

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580049026.4

[51] Int. Cl.

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008年3月12日

[11] 公开号 CN 101142242A

[22] 申请日 2005.3.10

[21] 申请号 200580049026.4

[86] 国际申请 PCT/EP2005/002534 2005.3.10

[87] 国际公布 WO2006/094526 德 2006.9.14

[85] 进入国家阶段日期 2007.9.10

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 R·迪利克-布伦青格尔

A·格拉泽 M·布拉茨

F·C·科尔斯 C·克吕格尔

G·奥特

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 张雪珍

权利要求书6页 说明书52页 附图1页

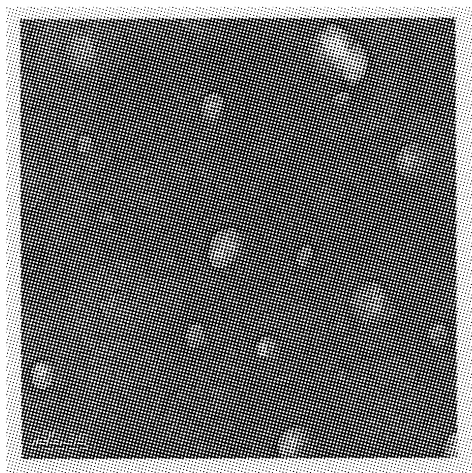
[54] 发明名称

包含效应物质的聚合物水分散体、其制备方法和用途

[57] 摘要

本发明涉及包含效应物质且分散粒子的平均粒度为 < 1000nm 的聚合物水分散体，其中聚合物粒子包含至少一种烯属不饱和单体，至少 0.1 重量% 如下聚合物的聚合物基质：(i) 至少一种平均摩尔质量 M_w 为 100 - 10000 的乙烯、丙烯、1 - 丁烯、2 - 丁烯、1 - 戊烯或 1 - 己烯的均聚物，(ii) 至少一种平均摩尔质量 M_w 为 100 - 10000 的至少两种(i)所提到的单体的共聚物，和/或(iii) 平均摩尔质量 M_w 为至少 100 的聚异丁烯，和至少一种可溶于由其形成聚合物的烯属不饱和单体中的效应物质；通过细乳液聚合而制备这种分散体的方法，其中至少一种效应物质在至少一种烯属不饱和单体和至少一种根据(i)、(ii)和/或(iii)的聚合物中的溶液在至少一种表面活性剂的存在下在水中乳化以得到平均液滴大小为 < 500nm 的细乳液，随后使细乳液在自由基条

件下聚合，以及可因此得到的聚合物水分散体或由其得到的聚合物粉末在使聚合物作为用于聚合物的润滑剂，在化妆品或药物配制剂中，在表面涂层中，在制备纸、皮革或纺织品中，在用于饲养动物的配制剂和在于农业和林业的配制剂中对于 UV 辐射、氧和/或热的作用稳定中的用途。



1. 一种包含效应物质且分散粒子的平均粒度为<1000nm 的聚合物水分散体，其中聚合物粒子包含由至少一种烯属不饱和单体和至少一种可溶于由此形成聚合物的该烯属不饱和单体中的效应物质形成的聚合物基质，其中聚合物分散粒子包含至少 0.1 重量%至少一种来自如下聚合物的聚合物：

(i) 平均摩尔质量 M_w 为 100-10 000 的乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯或 1-己烯的均聚物，

(ii) 平均摩尔质量 M_w 为 100-10 000 的至少两种(i)所提到的单体的共聚物，和/或

(iii) 平均摩尔质量 M_w 为至少 100 的聚异丁烯。

2. 根据权利要求 1 的包含效应物质的聚合物水分散体，其中所述分散粒子的聚合物基质基本上由如下单体的聚合物：

(a) 至少一种在 25°C 和 1013 毫巴下在水中的溶解度为>0.01g/l 的烯属不饱和单体 A，

(b) 如果合适的话，至少一种在 25°C 和 1013 毫巴下在水中的溶解度为<0.01g/l 的烯属不饱和单体 B，和

(c) 如果合适的话，至少一种具有至少两个双键的烯属不饱和单体和至少 0.1 重量%至少一种来自如下聚合物的聚合物形成：

(i) 平均摩尔质量 M_w 为 100-10 000 的乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯或 1-己烯的均聚物，

(ii) 平均摩尔质量为 100-10 000 的至少两种(i)下提到的单体的共聚物和/或

(iii) 平均摩尔质量 M_w 为至少 100 的聚异丁烯。

3. 根据权利要求 1 或 2 的包含效应物质的聚合物水分散体，其中聚合物粒子包含至少 80 重量%每次以共聚形式的如下单体的聚合物：

(a) 50-99.9 重量%至少一种单体 A，

(b) 0-50 重量%至少一种单体 B 和

(c) 0-30 重量%至少一种单体 C,

和

至少 0.1 重量%至少一种来自如下聚合物的聚合物:

(i) 平均摩尔质量 M_w 为 100-10 000 的乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯或 1-己烯的均聚物,

(ii) 平均摩尔质量为 100-10 000 的至少两种(i)下提到的单体的共聚物
和

(iii) 平均摩尔质量 M_w 为至少 100 的聚异丁烯。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的包含效应物质的聚合物水分散体, 其中所述聚合物分散粒子的聚合物基质包含:

(a) 甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸和/或甲基丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈和甲基丙烯腈,

(b) 如果合适的话, 丙烯酸月桂基酯、丙烯酸棕榈基酯和/或丙烯酸硬脂基酯, 和

(c) 如果合适的话, 二丙烯酸丁二醇酯、丙烯酸烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、三丙烯酸三羟甲基丙烷、二乙烯基苯、三丙烯酸季戊四醇酯和/或四丙烯酸季戊四醇酯的聚合物

和至少 0.1 重量%来自如下聚合物的聚合物:

(i) 平均摩尔质量 M_w 为 100-10 000 的乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯或 1-己烯的均聚物,

(ii) 平均摩尔质量为 100-10 000 的至少两种(i)下提到的单体的共聚物
和

(iii) 平均摩尔质量 M_w 为至少 100 的聚异丁烯。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的包含效应物质的聚合物水分散体, 其中所述分散在水中的粒子的聚合物基质优选包含至少 80 重量%可通过使:

(a) 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和/或丙烯酸,

和

(c) 二丙烯酸丁二醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、

三丙烯酸三羟甲基丙烷、甲基丙烯酸烯丙基酯和/或丙烯酸烯丙基酯在每种情况下基于所用单体，0.2-20 重量%至少一种来自如下聚合物的聚合物存在下聚合而得到的共聚物：

(i) 平均摩尔质量 M_w 为 100-10 000 的乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯或 1-己烯的均聚物，

(ii) 平均摩尔质量为 100-10 000 的至少两种(i)下提到的单体的共聚物
和

(iii) 平均摩尔质量 M_w 为至少 100 的聚异丁烯。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的包含效应物质的聚合物水分散体，其中所述聚合物分散粒子包含 0.2-10 重量%至少一种来自如下聚合物的聚合物：

(i) 丙烯四聚物和四聚丁烯，

(ii) 每次摩尔质量为 150-2000 的乙烯与丙烯的共聚物，乙烯与 1-丁烯的共聚物，乙烯与 2-丁烯的共聚物，乙烯与 1-己烯的共聚物，丙烯与 1-丁烯的共聚物和丙烯、1-丁烯与 2-丁烯的共聚物，和/或

(iii) 摩尔质量为 200-10 000 的聚异丁烯。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的包含效应物质的聚合物水分散体，其中所述效应物质选自 UV 吸收剂、IR 吸收剂、有机着色剂、荧光增白剂、用于聚合物的抗氧化剂、用于聚合物的防雾剂、用于聚合物的抗静电剂、用于聚合物的阻燃剂、用于聚合物的润滑剂、用于纸的反应性施胶剂、药物活性物质、杀生物剂、杀真菌剂、除草剂、杀线虫剂、杀螨剂、杀虫剂、安全剂和调节植物生长的活性物质。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的包含效应物质的聚合物水分散体，其中所述聚合物基质包含如下单体的聚合物和至少 0.2-20 重量%聚异丁烯：

(a) 至少一种在水中的溶解度为 $>0.01\text{g/l}$ 的烯属不饱和单体 A(在 25°C 和 1013 毫巴下)，

(b) 如果合适的话，至少一种在水中的溶解度为 $<0.01\text{g/l}$ 的烯属不饱和单体 B(在 25°C 和 1013 毫巴下)，和

(c) 如果合适的话，至少一种分子中具有至少两个双键的烯属不饱和

单体。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项的包含效应物质的聚合物水分散体, 其中所述分散粒子包含 99.8-80 重量%:

(a) 甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺, 和

(c) 二丙烯酸丁二醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、丙烯酸烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、二乙烯基苯和/或三丙烯酸三羟甲基丙烷的聚合物

和

0.2-20 重量%平均摩尔质量 M_w 为 500-4 000 的聚异丁烯。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项的包含效应物质的聚合物水分散体, 其中所述分散粒子由芯和壳构成, 粒子的芯包含至少一种效应物质。

11. 一种通过细乳液聚合而制备包含效应物质且分散粒子的平均粒度为 <1000nm 的聚合物水分散体的方法, 其中使至少一种效应物质在至少一种烯属不饱和单体和一种疏水性有机化合物中的溶液在至少一种表面活性剂的存在下在水中乳化以得到平均粒度为 <500nm 的细乳液, 随后使细乳液在自由基条件下聚合, 其中作为疏水性有机化合物, 则使用如下聚合物:

(i) 至少一种平均摩尔质量 M_w 为 100-10 000 的乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯或 1-己烯的均聚物,

(ii) 至少一种平均摩尔质量为 100-1000 的至少两种(i)所提到的单体的共聚物, 和/或

(iii) 平均摩尔质量 M_w 为至少 100 的聚异丁烯。

12. 根据权利要求 11 的方法, 其中使用基于单体和效应物质 0.2-20 重量%平均分子量 M_w 为 200-10 000 的聚异丁烯。

13. 根据权利要求 11 或 12 的方法, 其中使用基于单体和效应物质 0.5-10 重量%平均分子量 M_w 为 500-4000 的聚异丁烯。

14. 根据权利要求 11-13 中任一项的方法, 其中所述细乳液聚合单级进行。

15. 根据权利要求 11-13 中任一项的方法,其中所述细乳液聚合至少两级进行。

16. 根据权利要求 11-15 中任一项的方法,其中细乳液进行聚合,其油相包含如下单体和至少 0.1 重量%聚异丁烯:

(a) 甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸,丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈和/或甲基丙烯腈和

(c) 二丙烯酸丁二醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、丙烯酸烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、二乙烯基苯和/或三丙烯酸三羟甲基丙烷。

17. 包含效应物质的聚合物粉末,其可通过蒸发根据权利要求 1-10 的包含效应物质的聚合物水分散体的挥发性组分而得到。

18. 根据权利要求 17 的包含效应物质的聚合物粉末,其包含至少一种 UV 吸收剂,优选 4-(正辛基氧基)-2-羟基二苯甲酮作为效应物质。

19. 根据权利要求 17 的包含效应物质的聚合物粉末,其包含至少一种用于聚合物的抗氧化剂作为效应物质。

20. 根据权利要求 17 的包含效应物质的聚合物粉末,其包含至少一种用于聚合物的抗静电剂作为效应物质。

21. 根据权利要求 17 的包含效应物质的聚合物粉末,其包含至少一种用于聚合物的防雾剂作为效应物质。

22. 根据权利要求 17 的包含效应物质的聚合物粉末,其包含至少一种农药作为效应物质。

23. 根据权利要求 17 的包含效应物质的聚合物粉末,其包含至少一种反应性施胶剂作为效应物质。

24. 根据权利要求 1-10 中任一项的包含效应物质的聚合物水分散体或由其得到的聚合物粉末在使聚合物作为用于聚合物的润滑剂,在化妆品或药物配制剂中,在表面涂层中,在制备纸、皮革或纺织品中,在用于饲养动物的配制剂和用于农业和林业的配制剂中对于 UV 辐射、氧和/或热的作用稳定中的用途。

25. 根据权利要求 24 的用途, 其中所述分散体用于对抗有害微生物和/或用于调节植物生长和/或用于对抗不想要的植物生长和/或用于对抗不想要的昆虫和/或螨虫对植物的侵染和/或用于对抗植物病原性真菌和/或用于种子处理。

包含效应物质的聚合物水分散体、其制备方法和用途

本发明涉及包含效应物质且分散粒子的平均粒度为 $<1000\text{nm}$ 的聚合物水分散体,涉及通过细乳液(miniemulsion)聚合而制备聚合物水分散体的方法,其中至少一种效应物质在至少一种烯属不饱和单体和一种疏水性有机化合物中的溶液在至少一种表面活性剂的存在下在水中乳化以得到平均粒度为 $<500\text{nm}$ 的细乳液,随后使细乳液在自由基条件下聚合,涉及包含效应物质的聚合物在化妆品或药物制剂中,在表面涂层中,在纸、皮革或纺织品的生产中,在用于饲养动物的制剂中,以及在农业和林业制剂中使聚合物对于UV辐射、氧和/或热作用稳定的用途。

包含官能物质的聚合物水分散体,尤其例如UV吸收剂或环氧树脂由JP-A-7-292009已知。它们的制备方法包括将官能物质溶于不饱和单体中,使这种溶液在表面活性剂的存在下在水中乳化以得到平均粒度为 $5-500\text{nm}$ 的单体乳液,使细乳液在自由基引发剂的存在下聚合。包含官能物质的水分散体如UV吸收剂、环氧树脂、丙烯酸基聚合物、酚醛树脂、不饱和聚酯、酚基物质和石油树脂用作粘合剂以及作为保护涂膜的添加剂。

WO 99/40123公开一种制备聚合物水分散体,包含均匀分布即分子分散的有机着色剂的聚合物分散粒子的方法。这种水分散体通过通过使包含溶解的有机着色剂的烯属不饱和单体,以水包油乳液的形式在自由基生成聚合引发剂的存在下聚合的细乳液聚合而制备,乳液的分散相基本包含直径为 $<500\text{nm}$ 的含着色剂的单体液滴。在该发明的有利实施方案中,聚合中使用包含具有交联作用的单体的单体混合物。聚合物分散体对于沉降稳定。分散粒子的平均粒度为 $100-400\text{nm}$ 。它们可使用常规干燥方法而从水分散体中分离。含着色剂的聚合物分散体例如用于高分子有机和无机原料的着色,以及用于印墨和喷墨印刷油墨的着色。

EP-A-1 092 416公开了包含着色剂、荧光增白剂或UV吸收剂的细碎聚合物水分散体或可从中得到的粉状聚合物在化妆品组合物中作为着色组

分的用途, 聚合物基质包含均匀分布的着色剂、荧光增白剂或 UV 吸收剂。分散体优选根据由 WO 99/40123 已知的方法通过使包含溶解的着色剂、荧光增白剂或 UV 吸收剂的烯属不饱和单体细乳液聚合而制备。

额外的含着色剂的聚合物分散体由 EP-A-1 191 041 已知, 其中含着色剂的聚合物粒子的平均粒度为小于 1000nm。除有机着色剂外, UV 吸收剂和荧光增白剂也适合用作着色剂。它们的制备方法包括将着色剂在至少一种烯属不饱和单体中溶解, 使此溶液在水中乳化而形成常规粗乳液, 使粗乳液均化而形成平均粒度小于 1000nm 的细乳液, 以及使细乳液在自由基生成聚合引发剂、每种情况下根据所用的单体 0.1-20 重量%至少一种非离子表面活性化合物和 1-50 重量%至少一种两性聚合物的存在下聚合。聚合粒子包含 0.5-50 重量%至少一种均匀分布的有机着色剂、荧光增白剂或 UV 吸收剂, 均匀分布应理解为有机着色剂在聚合物基质中单分子溶解或以双分子或多分子聚集体的形式存在。

WO 01/10936 公开了具有芯/壳结构的粒子, 其中芯包含玻璃化转变温度 T_g 为小于 40°C 的聚合物和 UV 吸收剂, 壳优选由来自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯和/或甲基丙烯酸甲酯的聚合物组成。如果合适的话形成粒子的芯的聚合物可以为交联的。聚合物粒子通过乳液聚合而制备。包含 UV 吸收剂的聚合物粒子用于制备吸收 UV 辐射的聚合物组合物。

WO 04/037867 公开了包含烷基双烯酮的聚合物水分散体, 其可通过使疏水性单烯属不饱和单体在烷基双烯酮的存在下细乳液聚合而得到。这些分散体用作纸的施胶剂以及作为皮革、天然和/或合成纤维和纺织品的疏水剂。

PCT/EP/05/0308 涉及包含链烯基琥珀酸酐的聚合物水分散体, 其通过使疏水性单烯属不饱和单体在链烯基琥珀酸酐存在下细乳液聚合而制备。这些分散体用作纸浆和纸的表面施胶剂以及用于使皮革、天然和/或合成纤维和纺织品疏水化。

WO 04/046234 公开了包含至少一种 UV 吸收剂的细碎聚合物粉末在使聚合物对 UV 辐射的作用稳定中的用途。聚合物粉末的聚合物粒子的粒度为 500nm 或更小。它们优选根据由上述文献 WO 99/40123、

EP-A 1 092 416 和 EP-A 1 191 041 已知的方法通过细乳液聚合而制备。聚合物粒子包含 0.5-50 重量%至少一种在其中以分子或纳米晶体的形式均匀分布存在或在其中完全或仅部分涂有聚合物基质的 UV 吸收剂。

US 6 309 787 公开了一种通过细乳液聚合而将着色剂包胶的方法，细乳液在表面活性剂、助表面活性剂和非离子表面活性剂的存在下制备。聚合后，得到由着色剂芯和聚合物壳形成的分散粒子。

DE-A 196 28 143 公开了一种制备聚合物水分散体的方法。单体的聚合在随连续聚合将至少一部分含水单体细乳液连续引入聚合区的自由基含水细乳液聚合形式之后进行。

