидрофобное соединение, например, углеводород, спирт с 10 до 24 C-атомов, гидрофобные полимеры с молярной массой $M_w < 50000$, предпочтительно < 10000 , тетраалкилсиланы и/или смеси названных соединений. Примерами для таких стабилизаторов являются гексадекан, декагидронафталин, оливковое масло, полистирол со средней молярной массой $M_w < 50\,000$, предпочтительно 500 до 5000, силоксаны с молярной массой M_w от 500 до 5000, поли-н-бутилакрилат, такой как Acronal® A 150 F, цетилспирт, стеарилспирт, палмитилспирт и/или бегенилспирт. Гидрофобные, неполимеризируемые соединения применяются выборочно. Они имеют водорастворимость $< 0,1$ г/л при 25°C и 1 бар. При их применении их берут в количестве от 1 до 20, в большинстве случаев от 1 до 10 и предпочтительно от 2 до 6 вес.% в пересчете на применяемые при полимеризации мономеры.

Для получения стабильных водных полимерных дисперсий полимеризацию можно дополнительно проводить в присутствии защитных коллоидов. Они имеют, как правило, среднюю молярную массу M_w выше 500, предпочтительно более 1000. Примерами защитных коллоидов являются поливинилспирты, производные целлюлозы, такие как карбоксиметилцеллюлоза, поливинилпирролидон, полиэтиленгликоли, привитые полимеризаты винилацетата и/или винилпропионата на

полиэтиленгликолях, одно- или двустороннее закрытый концевой алкильной, карбоксильной или аминогруппой полиэтиленгликоли, хлориды полидиаллилдиметиламмония и/или полисахариды, такие как в особенности водорастворимый крахмал, производные крахмала и протеины. Такие продукты описаны, например, в публикациях Römpp, Chemie Lexikon 9. Auflage, том 5, стр.3569 или в Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, том 14/2, раздел IV Umwandlung von Cellulose und Stärke von E. Husemann и R.Wemer, стр.862-915 и в Ullmanns Encyklopedia for Industrial Chemistry, 6. Auflage, том 28, стр.533 и далее под полисахаридами.

Пригодны, например, все виды крахмала, например, как амилозы, так и амилопектин, природные крахмалы, гидрофобно или гидрофильно модифицированные крахмалы, анионные крахмалы, катионно модифицированные крахмалы, расщепленные крахмалы, причем расщепление крахмала может производиться, например, окислительно, термически, гидролитически или ферментативно и причем для расщепления крахмала могут применяться как природные, так и модифицированные крахмалы. Другими пригодными защитными коллоидами являются декстрины и сшитые водорастворимые крахмалы, которые могут набухать в воде.

Предпочтительно в качестве защитного коллоида применяют природные, водорастворимые крахмалы, которые, например, с помощью расщепления крахмала могут быть переведены в водорастворимую форму, а также анионно модифицированные крахмалы, такие как окисленный картофельный крахмал. Особенно предпочтительны анионно модифицированные крахмалы, которые были подвергнуты молекулярно-весовому расщеплению. Молекулярно-весовое расщепление проводится предпочтительно ферментативно. Средняя молярная M_w расщепленного крахмала составляет, например, 500 до 100000, предпочтительно 1000 до 30000. Расщепленный крахмал имеет, например, собственную вязкость $[\eta]$ от 0,04 до 0,5 дл/г. Такой крахмал описывается, например, в EP-B-0257412 и в EP-B-0276770. Если при полимеризации применяются защитные коллоиды, примененные количества, например, 0,5 до 15, в особенности от 1 до 10 вес.% в пересчете на применяемые при полимеризации мономеры.

