



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I821320 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：108121876

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 24 日

(51)Int. Cl.：

C08G18/32 (2006.01)**C08G18/75 (2006.01)****C08G18/80 (2006.01)****B01J13/14 (2006.01)****B01J13/20 (2006.01)****D01F1/10 (2006.01)**

(30)優先權：2018/06/25

歐洲專利局

18179544.4

(71)申請人：德商魯道夫公司 (德國) RUDOLF GMBH

(DE)

德國

(72)發明人：納洛斯 喬納斯 NAWROTH, JONAS (DE)；許勒曼 德克 SIELEMANN, DIRK

(DE)；德茲契克 剛舍 DUSCHEK, GUNTHER (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 104812447A

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 64 頁

(54)名稱

功能性多壁之核-殼粒子

(57)摘要

本發明關於包含核及殼之核-殼粒子，該核包含至少一種親脂性化合物，且該殼包含至少一個靠近該核之層及一個遠離該核之層。本發明進一步關於此等核-殼粒子之製備及彼等之用途，特別用於纖維及紡織品之精加工(finishing)。

The present invention relates to core-shell particles comprising a core comprising at least one lipophilic compound and a shell comprising at least one layer close to the core and one layer far from the core. The invention further relates to the preparation of such core-shell particles and their use, particularly in the finishing of fibers and textiles.



I821320

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】

功能性多壁之核－殼粒子

【英文發明名稱】

FUNCTIONAL MULTI-WALLED CORE-SHELL PARTICLES

【中文】

本發明關於包含核及殼之核-殼粒子，該核包含至少一種親脂性化合物，且該殼包含至少一個靠近該核之層及一個遠離該核之層。本發明進一步關於此等核-殼粒子之製備及彼等之用途，特別用於纖維及紡織品之精加工(finishing)。

【英文】

The present invention relates to core-shell particles comprising a core comprising at least one lipophilic compound and a shell comprising at least one layer close to the core and one layer far from the core. The invention further relates to the preparation of such core-shell particles and their use, particularly in the finishing of fibers and textiles.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

功能性多壁之核－殼粒子

【英文發明名稱】

FUNCTIONAL MULTI-WALLED CORE-SHELL PARTICLES

【技術領域】

本發明關於包含核及殼之核-殼粒子，該核包含至少一種親脂性化合物，且該殼包含至少一個靠近核之層及一個遠離核之層。本發明進一步關於此等核-殼粒子之製備及彼等之用途，特別用於纖維及紡織品之精加工(finishing)。

【先前技術】

已知親脂性化合物之微囊化：由此使大多數的液體或固體化合物以最小的部位經覆蓋體覆蓋且因此固定。覆蓋體之黏合通常係由凝聚、界面反應或現場聚合技術而造成。出於此目的，將欲囊化之化合物通常分散在液體介質中且在化合物與介質之間的界面上形成覆蓋體。以前特別留意三聚氰胺甲醛微膠囊。如上文所述，首先製造介質與欲囊化之化合物的分散液，將三聚氰胺甲醛預聚合物添加至其中。預聚合物在界面上固化且形成具有機械上可接受的性質之固體不可滲透的覆蓋體。眾所周知，因為甲醛可

自冷凝物釋放，所以出於健康的理由而使三聚氰胺甲醛微膠囊變得越來越不重要。

EP 1 246 693建議在三聚氰胺甲醛樹脂殼之固化階段相的期間添加三聚氰胺以降低後續的甲醛釋放。

自DE 2 242 910已知聚尿素之覆蓋體可藉由聚異氰酸酯與聚胺之界面反應而製備。

EP 1 029 018說明藉由丙烯酸之聚合反應而形成膠囊壁。進行另外使覆蓋體功能化的實驗。

建基於上文所述之系統，功能化不可能或負面地影響覆蓋體之形態，例如藉由形成孔、槽等。

例如，自WO 2012/075293已知在極性單體N,N-二甲基胺基乙基甲基丙烯酸酯之聚合期間形成水凝膠結構。因此，在膨脹期間形成促進核之活性物質向外擴散的槽及孔。

US 8,747,999說明核-殼粒子，其殼係藉由三聚氰胺甲醛樹脂與氯化二烯丙基二甲基銨共聚物之並行反應而製備。殼因此攜有陽離子單元形式之官能基及反應性羥甲基官能基。然而，殼不可任意地高度官能化，因為這不可避免地導致殼結構的變動。