先前的申请 10 2004 012 576.7 公开了分散粒子平均粒径为 <500nm，包含效应物质的聚合物水分散体，聚合物粒子包含由至少一种烯属不饱和单体作为芯而形成的聚合物基质，可溶于单体中的效应物质形成位于，至少部分位于芯表面上的粒子的聚合物基质。这些聚合物分散体的制备方法包括：首先使烯属不饱和单体在至少一种效应物质和一种表面活性剂的存在下在水中乳化，乳化粒子的平均粒度为 <500nm，使它在自由基条件下首先在聚合区中仅使最多 50% 单体聚合而聚合，效应物质迁移到乳化粒子表面，使聚合仅在效应物质在产生的聚合物粒子表面大量或完全聚集后结束。这样可得到的分散体和从中通过挥发性组分蒸发而产生的聚合物粉末例如用于在化妆品或药物制剂中，在表面涂层中，在纸、皮革或纺织品的生产中，在用于饲养动物的制剂中使聚合物对于 UV 辐射、氧和/或热作用稳定。

在植物保护中，仅显示了轻微水溶性的农药时常以水悬浮液或乳液的形式而配制。而乳液通常仍包含有机溶剂，悬浮液则没有溶剂而配制。活性物质以粒度在 μm 范围内的细粒的形式存在于这些悬浮液中。

偶尔建议以含水微乳液的形式配制水不溶性杀真菌活性物质(例如见 WO 02/082900、WO 02/45507 和 WO 99/65301)。与常规，通常分散相显示的粒度基本大于 $1\mu\text{m}$ 的乳状-浑浊粗乳液相反，活性物质以粒度基本小于 1000nm 至 10nm 或更小的细碎形式存在于清澈至不透明微乳液中[关于这一点见 D.J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworths, London, 1986, 第 273 页]。

先前的 DE 申请 10 2004 020 332.6 公开了一种具有至少一种在 25℃ 和 1013 毫巴下在水中的溶解度不大于 5g/l 的杀真菌有机活性物质和平均粒度不大于 300nm 的细碎聚合物, 聚合物粒子包含活性物质的含水活性物质组合物。聚合物由每种情况下根据单体的总量, 至少 60 重量%至少一种在 25℃ 下在水中的溶解度不大于 30g/l 的中性单烯属不饱和单体和至多 40 重量%至少一种其他烯属不饱和单体形成。这种活性物质组合物可通过使包含至少一种杀真菌活性物质和如果合适的话一种杀虫活性物质的烯属不饱和单体的水包油乳液自由基水乳液聚合而得到。然而, 水分散体的稳定性仍需要改善。

本发明的目的是可得到在各自应用中以可控方式释放效应物质的包含效应物质的额外聚合物水分散体可得到, 或者可得到使得对于迁移稳定或保护它们免于分解而言的效应物质。

根据本发明, 该目的用包含效应物质且分散粒子的平均粒度为 <1000nm 的聚合物水分散体而实现, 其中聚合物粒子包含由至少一种烯属不饱和单体和至少一种可溶于由此形成聚合物的烯属不饱和单体中的效应物质形成的聚合物基质, 如果聚合物分散粒子包含至少 0.1 重量%至少一种来自如下聚合物的聚合物:

- (i) 平均摩尔质量 M_w 为 100-10 000 的乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯或 1-己烯的均聚物,
- (ii) 平均摩尔质量 M_w 为 100-10 000 的至少两种(i)所提到的单体的共聚物, 和/或
- (iii) 平均摩尔质量 M_w 为至少 100 的聚异丁烯。

此外, 本发明涉及一种通过细乳液聚合而制备包含效应物质且分散粒子的平均粒度为 <1000nm 的细碎聚合物水分散体的方法, 其中使至少一种效应物质在至少一种烯属不饱和单体和一种疏水性有机化合物中的溶液在至少一种表面活性剂的存在下在水中乳化以得到平均液滴大小为 <500nm 的细乳液, 随后使细乳液在自由基条件下聚合, 如果作为疏水性有机化合物, 则使用如下聚合物:

- (i) 至少一种平均摩尔质量 M_w 为 100-10 000 的乙烯、丙烯、1-丁烯、

2-丁烯、1-戊烯或1-己烯的均聚物，

(ii) 至少一种平均摩尔质量 M_w 为 100-1000 的至少两种(i)所提到的单体的共聚物，和/或

(iii) 平均摩尔质量 M_w 为至少 100 的聚异丁烯。

这里给出的细碎聚合物的粒度为重均粒度，例如可通过动态光散射测定。用于此的方法为本领域技术人员所熟知的，例如来自 H. Wiese in D. Distler, *Wässrige Polymerdispersionen [Aqueous polymer dispersions]*, Wiley-VCH, 1999, 第 4.2.1 章, 第 40 页及随后各页和其中引用的文献, 以及 H. Auweter and D. Horn, *J. Colloid Interf. Sci.*, 105 (1985), 399, D. Lilge and D. Horn, *Colloid Polym. Sci.*, 269 (1991), 704, 或 H. Wiese and D. Horn, *J. Chem. Phys.*, 94 (1991), 6429。平均粒度优选 10-250nm, 尤其是 20-200nm, 特别优选 30-150nm, 非常特别优选 30-100nm。

术语“效应物质”在本发明文中应理解为例如选自 UV 吸收剂、吸收可见区光的有机着色剂、IR 染料、荧光增白剂、有机聚合物的稳定剂和助剂、用于聚合物的抗氧化剂、用于聚合物的防雾剂、用于聚合物的润滑剂、用于聚合物的抗静电剂、用于聚合物的阻燃剂、用于纸的反应性施胶剂、药物活性物质、杀生物剂和农业活性物质的产品。适合的效应物质可溶于水分散体的聚合物粒子芯的烯属不饱和单体中。效应物质在 25℃和 1013 毫巴下在单体中的溶解度例如为至少 1g/l, 优选至少 10g/l。存在于分散的聚合物粒子中的效应物质的量例如为 0.5-60 重量%, 优选 10-40 重量%, 通常位于 10-30 重量%, 每种情况下基于聚合物基质。

使烯属不饱和单体在油溶性着色剂的存在下的细乳液聚合例如从现有技术引用的 WO 99/40123 中已知, 这是由于这种聚合方法的详情尤其在 WO 99/40123 的第 3 页第 30 行至第 38 页第 6 行和第 69 页第 11 行至第 84 页第 43 行中有说明。将 WO 申请的这部分作为参考在此构成本发明的公开内容部分。其中所描述的用于制备细乳液的烯属不饱和单体、不可聚合的有机着色剂、助剂和工艺步骤以相同的方式应用于本发明方法中。除油溶性不可聚合的着色剂或可溶于烯属不饱和单体中的不可聚合的着色剂外, 还有以上已提到的其他效应物质可用于本发明方法。这些效应物质同

样必须可溶于每种情况下形成聚合物分散粒子的聚合物基质的单体。作为效应物质，特别优选使用溶于由其产生聚合物分散粒子的聚合物基质的烯属不饱和单体中的UV吸收剂。UV吸收剂为市售产品。它们例如在Uvinul[®]商标下由BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen出售。术语“UV吸收剂”应理解为以非辐射方式钝化吸收的辐射的吸收UV射线的已知化合物。UV吸收剂吸收波长为<400nm的光并将它转化成热辐射。这种化合物例如用于遮光剂和用来使有机聚合物稳定。UV吸收剂的实例为对氨基苯甲酸衍生物，尤其是其酯如4-氨基苯甲酸乙酯和乙氧基化4-氨基苯甲酸乙酯，水杨酸酯，取代的肉桂酸酯如对甲氧基肉桂酸辛酯或4-甲氧基肉桂酸4-异戊基酯，2-苯基苯并咪唑-5-磺酸和它们的盐。特别优选使用的UV吸收剂为4-(正辛氧基)-2-羟基二苯甲酮。另外的UV吸收剂的实例为：

取代的丙烯酸酯，例如 α -氟基- β,β -二苯基丙烯酸乙酯或 α -氟基- β,β -二苯基丙烯酸异辛酯(主要为 α -氟基- β,β -二苯基丙烯酸2-乙基己基酯)、 α -甲氧基羰基- β -苯基丙烯酸甲酯、 α -甲氧基羰基- β -(对甲氧基苯基)丙烯酸甲酯、 α -氟基- β -甲基- β -(对甲氧基苯基)丙烯酸甲酯或丁酯、N-(β -甲氧基羰基- β -氟基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶、对甲氧基肉桂酸辛酯、4-甲氧基肉桂酸异戊基酯、尿刊酸及其盐或酯；

2-羟基二苯甲酮衍生物，例如4-羟基-、4-甲氧基-、4-辛氧基-、4-癸氧基-、4-十二烷基氧基-、4-苄氧基-、4,2',4'-三羟基-、2'-羟基-4,4'-二甲氧基-2-羟基二苯甲酮，和4-甲氧基-2-羟基二苯甲酮-磺酸，钠盐；

4,4-二苯基丁二烯-1,1-二羧酸的酯，例如双(2-乙基己基)酯；

2-苯基苯并咪唑-4-磺酸和2-苯基苯并咪唑-5-磺酸，及其盐；

苯并噁唑衍生物；

苯并三唑和2-(2'-羟基苯基)苯并三唑衍生物，例如2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-甲基-3-(1,1,3,3-四甲基-1-(三甲基甲硅烷基氧基)二硅氧烷基)丙基)酚、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二(叔丁基)-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(5'-(叔丁基)-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]苯并三唑、2-(3',5'-二(叔丁基)-2'-羟基苯基)-5-氟苯并三唑、2-(3'-(叔丁基)-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氟苯并三唑、

2-(3'-(仲丁基)-5'-(叔丁基)-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛基氧基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二(叔戊基)-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-[3',5'-双(α,α -二甲基苄基)-2'-羟基苯基]苯并三唑、2-[3'-(叔丁基)-2'-羟基-5'-(2-辛基氧基羰基乙基)苯基]-5-氟苯并三唑、2-[3'-(叔丁基)-5'-(2-(2-乙基己基氧基羰基)乙基)-2'-羟基苯基]-5-氟苯并三唑、2-[3'-(叔丁基)-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基]-5-氟苯并三唑、2-[3'-(叔丁基)-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基]苯并三唑、2-[3'-(叔丁基)-2'-羟基-5'-(2-辛基氧基羰基乙基)苯基]苯并三唑、2-[3'-(叔丁基)-5'-(2-(2-乙基己基氧基羰基)乙基)-2'-羟基苯基]苯并三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-[3'-(叔丁基)-2'-羟基-5'-(2-异辛基氧基羰基乙基)苯基]苯并三唑、2,2'-亚甲基双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(苯并三唑-2-基)酚]、2-[3'-(叔丁基)-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羟基苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇 300 的完全酯化产物, R 代表 3'-(叔丁基)-4-羟基-5'-(2H-苯并三唑-2-基)苯基的 $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3-]_2$ 、2-[2'-羟基-3'-(α,α -二甲基苄基)-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]苯并三唑、2-[2'-羟基-3'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-5'-(α,α -二甲基苄基)苯基]苯并三唑;

亚苄基樟脑和它的衍生物, 例如如 DE-A 38 36 630 提到的那些如 3-亚苄基樟脑、3-(4'-甲基亚苄基)-dl-樟脑;

α -(2-氧代亚冰片-3-基)甲苯-4-磺酸和它的盐, 硫酸甲酯 N,N,N-三甲基-4-(2-氧代亚冰片-3-基甲基)苯胺;

二苯甲酰甲烷, 例如 4-(叔丁基)-4'-甲氧基二苯甲酰甲烷;

2,4,6-三芳基三嗪化合物, 例如 2,4,6-三{N-[4-(2-乙基己-1-基氧基羰基)-苯基]氨基}-1,3,5-三嗪、4,4'-((6-(((叔丁基)氨基羰基)苯基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二基)亚氨基)双(苯甲酸 2'-乙基己基酯); 和

2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪, 例如 2,4,6-三(2-羟基-4-辛基氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛基氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-4-丙基氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛基氧基苯基)-4,6-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷基氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁基氧基丙基氧基)

苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛基氧基丙基氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十三烷基氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[4-(十二烷基氧基/十三烷基氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷基氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-己基氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪、2-{2-羟基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羟基丙基氧基]苯基}-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

另外适合的 UV 吸收剂可从在此参考的文献 *Cosmetic Legislation*, 第 1 卷, *Cosmetic Products*, European Commission, 1999, 第 64-66 页中得到。

另外, 适合的 UV 吸收剂在 EP-A 1 191 041 的第 6 页第 14-30 行公开。

其他效应物质为吸收可见区光的有机着色剂, 和每种情况下溶于烯属不饱和单体且自身不可聚合的荧光增白剂。适合的着色剂和荧光增白剂详细描述于现有技术部分的 WO 99/40123, 第 10 页第 14 行至第 25 页第 25 行中, 在这里特别再次将其作为参考。光学着色剂的最大吸收在 400-850nm 的波长区, 荧光增白剂则在 250-400nm 的波长区具有一个或多个最大吸收。已知荧光增白剂用 UV 光照射时, 发出可见区的荧光辐射。荧光增白剂的实例为来自双苯乙烯基苯、芪、苯并噁唑、豆香素、芪和萘类别的化合物。市售的荧光增白剂在 Tinopal[®](Ciba)、Ultraphor[®](BASF Aktiengesellschaft) 和 Blankophor[®](Bayer) 商标下出售。荧光增白剂也描述于 Römpp, 第 10 版, 第 4 卷, 3028-3029 (1998) 和 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 24 卷, 363-386 (2003) 中。

此外, 用于有机聚合物的稳定剂和助剂也适合作为效应物质。稳定剂为使聚合物对于氧、光或热作用下的分散稳定的化合物。它们也作为抗氧化剂或 UV 和光稳定剂来描述, 参看 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 3 卷, 629-650 (ISBN-3-527-30385-5), 和 EP-A 1 110 999,

第2页第29行至第38页第29行。基本上所有有机聚合物可用这些稳定剂稳定，参看 EP-A 1 110 999 第38页第30行至第41页第35行。这个参考文献也通过参考构成本发明公开内容的部分。EP 申请中公开的稳定剂属于吡唑啉酮类、有机亚磷酸盐或亚磷酸盐类、位阻酚类和位阻胺类的化合物（“HALS”型稳定剂，参看 Römpp, 第10版, 第5卷, 第4206-4207页）。术语“助剂”例如应理解为至少极大防止薄膜或塑料制成的模制品成雾，作为防雾剂已知的物质。市售稳定剂和助剂在 Tinuvin[®]和 Cyasorb[®] 商标名下由 Ciba 和作为 Tenox[®] 由 Eastman Kodak 出售。稳定剂和助剂例如描述于 Plastics Additives Handbook, 第5版, Hanser Verlag, ISBN 1-56990-295-X 中。稳定剂和助剂在 25°C 和 1013 巴压力下以至少 1g/l, 优选至少 10g/l 可溶于烯属不饱和单体中。

另外适合的效应物质为 IR 染料，其例如作为 Lumogen[®] IR 由 BASF Aktiengesellschaft 出售，和阻燃剂，其例如描述于 Römpp, 第10版, 第1352和1353页，和 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第14卷, 53-71 中。适合的阻燃剂可溶于烯属不饱和单体中。用于生产片材或薄膜的聚合物的防雾添加剂也适合作为效应物质。这种用于聚合物的稳定剂例如由 F. Wylin 描述于 Plastics Additives Handbook, 第5版, Hanser, ISBN 1-56990-295-X, 第609-626页中。

另外适合的效应物质为用于聚合物的润滑剂如氧化聚乙烯蜡和用于聚合物的抗静电剂。抗静电剂的实例参看上述参考文献 F. Wylin, Plastics Additives Handbook, 第627-645页。

术语“效应物质”应理解为指用于纸的反应性施胶剂如烷基双烯酮和链烯基琥珀酸酐。烷基双烯酮在纸和纸板，包括卡片纸板的制备中用作浆施胶剂。这些效应物质基本上为 C₁₄-C₂₂ 烷基双烯酮，例如硬脂基双烯酮、棕榈基双烯酮、山萘基双烯酮或油基双烯酮和双烯酮的混合物。它们可溶于烯属不饱和单体中。链烯基琥珀酸酐同样在制备纸和纸产品中用作浆施胶剂。这种施胶剂的实例为异构的 4-、5-、6-、7-和 8-十六碳烯基琥珀酸酐，癸烯基琥珀酸酐，辛烯基琥珀酸酐，十二碳烯基琥珀酸酐或正十六碳烯基琥珀酸酐，也参看 C.E. Farley and R.B. Wasser, The Sizing of Paper,

第2版, (3), Sizing With Alkenyl Succinic Anhydride, TAPPI PRESS, 1989, ISBN 0-89852-051-7.