Чтобы модифицировать свойства полимеров, полимеризацию можно проводить в случае необходимости в присутствии, по меньшей мере, регулятора полимеризации. Примерами для регуляторов полимеризации являются органические соединения, которые содержат серу в связанной форме, такие как додецилмеркаптан, тиодигликоль, этилтиоэтанол, ди-н-бутилсульфид, ди-н-октилсульфид, дифенилсульфид, диизопропилдисульфид, 2-меркаптоэтанол, 1,3-меркаптопропанол, 3-меркаптопропин-1,2-диол, 1,4-меркаптобутанол, тиогликолевая кислота, 3-меркаптопропионовая кислота, меркаптоянтарная кислота, тиоуксусная кислота и тиомочевина, алдегиды, такие как формальдегид, ацетальдегид и пропиональдегид, органические кислоты, такие как муравьиная кислота, формиат натрия или формиат алюминия, спирты, такие как в особенности изопропанол, а также фосфорные соединения, такие как гипофосфит натрия. Если при полимеризации применяют регулятор, то его примененное количество составляет, например, от 0,01 до 5, предпочтительно от 0,1 до 1 вес.% в пересчете на примененные при полимеризации мономеры. Регулятор полимеризации и сшивающий агент могут при полимеризации применяться совместно. Миниэмульсия полимеризуется в присутствии, по меньшей мере, одного радикального инициатора полимеризации. В качестве инициатора

полимеризации пригодны все соединения, которые могут вызвать полимеризацию. В основном при этом речь идет о пероксидах, гидропероксидах, азосоединениях и окислительно-восстановительных катализаторах. Примеры для инициаторов можно найти в документе WO-A-99/40123, стр.32, строка 45 до стр.34, строка 9.

Полимеризация может вызываться воздействием богатых энергией излучений, таких как УФ-излучения. Температура полимеризации составляет, например, от 0 до 120°C, причем при температуре выше 100°C полимеризация проводится при повышенном давлении в герметичных аппаратах. В большинстве случаев миниэмульсию полимеризируют при температуре в интервале от 0 до 95°C.

Полимеризацию проводят таким образом, что сначала полимеризируют максимально только 50% мономеров, которые находятся в зоне полимеризации. При этом эффекторные вещества перемещаются на поверхность эмульгированных частиц. Предполагают, что наступает несовместимость между эффекторными веществами и образующимися полимерными ядрами, соответственно, эффекторные вещества нерастворимы в образующемся полимере, соответственно, смеси из мономеров, олигомеров и полимеров. Нужно дать полимеризирующей системе достаточно времени, чтобы могло произойти отделение эффекторных веществ от образующегося полимера. Полимеризацию доводят до конца только после далеко идущего или полного скопления эффекторных веществ на поверхности образующихся полимерных частиц. С помощью взятия проб во время полимеризации можно следить за отделением эффекторных веществ и образующимся полимером. Эффекторные вещества остаются в основном на поверхности полимерных частиц, однако они могут также и в зависимости от условий полимеризации в случае необходимости частично вступать в водную фазу, образовывать домены в полимерных частицах или обогащаться другим образом в полимере.

Например, сначала получают предпочтительно содержащую, по меньшей мере, одно эффекторное вещество миниэмульсию из

(с) по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера А с водорастворимостью >0,01 г/л (при 25°C и 1 бар) в случае необходимости,

(d) по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера В с водорастворимостью <0,01 г/л (при 25°C и 1 бар) и в случае необходимости,

(с) по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера С с, по меньшей мере, двумя двойными связями,

по меньшей мере, одного эмульгатора и одного гидрофобного органического соединения с водорастворимостью <0,1 г/л (при 25°C и 1 бар), причем эффекторные вещества могут быть поданы к миниэмульсии также и во время процесса эмульгирования или после него, мономеры миниэмульсии полимеризируют до конверсии максимально 50%, затем дозируют водную макроэмульсию, по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера С с, по меньшей мере, двумя двойными связями в молекуле и доводят полимеризацию до конца после далеко идущего скопления эффекторных веществ на поверхности образующихся полимерных частиц. Если применяется сшивающий агент, то его можно вводить с миниэмульсией вместе с мономерами (а) и (b) или эмульгировать его в воде и водную эмульсию сшивающего агента при полимеризации использовать как основу или дозировать ступенчато или непрерывно в качестве подвода эмульсии, если применяют, по меньшей мере, два сшивающих агента, то их можно дозировать или как смесь, или отдельно друг от друга синхронно или со смещением по времени.

Как правило, максимально до 40 вес.% миниэмульсии подают в зону

полимеризации, нагревают до температуры полимеризации и добавляют такое количество инициатора полимеризации, которого достаточно, чтобы полимеризовать максимально 50% поданных мономеров, потом дозируют водную макроэмульсию, по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера С с, по меньшей мере, двумя двойными связями в молекуле и доводят полимеризацию до конца после далеко идущего скопления эффекторных веществ на поверхности образующихся полимерных частиц посредством дальнейшей подачи, по меньшей мере, одного инициатора полимеризации.