EP 2 043 773揭示藉由經聚電解質塗佈之後續的核-殼粒子功能化。

再者，先前技術說明微囊化，其中超過兩種覆蓋體形成於核周圍。

WO 2013/182855揭示具有兩種堆疊式聚尿素覆蓋體作

為殼之核-殼粒子。藉由雙重囊化可降低滲透性。然而，以第二聚尿素覆蓋體施予第一聚尿素覆蓋體上具有複雜性且需要更多化學物。

US 8,329,233說明具有三聚氰胺甲醛覆蓋體之核-殼粒子，其依次經聚丙烯酸覆蓋體塗佈。聚丙烯酸外覆蓋體被認為是防止甲醛釋放。然而，不可排除甲醛釋放的潛在風險。

EP 1 513 610揭示具有以降低滲透性為目標的雙壁結構之核-殼粒子。以聚胺甲酸酯及聚尿素所製造之覆蓋體彼此交聯，其可在各自的覆蓋體中造成斑污的形成。

US 7,025,912說明具有雙壁結構之核-殼粒子，其內部覆蓋體係由聚尿素所組成及其外部覆蓋體係建基於乙烯系不飽和單體構築。充當為第二覆蓋體的錨固點之乙烯系不飽和界面活性劑係嵌入聚尿素覆蓋體中。界面活性劑的使用可造成聚尿素覆蓋體中的變動，例如孔或槽。再者，內部聚尿素覆蓋體與核材料不可充分相容。

【發明內容】

鑒於先前技術，本發明之主題係使親脂性化合物微囊化。膠囊之殼一方面應對親脂性化合物為惰性。再者，殼的性質(例如滲透性、機械強度、功能性等)應以可變且可重現的方式調整。在下列中，功能性特別地意指以官能基(特別為化學官能基)之殼修飾。驚訝地顯示出問題係由根據本發明之核-殼粒子解決，該核-殼粒子包含(a)核，其包

含至少一種親脂性化合物，及(b)殼，其包含至少一個靠近核之層及一個遠離核之層。

核之聚集體相可為氣體、固體或液體，核較佳地在室溫下(20℃)為固體且可以例如粉末形式存在。在另一較佳的實施態樣中，核在室溫下(20℃)為液體且在此溫度下亦可以溶液、乳液或懸浮液形式存在。在較佳的實施態樣中，核包含至少80 wt.-%，更佳是至少90至99 wt.-%之至少一種親脂性化合物(以核的總質量為基礎)。在較佳的實施態樣中，核係由至少一種親脂性化合物所組成。

在較佳的實施態樣中，親脂性化合物在20℃下具有<10 g/l，更佳是<5 g/l，甚至更佳是<3 g/l之水溶解度。

可視需要地於載劑油中漿化之較佳的親脂性化合物係選自顏料、染料、香料、化妝品、阻燃劑、潛熱儲存材料、殺生物劑、催化劑、黏著劑、黏著組分、疏水劑、聚合物建構嵌段、異氰酸酯、油、聚矽氧油、蠟或其混合物。適合的載劑油為例如單-、二-或三甘油酯、礦油、聚矽氧油、蓖麻油和肉豆蔻酸異丙酯或其混合物。潛熱儲存材料說明具有相轉變之物質。相轉變應發生在各自的應用溫度範圍內，所使用之潛熱儲存材料較佳是在-20至120℃之溫度範圍內具有固體/液體相轉變之物質。布料之潛熱儲存材料通常係在介於15與35℃之間具有相轉變。

適合的潛熱儲存材料較佳地選自

- 飽和或不飽和直鏈、支鏈或環狀烴，較佳是飽和或不飽和直鏈、支鏈或環狀C₁₀-C₄₀-烴，更佳是

直鏈或環狀 C_{10} - C_{40} -烷烴和芳族 C_6 - C_{20} 烴，最佳是正十六烷、正十七烷、正十八烷、正十九烷、正二十烷、環己烷、環辛烷、環癸烷、苯、萘、聯苯，