作为效应物质, 也可使用可溶于烯属不饱和单体中或甚至可胶溶的所有药物活性物质。药物活性物质的综述例如发现于 Römpp, 第10版, 第4卷, 第3235页 (ISBN-3-13-734910-9) 和 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第25卷, 549-579 (2003) 中。就这一点而言, 术语“药物活性物质”应理解为也包括维生素。维生素可溶于烯属不饱和单体中。维生素例如概括于 Römpp, 第10版, 第6卷, 第4877-4887页 (1999) 和 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第38卷, 109-294 中。

另外适合的效应物质为芳香剂, 参看 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第14卷, 73-199, 和杀生物剂, 参考看 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第5卷, 269-280。

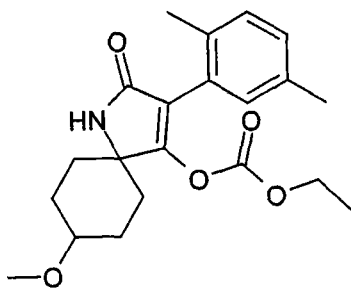
另外适合于制备本发明产物的效应物质为农业活性物质或农药。农药为本领域技术人员从文献中已知的。术语“农药”在这里意指至少一种选自杀虫剂、杀真菌剂、除草剂、生长调节剂和安全剂的活性物质(见 Pesticide Manual, 第13版 (2003))。

用作活性物质的农药优选在 20°C 和 1013 毫巴下在水中的溶解度通常不大于 5g/l, 优选不大于 3g/l 的低水溶性的有机农药。下列杀虫剂说明了可能的活性物质, 但应不限于这些:

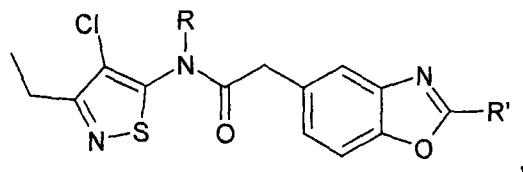
- 有机(硫代)磷酸酯类, 例如高灭磷(acephate)、唑啉磷(azamethiphos)、谷硫磷 (azinphos-methyl)、毒死蜱 (chlorpyrifos)、甲基毒死蜱 (chlorpyrifos-methyl)、毒虫畏(chlorfenvinphos)、二嗪农(diazinon)、敌敌畏(dichlorvos)、百治磷(dicrotophos)、乐果(dimethoate)、乙拌磷(disulfoton)、乙硫磷(ethion)、杀螟松(fenitrothion)、倍硫磷(fenthion)、异噁唑磷(isoxathion)、马拉硫磷(malathion)、甲胺磷(methamidophos)、杀扑磷(methidathion)、甲基一六零五(methyl parathion)、速灭磷(mevinphos)、久效磷(monocrotophos)、砒吸磷(oxydematon-methyl)、对氧磷(paraoxon)、一六零五(parathion)、稻丰散(phenthoate)、伏杀磷(phosalone)、亚胺硫磷(phosmet)、磷胺(phosphamidon)、甲拌磷

- (phorate)、辛硫磷(phoxim)、虫螨磷(pirimiphos-methyl)、丙溴磷(profenofos)、丙硫磷(prothiofos)、乙丙硫磷(sulprophos)、三唑磷(triazophos)或敌百虫(trichlorfon);
- 氨基甲酸酯类, 例如棉铃威(alanycarb)、丙硫克百威(benfuracarb)、噁虫威(bendiocarb)、甲萘威(carbaryl)、虫螨威(carbofuran)、双氧威(fenoxycarb)、呋线威(furathiocarb)、噁二唑虫(indoxacarb)、灭虫威(methiocarb)、灭多虫(methomyl)、甲氧叉威(oxamyl)、抗蚜威(pirimicarb)、残杀威(propoxur)、硫双威(thiodicarb)或唑蚜威(triazamate);
 - 合成除虫菊酯类, 例如丙烯菊酯(allethrin)、氟氯菊酯(bifenthrin)、氟氯氰菊酯(cyfluthrin)、苯醚氰菊酯(cyphenothrin)、氯氰菊酯(cypermethrin)和 α 、 β 、 θ 、 ζ 异构体、溴氰菊酯(deltamethrin)、高氟戊菊酯(esfenvalerate)、醚菊酯(ethofenprox)、甲氟菊酯(fenpropathrin)、杀灭菊酯(fenvalerate)、(RS)氯氟氰菊酯(cyhalothrin)、氯氟氰菊酯(lambda-cyhalothrin)、咪炔菊酯(imiprothrin)、氯菊酯(permethrin)、炔酮菊酯(prallethrin)、除虫菊(pyrethrin)I、除虫菊 II、灭虫硅醚(silafluofen)、氟胺氰菊酯(tau-fluvalinate)、七氟菊酯(tefluthrin)、胺菊酯(tetramethrin)、四溴菊酯(tralomethrin)或四氟菊酯(transfluthrin);
 - 节肢动物生长调节剂, 例如 a) 几丁质合成抑制剂如苯甲酰脲类, 如定虫隆(chlorfluazuron)、灭蝇胺(cyromacin)、氟脲杀(diflubenzuron)、氟螨脲(flucycloxuron)、氟虫脲(flufenoxuron)、氟铃脲(hexaflumuron)、氟丙氧脲(lufenuron)、双苯氟脲(novaluron)、伏虫隆(teflubenzuron)、杀虫隆(triflumuron); 噻嗪酮(buprofezin)、噁茂醚(diofenolan)、噻螨酮(hexythiazox)、特苯噁唑(etoxazole)或四螨嗪(clofentazine); b) 蜕皮激素拮抗剂, 如特丁苯酰肼(halofenozide)、甲氧苯酰肼(methoxyfenozide)或双苯酰肼(tebufenozide); c) 保幼激素类似物, 如蚊蝇醚(pyriproxyfen)、蒙五一五(methoprene)、双氧威(fenoxycarb); d) 类脂生物合成抑制剂, 如螺螨酯(spirodiclofen);
 - 新烟碱类(neonicotinoids), 例如氟啶虫酰胺(flonicamid)、噻虫胺

- (clothianidin)、呋虫胺(dinotefuran)、吡虫啉(imidacloprid)、噻虫嗪(thiamethoxam)、硝胺烯啶(nitenpyram)、硝虫噻嗪(nithiazine)、吡虫清(acetamiprid)或噻虫啉(thiacloprid);
- 吡唑(pyrazole)杀虫剂, 例如 acetoprole、乙虫清(ethiprole)、氟虫腓(fipronil)、吡螨胺(tebufenpyrad)、唑虫酰胺(tolfenpyrad)和氟吡唑虫(vaniliprole);
 - 此外, 齐墩螨素(abamectin)、灭螨醌(acequinocyl)、虫螨脒(amitraz)、艾扎丁(azadirachtin)、联苯胼酯(bifenazate)、杀螟丹(cartap)、氟唑虫清(chlorfenapyr)、杀虫脒(chlordimeform)、灭蝇胺(cyromazine)、杀螨硫隆(diafenthiuron)、噁茂醚(diofenolan)、埃玛菌素(emamectin)、硫丹(endosulfan)、喹螨醚(fenazaquin)、伐虫脒(formetanate)、伐虫脒盐酸盐(formetanate hydrochloride)、灭蚁腓(hydramethylnon)、增效醚(piperonyl butoxide)、吡啶酮(pyridaben)、拒嗪酮(pymetrozine)、阿克敌 105(spinosad)、噻虫嗪(thiamethoxam)、硫环杀(thiocyclam)、啉虫丙醚(pyridalyl)、氟啉虫酰胺(flonicamid)、啉螨酯(flucrypyrim)、米尔螨素(milbemectin)、螺甲螨酯(spiromesifen)、吡氟硫磷(flupyrazofos)、NC 512、唑虫酰胺(tolfenpyrad)、氟虫酰胺(flubendiamide)、双三氟虫脒(bistrifluron)、benclotiaz、pyrafluprole、pyriprole、磺胺喹啉酯(amidoflumet)、啉虫胺(flufenerim)、cyflumetofen、灭螨醌(acequinocyl)、lepimectin、丙氟菊酯(profluthrin)、四氟甲醚菊酯(dimefluthrin)、氨基脒(amidrazone)、metaflumizone、N-乙基-2,2-二氯-1-甲基-环丙烷羧酰胺 2-(2,6-二氯- α,α,α -三氟对甲苯基)脒、N-乙基-2,2-二甲基丙酰胺 2-(2,6-二氯- α,α,α -三氟对甲苯基)脒, 以及下式化合物:



下式的氨基异噻唑:

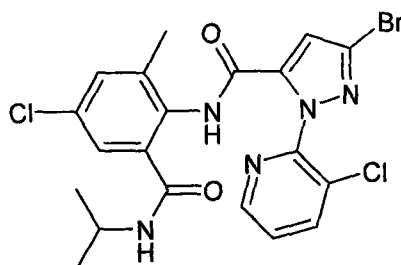


其中

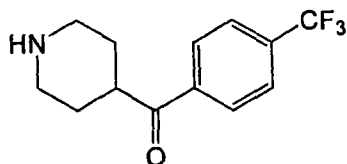
$R = -CH_2O-CH_3$ 或 H , 和

$R' = -CF_2CF_2CF_3$;

下式的邻氨基苯甲酰胺:



以及下式的杀虫活性化合物:



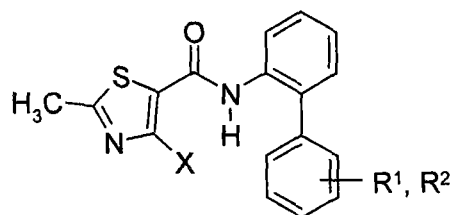
下列杀真菌剂显示可能的活性物质但不限于这些:

- 酰基丙氨酸类, 例如苯霜灵(benalaxyl)、呋霜灵(furalaxyl)、甲霜灵(metalaxyl)、甲呋酰胺(ofurace)或噁霜灵(oxadixyl);
- 胺衍生物, 例如 4-十二烷基-2,6-二甲基吗啉(aldimorph)、多果定(dodine)、吗菌灵(dodemorph)、丁苯吗啉(fenpropimorph)、苯锈啉(fenpropidin)、双胍盐(guazatine)、双胍辛醋酸盐(iminoctadine)、螺噁茂胺(spiroxamine)或克啉菌(tridemorph);
- 苯胺基嘧啶类, 例如二甲嘧菌胺(pyrimethanil)、嘧菌胺(mepanipyrim)或环丙嘧啉(cyprodinil);

- 抗菌素, 例如放线菌酮(cycloheximide)、灰黄霉素(griseofulvin)、春雷素(kasugamycin)、多马霉素(natamycin)、多氧霉素(polyoxin)、链霉素(streptomycin)或井冈霉素(validamycin A);
- 唑类, 例如双苯三唑醇(bitertanol)、糠菌唑(bromoconazole)、氰霜唑(cyazofamid)、环唑醇(cyproconazole)、噁醚唑(difenoconazole)、烯唑醇(dinitroconazole)、氧唑菌(epoxiconazole)、氟唑灵(etridazole)、腈苯唑(fenbuconazole)、喹唑菌酮(flquinconazole)、氟硅唑(flusilazole)、粉唑醇(flutriafol)、麦穗宁(fuberidazole)、己唑醇(hexaconazole)、土菌消(hymexazole)、烯菌灵(imizalil)、酰胺唑(imibenconazole)、环戊唑菌(metconazole)、腈菌唑(myclobutanil)、戊菌唑(penconazole)、perfuazorate、丙环唑(propiconazole)、丙氟灵(prochloraz)、丙硫菌唑(prothioconazole)、硅氟唑(simeconazole)、戊唑醇(tebuconazole)、氟醚唑(tetraconazole)、涕必灵(thiabendazole)、三唑酮(triadimefon)、唑菌醇(triadimenol)、氟菌唑(triflumizole)、戊叉唑菌(triticonazole)、5-氟-7-(4-甲基哌啶-1-基)-6-(2,4,6-三氟苯基)-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶、2-丁氧基-6-碘-3-丙基苯并吡喃-4-酮或 3-(3-溴-6-氟-2-甲基吡啶-1-磺酰基)-[1,2,4]三唑-1-磺酸二甲基酰胺;
- 二羧酰亚胺类, 如异丙定(iprodione)、甲菌利(myclozolin)、杀菌利(procymidone)或烯菌酮(vinclozolin);
- 杂环化合物, 如敌菌灵(anilazine)、苯菌灵(benomyl)、啶酰菌胺(boscalid)、多菌灵(carbendazim)、萎锈灵(carboxin)、氧化萎锈灵(oxycarboxin)、氰霜唑(cyazofamid)、棉隆(dazomet)、二噻农(dithianon)、乙菌定(ethirimol)、甲菌定(dimethirimol)、噁唑酮菌(famoxadone)、咪唑菌酮(fenamidone)、异噻菌醇(fenarimol)、麦穗宁(fuberidazole)、氟酰胺(flutolanil)、呋吡唑灵(furametpyr)、稻瘟灵(isoprothiolane)、丙氧灭锈胺(mepronil)、氟苯嘧啶醇(nuarimol)、异噻菌酮(octhilinone)、噻菌灵(probenazole)、丙氧喹啉(proquinazid)、啶斑肱(pyrifenox)、咯喹酮(pyroquilon)、喹氧灵(quinoxyfen)、硅噻菌胺(silthiofam)、涕必灵(thiabendazole)、溴氟唑菌(thifluzamide)、甲基托布津

- (thiophanate-methyl)、噻酰菌胺(tiadinil)、三环唑(tricyclazole)、噻氮灵(triforine)、3-[5-(4-氯苯基)-2,3-二甲基异噁唑烷-3-基]吡啶或磺嘧菌灵(bupirimate);
- 硝基苯基衍生物, 如乐杀螨(binapacryl)、敌螨普(dinocap)、敌螨通(dinobuton)或异丙消(nitrophthal-isopropyl);
 - 苯基吡咯类, 如拌种咯(fenpiclonil)或氟噁菌(fludioxonil);
 - 有机磷化合物, 例如克瘟散(edifenphos)、异稻瘟净(iprobenfos)、定菌磷(pyrazophos)、甲基立枯磷(tolclofos-methly)、藻菌磷(fosetyl)、乙磷铝(fosetyl-aluminum)、或亚磷酸;
 - 其他杀真菌剂, 例如噻二唑素(acibenzolar-S-methyl)、苯噻菌胺(benthiavalicarb)、氯环丙酰胺(carpropamid)、百菌清(chlorothalonil)、环氟菌胺(cyflufenamid)、清菌脲(cymoxanil)、棉隆(dazomet)、哒菌清(diclomezine)、双氯氟菌胺(diclocymet)、乙霉威(diethofencarb)、噻唑菌胺(ethaboxam)、环酰菌胺(fenhexamid)、薯瘟锡(fentin acetate)、氟菌胺(fenoxanil)、嘧菌脞(ferimzone)、氟啶胺(fluzinam)、藻菌磷(fosetyl)、乙磷铝(fosetyl-aluminum)、异丙菌胺(iprovalicarb)、六氯苯(hexachlorobenzene)、苯菌酮(metrafenone)、戊菌隆(pencycuron)、百维灵(propamocarb)、四氯苯酞(phthalide)、甲基立枯磷(tolclofos-methyl)、五氯硝基苯(quintozene)、苯酰菌胺(zoxamide)、稻瘟灵(isoprothiolane)、稻瘟净(probenfos)、fluopicolide(氟吡菌胺(picobenzamid)); 双炔酰菌胺(mandipropamid)、N-(2-{4-[3-(4-氯苯基)丙-2-炔基氧基]-3-甲氧苯基}乙基)-2-甲基磺酰氨基-3-甲基丁酰胺、N-(2-{4-[3-(4-氯苯基)丙-2-炔基氧基]-3-甲氧苯基}乙基)-2-乙基磺酰氨基-3-甲基丁酰胺、呋吡唑灵(furametpyr)、溴氟唑菌(thifluzamide)、吡噻菌胺(penthiopyrad)、环酰菌胺(fenhexamid)、3,4-二氯异噁唑-5-羧酸(2-氟基苯基)酰胺、flubenthiavalicarb、3-(4-氯苯基)-3-(2-异丙氧羰基氨基-3-甲基丁酰氨基)丙酸甲酯、{2-氯-5-[1-(6-甲基吡啶-2-基甲氧亚氨基)乙基]苄基}氨基甲酸甲酯、{2-氯-5-[1-(3-甲基苄氧亚氨基)乙基]苄基}氨基甲酸甲酯或磺菌胺(flusulfamide),

• 下式的酰胺:



其中

X 为 CHF_2 或 CH_3 , 和

R^1 和 R^2 相互独立地为卤素、甲基或卤代甲基;

- 嗜球果伞素类(strobilurins), 如腈嘧菌酯(azoxystrobin)、醚菌胺(dimoxystrobin)、烯肟菌酯(enestroburin)、氟嘧菌酯(fluxastrobin)、亚胺菌(kresoxim-methyl)、叉氯苯酰胺(metominostrobin)、肟醚菌胺(orysastrobin)、啉氧菌酯(picoxystrobin)、唑菌胺酯(pyraclostrobin)或肟菌酯(trifloxystrobin);
- 次磺酸衍生物, 如敌菌丹(captafol)、克菌丹(captan)、抑菌灵(dichlofluanid)、灭菌丹(folpet)或对甲抑菌灵(tolylfluanid);
- 肉桂酰胺及类似物, 如烯酰吗啉(dimethomorph)、氟联苯菌(flumetover)或氟吗啉(flumorph);
- 酰胺杀真菌剂, 如 cyclofenamid 或(Z)-N-[α -(环丙基甲氧亚氨基)-2,3-二氟-6-(二氟甲氧基)苄基]-2-苯基乙酰胺。

下列除草剂显示可能的活性物质但不限于这些:

抑制类脂生物合成的化合物, 例如炔禾灵(Chlorazifop)、炔草酯(Clodinafop)、氯丁草(Clofop)、氟氟草酯(Cyhalofop)、Ciclofop、噁唑禾草灵(Fenoxaprop)、高噁唑禾草灵(Fenoxaprop-p)、噻唑禾草灵(Fenthiaprop)、吡氟禾草灵(Fluazifop)、精吡氟禾草灵(Fluazifop-P)、吡氟氯禾灵(Haloxifop)、精吡氟氯禾灵(Haloxifop-P)、恶草醚(Isoxapyrifop)、噁唑酰草胺(Metamifop)、啶草酯(Propaquizafop)、喹禾灵(Quizalofop)、精喹禾灵(Quizalofop-P)、三氟苯氧丙酸(Trifop)、枯杀达(alloxydim)、丁氧环酮(Butoxydim)、烯草酮(clethodim)、环己烯草酮(cloproxydim)、噻

草酮(Cycloxydim)、环苯草酮(Profoxydim)、稀禾定(Sethoxydim)、酞肟草(Tepraloxym)、肟草酮(Tralkoxydim)、苏达灭(Butylate)、草灭特(Cycloa)、燕麦敌(Di-allate)、哌草丹(Dimepiperate)、扑草灭(EPTC)、禾草畏(Esprocarb)、抑草威(Ethiolate)、氮草草(Isopolate)、甲硫苯威(Methiobencarb)、草达灭(Molinate)、坪草丹(Orbencarb)、克草猛(Pebulate)、苜草丹(Prosulfocarb)、草克死(Sulfallat)、杀草丹(Thiobencarb)、丁草威(Tiocarbazil)、野麦畏(Tri-allate)、灭草猛(Vernolate)、吡草黄(Benfuresate)、乙吡草黄(Ethofumesate)和地散磷(Bensulide);