Предпочтительно подают содержащую, по меньшей мере, одно эффекторное вещество миниэмульсию в количестве максимально 30 вес.% вместе с таким количеством инициатора полимеризации, которого достаточно, чтобы полимеризовать от 5 до 25% поданных мономеров. Особенно предпочтительна форма выполнения, при которой подают содержащую, по меньшей мере, одно эффекторное вещество миниэмульсию в количестве максимально 25 вес.% вместе с таким количеством инициатора полимеризации, которого достаточно, чтобы полимеризовать максимально 15% поданных мономеров.

При еще одной форме выполнения изобретения к нагретой до температуры полимеризации смеси из поданной, содержащей, по меньшей мере, одно эффекторное вещество, миниэмульсии из мономеров (а) и (b) и инициатора полимеризации которого достаточно для инициации максимально 25% поданных мономеров, добавляют остающиеся доли этой миниэмульсии и водную смесь (с) и после использования добавленного инициатора полимеризацией дозируют дальнейшие инициаторы полимеризации для полимеризации остаточных мономеров.

Предпочтительно применяют в качестве мономеров группы, включающие (е) метилметакрилат, стирол, винилацетат, метилакрилит, акриловую кислоту и/или метакриловую кислоту,

(b) лаурилакритат, палмиталакрилат и/или стеарилакритат и
(f) бутандиолдиакрилат, дивинилбензол, пентаэритриттриакрилат и/или пентаэритриттераакрилат.

Получают содержащие эффекторные вещества водные полимерные дисперсии, при которых эффекторные вещества расположены на поверхности диспергированных полимерных частиц. Концентрация твердых веществ этих водных дисперсий составляет, например, от 10 до 60, предпочтительно от 20 до 45 вес.%. Из таких водных дисперсий могут быть получены содержащие эффекторные вещества полимерные порошки таким образом, что летучие компоненты содержащей эффекторные вещества водной полимерной дисперсии испаряют. Для того чтобы получить порошкообразные продукты, водные, содержащие эффекторные вещества, дисперсии подвергают предпочтительно распылительной сушке. Дисперсии согласно изобретению и полученные из них полимерные порошки имеют то преимущество, что они содержат эффекторные вещества на их поверхности. Таким образом эффекторные вещества имеются в особенно удобной для применения модификации. Этот факт действителен в особенности для таких полимерных порошков, которые на своей поверхности содержат УФ-абсорбер, предпочтительно 4-н-окстилокси-2-гидроксифенол.

Вышеописанные водные полимерные дисперсии, которые содержат эффекторные вещества на поверхности диспергированных полимерных частиц, применяются, например, для стабилизации полимеров от развития УФ-лучей, кислорода и теплоты, в косметических и фармацевтических препаративных формах, в лаковых слоях, при

изготовлении бумаги, кожи и текстильных изделий и при препаративных формах для корма животных. В зависимости от применения к дисперсиям согласно изобретению можно добавлять обычные дополнительные вещества, такие как антивспениватели, сгустители, биоциды, буферы, антифризы, жиры и/или масла. Применение дисперсий согласно изобретению определяется по существу содержащимися в дисперсиях эффекторными веществами. Например, содержащие УФ-абсорберы водные дисперсии или полученные из них порошки применяют в косметических препаративных формах или для стабилизации полимеров, в особенности пленок из полимеров, таких как полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, поликарбонат, полиамид или полиэфир, от воздействия УФ-лучей. Стабилизация пленок от действия УФ-лучей важна в особенности для таких пленок, которые применяются для теплиц. Кроме применения в секторе пленок продукты согласно изобретению, содержащие УФ-абсорбер, применяются также для стабилизации формованных изделий любой формы из, по меньшей мере, одного из вышеназванных полимеров, в особенности полиэтилена, полипропилена, полимеризатов акрилонитрила, бутадиена и стирола (ABS) и PVC (поливинилхлорида). Конкретным примером является применение продуктов согласно изобретению для стабилизации профильных изделий из поливинилхлорида для оконных рам. Содержащие УФ-абсорберы водные дисперсии или полученные из них полимерные порошки могут также применяться совместно с другими дисперсиями согласно изобретению, которые, например, содержат стабилизаторы полимеров, такие как антиоксиданты, для стабилизации полимеров и лаковых слоев.