- 飽和或不飽和 C_6 - C_{30} -脂肪酸、飽和或不飽和 C_6 - C_{30} -脂肪醇及飽和或不飽和 C_6 - C_{30} -脂肪酸- C_1 - C_{10} -烷酯，較佳是月桂酸、硬脂酸、油酸或蘿酸、月桂醇、硬脂醇或油醇、棕櫚酸丙酯、硬脂酸甲酯或棕櫚酸甲酯，及
- 其混合物。

染料可選自反應性染料(諸如 C.I.反應性紅 2)、分散性染料(諸如 C.I.分散性黃 42)、酸染料(諸如 C.I.酸藍 1)或鹼染料(諸如 C.I.鹼紫 3)及其混合物。

顏料為給出顏色之物質，其實際上不溶於施予介質中，例如油。較佳的顏料為無機或有機顏料。顏料亦可以其光學性質(特定顏色)及其技術性質(防腐性、磁性)分類。在後者的例子中，以有色顏料、磁性顏料及其混合物較佳。

根據本發明之香料可具有合成或天然本性。天然香料例如包含油性花及/或果皮萃取物或精油。合成香料例如包含酯、醚或醛。

所使用之阻燃劑較佳是鹵化阻燃劑(更佳是四溴雙酚 A (TBA)、溴聚苯乙烯、氯化石蠟和二溴新戊二醇 (DBNPG))、磷酸阻燃劑(更佳是有機磷酸酯或環狀磷酸衍

生物)或其混合物。

根據本發明之殺生物劑較佳地選自殺蟲劑、殺真菌劑、除草劑、殺昆蟲劑、殺藻劑、殺軟體動物劑、殺蠕劑、滅鼠劑、殺菌劑、抗生素、防腐劑、抗菌劑、抗病毒劑、抗真菌劑、抗寄生蟲劑及其混合物。

化妝品較佳地選自抗皺劑、自由基淬滅劑、仿曬劑 (self-tanning agent) 及/或按摩油。

尤其可使用 *N,N'*-二甲基胺基乙醇、*N,N'*-二甲基環己胺、2-乙基己酸錫(II)、二月桂酸二丁基錫及其混合物作為催化劑。

黏著劑及黏著組分例如包含例如建基於親脂性異氰酸酯、多元醇、聚胺、碳二醯亞胺、有機錫化合物、丙烯酸酯及/或環氧化物之單一組分及二組分系統。

適合的油較佳地包含天然或合成油。較佳是脂族物 (aliphate)(諸如飽和、不飽和及/或環狀烴)、芳族烴(諸如苯、二甲苯、萘及/或甲苯)、植物油(諸如大豆油、橄欖油及/或菜籽油)、聚矽氧油以及其混合物。

適合的蠟例如包含聚烯烴蠟，諸如聚乙烯蠟、巴西棕櫚蠟、聚乙烯醚蠟及其混合物。

在較佳的實施態樣中，殼包含靠近核之層及遠離核之層。在較佳的實施態樣中，殼基本上係由靠近核之層及遠離核之層所組成。在較佳的實施態樣中，殼係由靠近核之層及遠離核之層與視需要的賦形劑所組成。

在較佳的實施態樣中，每一遠離核之層及/或靠近核

之層，特別為遠離核之層及靠近核之層係經共價交聯。

在較佳的實施態樣中，靠近核之層係直接包圍核。

在較佳的實施態樣中，遠離核之層係配置在靠近核之層上，亦即特別地沒有附加的共價交聯層係配置在遠離核之層與靠近核之層之間。

在較佳的實施態樣中，視需要地共價交聯之靠近核之層及視需要地共價交聯之遠離核之層彼此未經共價交聯。

遠離核之層及/或靠近核之層較佳是聚合物，特別為交聯聚合物，例如建基於聚烯烴、聚丙烯酸、聚胺甲酸酯，該等層亦可視需要地含有一或多種脲甲酸酯、碳二醯亞胺、三聚異氰酸酯、縮二脲、脲二酮、尿素、亞胺基嘮二吡二酮及/或脲酮亞胺基團、聚脲甲酸酯、聚碳二醯亞胺、聚三聚異氰酸酯、聚縮二脲、聚脲二酮、聚尿素、聚亞胺基嘮二吡二酮、聚脲酮亞胺、環氧樹脂、乙烯基聚合物、烯丙基聚合物，特別地建基於聚丙烯酸或聚胺甲酸酯。