ALS 抑制剂, 如磺氨黄隆(Amidosulfuron)、四唑黄隆(Azimsulfuron)、苄嘧黄隆(Bensulfuron)、氯嘧黄隆(Chlorimuron)、绿黄隆(Chlorsulfuron)、醚黄隆(Cinosulfuron)、环丙黄隆(Cyclosulfamuron)、胺苯黄隆(Ethametsulfuron)、乙氧嘧黄隆(Ethoxysulfuron)、啶嘧黄隆(Flazasulfuron)、氟定黄隆(Flupyrasulfuron)、甲酰胺磺隆(Foramsulfuron)、吡氯黄隆(Halosulfuron)、啶咪黄隆(Imazosulfuron)、碘黄隆(Iodosulfuron)、甲基二磺隆(Mesosulfuron)、甲黄隆(Metsulfuron)、烟嘧黄隆(Nicosulfuron)、环丙氧黄隆(Oxasulfuron)、氟嘧黄隆(Primisulfuron)、氟丙黄隆(Prosulfuron)、吡嘧黄隆(Pyrazosulfuron)、玉嘧黄隆(Rimsulfuron)、嘧黄隆(Sulfometuron)、乙黄黄隆(Sulfosulfuron)、噻黄隆(Thifensulfuron)、醚苯黄隆(Trialsulfuron)、苯黄隆(Tribenuron)、三氟啶磺隆(Trifloxysulfuron)、氟胺磺隆(Triflusulfuron)、三氟甲磺隆(Tritosulfuron)、咪草酯(Imazamethabenz)、咪草啶酸(Imazamox)、甲基咪草烟(Imazapic)、灭草烟(Imazapyr)、灭草啞(Imazaquin)、咪草烟(Imazethapyr)、氟酯磺草胺(Clorasulam)、唑嘧磺胺(Diclosulam)、双氟磺草胺(Florasulam)、氟唑啶草(Flumetsulam)、唑草磺胺(Metosulam)、五氟磺草胺(Penoxsulam)、双嘧苯甲酸(Bispyribac)、肟啶草(Pyriminobac)、丙苯磺隆(Propoxycarbazone)、氟酮磺隆(Flucarbazone)、嘧苯草肟(Pyribenzoxim)、环酯草醚(Pyriftalid)和嘧硫苯甲酸(Pyriothiobac);

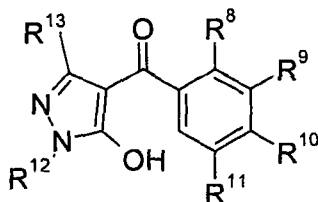
抑制光合成化合物, 如莠去通(Atraton)、莠去津(Atrazine)、莠灭净(Ametryn)、叠氮津(Aziprotryn)、草净津(Cyanazine)、硫草净津

(Cyanatryn)、可乐津(Chlorazine)、环草津(Cyprazine)、敌草净(Desmetryn)、戊草津(Dimethametryn)、杀草净(Dipropetryn)、草止津(Eglinazine)、抑草津(Ipazine)、麦苏百津(Mesoprazine)、醚草通(Methometon)、盖草津(Methoprotryne)、环氟津(Procyazine)、丙草止津(Proglinazine)、扑灭通(Prometon)、扑草净(Prometryn)、扑灭津(Propazine)、另丁津(Sebuthylazine)、密草通(Secbumeton)、西玛津(Simazine)、西玛通(Simeton)、西草净(Simetryn)、甲氧去草净(Terbumeton)、特丁津(Terbuthylazine)和去草净(Terbutryn);

原卟啉原 IX 氧化酶抑制剂, 如氟锁草醚(Acifluorfen)、治草醚(Bifenox)、氯硝醚(Chlomethoxyfen)、草枯醚(Chlornitrofen)、氯氟草醚(Ethoxyfen)、消草醚(Fluorodifen)、乙羧氟草醚(Fluoroglycofen)、氟草醚(Fluoronitrofen)、氟黄胺草醚(Fomesafen)、氟吡草醚(Furyloxyfen)、氟硝磺酰胺(Halosafen)、乳氟禾草灵(Lactofen)、除草醚(Nitrofen)、硝氟草醚(Nitrofluorfen)、乙氧氟草醚(Oxyfluorfen)、异丙吡草酯(Fluazolate)、氟唑草酯(Pyraflufen)、吡啶酮草酯(Cinidon-ethyl)、酰亚胺苯氧乙酸(Flumiclorac)、氟噁嗪酮(Flumioxazin)、炔草胺(Flumipropyn)、达草氟(Fluthiacet)、噻二唑胺(Thidiazimin)、恶草灵(Oxadiazon)、炔丙噁唑草(Oxadiargyl)、唑啉炔草(Azafenidin)、氟酮唑草(Carfentrazone)、磺胺草唑(Sulfentrazone)、戊噁唑草(Pentoxazone)、双苯嘧草酮(Benzfendizone)、氟丙嘧草酯(Butafenacil)、双唑草腈(Pyraclonil)、氟唑草胺(Profluazol)、氟吡嗪草酯(Flufenpyr)、Flupropacil、吡氟草胺(Nipyraclofen)和乙胺草醚(Etnipromid);

除草剂, 如氟吡草(Metflurazon)、达草灭(Norflurazon)、氟苯啶草(Flufenican)、吡氟草胺(Diflufenican)、氟吡啶草胺(Picolinafen)、氟丁酰草胺(Beflubutamid)、氟草同(Fluridone)、氟咯草酮(Flurochloridone)、吡草酮(Flurtamone)、甲基磺草酮(Mesotrione)、磺草酮(Sulcotrione)、异恶氟草酮(Isoxachlortole)、异噁氟草(Isoxaflutole)、吡草酮(Benzofenap)、吡唑特(Pyrazolynate)、苜草唑(Pyrazoxyfen)、苯并双环酮(Benzobicyclon)、杀草强(Amitrole)、异恶草酮(Clomazone)、苯草醚(Aclonifen)、4-(3-三氟甲

基苯氧基)-2-(4-三氟甲基苯基)嘧啶以及下式的 3-杂环基取代的苯甲酰基衍生物(参看 WO-A-96/26202、WO-A-97/41116、WO-A-97/41117 和 WO-A-97/41118):



其中取代基 R^8 - R^{13} 具有如下含义:

R^8 、 R^{10} 代表氢、卤素、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷氧基、 C_1 - C_6 烷基硫基、 C_1 - C_6 烷基亚磺酰基或 C_1 - C_6 烷基磺酰基;

R^9 代表选自如下基团的杂环基: 噻唑-2-基、噻唑-4-基、噻唑-5-基、异噻唑-3-基、异噻唑-4-基、异噻唑-5-基、4,5-二氢异噻唑-3-基、4,5-二氢异噻唑-4-基和 4,5-二氢异噻唑-5-基, 其中上述基团可带有一个或多个取代基, 例如可由卤素、 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 卤代烷基、 C_1 - C_4 卤代烷氧基或 C_1 - C_4 烷基硫基单、二、三或四取代;

R^{11} 代表氢、卤素或 C_1 - C_6 烷基;

R^{12} 代表 C_1 - C_6 烷基;

R^{13} 代表氢或 C_1 - C_6 烷基。

另外适合的除草剂为 EPSP 合酶抑制剂, 例如草甘膦(glyphosate);

谷氨酰胺合酶抑制剂, 例如草铵膦(Glufosinate)和双丙氨酰膦(bilanafos);

DHP 合酶抑制剂, 例如黄草灵(asulam);

有丝分裂抑制剂, 如氟草胺(Benfluralin)、地乐胺(Butralin)、敌乐胺(Dinitramine)、丁氟消草(Ethalfluralin)、氟消草(Fluchloralin)、异乐灵(Isopropalin)、氟烯硝草(Methalpropalin)、磺乐灵(Nitralin)、黄草消(Oryzalin)、胺硝草(Pendimethalin)、氨基丙氟灵(Prodiamine)、卡乐施(Profluralin)、氟乐灵(Trifluralin)、甲基胺草磷(Amiprofos-methyl)、草胺

磷(Butamifos)、氟硫草定(Dithiopyr)、噻氟啶草(Thiazopyr)、拿草特(Propyzamide)、牧草胺(tebutam)、敌草索(Chlorthal)、长杀草(Carbetamide)、氯草灵(chlorbufam)、氯苯胺灵(Chlorpropham)和苯胺灵(Propham);

VLCFA 抑制剂, 如乙草胺(Acetoachlor)、甲草胺(Alachlor)、丁草胺(Butachlor)、丁烯草胺(Butenachlor)、敌草乐(Delachlor)、安塔(Diethatyl)、克草胺(Dimethachlor)、噻吩草胺(Dimethenamid)、精噻吩草胺(Dimethenamid-P)、吡草胺(Metazachlor)、异丙甲草胺(Metolachlor)、S-异丙甲草胺(S-Metolachlor)、丙草胺(Pretilachlor)、毒草胺(propachlor)、异丙草胺(Propisochlor)、广草胺(Prynachlor)、猛杀草(Terbuchlor)、噻醚草胺(Thenylchlor)、二甲苯草胺(Xylachlor)、草毒死(allidochlor)、草立死(CDEA)、磺唑草(Epronaz)、草乃敌(Diphenamid)、草萘胺(Napropamide)、萘丙胺(Naproanilide)、烯草胺(Pethoxamid)、氟噻草胺(Flufenacet)、苯噻草胺(Mefenacet)、四唑酰草胺(Fentrazamide)、莎稗磷(Anilofos)、哌草磷(Piperophos)、唑草胺(Cafenstrole)、茚草酮(Indanofan)和灭草环(Tridiphane);

纤维素生物合成抑制剂, 如敌草腈(Dichlobenil)、草克乐(Chlorthiamid)、异恶草胺(Isoxaben)和胺草唑(Flupoxam);

除草剂, 如消草酯(Dinofenat)、硝丙酚(Dinoprop)、戊硝酚(Dinosam)、地乐酚(Dinoseb)、地乐消酚(Dinoterb)、二硝甲酚(DNOC)、硝草酚(Etinofen)和丁硝酚(Medinoterb);

植物生长素除草剂, 例如稗草胺(clomeprop)、2,4-滴(2,4-D)、2,4,5-T、2-甲-4-氯(MCPA)、酚硫杀(MCPA-thioethyl)、2,4-滴丙酸(dichlorprop)、高2,4-滴丙酸(dichlorprop-P)、2-甲-4-氯丙酸(mecoprop)、高2-甲-4-氯丙酸盐(mecoprop-P)、2,4-滴丁酸(2,4-DB)、2-甲-4-氯丁酸(MCPB)、草灭平(chloramben)、麦草畏(dicamba)、草芽平(2,3,6-TBA)、麦草畏(tricamba)、二氯喹啉酸(quinclorac)、喹草酸(quinmerac)、二氯皮考啉酸(clopyralid)、氟草烟(fluroxypyr)、毒莠定(picloram)、定草酯(triclopyr)和草除灵(benazolin);

植物生长素输送抑制剂，例如抑草生(naptalam)和二氟吡隆(diflufenzopyr)；

另外还有：新燕灵(benzoylprop)、氟燕灵(flamprop)、麦草伏(flamprop-M)、溴丁酰草胺(bromobutide)、氯甲丹(chlorflurenol)、环庚草醚(cinmethylin)、苯丙隆(methyldymron)、乙苯酰草(etobenzanid)、磷铵素(fosamine)、威百亩(metam)、稗草畏(pyributicarb)、氯噁嗪草(oxaziclomefone)、棉隆(dazomet)、苯氧丙胺津(triaziflam)和甲基溴(methyl bromide)。

术语“安全剂”具有如下含义：已知在某些情况下较好的除草耐受性可通过具有特异作用的除草剂与自身可发挥除草作用的有机活性化合物的结合应用而实现。由于它们降低或避开了对有用植物的损害，在这些情况下，这些化合物充当解毒剂或拮抗剂，称作“安全剂”。

下列显示了可能的安全剂，但应不限于这些：

解草酮(benoxacor)、喹氧乙酸(cloquintocet)、抑害腈(cyometrinil)、抑害胺(dichlormid)、dicyclonon、dietholate、解草唑(fenchlorazole)、解草啉(fencloirim)、解草安(flurazole)、肱草安(fluxofenim)、解草呋(furilazole)、双苯恶唑酸(isoxadifen)、吡咯二酸(mefenpyr)、mephenate、萘二甲酸酐(naphthalic anhydride)、2,2,5-三甲基-3-(二氯乙酰基)-1,3-噁唑烷(R-29148)、4-(二氯乙酰基)-1-氧杂-4-氮杂螺[4.5]癸烷(AD-67; MON 4660)和解草腈(oxabetrinil)。

下列具有生长调节作用的化合物显示了可能的活性物质，但应不限于这些：

1-萘乙酰胺、1-萘乙酸、2-萘氧乙酸、调果酸(3-CPA)、促生灵(4-CPA)、噻啉醇(ancymidol)、葱醌、苜胺基嘌呤(BAP)、脱叶亚磷(butifos)、丁硫亚磷(tribufos)、地乐胺(butralin)、氯甲丹(chlorflurenol)、矮壮素(chlormequat)、苯哒酮酸(clofencet)、环丙酸酰胺(cyclanilide)、丁酰肼(daminozide)、麦草畏(dicamba)、双古钠(dikegulac-sodium)、噻节因(dimethipin)、杀螨醇(chlorfenethol)、硅长素(etacelasil)、乙烯利(ethephon)、果宝素(ethychlozate)、2,4,5-涕丙酸(fenoprop)、2,4,5-TP、氯磺胺素

(fluoridamid)、调啞醇(flurprimidol)、粉唑醇(flutriafol)、赤霉酸(gibberellic acid)、赤酶素(gibberellin)、双胍盐(guazatine)、烯菌灵(imazalil)、吲哚丁酸(indolylbutyric acid)、吲哚乙酸(indolylacetic acid)、karetazan、动力精(kinetin)、3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸 1-(乙氧羰基)乙基酯(lactidichlor-ethyl)、抑芽丹(maleic hydrazide)、氟草磺(mefluidide)、甲哌喹(mepiquat chloride)、抑草生(naptalam)、多效唑(paclobutrazol)、调环酸(prohexadione-calcium)、喹草酸(quinmerac)、杀雄啉(sintofen)、调环烯(tetcyclacis)、赛二唑素(thidiazuron)、三碘苯甲酸、抑芽唑(triapenthenol)、triazethan、丁硫亚磷(tribufos)、抗倒酯(trinexapac-ethyl)和烯效唑(uniconazole)。

仅一种效应物质或两种或多种效应物质例如用于制备本发明的产物。因此,在本发明方法中例如可使用 UV 吸收剂和吸收可见区光的有机着色剂的混合物,或如上已述将杀真菌剂和杀虫剂掺入聚合物水分散体中。

适合的效应物质组合的其它实例为:所有因 UV 可见辐射而降解的有机效应物质;因此维生素、农业活性物质、抗氧化剂、杀生物剂、药物活性物质等可由保护涂层或简单由邻近 UV 吸收剂来保护。杀生物剂可与所有有机效应物质组合来保护它们不受微生物侵袭。杀生物剂可通过涂覆上聚合物而保护自身不受分解。芳香剂可在聚合物基质中确保长时间隐藏不愉悦的气味。

分散粒子的聚合物基质基本上由如下单体的聚合物:

(a) 至少一种在 25°C 和 1013 毫巴下在水中的溶解度为 >0.01g/l 的烯属不饱和单体 A,

(b) 如果合适的话,至少一种在 25°C 和 1013 毫巴下在水中的溶解度为 <0.01g/l 的烯属不饱和单体 B,

(c) 如果合适的话,至少一种具有至少两个双键的烯属不饱和单体和至少 0.1 重量%至少一种来自如下聚合物的聚合物形成:

(i) 平均摩尔质量 M_w 为 100-10 000 的乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯或 1-己烯的均聚物,

(ii) 平均摩尔质量为 100-10 000 的至少两种(i)下提到的单体的共聚物

和/或

(iii) 平均摩尔质量 M_w 为至少 100 的聚异丁烯。

每种情况下单体在水中的溶解度指 25°C 和 1013 毫巴压力下单体在水中的溶解度。大多情况下聚合物分散粒子包含至少 80 重量%每次以共聚形式的如下单体的聚合物:

(a) 50-99.9 重量%至少一种单体 A,

(b) 0-50 重量%至少一种单体 B 和

(c) 0-30 重量%至少一种单体 C,

和

至少 0.1 重量%至少一种来自如下聚合物的聚合物:

(i) 平均摩尔质量 M_w 为 100-10 000 的乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯或 1-己烯的均聚物,

(ii) 平均摩尔质量为 100-10 000 的至少两种(i)下提到的单体的共聚物和/或

(iii) 平均摩尔质量 M_w 为至少 100 的聚异丁烯。

适合的单体(a)、(b)和(c)详细描述于 WO 99/40123, 第 4 页第 41 行至第 10 页第 12 行中, 其在这一点上再次作为参考。事实上, 来自组(a)-(c)的各个单体应纯粹通过举例作为来自组(a)的单体提到苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、马来酸二甲基酯、马来酸二乙基酯、烯属不饱和 C_3 - C_5 羧酸的酯和具有 1-6 个碳原子的一价醇, 以及乙酸烯丙基酯。

单体(a)还包含显示提高的水溶性, 即在 25°C 和 1013 毫巴下 $>60\text{g/l}$ 的那些单体 A'。单体 A' 用来改性聚合物并通常在聚合物基质的合成中以 0.1-20 重量%, 优选 0.5-10 重量%的量包含。这些单体的实例为丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸和乙烯基膦酸, 以及可阳离子化的(cationisable)单体, 例如丙烯酸二甲基氨基乙基酯、二甲基氨基丙基-甲基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基丙烯酰胺或 1-乙烯基咪唑, 以及 N-乙烯基甲酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和 N-乙烯基吡咯烷酮。碱性单体以游离碱的形式、作为盐或以季铵化的形式用于聚合中。显示酸基团的单体可以以游离酸或以用碱金属碱或铵碱部分

或完全中和的形式用于聚合中。

适合的来自组(b)的单体的实例为 2-和 4-甲基苯乙烯、对(叔丁基)苯乙烯、烯属不饱和 C₃-C₅羧酸和分子中具有多于 12 个碳原子的醇的酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯和大分子单体, 例如低聚丙烯酸丙烯酯。

来自组(c)的单体的实例为二丙烯酸二醇酯、丙烯酸烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、三丙烯酸三羟甲基丙烷、三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷、三丙烯酸季戊四醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、二丙烯酸丁二醇酯、二乙烯基苯、二乙烯基脲和亚甲基双丙烯酰胺。

因此, 聚合物分散粒子的聚合物基质例如可包含:

(a) 甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈和/或甲基丙烯腈,

(b) 如果合适的话, 丙烯酸月桂基酯、丙烯酸棕榈基酯和/或丙烯酸硬脂基酯, 和

(c) 如果合适的话, 二丙烯酸丁二醇酯、丙烯酸烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、二乙烯基苯、三丙烯酸三羟甲基丙烷、三丙烯酸季戊四醇酯和/或四丙烯酸季戊四醇酯的聚合物

和

至少 0.1 重量%来自如下聚合物的聚合物:

(i) 平均摩尔质量 M_w 为 100-10 000 的乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯或 1-己烯的均聚物,

(ii) 平均摩尔质量为 100-10 000 的至少两种(i)下提到的单体的共聚物和

(iii) 平均摩尔质量 M_w 为至少 100 的聚异丁烯。

聚合物基质通常由:

(a) 甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸和/或甲基丙烯酸和

(c) 二丙烯酸丁二醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、

二乙烯基苯、丙烯酸烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯和/或三丙烯酸三羟甲基丙烷的聚合物

和

0.2-20 重量%至少一种来自如下聚合物的聚合物组成:

(i) 平均摩尔质量 M_w 为 100-10 000 的乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯或 1-己烯的均聚物,

(ii) 平均摩尔质量为 100-10 000 的至少两种(i)下提到的单体的共聚物
和

(iii) 平均摩尔质量 M_w 为至少 100 的聚异丁烯。

那么, 当聚合物(i)、(ii)和(iii)以 0.2-20 重量%的量存在于聚合物粒子中时, 单体(a)和(c)的聚合物例如以 99.8-80%重量%的量存在于聚合物粒子中。

分散在水中的粒子的聚合物基质优选包含至少 80 重量%可通过使:

(a) 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和/或丙烯酸,

和

(c) 二丙烯酸丁二醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸三羟甲基丙烷、甲基丙烯酸烯丙基酯和/或丙烯酸烯丙基酯在每种情况下基于所用单体, 0.2-20 重量%, 优选 0.5-10 重量%至少一种来自如下聚合物的聚合物存在下聚合而得到的共聚物:

(i) 平均摩尔质量 M_w 为 100-10 000 的乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯或 1-己烯的均聚物,

(ii) 平均摩尔质量为 100-10 000 的至少两种(i)下提到的单体的共聚物
和

(iii) 平均摩尔质量 M_w 为至少 100 的聚异丁烯。聚合物粒子则以 99.8-80 重量%, 优选 99.5-90 重量%的量包含单体(a)与单体(c)的聚合物。

本发明聚合物水分散体包含平均粒度为<1000nm, 通常<500nm, 例如 5-450nm, 优选 10-300nm, 尤其是 50-250nm 的分散粒子。聚合物粒子基本上由聚合物基质和至少一种效应物质组成。效应物质可例如在聚合物基质中均匀分布或以微区(domain)的形式存在于聚合物粒子中。然而, 本发

明粒子也可由芯和壳构成，粒子芯包含至少一种由聚合物基质壳涂覆的效应物质。这种聚合物粒子的结构示于图 1 中。这是通过馏出水而由聚合物水分散体得到的粉状试样剖面的电子显微照片。其中效应物质放置在分散粒子的芯中。

特别优选聚合物水分散体，其聚合物分散粒子可通过使：

(a) 甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和/或丙烯酸，

和

(c) 二丙烯酸丁二醇酯、丙烯酸烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、四丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯和/或三丙烯酸三羟甲基丙烷在至少 0.1 重量%至少一种来自如下聚合物的聚合物存在下细乳液聚合而得到：

(i) 平均摩尔质量 M_w 为 100-1000 的乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯或 1-己烯的均聚物，

(ii) 平均摩尔质量为 100-1000 的至少两种(i)下提到的单体的共聚物和/或

(iii) 平均摩尔质量 M_w 为至少 100 的聚异丁烯和至少一种 UV 吸收剂，尤其是 4-(正辛基氧基)-2-羟基二苯甲酮。

单体在聚合物中的用量例如使得产生的聚合物粒子包含：

(a) 50-99.9 重量%，优选 80-99 重量%至少一种单体 A 和

(b) 0-50 重量%，优选 1-20 重量%至少一种共聚存在的单体 B，

(c) 0-30 重量%至少一种单体 C

和至少 0.1%至少一种聚合物(i)-(iii)。

聚合物还可包含共聚的单体(c)。如果使用的话，它例如以基于聚合中所用的全部单体，0.1-30 重量%，尤其是 0.5-20 重量%，通常 1-10 重量%的量使用。

根据本发明，单体的聚合在至少 0.1 重量%至少一种上述聚合物(i)-(iii)的存在下进行。组(i)的聚合物的实例为乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯和 1-己烯的低分子量均聚物。它们例如为乙烯的低聚物，尤其例如每分子包含 8 或 12 个碳原子的聚合物，其例如在 Neodene[®]商标下由 Shell 出售，作为 α -烯烃由 BP 出售如 AO 2026，以及由 Chevron-Phillips Corporation 出售。

适合作为化合物(i)的还有由 Exxon-Mobil 出售的丙烯四聚物和由 Oxeno 出售的四丁烯。化合物(i)包含双键。它们的平均摩尔质量 M_w 为 100-10 000, 优选 150-2000。

化合物(ii)的实例为乙烯与丙烯的共聚物, 乙烯与 1-丁烯的共聚物, 乙烯与 2-丁烯的共聚物, 乙烯与 1-己烯的共聚物, 丙烯与 1-丁烯的共聚物和丙烯、1-丁烯与 2-丁烯的共聚物, 以及另外的组合。

这些共聚物同样仍包含烯属不饱和双键。它们的平均摩尔质量 M_w 例如为 100-10 000, 优选 150-2000。

组(iii)的化合物优选用于本发明聚合物分散体的制备中。适合的聚异丁烯的平均摩尔质量 M_w 例如为至少 100, 优选至少 150。平均摩尔质量 M_w 例如位于 200-10 000 范围内。适合的聚异丁烯的平均摩尔质量 M_w 通常为至少 400, 优选位于 500-4000 范围内。那些为优选的本发明聚合物粒子, 其包含至少两种不同的聚合物, 即至少一种上述单体(a)与如果合适的话(b)与如果合适的话(c)的聚合物和至少一种至少 0.1 重量%, 通常 0.2-20 重量%, 优选 0.5-10 重量%的量的聚异丁烯。

适合的聚异丁烯为市售的。这个的实例为来自 BASF Aktiengesellschaft 的 Glissopal[®]商标和 Oppanol[®]商标, 例如 Glissopal[®] 550、Glissopal[®] 1000、Glissopal[®] 1300、Glissopal[®] 2300、Oppanol B10 和 Oppanol B12。聚异丁烯例如通过使用 BF_3 催化剂使异丁烯阳离子聚合而制备。这些聚异丁烯显示高的 α -烯烃基团含量, 例如至少 80%, 优选至少 85%。它们也可用除 BF_3 以外的路易斯酸(Lewis acids)如 AlY_3 、 TiY_4 、 SnY_4 和 ZnY_2 “活性”聚合而制备, 上式中 Y 取代基为氟、氯、溴或碘。优选使用 α -烯烃基团含量为至少 80%的聚异丁烯。本发明待用作(iii)的化合物的另外实例为在 Indopol[®]名下由 BP 出售的名为 L2-L-50 以及 H-7 至 H-18 000 且摩尔质量为 180-6 000 的聚异丁烯。这些聚异丁烯同样包含 α -烯烃基团, 但仅至多约 10%。

取决于聚合方法, 多分散指数(PDI), 即重均分子量与数均分子量之比位于 1.05-10 范围内, 优选 1.05-5 范围内, 尤其是 1.05-2.0 范围内。测定多分散指数 (PDI) 和数均和重均分子量的方法例如描述于

Analytiker-Taschenbuch [Analyst Pocket Book], 第4卷, 第433-442页, Berlin, 1984中。

优选例如包含至少一种来自如下聚合物的聚合物的那些水分散体:

(i) 丙烯四聚物和四聚丁烯,

(ii) 每次摩尔质量为150-2000的乙烯与丙烯的共聚物, 乙烯与1-丁烯的共聚物, 乙烯与2-丁烯的共聚物, 乙烯与1-己烯的共聚物, 丙烯与1-丁烯的共聚物和丙烯、1-丁烯与2-丁烯的共聚物, 和/或

(iii) 摩尔质量为200-10 000的聚异丁烯。

特别优选包含效应物质的那些聚合物水分散体, 其分散粒子包含99.8-80重量%:

(a) 甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈和/或甲基丙烯腈,

(c) 二丙烯酸丁二醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、丙烯酸烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、二乙烯基苯和/或三丙烯酸三羟甲基丙烷的聚合物

和

0.2-20重量%平均摩尔质量 M_w 为500-4 000的聚异丁烯。

包含效应物质且聚合物分散粒子的平均粒径为<1000nm的本发明聚合物水分散体通过使烯属不饱和单体细乳液聚合而制备。就这点而言, 程序例如为这样的: 首先将至少一种效应物质溶于至少一种单体中。在大多数情况下, 效应物质单分子溶解; 然而, 它们也可以胶态分散体的形式溶解。然后将包含效应物质的单体溶液在至少一种表面活性剂的存在下在水中乳化。代替或除了表面活性剂也可使用不溶于水的微粒或纳米粒子和/或单体作为乳液的稳定剂(皮克林(pickering)效应)。这种稳定剂例如为纳米二氧化硅、氧化铝和硫酸镁。得到乳化液滴的平均液滴大小为<500nm的细乳液。

乳化根据WO 99/40123, 第26页第11行至第32页第4行所详细描述的方法进行。例如对于乳化, 使用各种型的高压均化器或使超声作用于作为基本组分包含至少一种溶于至少一种单体中的效应物质和水的粗乳液,

参看 EP-A-0 765 896、EP-A-1 008 380。在大多数情况下，混合物在表面活性剂的存在下乳化。然而，也可将效应物质加入细乳液中。然而，如上所述，它们优选首先溶于至少一种单体中，以及以溶解的形式或以溶解的胶态分散体的形式在水中乳化。

用于制备细乳液的水相由水组成并如果合适的话包含将有机相乳液中形成的细碎单液滴稳定在水相中的表面活性剂。表面活性剂例如以至多 15 重量%，例如 0.05 至 15 重量%，优选 0.05-5 重量%，尤其是 0.1-2 重量%的量使用，每种情况下根据整个分散体。它发现于水相、有机相或两相中。优选在乳化前将它加入水相中。原则上可使用所有表面活性剂。优选使用的表面活性剂为阴离子和/或非离子表面活性剂和平均摩尔质量 M_w 例如为 1000-100 000 的两亲性聚合物。适合的表面活性剂的实例为月桂基硫酸钠、十二烷基硫酸钠、十六烷基硫酸钠、二辛基磺基琥珀酸钠和/或 15-50 摩尔氧化乙烯和/或氧化丙烯与 1 摩尔 C_{12} - C_{22} 醇的加成物。

另外，细乳液也可使用如果合适的话所用的两亲性聚合物稳定。如果使用两亲性聚合物，则它们以例如根据聚合中所用的单体，0.05-15 重量%，优选 0.5-5 重量%的量使用。两亲性聚合物的实例为包含如下单体单元的共聚物：

(a) 疏水性单烯属不饱和单体和

(b) 单烯属不饱和羧酸、单烯属不饱和磺酸、单烯属不饱和膦酸或它们的混合物和/或碱性单体。

适合的疏水性单烯属不饱和单体为：

(a) 例如苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、 C_2 - C_{18} 烯烃、单烯属不饱和 C_3 - C_5 羧酸与一价醇的酯、乙烯基烷基醚、乙烯基酯或它们的混合物。从这组单体中，优选使用异丁烯、二异丁烯、苯乙烯和丙烯酸酯，例如丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙基酯、丙烯酸正丁基酯和丙烯酸仲丁基酯。

两亲性共聚物包含如下单体作为疏水性单体：

(b) 优选丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、乙烯基磺酸、2-丙烯酰氨基甲基丙烷磺酸、3-丙烯酰氨基丙烷磺酸、丙烯酸 3-磺

基丙基酯、甲基丙烯酸 3-磺基丙基酯、苯乙烯磺酸、乙烯基膦酸或它们以共聚形式的混合物。酸单体可以以游离酸的形式或以部分或完全中和的形式存在。

另外适合的疏水性单体为碱性单体。它们可以单独)或还以与上述酸性单体的混合物与疏水性单体(a 聚合。如果使用碱性和酸性单体的混合物,则取决于每次酸性与碱性共聚单体的摩尔比,产生带阴离子或阳离子电荷的两亲性共聚物。

碱性单体例如为二(C₁-C₂)烷基氨基(C₂-C₄)烷基(甲基)丙烯酸酯或二烯丙基二甲基氯化铵。碱性单体可以以游离碱的形式、与有机或无机酸的盐的形式或与烷基卤季铵化的形式存在。碱性单体变成阳离子性的盐的形成或季铵化可部分或完全进行。这些化合物的实例为二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯、二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯、二甲基氨基乙基丙烯酸酯、二乙基氨基乙基丙烯酸酯、二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酯、二甲基氨基丙基丙烯酸酯、二乙基氨基丙基甲基丙烯酸酯、二乙基氨基丙基丙烯酸酯和/或二甲基氨基乙基丙烯酰胺、二甲基氨基乙基甲基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺和/或二烯丙基二甲基氯化铵。

如果游离酸形式的两亲性共聚物不充分溶于水,则它们以水溶性盐的形式使用,例如使用相应的碱金属、碱土金属和铵盐。这些盐例如通过用碱部分或完全中和两亲性共聚物的游离酸基而制备,碱例如氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、氧化镁、氨或胺如三乙醇胺、乙醇胺、吗啉、三乙胺或丁胺用于中和。两亲性共聚物的酸基优选用氨或氢氧化钠溶液中和。另一方面,碱性单体或包含这种共聚单体的共聚物在水中的溶解度可通过用无机酸如盐酸或硫酸部分或完全中和,或通过加入有机酸如乙酸或对甲苯磺酸而提高。两亲性共聚物的摩尔质量例如为 1000-100 000,优选 1500-10 000。两亲性共聚物的酸值例如为 50-500,优选 150-350mgKOH/g 聚合物。

特别优选包含如下单体共聚的那些两亲性共聚物:

(a) 95-45 重量%异丁烯、二异丁烯、苯乙烯或它们的混合物,和

(b) 5-55 重量%丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸半酯或它们的混合物。

作为细乳液的稳定剂，特别优选使用包含如下单体共聚的共聚物：

- (a) 45-80 重量%苯乙烯，
- (b) 55-20 重量%丙烯酸和如果合适的话，
- (c) 以及另外的单体。

如果合适的话，共聚物可包含共聚马来酸半酯单元作为另外的单体 (c)。这种共聚物例如可通过使苯乙烯、二异丁烯或异丁烯或它们的混合物的共聚物与马来酸酐在没有水存在下共聚，随后通过每摩尔共聚物中的酐基团使用 5-50 摩尔%一价醇使共聚物与醇反应而得到。适合的醇例如为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇和叔丁醇。然而，也可使共聚物的酐基团与多价醇如二醇或丙三醇反应。然而，就这点而言，反应进行的程度仅使得多价醇的仅一个 OH 基团与酐基团反应。如果共聚物的酐基团不完全与醇反应，则未与醇反应的酐基团通过加入水而开环。

其他适合作为细乳液稳定剂的化合物例如为市售的单烯属不饱和酸的聚合物和 N-乙烯基甲酰胺在聚亚烷基二醇上的接枝聚合物，例如如 WO 96/34903 所述。如果合适的话，达 10%的接枝的乙烯基甲酰胺单元可水解。接枝的乙烯基甲酰胺单元的比例优选根据聚亚烷基二醇，20-40 重量%。优选使用摩尔质量为 2000-10 000 的聚乙二醇。

另外，两性离子聚亚烷基多胺和两性离子聚乙烯亚胺适合于稳定细乳液。这种化合物例如从 EP-B-0 112 592 中已知。它们例如可通过首先例如用氧化乙烯、氧化丙烯和/或氧化丁烯将聚亚烷基多胺或聚乙烯亚胺烷氧基化，随后例如用甲基溴或硫酸二甲酯将烷氧基化产物季铵化，然后用氯磺酸或三氧化硫将季铵化的烷氧基化产物硫酸化而得到。两性离子聚亚烷基多胺的摩尔质量例如为 1000-9000，优选 1500-7500。两性离子聚乙烯亚胺的摩尔质量优选 1500-7500 道尔顿。如果合适的话，除表面活性剂外，使用其他上述稳定剂用于稳定细乳液。如果使用它们，则它们以根据单体，0.05-15 重量%，优选 0.5-5 重量%的量使用。

为了稳定细乳液，如果合适的话，除本发明所用的聚合物(i)、(ii)和/或(iii)外，在制备这些乳液中使用不可聚合的疏水性化合物，例如烃，具有 10-24 个碳原子的醇，摩尔质量 $M_w < 100\ 000$ 的疏水性聚合物，四烷基硅烷

和/或上述化合物的混合物。这种稳定剂的实例为十六烷、十氢化萘、橄榄油、平均摩尔质量 M_w 为 500-50 000 的聚苯乙烯、摩尔质量 M_w 为 500-5000 的硅氧烷、聚(丙烯酸正丁酯)如 Acronal[®] A 150 F、鲸蜡醇、硬脂醇、棕榈醇和/或山萮醇。作为选择使用疏水性不可聚合的化合物。它们在 25°C 和 1013 毫巴下在水中的溶解度为 <0.1g/l。如果使用它们,则它们以根据聚合中所用的单体, 1-10, 优选 2-6 重量%的量使用。

为了得到适合的聚合物水分散体, 如果合适的话可额外在保护胶体的存在下进行聚合。它们的平均摩尔质量 M_w 通常大于 500, 优选大于 1000。保护胶体的实例为聚乙烯醇, 纤维素衍生物如羧基甲基纤维素, 聚乙烯吡咯烷酮, 聚乙二醇, 乙酸乙烯酯和/或丙酸乙烯酯在聚乙二醇上的接枝聚合物, 其中聚乙二醇一端或两端用烷基、羧基或氨基封端, 聚二烯丙基二甲基氯化铵和/或多糖, 尤其例如水溶性淀粉、淀粉衍生物和蛋白质。这种产物例如描述于 Römpp, Chemie Lexikon, 第 9 版, 第 5 卷, 第 3569 页或 E. Husemann 和 R. Werner 的 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第 4 版, 第 14/2 卷, 第 IV 章, Umwandlung von Cellulose und Stärke [Conversion of Cellulose and Starch], 第 862-915 页, 以及 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 6 版, 第 28 卷, 第 533 页及随后各页, Polysaccharides 中。