Содержащие ангидриды алкенилмалеиновой кислоты водные полимерные дисперсии, получаемые согласно изобретению, добавляются при изготовлении бумаги к бумажному материалу в качестве агента для проклейки в массе. Согласно способу по изобретению возможно откладывать C_{14} - bis C_{22} -алкилкетендимеры как другие вышеописанные эффекторные вещества на поверхности полимерных частиц со средним диаметром <500 нм, причем образуются также водные, содержащие алкилдикетены полимерные дисперсии, которые в качестве агентов для проклейки в массе или средства для проклейки поверхности применяются для бумаги. Их добавляют к бумажному материалу при изготовлении бумаги, соответственно, наносят в пленочном или проклеивающем прессе или в питательном валике.

Примеры

Процентные значения в примерах означают весовые проценты, определение величины частиц миниэмульсии и средней величины частиц полученной полимеризацией миниэмульсии водной полимерной дисперсии осуществлялось с помощью прибора Coulter N4 Plus Particle Analyzers на 0,01 вес. %-ных пробах эмульсий.

Средняя величина диспергированных полимерных частиц определялась с помощью прибора Coulter LS 230 на 0,01 - вес. %-ных пробах водных дисперсий.

Пример 1

Получение мономерного раствора УФ-абсорбера В смеси из 156,7 г (84 вес. %) метилметакрилата (А), 11,7 г (6 вес. %) стеарилакрилата (В), 7 г (4 вес. %) акриловой кислоты (А) и 11,7 г (6 вес. %) бутадиендиолдиакрилата (С) растворяют 46,8 г порошкового УФ-абсорбера 4-н-октилокси-2-гидроксибензофенона при комнатной температуре в течение 15 минут.

Получение миниэмульсии

Этот раствор при перемешивании вводят в водный раствор из 3,5 г водного раствора Steinapol NLS (15%-ного) в 435,8 г воды. Получают макроэмульсию, которую доводят посредством трехкратного пропускания через APV-Gaulin гомогенизатор

высокого давления до величины капель прибл. 200 нм. Полученная таким образом миниэмульсия была стабильна к хранению.

Где Steinapol NLS (CAS 8012-56-4) является смесью алкилсульфатов натрия, в основном моноарилсульфатов натрия, которые часто получают из масла кокосового ореха и пальмового масла.

Полимеризация миниэмульсии

161,5 г (24% общего количества) вышеописанной миниэмульсии подают в реактор и нагревают до 80°C. При температуре в 80°C дозируют за один раз 0,7 г 1%-ного водного раствора Dissolvine E-Fe13 (солевого раствора железа-II) и 9,35 г 2%-ного водного раствора персульфата натрия. После этого дозируют 511,6 г (76% общего количества) миниэмульсии и одновременно в отдельном подводе 112,2 г 2%-ного водного раствора персульфата натрия каждый в течение 60 минут.

Где Dissolvine E-Fe13 (CAS 015708-41-5) является смесью железно-/натриевого комплекса этилендиаминтетраацетата.

Полимеризация эмульсии

В заключение полимеризации миниэмульсии проводят полимеризацию эмульсии, при которой макроэмульсию, которую перемешивали и составили из 58,5 г метилметакрилата, 2,3 г пентаэритриттетраакрилата и 1,2 г 15%-ного водного раствора лаурилсульфата натрия в 30,4 г полностью обессоленной воды, дозируют в полученную полимеризацией миниэмульсии дисперсию в течение 60 минут. Для последующей полимеризации добавляют потом в течение 60 минут 112,2 г 2%-ного водного раствора персульфата натрия, реакционную смесь перемешивают еще 60 минут при 80°C, потом охлаждают до 25°C и фильтруют над ситом с размером отверстий 500 мкм и 125 мкм, чтобы удалить коагулят (7 г). Получают водную полимерную дисперсию со средним диаметром полимерных частиц 62 нм. Как показывают снимки Elmi порошкообразных полимерных частиц, которые получают сушкой водной дисперсии, УФ-абсорбер окружает полимерные частицы в форме оболочки.