靠近核之層較佳地建基於至少一個乙烯系不飽和單體之聚合物，特別地建基於交聯聚丙烯酸酯聚合物。遠離核之層較佳地建基於聚胺甲酸酯，其亦可視需要地含有一或多種脲甲酸酯、碳二醯亞胺、三聚異氰酸酯、縮二脲、脲二酮、尿素、亞胺基嘮二吡二酮及/或脲酮亞胺基團、聚脲甲酸酯、聚碳二醯亞胺、聚三聚異氰酸酯、聚縮二脲、聚脲二酮、聚尿素、聚亞胺基嘮二吡二酮及/或聚脲酮亞胺，特別地建基於交聯聚胺甲酸酯和聚尿素。

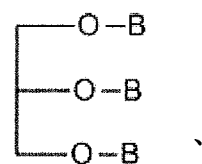
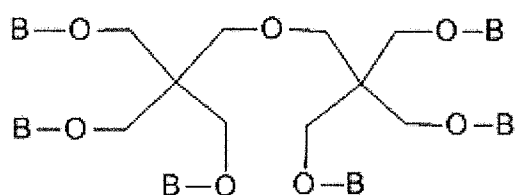
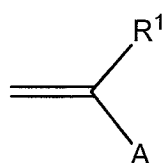
靠近核之層較佳地對核為惰性。進一步較佳的是靠近核之層不含有官能基，特別沒有能夠與遠離核之層共價鍵聯之官能基。

在較佳的實施態樣中，靠近核之層係藉由至少一種具有至少一個乙烯系不飽和基團之單體的聚合反應而獲得。特別佳的靠近核之層係藉由至少一種具有單乙烯系不飽和基團之單體及至少一種具有多乙烯系不飽和基團之單體的聚合反應而獲得。

較佳的乙烯系不飽和基團為乙烯基、乙烯基醚、丙烯醯基、 C_1 - C_6 -烷基丙烯醯基、烯丙基及/或烯丙基醚基團。

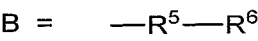
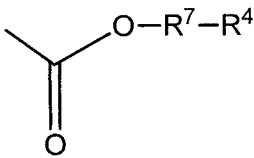
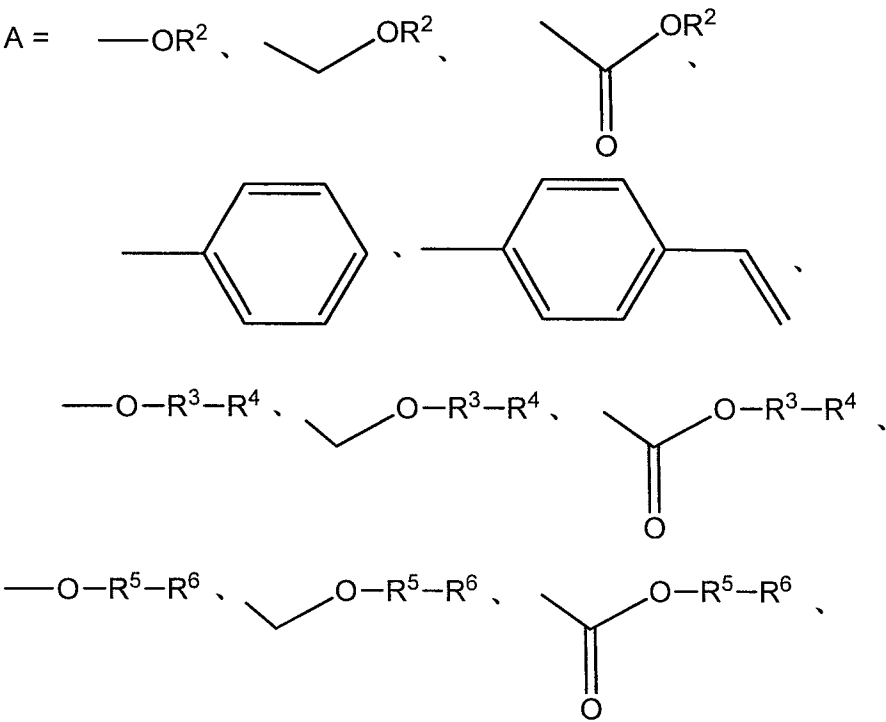
適合的具有至少一個乙烯系不飽和基團之單體較佳地不含有具有活性氫原子的親核性基團，特別地不含有具有NCO-反應性氫原子的親核性基團。