适合的例如为所有类型淀粉, 例如直链淀粉和支链淀粉, 天然淀粉, 疏水或亲水改性淀粉, 阴离子淀粉, 阳离子改性淀粉, 降解淀粉, 例如可氧化、热、水解或酶催进行分解的淀粉, 和能够用于淀粉分解的天然和改性淀粉。另外适合的保护胶体为在水中可溶胀的糊精和交联的水溶性淀粉。

作为保护胶体, 优选使用可例如通过淀粉分解而转化成水溶形式的天然水溶性淀粉, 以及阴离子改性淀粉如氧化马铃薯淀粉。特别优选已经受分子量降低的阴离子改性淀粉。分子量的降低优选酶催进行。降解淀粉的平均摩尔质量 M_w 例如为 500-100 000, 优选 1000-30 000。降解淀粉的特性粘度 $[\eta]$ 例如为 0.04-0.5g/l/g。这种淀粉例如描述于 EP-B-0 257 412 和 EP-B-0 276 770 中。如果保护胶体用于聚合, 则以根据聚合中所用的单体, 0.5-50, 尤其是 5-40 重量%, 通常 10-30 重量%的量使用。

为了改性聚合物的性能，如果合适的话可在至少一种聚合调节剂的存在下进行聚合。聚合调节剂的实例为以结合形式包含硫的有机化合物，例如十二烷基硫醇、硫二甘醇、乙基硫代乙醇、二(正丁基)硫化物、二(正辛基)硫化物、二苯基硫化物、二异丙基二硫化物、2-巯基乙醇、1,3-巯基丙醇、3-巯基丙烷-1,2-二醇、1,4-巯基丁醇、巯基乙酸、3-巯基丙酸、巯基琥珀酸、硫代乙酸和硫脲，醛如甲醛、乙醛和丙醛，有机酸如甲酸、甲酸钠或甲酸铵，醇如尤其异丙醇，和磷化合物如次磷酸钠。如果调节剂用于聚合，则因此每次以例如根据聚合中所用单体，0.01-5，优选0.1-1重量%的量使用。聚合调节剂和交联剂可一起用于聚合。因此，例如可控制产生的聚合物分散体的流变。

细乳液在自由基条件下聚合。聚合通常在至少一种自由基聚合引发剂的存在下进行。所有可引起聚合的化合物适合作为聚合引发剂。就这点而言，它们基本上是过氧化物、氢过氧化物、偶氮化合物和氧化还原催化剂。引发剂的实例可从 WO-A-99/40123，第32页第45行至第34页第9行中取得。聚合也可通过高能辐射如 UV 或光化或放射性辐射的作用而引发，如果合适的话，操作可在至少一种敏化剂的存在下进行。细乳液中单体的聚合也可使用微波辐射和/或通过超声波的作用而电化学进行。聚合温度例如为 0-120℃，聚合在压力密闭装置中在低压下在大于 100℃下进行。细乳液通常在 0-95℃下聚合。

聚合也可例如首先进行至仅使至多 50%存在于聚合区的单体聚合。在聚合期间，如果效应物质与形成的聚合物不相容，即效应物质不溶于产生的聚合或单体、至少一种化合物(i)、(ii)和/或(iii)，尤其是聚异丁烯与形成的聚合物的混合物中，则可发生效应物质收集在形成的聚合物粒子的芯中并由聚合物的壳覆盖。然后简单需要给以聚合体系足够的时间用于将可发生的效应物质的分离。然后，聚合仅在使效应物质在产生的聚合物粒子的芯中广泛或完全聚集后结束。效应物质与形成的聚合物的分离可在聚合期间使用取出的试样监控。然而，取决于聚合条件，如果合适的话，效应物质也可部分进入水相，在聚合物粒子中形成微区，迁移至聚合物粒子的表面或集中在聚合物的其他地方。

然而，细乳液的聚合也可通过例如将 5-30%待聚合的细乳液引入，启动聚合以及在聚合条件下连续或分批计量加入剩余细乳液而单级进行。然而，也可将更少量细乳液引入聚合物区，连续加入并使剩余细乳液聚合。

聚合也可以以至少两级进行。为此，包含至少一种效应物质的细乳液首先由如下单体制备：

(a) 至少一种在水中溶解度为 $>0.01\text{g/l}$ 的烯属不饱和单体 A(在 25°C 和 1013 毫巴下)，

(b) 如果合适的话至少一种在水中溶解度为 $<0.01\text{g/l}$ 的烯属不饱和单体 B(在 25°C 和 1013 毫巴下)，和

(c) 如果合适的话，至少一种具有至少两个双键的烯属不饱和单体 C，至少一种表面活性剂和至少一种 α -烯烃基团含量为至少 80% 的聚异丁烯和/或一种适合的不同 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 烯烃聚合物(i)或(ii)，也可在乳化操作期间或随后将效应物质加入细乳液中，细乳液的单体然后聚合达至多 50% 或至多 35% 的转化率，随后将至少一种分子中具有至少两个双键的烯属不饱和单体(c)的含水粗乳液计量加入，聚合完成。然而，也可例如通过将一部分细乳液引入，启动聚合，以及在聚合条件下将剩余细乳液连续或分批计量加入而单级进行。

在本发明的另外实施方案中，将对于引发至多 25% 首先引入的单体而言足够的聚合引发剂加入加热至聚合温度的首先引入的单体(a)和如果合适的话(b)的细乳液和聚异丁烯和/或其他组(i)或(ii)的聚合物的混合物中，，所述细乳液包含至少一种效应物质，将剩余量的这种细乳液和至少一种单体(c)的含水混合物加入，以及取决于通过加入的引发剂聚合的消耗量，将额外的聚合引发剂计量加入以使剩余单体聚合。

根据可任选使用的(c)交联剂大批计量加入，计量加入可在开始时—在实际聚合开始以前—或在进料过程中在容器中立刻全部进行。如果使用至少两种交联剂，则这些可作为混合物或互相分开，同时或在间隔一段时间计量加入。交联剂也可与单体一起引入细乳液中。然而，它也可在水中乳化并作为乳液进料一起或在进料操作中计量加入。就这点而言，有利的是至少一种表面活性剂以保证交联剂乳液的稳定性。

作为细乳液的油相，优选使用：

(a) 甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸和/或甲基丙烯酸，
和

(c) 二丙烯酸丁二醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、丙烯酸烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、二乙烯基苯和/或三丙烯酸三羟甲基丙烷
和

至少 0.1 重量%聚异丁烯。

得到包含效应物质或活性物质的聚合物水分散体。这些水分散体的固体浓度例如为 10-60，优选 20-45 重量%。聚合物水分散体包含平均粒度为 <1000nm，通常 <500nm，例如 5-450nm，优选 10-300nm，尤其是 50-250nm 的分散粒子。聚合物粒子基本上包含聚合物基质并包含至少一种效应物质，例如 UV 吸收剂，或作为活性物质，以 0.5-60 重量%的量包含一种农药。该量相应于细乳液的油相中所用的量。如上已述，效应物质例如可在聚合物基质中均匀分布或以微区的形式存在于聚合物粒子中。然而，分散粒子也可由芯和壳形成，粒子的芯包含至少一种由聚合物基质的壳覆盖的农药。然而，效应物质也可从聚合物基质中部分或几乎完全显露出来。它们然后以用表面活性剂稳定的平均大小为约 40-400nm 的粒子的形式存在于水相中。

本发明分散体和可通过蒸发液相而从中得到的聚合物粉末的优点为它们以可控方式释放效应物质，即效应物质经相对长期间连续释放。因此，效应物质存在于对于它们的应用特别有利的基质中。这尤其是包含 UV 吸收剂，优选 4-(正辛基氧基)-2-羟基二苯甲酮，或农药，例如杀真菌剂如氧唑菌(epoxiconazole)的那些分散体和聚合物粉末的情况。

包含至少一种抗氧化剂如酚类化合物的本发明水分散体或例如通过喷雾干燥而从中得到的聚合物粉末例如为工业上重要的。此外，作为效应物质包含至少一种用于聚合物的抗静电剂或一种用于聚合物的防雾剂或至少一种农药或至少一种反应性施胶剂的聚合物粉末为重要的。

上述聚合物水分散体或例如可通过喷雾干燥而从中得到的包含效应物质的聚合物粒子例如用于在化妆品和药物配制剂中,在表面涂层中,在纸、皮革和纺织品的制备中,在饲养动物的配制剂中以及在用于农业和林业的农业化学品中例如作为包含农药的配制剂组分使聚合物对于UV辐射、氧和热的作用稳定。

在最后提到的应用中,水分散体或包含至少一种农药且可通过挥发性组分蒸发而从中得到的聚合物粉末例如用于对抗有害微生物和/或用于调节植物生长和/或用于对抗不想要的植物生长和/或用于对抗不想要的昆虫或螨虫对植物的侵染和/或用于对抗植物病原性真菌和/或用于种子处理。水分散体或可从中得到的聚合物粉末优选以通常用于此应用的农药配制剂的形式。

包含至少一种农药作为活性物质,例如通过喷雾干燥而从本发明制备的水分散体中得到的聚合物粉末例如为工业上特别重要的。根据本发明的另一个实施方案,可通过使包含至少一种农药的细乳液聚合而得到的水分散体用于植物保护。

用于对抗有害微生物和/或用于调节植物生长和/或用于对抗不想要的植物生长和/或用于对抗不想要的昆虫或螨虫对植物的侵染和/或用于对抗植物病原性真菌和/或用于种子处理的方法包括用有效量的本发明方法制备的分散体处理真菌/昆虫、它们的栖息地或待保护以防真菌或昆虫侵染的植物、土壤或有用植物的种子,或不想要的植物。

对抗不想要的植物生长意指对抗/破坏在不想要它们的地方生长的植物,例如如下类型的双子叶植物:白芥属(*Sinapis*)、独行菜属(*Lepidium*)、拉拉藤属(*Galium*)、繁缕属(*Stellaria*)、母菊属(*Matricaria*)、春黄菊属(*Anthemis*)、牛膝菊属(*Galinsoga*)、藜属(*Chenopodium*)、荨麻属(*Urtica*)、千里光属(*Senecio*)、苋属(*Amaranthus*)、马齿苋属(*Portulaca*)、苍耳属(*Xanthium*)、旋花属(*Convolvulus*)、番薯属(*Ipomoea*)、蓼属(*Polygonum*)、田菁属(*Sesbania*)、豚草属(*Ambrosia*)、蓟属(*Cirsium*)、飞廉属(*Carduus*)、苦苣菜属(*Sonchus*)、茄属(*Solanum*)、蔊菜属(*Rorippa*)、节节菜属(*Rotala*)、母草属(*Lindernia*)、野芝麻属(*Lamium*)、婆婆纳属(*Veronica*)、苘麻属

(*Abutilon*)、刺酸模属(*Emex*)、曼陀罗属(*Datura*)、堇菜属(*Viola*)、鼬瓣花属(*Galeopsis*)、罂粟属(*Papaver*)、矢车菊属(*Centaurea*)、车轴草属(*Trifolium*)、毛茛属(*Ranunculus*)、蒲公英属(*Taraxacum*)。

如下属的单子叶植物：稗属(*Echinochloa*)、狗尾草属(*Setaria*)、黍属(*Panicum*)、马唐属(*Digitaria*)、梯牧草属(*Phleum*)、早熟禾属(*Poa*)、羊茅属(*Festuca*)、穆属(*Eleusine*)、臂形草属(*Brachiaria*)、黑麦草属(*Lolium*)、雀麦属(*Bromus*)、燕麦属(*Avena*)、莎草属(*Cyperus*)、高粱属(*Sorghum*)、冰草属(*Agropyron*)、狗牙根属(*Cynodon*)、雨久花属(*Monochoria*)、*Fimbristylis*、慈姑属(*Sagittaria*)、荸荠属(*Eleocharis*)、蔗草属(*Scirpus*)、雀稗属(*Paspalum*)、鸭嘴草属(*Ischaemum*)、尖瓣花属(*Sphenoclea*)、龙爪茅属(*Dactyloctenium*)、剪股颖属(*Agrostis*)、看麦娘属(*Alopecurus*)、*Apera*。

术语“不想要的昆虫或螨虫”描述但不限于如下种类：

鳞翅目(*Lepidoptera*)，例如小地老虎(*Agrotis ypsilon*)、黄地老虎(*Agrotis segetum*)、木棉虫(*Alabama argillacea*)、黎豆夜蛾(*Anticarsia gemmatalis*)、*Argyresthia conjugella*、叉纹夜蛾(*Autographa gamma*)、树尺蠖(*Bupalus piniarius*)、*Cacoecia murinana*、*Capua reticulana*、*Cheimatobia brumata*、云杉色卷蛾(*Choristoneura fumiferana*)、*Choristoneura occidentalis*、二化螟(*Cirphis unipuncta*)、苹果小卷蛾(*Cydia pomonella*)、松毛虫(*Dendrolimus pini*)、黄瓜绢野螟(*Diaphania nitidalis*)、西南玉米秆草螟(*Diatraea grandiosella*)、埃及钻夜蛾(*Earias insulana*)、南美玉米苗斑螟(*Elasmopalpus lignosellus*)、女贞细卷蛾(*Eupoecilia ambiguella*)、*Evetria bouliana*、*Feltia subterranea*、蜡螟(*Galleria mellonella*)、李小食心虫(*Grapholitha funebrana*)、梨小食心虫(*Grapholitha molesta*)、棉铃虫(*Heliothis armigera*)、烟芽夜蛾(*Heliothis virescens*)、玉米穗虫(*Heliothis zea*)、菜螟(*Hellula undalis*)、*Hibernia defoliaria*、美国白蛾(*Hyphantria cunea*)、苹果巢蛾(*Hyponomeuta malinellus*)、番茄虫蛾(*Keiferia lycopersicella*)、*Lambdina fiscellaria*、甜菜夜蛾(*Laphygma exigua*)、咖啡潜叶蛾(*Leucoptera coffeella*)、旋纹潜蛾(*Leucoptera scitella*)、*Lithocolletis blancardella*、葡萄浆果小卷蛾(*Lobesia botrana*)、甜菜网螟

(*Loxostege sticticalis*)、舞毒蛾(*Lymantria dispar*)、模毒蛾(*Lymantria monacha*)、桃潜蛾(*Lyonetia clerkella*)、黄褐天幕毛虫(*Malacosoma neustria*)、甘蓝夜蛾(*Mamestra brassicae*)、黄杉毒蛾(*Orgyia pseudotsugata*)、玉米螟(*Ostrinia nubilalis*)、小眼夜蛾(*Panolis flammea*)、棉花红铃虫(*Pectinophora gossypiella*)、疆夜蛾(*Peridroma saucia*)、圆掌舟蛾(*Phalera bucephala*)、马铃薯麦蛾(*Phthorimaea operculella*)、柑桔潜叶蛾(*Phyllocnistis citrella*)、欧洲粉蝶(*Pieris brassicae*)、苜蓿绿夜蛾(*Plathypena scabra*)、菜蛾(*Plutella xylostella*)、大豆夜蛾(*Pseudoplusia includens*)、*Rhyacionia frustrana*、*Scrobipalpula absoluta*、麦蛾(*Sitotroga cerealella*)、葡萄卷叶蛾(*Sparganothis pilleriana*)、草地夜蛾(*Spodoptera frugiperda*)、海灰翅夜蛾(*Spodoptera littoralis*)、斜纹夜蛾(*Spodoptera litura*)、*Thaumatopoea pityocampa*、绿色橡木飞蛾(*Tortrix viridana*)、粉纹夜蛾(*Trichoplusia ni*)和 *Zeiraphera canadensis*;

甲虫(鞘翅目(*Coleoptera*)), 例如梨窄吉丁(*Agrilus sinuatus*)、直条叩头虫(*Agriotes lineatus*)、暗色叩头虫(*Agriotes obscurus*)、*Amphimallus solstitialis*、*Anisandrus dispar*、墨西哥棉铃象(*Anthonomus grandis*)、苹花象(*Anthonomus pomorum*)、甜菜隐食甲(*Atomaria linearis*)、纵坑切梢小蠹(*Blastophagus piniperda*)、*Blitophaga undata*、蚕豆象(*Bruchus rufimanus*)、豌豆象(*Bruchus pisorum*)、欧洲兵豆象(*Bruchus lentis*)、苹卷象(*Byctiscus betulae*)、甜菜大龟甲(*Cassida nebulosa*)、*Cerotoma trifurcata*、白菜籽龟象(*Ceuthorrhynchus assimilis*)、芜菁龟象(*Ceuthorrhynchus napi*)、甜菜胫跳甲(*Chaetocnema tibialis*)、*Conoderus vespertinus*、石刁柏负泥虫(*Crioceris asparagi*)、*Diabrotica longicornis*、*Diabrotica 12-punctata*、玉米根叶甲(*Diabrotica virgifera*)、墨西哥豆瓢虫(*Epilachna varivestis*)、烟草跳甲(*Epitrix hirtipennis*)、棉灰蒙象变种(*Eutinobothrus brasiliensis*)、欧洲松树皮象(*Hylobius abietis*)、埃及苜蓿叶象(*Hypera brunneipennis*)、紫苜蓿叶象(*Hypera postica*)、云杉八齿小蠹(*Ips typographus*)、烟草负泥虫(*Lema bilineata*)、黑角负泥虫(*Lema melanopus*)、马铃薯叶甲(*Leptinotarsa decemlineata*)、*Limonius*

californicus、稻水象甲(*Lissorhoptrus oryzophilus*)、玉米叩甲(*Melanotus communis*)、油菜露尾甲(*Meligethes aeneus*)、大栗鳃金龟(*Melolontha hippocastani*)、五月鳃金龟(*Melolontha melolontha*)、水稻负泥虫(*Oulema oryzae*)、葡萄黑耳喙象(*Otiorrhynchus sulcatus*)、草莓根象甲(*Otiorrhynchus ovatus*)、辣根猿叶甲(*Phaedon cochleariae*)、*Phyllotreta chrysocephala*、食叶鳃金龟属(*Phyllophaga* sp.)、庭园发丽金龟(*Phyllopertha horticola*)、大豆淡足跳甲(*Phyllotreta nemorum*)、黄曲条菜跳甲(*Phyllotreta striolata*)、日本金龟子(*Popillia japonica*)、豌豆叶象(*Sitona lineatus*)和谷象(*Sitophilus granaria*);