Пример 2

Получение мономерного раствора УФ-абсорбера

В смеси из 156,7 г метилметакрилата, 11,7 г стеарилакрилата, 7 г акриловой кислоты и 11,7 г бутадиендиолдиакрилата растворяют 46,8 г порошкового УФ-абсорбера 4-н-октилокси-2-гидроксibenзофенона при комнатной температуре в течение 15 минут.

Получение миниэмульсии

Этот раствор при перемешивании вводят в водный раствор из 3,5 г водного раствора Steinapol NLS (15%-го) в 435,8 г воды. Получают макроэмульсию, которую доводят посредством трехкратного пропускания через APV-Gaulin гомогенизатор высокого давления до величины капель прибл. 200 нм. Полученная таким образом миниэмульсия была стабильна к хранению.

Полимеризация миниэмульсии

161,5 г (24% общего количества) вышеописанной миниэмульсии подают в реактор и нагревают до 80°C. При температуре в 80°C дозируют за один раз 0,7 г 1%-ного водного раствора Dissolvine E-Fe13 (солевого раствора железа-II) и 9,35 г 2%-ного водного раствора персульфата натрия. После этого дозируют 511,6 г (76% общего количества) миниэмульсии и одновременно в отдельном подводе 112,2 г 2%-ного водного раствора персульфата натрия каждый в течение 60 минут.

Полимеризация эмульсии

Непосредственно после окончания добавки миниэмульсии и раствора стартера к

нагретой до 80°C водной дисперсии дозируют перемешанную макроэмульсию, состоящую из 58,5 г метилметакрилата, 2,3 г дивинилбензола и 1,2 г 15%-ного водного раствора лаурилсульфата натрия в 30,4 г полностью обессоленной воды в течение 60 минут.

Последующая полимеризация

К вышеописанной реакционной смеси в течение 60 минут подают 112,2 г 2%-ного водного раствора персульфата натрия. Потом реакционную смесь перемешивают еще в течение 60 минут при 80°C, дают охладиться до 25°C и фильтруют ее над ситом с размером отверстий 500 мкм и 125 мкм, чтобы удалить коагулят (7 г). Получают водную полимерную дисперсию со средним диаметром частиц 64 нм. Как показали снимки Elmi порошкообразных полимерных частиц, полученных сушкой водной дисперсии, УФ-абсорбер окружает полимерные частицы.

Пример 3

Получение мономерного раствора УФ-абсорбера

В смеси из 225,7 г метилметакрилата и 11,9 г стеарилакрилата растворяют 47,5 г порошкообразного УФ-абсорбера 4-н-октилокси-2-гидрокси-бензофенона при комнатной температуре в течение 15 минут.

Получение миниэмульсии

Этот раствор при перемешивании вводят в водный раствор из 4,8 г 15%-ного раствора лаурилсульфата натрия в 626,4 г воды эмульгируют. Получают макроэмульсию, которую доводят посредством трехкратного пропускания через APV-Gaulin гомогенизатор высокого давления до величины капель прибл. 200 нм.

Полученная таким образом миниэмульсия была стабильна к хранению.

Сшивание и предварительная полимеризация

219,8 г (24% общего количества) миниэмульсии подают в реактор и нагревают до 80°C. При 80°C добавляют потом за один раз 0,7 г 1%-ного водного раствора Dissolvine E-Fe13 (сульфатный раствор железа-II) и 2,9 г 5%-ного водного раствора персульфата натрия. После этого дозируют 696,3 г (76% общего количества) миниэмульсии и одновременно через отдельный подвод перемешанную смесь (эмульсия) из 23,8 г воды и 11,9 г пентаэритриттетраакрилата в течение 60 минут. После этого реакционную смесь перемешивают еще в течение 30 минут при 80°C. По истечении этого времени было полимеризовано прибл. 10% мономеров.

Полимеризация

Чтобы полимеризовать мономеры, к нагретой до 80°C реакционной смеси дозируют в течение 60 минут 44,6 г 5%-ного водного раствора персульфата натрия, смесь перемешивают для последующей полимеризации еще 60 минут при 80°C, дают охладиться до 25°C и фильтруют над ситом с размером отверстий 500 мкм и 125 мкм, чтобы удалить коагулят.