具有至少一個乙烯系不飽和基團之單體較佳地選自具有下列結構之化合物：





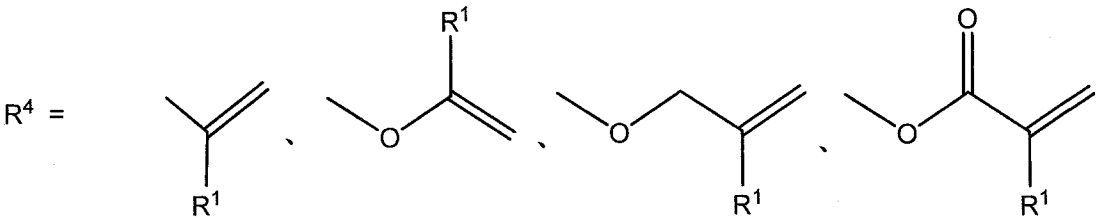
其中，

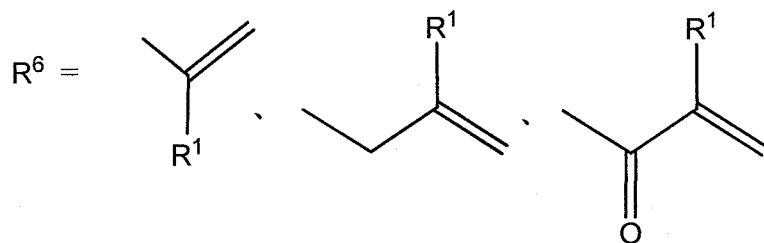
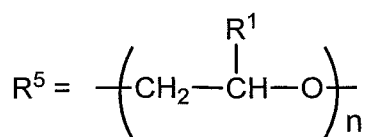


$\text{R}^1 = \text{—C}_1\text{—C}_6\text{—烷基}$ 或 —H ，較佳是 —H 或 —CH_3 ，

$\text{R}^2 = \text{直鏈或支鏈 C}_1\text{—C}_{24}\text{—烷基}$ ，

$\text{R}^3 = \text{直鏈或支鏈 C}_1\text{—C}_{24}\text{—伸烷基}$ ，





R^7 =聚酯，特別為藉由 C_1 - C_6 -烷基二醇與 C_1 - C_6 -烷基二羧酸(諸如丙二酸、乙二酸、丁二酸、戊二酸或己二酸)之反應而獲得的聚酯，及

$n=0$ 至20。

較佳的具有至少一個乙烯系不飽和基團之單體為(甲基)丙烯酸之 C_1 - C_{24} -烷酯、 C_1 - C_{24} -乙烯基醚、 C_1 - C_{24} -烯丙基醚和苯乙烯。在本發明之意義中，「烷基」為飽和、直鏈、環狀或支鏈烴。特別佳的具有至少一個乙烯系不飽和基團之單體為(甲基)丙烯酸甲酯、乙酯、正丙酯、正丁酯、異丁酯(二級丁酯和三級丁酯)及異丙酯。

較佳地使用二元醇與(甲基)丙烯酸之二酯及該等二元醇之二烯丙基醚和二乙烯基醚作為具有數個(較佳是2、3、4或5個)乙烯系不飽和基團之單體。特別佳的具有數個乙烯系不飽和基團之單體係選自乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇甲基丙烯酸酯、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、多元醇與(甲基)丙烯酸之聚酯及該等多元醇之聚烯丙基醚和聚乙烯基醚，特別為丁二醇

二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯和新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯(pentaeritrittetra(meth)acrylate)。

靠近核之層較佳地藉由自由基聚合反應而獲得。除了UV引發劑和氧化還原引發劑以外，適合的自由基聚合引發劑特別為過氧化物、氫過氧化物、偶氮化合物、過硫酸鹽、過硼酸鹽或其混合物。

靠近核之層較佳地藉由(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯或(甲基)丙烯酸正丙酯及丁二醇二(甲基)丙烯酸酯及/或三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯之自由基聚合反應而獲得。