双翅目(Diptera), 例如埃及伊蚊(*Aedes aegypti*)、刺扰伊蚊(*Aedes vexans*)、墨西哥果蝇(*Anastrepha ludens*)、五斑按蚊(*Anopheles maculipennis*)、地中海实蝇(*Ceratitis capitata*)、蛆症金蝇(*Chrysomya bezziana*)、*Chrysomya hominivorax*、*Chrysomya macellaria*、高粱瘿蚊(*Contarinia sorghicola*)、*Cordylobia anthropophaga*、尖音库蚊(*Culex pipiens*)、瓜蝇(*Dacus cucurbitae*)、油橄榄实蝇(*Dacus oleae*)、油菜叶瘿蚊(*Dasineura brassicae*)、小毛厕蝇(*Fannia canicularis*)、马蝇(*Gasterophilus intestinalis*)、刺舌蝇(*Glossina morsitans*)、*Haematobia irritans*、*Haplodiplosis equestris*、花生田灰地种蝇(*Hylemyia platura*)、纹皮蝇(*Hypoderma lineata*)、蔬菜斑潜蝇(*Liriomyza sativae*)、美国潜叶蝇(*Liriomyza trifolii*)、*Lucilia caprina*、铜绿蝇(*Lucilia cuprina*)、丝光绿蝇(*Lucilia sericata*)、*Lycoria pectoralis*、麦瘿蚊(*Mayetiola destructor*)、家蝇(*Musca domestica*)、厩腐蝇(*Muscina stabulans*)、羊狂蝇(*Oestrus ovis*)、欧洲麦秆蝇(*Oscinella frit*)、天仙子泉蝇(*Pegomya hysocyami*)、葱蝇(*Phorbia antiqua*)、萝卜蝇(*Phorbia brassicae*)、*Phorbia coarctata*、樱桃实蝇(*Rhagoletis cerasi*)、苹果实蝇(*Rhagoletis pomonella*)、*Tabanus bovinus*、*Tipula oleracea* 和欧洲大蚊(*Tipula paludosa*);

缨翅目(Thysanoptera), 例如烟褐蓟马(*Frankliniella fusca*)、苜蓿花蓟马(*Frankliniella occidentalis*)、东方花蓟马(*Frankliniella tritici*)、桔硬蓟马(*Scirtothrips citri*)、稻蓟马(*Thrips oryzae*)、棕榈蓟马(*Thrips palmi*)和烟

蓟马(*Thrips tabaci*);

膜翅目(Hymenoptera), 例如新疆菜叶蜂(*Athalia rosae*)、切叶蚁(*Atta cephalotes*)、*Atta sexdens*、*Atta texana*、*Hoplocampa minuta*、苹叶蜂(*Hoplocampa testudinea*)、小黄家蚁(*Monomorium pharaonis*)、热带火蚁(*Solenopsis geminata*)和红火蚁(*Solenopsis invicta*);

异翅目(Heteroptera), 例如拟绿蝽(*Acrosternum hilare*)、玉米长蝽(*Blissus leucopterus*)、黑斑烟盲蝽(*Cyrtopeltis notatus*)、棉红蝽(*Dysdercus cingulatus*)、*Dysdercus intermedius*、麦扁盾蝽(*Eurygaster integriceps*)、*Euschistus impictiventris*、棉红铃喙缘蝽(*Leptoglossus phyllopus*)、美洲牧草盲蝽(*Lygus lineolaris*)、牧草盲蝽(*Lygus pratensis*)、稻绿蝽(*Nezara viridula*)、甜菜拟网蝽(*Piesma quadrata*)、*Solubea insularis* 和 *Thyanta perditor*;

同翅目(Homoptera), 例如 *Acyrtosiphon onobrychis*、落叶松球蚜(*Adelges laricis*)、*Aphidula nasturtii*、甜菜蚜(*Aphis fabae*)、草莓根蚜(*Aphis forbesi*)、苹果蚜(*Aphis pomi*)、棉蚜(*Aphis gossypii*)、北美茶藨子蚜(*Aphis grossulariae*)、*Aphis schneideri*、卷叶蚜(*Aphis spiraecola*)、*Aphis sambuci*、豌豆蚜(*Acyrtosiphon pisum*)、马铃薯蚜(*Aulacorthum solani*)、*Brachycaudus cardui*、杏圆尾蚜(*Brachycaudus helichrysi*)、*Brachycaudus persicae*、*Brachycaudus prunicola*、甘蓝蚜(*Brevicoryne brassicae*)、*Capitophorus horni*、*Cerosipha gossypii*、*Chaetosiphon fragaefolii*、*Cryptomyzus ribis*、高加索冷杉椎球蚜(*Dreyfusia nordmanniana*)、云杉椎球蚜(*Dreyfusia piceae*)、居根西圆尾蚜(*Dysaphis radicola*)、*Dysaulacorthum pseudosolani*、*Dysaphis plantaginea*、*Dysaphis pyri*、蚕豆微叶蝉(*Empoasca fabae*)、桃大尾蚜(*Hyalopterus pruni*)、*Hyperomyzus lactucae*、麦长管蚜(*Macrosiphum avenae*)、大戟长管蚜(*Macrosiphum euphorbiae*)、蔷薇管蚜(*Macrosiphon rosae*)、*Megoura viciae*、巢菜修尾蚜(*Melanaphis pyrarius*)、麦无网蚜(*Metopolophium dirhodum*)、*Myzodes persicae*、冬葱瘤额蚜(*Myzus ascalonicus*)、*Myzus cerasi*、李瘤蚜(*Myzus varians*)、*Nasonovia ribis-nigri*、稻飞虱(*Nilaparvata lugens*)、囊柄瘦绵蚜

(*Pemphigus bursarius*)、蔗飞虱(*Perkinsiella saccharicida*)、忽布疣蚜(*Phorodon humuli*)、苹木虱(*Psylla mali*)、梨木虱(*Psylla piri*)、冬葱瘤蛾蚜(*Rhopalomyzus ascalonicus*)、玉米蚜(*Rhopalosiphum maidis*)、禾谷溢管蚜(*Rhopalosiphum padi*)、*Rhopalosiphum insertum*、*Sappaphis mala*、*Sappaphis mali*、麦二叉蚜(*Schizaphis graminum*)、*Schizoneura lanuginosa*、麦长管蚜(*Sitobion avenae*)、白粉虱(*Trialeurodes vaporariorum*)、*Toxoptera aurantii* 和葡萄根瘤蚜(*Viteus vitifolii*);

白蚁(等翅目(*Isoptera*)), 例如 *calotermes flavicollis*、*Leucotermes flavipes*、欧洲散白蚁(*Reticulitermes lucifugus*)和 *Termes natalensis*;

直翅目(*Orthoptera*)), 例如居屋艾蟋(*Acheta domestica*)、东方蜚蠊(*Blatta orientalis*)、德国小蠊(*Blattella germanica*)、欧洲球蝮(*Forficula auricularia*)、蝼蛄(*Gryllotalpa gryllotalpa*)、飞蝗(*Locusta migratoria*)、双纹黑蝗(*Melanoplus bivittatus*)、红足黑蝗(*Melanoplus femur-rubrum*)、墨西哥黑蝗(*Melanoplus mexicanus*)、迁飞黑蝗(*Melanoplus sanguinipes*)、石栖黑蝗(*Melanoplus spretus*)、条纹红蝗(*Nomadacris septemfasciata*)、美洲蟑螂(*Periplaneta americana*)、美洲沙漠蝗(*Schistocerca americana*)、*Schistocerca peregrina*、*Stauronotus maroccanus* 和庭疾灶螽(*Tachycines asynamorus*);

蜘蛛纲(*Arachnoidea*), 例如蜱螨目(*Acarina*), 例如软蜱科(*Argasidae*)、硬蜱科(*Ixodidae*)和疥螨科(*Sarcoptidae*)如长星形壁虱(*Amblyomma americanum*)、热带花蜱(*Amblyomma variegatum*)、波斯锐缘蜱(*Argas persicus*)、牛壁虱(*Boophilus annulatus*)、*Boophilus decoloratus*、微小牛蜱(*Boophilus microplus*)、*Dermacentor silvarum*、*Hyalomma truncatum*、蓖子硬蜱(*Ixodes ricinus*)、*Ixodes rubicundus*、*Ornithodoros moubata*、*Otobius megnini*、鸡皮刺螨(*Dermanyssus gallinae*)、绵羊疥病(*Psoroptes ovis*)、*Rhipicephalus appendiculatus*、*Rhipicephalus evertsi*、人疥螨(*Sarcoptes scabiei*)，和瘰螨属(*Eriophyidae* spp.)如苹果刺锈螨(*Aculus schlechtendali*)、*Phyllocoptera oleivora* 和 *Eriophyes sheldoni*; 细螨属(*Tarsonemidae* spp.) 如 *Phytonemus pallidus* 和侧多食跗线螨

(*Polyphagotarsonemus latus*); 细须螨属(*Tenuipalpidae* spp.)如紫红短须螨(*Brevipalpus phoenicis*); 叶螨属(*Tetranychidae* spp.)如朱砂叶螨(*Tetranychus cinnabarinus*)、神泽叶螨(*Tetranychus kanzawai*)、太平洋叶螨(*Tetranychus pacificus*)、棉叶螨(*Tetranychus telarius*)和二点叶螨(*Tetranychus urticae*)、苹果叶螨(*Panonychus ulmi*)、柑桔叶螨(*Panonychus citri*)和 *Oligonychus pratensis*;

线虫类(Nematodes), 尤其是寄生于植物上的线虫类, 例如植物根结线虫, 北方根结线虫(*Meloidogyne hapla*)、南方根结线虫(*Meloidogyne incognita*)、爪哇根结线虫(*Meloidogyne javanica*)和其他根结线虫属(*Meloidogyne*); 形成胞囊的线虫, 马铃薯金线虫(*Globodera rostochiensis*)和其他球胞囊属(*Globodera*); 禾谷胞囊线虫(*Heterodera avenae*)、大豆胞囊线虫(*Heterodera glycines*)、甜菜胞囊线虫(*Heterodera schachtii*)、三叶草胞囊线虫(*Heterodera trifolii*)和其他胞囊线虫属(*Heterodera*); 种子肿瘿线虫, 粒线虫属(*Anguina*); 茎叶线虫, 滑刃线虫属(*Aphelenchoides*); 刺线虫, 杂草刺线虫(*Belonolaimus longicaudatus*)和其他针刺线虫属(*Belonolaimus*); 松线虫, 松材线虫(*Bursaphelenchus xylophilus*)和其他伞滑刃线虫属(*Bursaphelenchus*); 环形线虫, 环纹线虫属(*Criconema*)、小环线虫属(*Criconemella*)、轮线虫属(*Criconemoides*)、中环线虫属(*Mesocriconema*); 球茎线虫, 腐烂茎线虫(*Ditylenchus destructor*)、甘薯茎线虫(*Ditylenchus dipsaci*)和其他茎线虫属(*Ditylenchus*); 锥线虫, 锥线虫属(*Dolichodorus*); 螺旋形线虫(spiral nematodes), *Helicotylenchus multicinctus* 和其他 *Helicotylenchus* 属; 鞘线虫和鞘形(sheathoid)线虫, 鞘线虫属(*Hemicycliophora*)和 *Hemicriconemoides* 属; *Hirshmanniella* 属; 冠线虫, *Hoploaimus* 属; 伪根结线虫, 珍珠线虫属(*Nacobbus*); 针线虫, *Longidorus elongatus* 和其他长针线虫属(*Longidorus*); 根腐线虫, *Pratylenchus neglectus*、穿刺根腐线虫(*Pratylenchus penetrans*)、*Pratylenchus curvatus*、*Pratylenchus goodeyi* 和其他根腐线虫属(*Pratylenchus*); 穿孔线虫, 香蕉穿孔线虫(*Radopholus similis*)和其他穿孔线虫属(*Radopholus*); 肾形线虫, *Rotylenchus robustus* 和其他盘旋线虫属

(*Rotylenchus*); *Scutellonema* 属; 残根线虫, *Trichodorus primitivus* 和其他毛刺线虫属(*Trichodorus*)、拟毛刺属(*Paratrichodorus*); 阻长线虫, *Tylenchorhynchus claytoni*、*Tylenchorhynchus dubius* 和其他矮化线虫属(*Tylenchorhynchus*); 柑桔线虫, 垫刃线虫属(*Tylenchulus*); 剑线虫, 剑线虫属(*Xiphinema*);

和例如稻病原体, 即稻水象甲(rice water weevil)(稻水象甲(*Lissorhoptus oryzaphilus*))、水稻二化螟(rice stem borer)(二化螟(*Chilo suppressalis*))、稻纵卷叶螟(rice leaf roller)、稻负泥甲(rice leaf beetle)、稻潜叶虫(rice leaf miner)(*Agromyca oryzae*)、叶蝉(leafhoppers)(黑尾叶蝉属(*Nephotettix* spp.)); 尤其是更小的褐飞虱(brown leafhopper)、稻青大叶蝉(green rice leafhopper)、飞虱(planthoppers)(飞虱科(*Delphacidae*); 尤其是白背飞虱(white backed planthopper)、稻褐飞虱(brown rice planthopper))、 蝽(stinkbugs)。

术语“植物病原性真菌”描述但不限于如下物种:

禾谷类中的禾白粉菌(*Blumeria graminis*)(白粉病), 葫芦科植物上的二孢白粉菌(*Erysiphe cichoracearum*)和单丝壳白粉菌(*Sphaerotheca fuliginea*), 苹果上的苹果白粉病菌(*Podosphaera leucotricha*), 葡萄藤上的葡萄钩丝壳(*Uncinula necator*), 禾谷类上的柄锈菌(*Puccinia*)属, 棉花、稻和草坪上的丝核菌(*Rhizoctonia*)属, 禾谷类和甘蔗上的黑粉菌(*Ustilago*)属, 苹果上的黑星病菌(*Venturia inaequalis*), 禾谷类、稻和草坪中的平脐蠕孢(*Bipolaris*)属和内脐蠕孢(*Drechslera*)属, 小麦上的颖枯壳针孢(*Septoria nodorum*), 草莓、蔬菜、观赏植物和葡萄藤上的灰葡萄孢(*Botrytis cinerea*), 香蕉、花生和禾谷类上的球腔菌(*Mycosphaerella*)属, 小麦和大麦上的眼斑病菌(*Pseudocercospora herpotrichoides*), 稻上的稻瘟病菌(*Pyricularia oryzae*), 土豆和西红柿上的致病疫霉(*Phytophthora infestans*), 葫芦科植物和啤酒花上的假霜霉(*Pseudoperonospora*)属, 葡萄藤上的葡萄生单轴霉(*Plasmopara viticola*), 水果和蔬菜上的链格孢(*Alternaria*)属, 以及链孢霉(*Fusarium*)属和轮枝孢(*Verticillium*)属, 稻类植物和如果合适的话它们的种子上的平脐蠕孢(*Bipolaris*)属和内脐蠕孢(*Drechslera*)属以及稻瘟病菌

(*Pyricularia oryzae*)、筐木伏革菌(*Corticium sasakii*)(同物异名立枯丝核菌(*Rhizoctonia solani*))和宫部旋孢腔菌(*Cochliobolus miyabeanus*),材料如木材上的拟青霉(*Paecilomyces variotii*)。

如果农药为杀真菌剂或除草剂/安全剂或生长调节剂,则包含农药的水分散体例如在聚合物粒子中通常以 5-50 重量%的量包含活性物质,或者如果农药为杀虫剂,则量为 0.01-60 重量%。

可使用存在于本发明制备的水分散体的聚合物中的农药以控制不想要的植物生长和/或对抗植物病原性昆虫和/或植物病原性真菌。可根据本发明方法得到的包含农药的聚合物水分散体可任选包含额外的适于配制剂的助剂,例如表面活性剂如润湿剂、粘着剂或分散剂、消泡剂、增稠剂、载体、防冻剂和杀菌剂。

如果使用载体,尤其用于固体配制剂,则它们因此通常以 0.1-99 重量%,优选 10-80 重量%的量存在于配制剂中。如果使用它们的话,则配制剂中其他助剂的量例如为 0.1-40 重量%。

上述试剂的重要性和相应用途取决于所需的配制剂类型和活性物质的性质。

增稠剂(即赋予配制剂以假塑性流动行为,即在静止时粘度高且在搅拌状态下粘度低的化合物)的实例例如为多糖或有机层状矿物,如黄原胶(来自 Kelco 的 Kelzan[®])、Rhodopol[®] 23(Rhone-Poulenc)或 Veegum[®](R. T. Vanderbilt)或 Attaclay[®](Engelhardt)。

例如聚硅氧烷乳液(例如 Silikon[®] SRE, Wacker 或来自 Rhodia 的 Rhodorsil[®]),长链醇,脂肪酸,有机氟化合物和它们的混合物适合作为消泡剂。

杀菌剂可例如用以稳定含水农药配制剂。合适的杀菌剂例如为来自 ICI 的 Proxel[®]或来自 Thor Chemie 的 Acticide[®] RS 和来自 Rohm & Haas 的 Kathon[®] MK。

适合的防冻剂例如为乙二醇、丙二醇或甘油。

载体的实例为磨碎的天然矿物(如高岭土、粘土、滑石、白垩)和磨碎的合成矿物(如高度分散的硅石、硅酸盐)。

乳化剂的实例为非离子和阴离子乳化剂(如聚氧乙烯脂肪醇醚、烷基磺酸盐和芳基磺酸盐)以及以下提到的分散剂。

表面活性剂的实例为木素磺酸、萘磺酸、苯酚磺酸、二丁基萘磺酸的碱金属盐、碱土金属盐和铵盐, 烷基芳基磺酸盐, 烷基硫酸盐, 烷基磺酸盐, 脂肪醇硫酸盐, 脂肪酸和硫酸化脂肪醇乙二醇醚; 还有磺化萘和萘衍生物与甲醛的缩合物, 萘或萘磺酸与苯酚和甲醛的缩合物, 聚氧乙烯辛基酚醚, 乙氧基化异辛基酚, 辛基酚和壬基酚, 烷基酚聚乙二醇醚, 三丁基苯基聚乙二醇醚, 三硬脂基苯基聚乙二醇醚, 烷基芳基聚醚醇, 醇和脂肪醇氧化乙烯缩合物, 乙氧基化蓖麻油, 聚氧乙烯烷基醚, 乙氧基化聚氧丙烯, 月桂醇聚乙二醇醚缩醛, 山梨醇酯, 木素亚硫酸盐废液和甲基纤维素。