Получают водный полимерный раствор со средним диаметром полимерных частиц 61 нм. Как показали снимки Elmi порошкообразных полимерных частиц, полученных сушкой водной дисперсии, УФ-абсорбер окружает полимерные частицы. Это четко видно на чертеже.

Пример 4

Получение мономерного раствора УФ-абсорбера

В смеси из 218,5 г метилметакрилата и 11,5 г декагидронафталина растворяют 46 г Uvinul 3008 (4-н-октилокси-2-гидрокси-бензофенона) при комнатной температуре в течение 15 минут.

Получение миниэмульсии

Этот раствор вводят потом в 4,6 г 15%-ного водного раствора лаурилсульфата натрия в 537,62 г полностью обессоленной воды и эмульгируют. Полученную таким образом макроэмульсию потом облучением ультразвуковым аппаратом фирмы Hilscher доводят до размера капель 200 нм. Миниэмульсия была стабильна к хранению.

Полимеризация миниэмульсии и полимеризация эмульсии

196,4 г (24% общего количества) миниэмульсии подают за один раз в реактор и нагревают до 80°C. При 80°C добавляют 6,9 г 2%-ного водного раствора персульфата натрия. После этого дозируют 621,9 г (76% общего количества) миниэмульсии и одновременно через отдельный подвод перемешанную смесь (эмульсию) из 23 г воды, 11,5 г пентаэритриттетраакрилата и 1,15 г 15%-ного водного раствора лаурилсульфата натрия в течение 60 минут. После этого реакционную смесь перемешивают в течение еще 30 минут при 80°C. По истечении этого времени полимеризовалось только ок. 10% мономеров.

Чтобы довести полимеризацию до конца, дозируют к нагретой до 80°C реакционной смеси в течение 60 минут 108,1 г 2%-ного водного раствора персульфата натрия, смесь перемешивают для последующей полимеризации еще в течение 60 минут при 80°C, потом дают охладиться до 25°C и фильтруют в сите с размером отверстий 500 мкм и 125 мкм, чтобы удалить коагулят.

Получают водную полимерную дисперсию со средним диаметром полимерных частиц 492 нм. Как показали снимки Elmi порошкообразных полимерных частиц, полученных сушкой водной дисперсии, находят в большинстве случаев довольно большие до 1 мкм неравномерно формованные, во время процесса сушки аггломерированные частицы, которые имеют в оболочке УФ-абсорбер и в ядре почти пустые.

Пример 5

Водную дисперсию, полученную согласно примеру 3, сушат в порошок. В двухшнековом экструдере смешивают при температуре 200°C 96,88 частей полиэтилена (Lupolen® 1840 D) с 3,12 частями полученного из дисперсии порошка и перерабатывают, гранулят в пленку с толщиной 100 мкм. На этой пленке измеряют сначала нулевую видимую область ультрафиолетового спектра спектр между 200 и 800 нм. Пленку потом подвергают воздействию атмосферных условий по стандарту ISO 4892-2. По истечении указанного в таблице времени измеряют трансмиссию при $\lambda_{\text{макс.}}$ 265 нм. Результаты приведены в таблице. Если вместо порошка платифицируют при испарении воды водную дисперсию, получают одинаково хорошие результаты.

Сравнительный пример 1

Пример 4 повторяют за исключением того, что вместо порошка, полученного из полученной согласно примеру 3 водной дисперсии, сейчас в полиэтилен вырабатывают 0,5% УФ-абсорбера 4-н-октилокси-2-гидрокси-бензофенона, из смеси получают пленку, которую также подвергают воздействию атмосферных условий согласно ISO 4892-2 и проверяют на трансмиссию по истечении указанного в таблице времени.