具有一個乙烯系不飽和基團之單體對具有數個乙烯系不飽和基團之單體的莫耳比較佳是0至40，更佳是2至40，甚至更佳是4至30。

在另一實施態樣中，靠近核之層係藉由100 mol-%之具有一個乙烯系不飽和基團之單體的聚合反應而獲得。

靠近核之層的聚合物較佳地含有以靠近核之層中的單體之物質總量為基礎的至少55 mol-%，更佳是至少60 mol-%，甚至更佳是至少65 mol-%，且最佳是至少70 mol-%之具有一個乙烯系不飽和基團之單體，例如70至100 mol-%。

在靠近核之層中的具有數個乙烯系不飽和基團之單體的量例如總計為以靠近核之層中的單體之物質總量為基礎的0至45 mol-%，較佳是至多30 mol-%，諸如5至30 mol-

%，更佳是至多 20 mol-%，例如 10 至 20 mol-%，甚至更佳是至多 15 mol-%，例如 10 至 15 mol-%，且最佳是 0.01 至 30 mol-%。

在較佳的實施態樣中，靠近核之層係藉由至少 80 mol-% 之具有一個乙烯系不飽和基團之單體與至多 20 mol-% 之具有數個乙烯系不飽和基團之單體的聚合反應而獲得。

以具有一個乙烯系不飽和基團之單體及具有數個乙烯系不飽和基團之單體的比率決定交聯水平。交聯水平顯著地影響例如層的機械強度及滲透性。例如，機械強度通常隨著增加的交聯水平(亦即隨著增加的具有數個乙烯系不飽和基團之單體的量)而增加，同時降低滲透性。靠近核之層的厚度對機械強度及滲透性亦具有重要性。層越厚，則滲透性通常越低及機械強度通常越高。

遠離核之層較佳地含有至少一種胺甲酸酯、脲甲酸酯、碳二醯亞胺、三聚異氰酸酯、縮二脲、脲二酮、尿素、亞胺基嘮二吡二酮及/或脲酮亞胺基團，更佳是至少一種胺甲酸酯及/或尿素基團。

在較佳的實施態樣中，遠離核之層為至少一種聚異氰酸酯及至少一種包含至少兩個具有 NCO-反應性氫原子之基團(較佳是羥基、胺基、羧酸、胺甲酸酯及/或尿素基團)的化合物之加成產物。

在較佳的實施態樣中，遠離核之層為聚胺甲酸酯。

聚異氰酸酯較佳是芳族、脂環族或脂族。聚異氰酸酯

較佳地選自亞甲基二苯基異氰酸酯(MDI)、聚合型MDI、伸甲苯基二異氰酸酯(TDI)、三苯基甲烷-4,4',4''-三異氰酸酯、2,4,6-三異氰酸酯甲苯、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、4,4'-亞甲基雙-(環己基異氰酸酯)(H12MDI)、甲基-2,4-環己烷-二異氰酸酯、1,3,5-三異氰酸酯環己烷、1,3,5-三甲基異氰酸酯環己烷、三亞甲基二異氰酸酯、1,4,8-三異氰酸酯辛烷、1,3,6-三異氰酸酯己烷、六亞甲基二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯(XDI)，特別為1,3-或1,4-二甲苯二異氰酸酯及其衍生物，諸如含縮二脲和含三聚異氰酸酯之聚異氰酸酯。

聚異氰酸酯之一部分的NCO基團可經封端。在經封端之異氰酸酯中，NCO基團係以保護基轉化，使得異氰酸酯基團在一般的儲存條件下(例如0至80℃)不發生反應。藉由活化經封端之異氰酸酯，例如藉由增加溫度(所謂的去封端溫度，例如>80℃)可使保護基在縮退異氰酸酯基團下裂解。異氰酸酯之封端為熟習本技術領域者已知且說明於文獻中(參見D.A. Wicks、Z.W. Wicks Jr.、Progress in Organic Coating 36 (1999)、148-172)。適合於異氰酸酯之封端劑為例如丙二酸酯(諸如丙二酸二甲酯)、乙醯乙酸酯(例如乙醯乙酸乙酯)、 β -二酮(例如2,4-戊二酮)和氰基乙酸酯；亞硫酸氫鹽(例如亞硫酸氫鈉)、酚(例如4-硝酚)、吡啶酚(例如3-羥基吡啶)、硫酚、巰基吡啶(例如2-巰基吡啶)、醇(例如2-乙基己醇)、N-羥基琥珀醯亞胺、肟(例如甲基乙酮肟、2-丁酮肟)、醯胺(例如乙醯苯胺、己內醯