可提到的配制剂类型的实例为可乳化的浓缩物、悬浮液、可溶性浓缩物、可分散性浓缩物、糊、丸、可湿性粉末、可撒粉粉末(DP)或水溶性或水分散性颗粒(GR、FG、GG、MG)。用于种子处理的标准配制剂类型为FS(流动性浓缩物)、LS(溶液)、DS(用于干处理的粉末)、WS(用于浆处理的水分散性粉末)、SS(水溶性粉末 SS)和 ES(乳液)。这些配制剂的制备和为此所需的技术为本领域技术人员已知的(参看 US 3 060 084, EP-A 707 445(对于液体浓缩物), Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, 1967年12月4日, 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 第4版, McGraw-Hill, New York, 1963, 第8-57及随后各页, WO 91/13546, US 4 172 714, US 4 144 050, US 3 920 442, US 5 180 587, US 5 232 701, US 5 208 030, GB 2 095 558, US 3 299 566, Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley and Sons Inc., New York, 1961, Hance 等, Weed Control Handbook, 第8版, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989 和 Mollet, H., Grubemann, A., Formulation Technology, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim (德国), 2001, 2. D. A. Knowles, Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998 (ISBN 0-7514-0443-8)。

颗粒例如为磨碎的且与 95.5%载体结合。就这点而言标准方法为挤出、喷雾干燥或流化床。由此得到用于直接应用的颗粒。

中至高沸点的石油馏分如煤油或柴油，还有煤焦油和植物或动物来源的油，脂族、环状和芳族烃如甲苯、二甲苯、石蜡、四氢化萘、烷基化萘或其衍生物、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、环己醇、环己酮、异佛尔酮或强极性溶剂如二甲亚砷、N-甲基吡咯烷酮或水适于制备可直接喷雾的液体、乳液、糊或油分散体。

粉末、撒播用制剂和粉剂可以通过将包含活性物质的聚合物水分散体或可例如通过喷雾干燥从中得到的粉末与固体载体混合或共同研磨而制备。

颗粒如涂覆颗粒、浸渍颗粒和均质颗粒可以通过使根据本发明制备的产物粘附在固体载体上而制备。固体载体例如为矿土如硅胶、硅酸盐、滑石、高岭土、活性粘土(attaclay)、石灰石、石灰、白垩、红玄武土、黄土、粘土、白云石、硅藻土、硫酸钙、硫酸镁、氧化镁，磨碎的合成材料，肥料如硫酸铵、磷酸铵、硝酸铵或尿素，以及植物产品如谷粉、树皮粉、木粉和坚果壳粉，纤维素粉和其它固体载体。如果需要的话，可将得到的最终产物在额外的处理以前干燥。

本发明还包括已用包含农药的聚合物水分散体处理的种子。通常用于种子处理的农药的消耗量为 0.1-10kg/100kg 种子，优选 1-5kg/100kg，尤其是 1-2.5kg/100kg。

关于其他应用，也可将常规添加剂，例如消泡剂、增稠剂、抗生物剂、缓冲剂、防冻剂、脂肪和/或油加入本发明分散体中。本发明分散体的应用基本上取决于分散体中所包含的效应物质。例如，包含 UV 吸收剂的水分散体或从中得到的粉末用于化妆品配制剂或用于使聚合物，尤其是使由聚合物如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚酰胺或聚酯制成的任何形状的片材或模制品对于 UV 辐射作用稳定。片材对于 UV 辐射稳定对于用于温室的那些片材尤其重要。

除在片材领域应用外，包含 UV 吸收剂的本发明产物也可用于稳定由其制备任何形状的模制品的聚合物。这种聚合物的实例尤其为聚乙烯、聚丙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物(ABS)和 PVC。例如窗框部件由用 UV 吸收剂稳定的 PVC 制备。

用效应物质稳定聚合物的另外实例可从 *Plastics Additives Handbook*, 第5版, Hanser Verlag, ISBN 1-56990-295-X 中得到。包含 UV 吸收剂的水分散体或从中得到的聚合物粉末也可与例如包含用于聚合物的稳定剂如抗氧化剂的本发明其他分散体一起用于稳定聚合物和表面涂层。

在制备纸中将根据本发明得到的包含烷基双烯酮和/或链烯基琥珀酸酐的聚合物水分散体或可通过干燥而从中得到的聚合物粉末加入纸浆中作为纸浆施胶剂。包含烷基双烯酮的聚合物水分散体也可用作表面施胶剂, 这些分散体使用薄膜压机或施胶压机或堰辊而施加。

实施例

实施例中指定的百分数表示重量百分数。细乳液的液滴大小使用 Coulter N4 Plus Particle Analyzer 在 0.01 重量%乳液试样上测定。聚合物分散粒子的平均粒度使用 Coulter LS 230 在 0.01 重量%水分散体试样上测定。

实施例 1

将 47.5g 粉状 UV 吸收剂 4-(正辛基氧基)-2-羟基二苯甲酮在环境温度下在 15 分钟内溶于 225.7g 甲基丙烯酸甲酯和 11.9g 平均摩尔质量 M_w 为 550 的聚异丁烯(Glissopal[®] 550)的混合物中。

然后将此溶液引入 4.8g 15%月桂基硫酸钠水溶液与 555.8g 水的溶液中, 并在其中乳化。随后将因此制备的粗乳液通过三次通过 APV-Gaulin 高压均化器(150 巴)得到约 200nm 的液滴大小。此细乳液贮存稳定。

将 203g(总量的 24%)细乳液放置在反应器中并加热至 80°C。然后在 80°C 下同时加入 7.1g 2%过硫酸钠水溶液。随后, 同时分别进料, 每种情况下在 60 分钟内计量加入 642.7g(总量的 76%)细乳液以及 23.8g 水和 11.9g 四丙烯酸季戊四醇酯的搅拌混合物(乳液)。然后将反应混合物在 80°C 下搅拌另外 30 分钟。之后, 使约 10%的单体聚合。

为了使剩余单体聚合, 将 111.6g 2%过硫酸钠水溶液计量加入反应混合物中, 经 60 分钟加热至 80°C, 随后将混合物在 80°C 下搅拌另外 60 分钟使后聚合, 然后使它冷却至 25°C, 通过 500 μ m 和 125 μ m 钢丝网筛过滤以除去凝结物。

因此得到聚合物粒子平均粒度为 156nm 的聚合物水分散体。如通过干燥水分散体得到的粉状聚合物粒子的电子显微照片显示,参看图 1,UV 吸收剂由聚合物涂覆。因此,这些为 UV 吸收剂在芯中且聚合物在壳中的芯-壳粒子。

实施例 2

将 68g 粉状 UV 吸收剂 4-(正辛基氧基)-2-羟基二苯甲酮在环境温度下在 15 分钟内溶于 323g 甲基丙烯酸甲酯和 17g 平均摩尔质量 M_w 为 1000 的聚异丁烯(Glissopal[®] 550)的混合物中。

然后将该溶液引入 6.8g15%月桂基硫酸钠水溶液和 437.8g 去离子水的溶液中并乳化。随后将因此制备的粗乳液通过三次通过 APV-Gaulin 高压均化器(150 巴)得到约 200nm 的液滴大小。此细乳液贮存稳定。

将 204.5g(总量的 24%)细乳液放置在反应器中并加热至 80°C。然后在 80°C 下同时加入 10.2g2%过硫酸钠水溶液。随后,同时分别进料,每种情况下在 60 分钟内计量加入 648.0g(总量的 76%)细乳液以及 34g 去离子水和 17g 四丙烯酸季戊四醇酯的搅拌混合物(乳液)。然后将反应混合物在 80°C 下搅拌另外 30 分钟。之后,使约 10%的单体聚合。

为了完成聚合,将 159.8g2%过硫酸钠水溶液计量加入反应混合物中,经 60 分钟加热至 80°C,随后将混合物在 80°C 下搅拌另外 60 分钟以随后聚合,然后使它冷却至 25°C,通过 500 μ m 和 125 μ m 钢丝网筛过滤以除去凝结核。

得到聚合物粒子的平均粒度为 61nm 的聚合物水分散体。如通过干燥水分散体得到的粉状聚合物粒子的电子显微照片显示,聚合物粒子涂覆 UV 吸收剂。因此,这些为 UV 吸收剂在芯中且聚合物在壳中的芯-壳粒子。

实施例 3

将 46g 粉状 UV 吸收剂 4-(正辛基氧基)-2-羟基二苯甲酮在环境温度下在 15 分钟内溶于 218.5g 甲基丙烯酸甲酯和 11.5g 来自 Chevron-Phillips 的 C₂₀-C₂₄ α -烯烃馏分的混合物中。

然后将该溶液引入在 537.62g 去离子水中的 4.6g15%月桂基硫酸钠水溶液中并乳化。随后将因此制备的粗乳液使用超声波 10 分钟得到约

182nm 的液滴大小。此细乳液贮存稳定。

将 196.34g(总量的 24%)细乳液放置在反应器中并加热至 80℃。然后在 80℃下同时加入 6.9g2%过硫酸钠水溶液。随后,每种情况下在 60 分钟内同时计量加入 621.8g(总量的 76%)细乳液以及 35.65g 由 23g 去离子水、1.15g15%月桂基硫酸钠水溶液和 11.5g 四丙烯酸季戊四醇酯组成的含水乳液。然后将反应混合物在 80℃下搅拌另外 30 分钟并经 60 分钟计量加入 108.1g2%过硫酸钠水溶液,搅拌在 80℃下进行另外 60 分钟,然后使分散体冷却至 25℃,通过 500 μ m 和 125 μ m 钢丝网筛过滤以除去凝结物(约 0.3g)。因此得到聚合物粒子平均粒度为 178nm 的聚合物水分散体。分散体贮存稳定。

实施例 4

将 52g 抗氧化剂 Irganox[®] 1076 FF(Ciba)在环境温度下在 15 分钟内溶于 247.0g 甲基丙烯酸甲酯和 16g 聚异丁烯(Glissopal 1000)的混合物中。

然后将该溶液引入在 711.62g 去离子水中的 5.2g15%月桂基硫酸钠水溶液中并乳化。随后将因此制备的粗乳液使用超声波 10 分钟得到约 194nm 的液滴大小。该细乳液贮存稳定。

将 250g(总量的 24%)细乳液放置在反应器中并加热至 80℃。然后在 80℃下同时加入 3.12g7.6%过硫酸钠水溶液和 0.78gDissolvine E - Fe 13(硫酸铁(II))。随后,每种情况下在 60 分钟内同时计量加入 791.8g(总量的 76%)细乳液和 48.88g7.6%过硫酸钠水溶液。然后将反应混合物在 80℃下搅拌另外 60 分钟,然后冷却至 25℃,通过 500 μ m 和 125 μ m 钢丝网筛过滤以除去凝结物(约 1g)。

因此得到聚合物粒子的平均粒度为 176nm 的聚合物水分散体。如通过干燥水分散体得到的粉状聚合物粒子的 Elmi 照片显示,就这点而言,这些为抗氧化剂(Irganox)发现于芯中且聚合物在壳中的芯-壳粒子。分散体贮存稳定并具有良好抗氧化作用。这些粒子在聚合物中的迁移比 Irganox 1076 FF 自身显著更小。

实施例 5

将根据实施例 1 制备的聚合物水分散体干燥以得到粉末(喷雾干燥)。

随后使 96.88 份聚乙烯(Lupolen[®] 1840 D)在双螺杆挤出机中在 200℃下与 3.12 份每次由分散体得到的粉末配混, 然后处理颗粒以得到厚度为 100 μ m 的膜。首先在该膜上测定零 UV 可见光谱为 200-800nm。然后根据 ISO 4892-2 将膜风化。每种情况下在表中给定的时间后, 在 λ_{\max} 265nm 下测量透射率。结果在表中给出。

类似的良好结果通过直接将根据实施例 1 制备的水分散体掺入类似于上述方法的聚合物中而得到。

实施例 6

将根据实施例 2 制备的水分散体喷雾干燥, 随后掺入类似于实施例 5 的 Lupolen[®] 1840 D 中。膜的暴露结果在表中给出。

比较例 1

重复实施例 5, 不同之处在于, 代替由根据实施例 5 制备的水分散体得到的聚合物粉末, 现在将 0.5%粉状 UV 吸收剂 4-(正辛基氧基)-2-羟基二苯甲酮掺入聚乙烯中, 由其制备膜, 同样根据 ISO 4892-2 将它风化, 在表中给定的时间后, 研究透射率。

表

试样根据	λ_{\max} 265nm 下的透射率[%]						吸收损失
	0 小时 后	1000 小时后	2000 小时后	3000 小时后	4000 小 时后	5000 小 时后	265nm[%] 2000 小时后
实施例 5	20	30	38	41	65	70	-18
实施例 6	22	35	40	55	62	67	-18
比较例 1	32	43	75	68	薄膜损坏		-43

实施例 7

将 32g 粉状杀真菌剂氧唑菌在室温下在 15 分钟内溶于 152g 甲基丙烯酸甲酯和 8g 平均摩尔质量 M_w 为 1000 的聚异丁烯(Glissopal[®] 1000)的混合物中。

然后将该溶液引入 16g15%月桂基硫酸钠水溶液和 707.8g 去离子水的溶液中并乳化。随后将因此制备的粗乳液通过三次通过 APV-Gaulin 高压均化器(150 巴)得到约 200nm 的液滴大小。此细乳液贮存稳定。

将 219.7g(总量的 24%)细乳液放置在反应器中并加热至 80℃。然后在 80℃下同时加入 4.8g2%过硫酸钠水溶液。随后,同时分别进料,每种情况下在 60 分钟内计量加入 696.1g(总量的 76%)细乳液以及 16g 去离子水和 8g 四丙烯酸季戊四醇酯和 0.8g15%月桂基硫酸钠水溶液的搅拌混合物(乳液)。随后将反应混合物在 80℃下搅拌另外 30 分钟。之后,使约 10%的单体聚合。

为了完成聚合,将 75.2g2%过硫酸钠水溶液计量加入反应混合物中,经 60 分钟加热至 80℃,随后将混合物在 80℃下搅拌另外 60 分钟使后聚合。聚合可通过加入 6g 叔丁基过氧化氢和额外的后反应时间而完成。然后使反应混合物冷却至 25℃,通过 500μm 并随后通过 125μm 钢丝网筛过滤以除去凝结物。

得到聚合物粒子的平均粒度为 119nm 的聚合物水分散体,粒子包含氧唑菌。分散体贮存稳定。

实施例 8

将 30g 粉状杀真菌剂氧唑菌在 80℃下在 15 分钟内溶于 190g 甲基丙烯酸甲酯和 10g 平均摩尔质量 M_w 为 440 的聚异丁烯(Indopol® L-8)的混合物中。

然后在 80℃下将该溶液引入 20g15%月桂基硫酸钠水溶液和 844.7g 去离子水的溶液中并乳化。随后在 80℃下将因此制备的粗乳液通过三次通过 APV-Gaulin 高压均化器(150 巴)得到约 200nm 的液滴大小。此细乳液仅短时间贮存稳定。

将 1098.7g(总量的 100%)细乳液在 80℃下放置在反应器中。然后在 80℃下同时加入 6g2%过硫酸钠水溶液。随后,在 60 分钟内计量加入 20g 去离子水和 10g 四丙烯酸季戊四醇酯和 1.0g15%月桂基硫酸钠水溶液的搅拌混合物(乳液)。随后将反应混合物在 80℃下搅拌另外 30 分钟。之后,使约 10%的单体聚合。

为了完成聚合,将 94g2%过硫酸钠水溶液计量加入反应混合物中,经 60 分钟加热至 80℃,随后将混合物在 80℃下搅拌另外 60 分钟使后聚合。聚合可通过加入 6g 叔丁基过氧化氢和额外的后反应时间而完成。然后使反

应混和物冷却至 25℃，通过 500 μm 并随后通过 125 μm 钢丝网筛过滤以除去凝结物。

得到聚合物粒子的平均粒度为 134nm 的聚合物水分散体。分散粒子基本包含所有已用于聚合的氧唑菌。分散体贮存稳定。

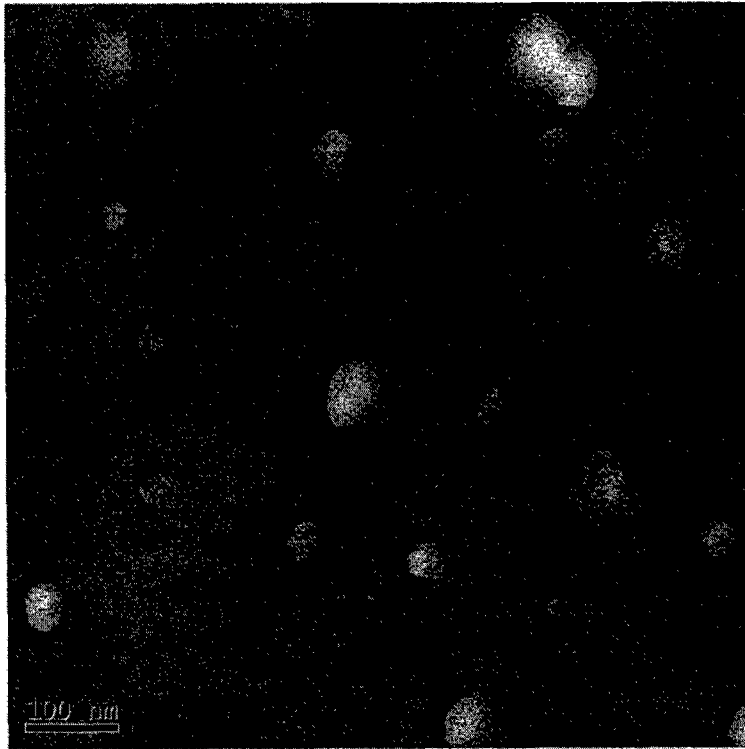


图 1