Таблица						
Проба согласно	Трансмиссия при $\lambda_{\text{макс.}}$ 265 нм [%] через					Потеря абсорбции при 265 нм [%] через 2000 ч
	0	1000 ч	2000 ч	3000 ч	4000 ч	
Пример 5	32	34	34	38	47	-1,5
Сравнительный пример 1	32	43	75	68	пленка была разрушена	-63

Формула изобретения

1. Содержащие эффекторные вещества водные полимерные дисперсии со средним диаметром диспергированных частиц <500 нм, причем полимерные частицы содержат построенную из, по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера полимерную матрицу в качестве ядра, и эффекторные вещества, растворимые в мономерах, которые образуют полимерную матрицу, в основном расположены на поверхности полимерных частиц.
2. Содержащие эффекторные вещества водные полимерные дисперсии по п.1, отличающиеся тем, что эффекторные вещества расположены в качестве оболочки вокруг ядра полимерных частиц.
3. Содержащие эффекторные вещества водные полимерные дисперсии по п.1, отличающиеся тем, что количество эффекторных веществ составляет от 0,5 до 50 вес.% в пересчете на полимерную матрицу.
4. Содержащие эффекторные вещества водные полимерные дисперсии по п.1, отличающиеся тем, что эффекторными веществами являются УФ-абсорберы.
5. Содержащие эффекторные вещества водные полимерные дисперсии по п.1, отличающиеся тем, что ядро диспергированных частиц построено в основном из полимера из
 - (а) по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера А с водорастворимостью $>0,01$ г/л (при 25°C и 1 бар), в случае необходимости
 - (b) по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера В с водорастворимостью $<0,01$ г/л (при 25°C и 1 бар), в случае необходимости
 - (с) по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера по меньшей мере, с двумя двойными связями.
6. Содержащие эффекторные вещества водные полимерные дисперсии по п.1, отличающиеся тем, что диспергированные полимерные частицы содержат в заподимеризированной форме
 - (а) 50 до 99,5 вес.%, по меньшей мере, одного мономера А,
 - (b) 0,5 до 50 вес.%, по меньшей мере, одного мономера В и
 - (с) 0 до 30 вес.%, по меньшей мере, одного мономера С.
7. Содержащие эффекторные вещества водные полимерные дисперсии по п.1, отличающиеся тем, что диспергированные полимерные частицы построены из полимера
 - (b) метилметакрилата, стирола, винилацетата, метилакрилата, этилметакрилата, акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты, в случае необходимости,
 - (с) лаурилактирата, пальмитилакрилата и/или стеарилакрилата и в случае необходимости
 - (с) бутандиолдиакрилата, дивинилбензола, пентаэритриттриакрилата и/или пентаэритриттетраакрилата.
8. Содержащие эффекторные вещества водные полимерные дисперсии по п.1, отличающиеся тем, что диспергированные полимерные частицы построены из полимера
 - (а) метилметакрилата, этилметакрилата и/или акриловой кислоты, в случае необходимости
 - (b) стеарилакрилата и/или пальмитилакрилата и
 - (с) бутандиолдиакрилата, пентаэритриттетраакрилата и/или

пентаэритриттриакрилата.

9. Содержащие эффекторные вещества водные полимерные дисперсии по одному из пп.1-6, отличающиеся тем, что диспергированные полимерные частицы построены из полимера

(a) метилметакрилата или этилметакрилата и акриловой кислоты,

(b) стеарилакрилата и

(c) бутандиолдиакрилата, пентаэритриттетраакрилата и/или пентаэритриттриакрилата

и окружены оболочкой из УФ-абсорбера 4-н-октилокси-2-гидрокси-бензофенона.

10. Способ получения содержащих эффекторные вещества водных полимерных дисперсий со средним диаметром диспергированных полимерных частиц <500 нм посредством миниэмульсионной полимеризации этиленненасыщенных мономеров, отличающийся тем, что эмульгированием этиленненасыщенных мономеров в воде в присутствии, по меньшей мере, одного эффекторного вещества и поверхностно-активного вещества получают миниэмульсию со средним размером эмульгированных капель <500 нм, и ее полимеризуют в присутствии, по меньшей мере, одного инициатора радикальной полимеризации с таким расчетом, что сначала полимеризируют максимально 50% мономеров, которые находятся в зоне полимеризации, и при этом эффекторные вещества мигрируют на поверхность эмульгированных частиц, и полимеризацию доводят до конца только после значительного или полного скопления эффекторных веществ на поверхности образующихся полимерных частиц.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что сначала получают миниэмульсию из мономеров

(a) по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера А с водорастворимостью >0,01 г/л (при 25°C и 1 бар), в случае необходимости,

(b) по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера В с водорастворимостью >0,01 г/л (при 25°C и 1 бар), в случае необходимости

(c) по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера С с, по меньшей мере, двумя двойными связями,

которые содержат, по меньшей мере, одно эффекторное вещество, по меньшей мере, одного эмульгатора и, по меньшей мере, одного гидрофобного органического соединения с водорастворимостью <0,1 г/л (при 25°C и 1 бар), мономеры миниэмульсии полимеризируют до конверсии максимально 50%, затем добавляют водную макроэмульсию, по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера С с, по меньшей мере, двумя двойными связями в молекуле и полимеризацию доводят до конца после значительного скопления эффекторных веществ на поверхности образующихся полимерных частиц.

12. Способ по п.10, отличающийся тем, что максимально до 40 вес.% миниэмульсии подают в зону полимеризации, поданную часть миниэмульсии нагревают до температуры полимеризации и добавляют такое количество инициатора полимеризации, достаточное для полимеризации максимально 50% поданных мономеров, потом добавляют водную макроэмульсию, по меньшей мере, одного этиленненасыщенного мономера С, по меньшей мере, с двумя двойными связями в молекуле и после значительного скопления эффекторных веществ на поверхности образующихся полимерных частиц доводят полимеризацию до конца путем дальнейшей добавки, по меньшей мере, одного инициатора полимеризации.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что миниэмульсию подают в количестве

максимально 30 вес.% вместе с таким количеством инициатора полимеризации, которого достаточно для полимеризации от 5 до 25% поданных мономеров.

14. Способ по п.12, отличающийся тем, что миниэмульсию подают в количестве
5 максимально 25 вес.% вместе с таким количеством инициатора полимеризации, которого достаточно, чтобы полимеризовать максимально 15% поданных мономеров.

15. Способ по п.12, отличающийся тем, что к нагретой до температуры
полимеризации смеси из поданной, содержащей, по меньшей мере, одно эффекторное
10 вещество миниэмульсии из мономеров (а) и, в случае необходимости, (b) и инициатора полимеризации, количество которого достаточно для инициирования
максимально 25% поданных мономеров, добавляют оставшиеся части мини-эмульсии
и водную смесь мономера (с) и после расхода поданного инициатора полимеризацией
добавляют дальнейший инициатор для полимеризации оставшихся мономеров.

16. Способ по п.12, отличающийся тем, что к нагретой до температуры
15 полимеризации смеси из поданной, содержащей, по меньшей мере, одно эффекторное вещество миниэмульсии из мономера (а) и, в случае необходимости, (b) и инициатора
полимеризации, количество которого достаточно для инициации максимально 15%
поданных мономеров, добавляют оставшиеся части этой миниэмульсии и водную
20 макроэмульсию мономера (с) и после расхода поданного инициатора полимеризацией
добавляют дальнейший инициатор для полимеризации оставшихся мономеров.

17. Способ по одному из пп.10-16, отличающийся тем, что в качестве мономеров
используют мономеры, выбранные из группы, включающей

25 (а) метилметакрилат, стирол, винилацетат, метакрилат, акриловую кислоту и/или метакриловую кислоту,

(b) лаурилакрилат, пальмитилакрилат и/или стеарилакрилат и

(с) бутадииолакрилат, дивинилбензол, пентаэритриттриакрилат и/или
пентаэритриттетраакрилат.

30 18. Содержащий эффекторные вещества полимерный порошок, получаемый испарением летучих компонентов содержащей эффекторные вещества водной
полимерной дисперсии по пп.1-9.

19. Содержащий эффекторные вещества полимерный порошок по п.18,
отличающийся тем, что в качестве эффекторного вещества он содержит УФ-абсорбер,
35 предпочтительно 4-н-октилокси-2-гидрокси-бензофенон.

20. Применение содержащего эффекторные вещества полимерного порошка по п.18
или 19 для стабилизации полимеров против действия УФ-лучей, кислорода и теплоты,
в косметических и фармацевтических препаративных формах, в лаковых слоях, при
40 изготовлении бумаги, кожи или текстильных изделий и в препаративных формах для
корма животных.