胺)、醯亞胺(例如琥珀醯亞胺)、咪唑、脒、胍、吡唑(例如3,5-二甲基吡唑)、三唑(例如1,2,4-三唑)或胺(例如哌啶、三級丁基苯甲胺)。

可視需要地添加至少一種催化劑以轉化異氰酸酯基團。適合於此目的者為例如熟習本技術領域者已知用於聚胺甲酸酯化學的所有催化劑。在此例子中考慮的是例如有機，特別為三級脂族、環脂族或芳族胺，及路易斯酸(Lewis-acidic)有機金屬化合物。該等尤其包括N,N'-二甲基胺基乙醇、N,N'-二甲基環己胺、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷、2-乙基己酸錫(II)、二月桂酸二丁基錫及其混合物。

催化劑較佳地係以聚異氰酸酯質量為基礎的0.0001至10 wt.-%之量，特別佳為0.001至5 wt.-%之量使用。

吡唑、脒及苯甲胺較佳地用於異氰酸酯基團之封端，更佳是3,5-二甲基吡唑、2-丁酮脒和三級丁基苯甲胺。

聚異氰酸酯之NCO基團中較佳是0.1至80%，更佳是1至50%，甚至更佳是1至30%經封端。

聚異氰酸酯之NCO基團中較佳是0.1至50%，更佳是5至40%，甚至更佳是10至30%經封端。

去封端溫度較佳是在80至180°C之範圍，更佳是在120至160°C之範圍。

異氰酸酯基團之可逆式封端反應的一個優點為高反應性官能基的再生。例如，其例如能夠改進核-殼粒子與基材之鍵聯且因此亦改進耐磨性及/或耐洗性。

包含至少兩個具有NCO-反應性氫原子之基團的化合物較佳地選自多元醇(包括二元醇)、聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚尿素、經胺基及/或羥基官能化之均聚物或共聚物、聚胺(包括二胺)、羥基官能性胺、聚胺甲酸酯及/或多羧酸。聚醚多元醇較佳地建基於C₂-C₅-環氧烷單元，諸如環氧乙烷、環氧丙烷、氧化丁烷及/或氧化戊烷單元。較佳是聚醚多元醇、聚乙二醇及/或聚丙二醇。

聚酯多元醇較佳是二元醇(例如1,4-丁二醇、二乙二醇或1,6-己二醇)與二羧酸(例如戊二酸、己二酸或庚二酸)及/或內酯(例如ε-己內酯)之反應產物。

經羥基官能化之聚合物較佳地建基於羥基官能性乙烯基單體，例如(甲基)丙烯酸2-羥乙酯和(甲基)丙烯酸2-羥丙酯。

適合的聚胺具有至少兩個一級及/或二級胺。較佳地使用聚乙基胺、二仲乙三胺、五仲乙六胺、甲苯二胺、哌啶、聚仲乙亞胺及其混合物。

較佳的羥基官能性胺為乙醇胺或胺基丙醇。

包含至少兩個具有NCO-反應性氫原子之基團的化合物較佳是水溶性(在20℃下>10 g/l)。NCO基團對具有NCO-反應性氫原子之基團(例如-OH、-NH₂、-NHR)的莫耳比較佳是介於1與100之間，較佳是介於2與100之間，更佳是介於5與100之間，且甚至更佳是介於5與80之間。

在較佳的實施態樣中，遠離核之層的加成產物包含以最初可取得的游離異氰酸酯基團之物質質量為基礎的約1至

50 mol-%，更佳是約3至40 mol-%，且甚至更佳是5至20 mol-%之包含至少兩個具有NCO-反應性氫原子之基團的化合物。

在較佳的實施態樣中，遠離核之層包含以最初可取得的游離異氰酸酯基團之物質量為基礎的至少1 mol-%，較佳是至少2.5 mol-%，甚至更佳是至少5 mol-%之多元醇及/或聚胺。

遠離核之層的加成產物較佳地包含以遠離核之層的總質量為基礎的約40至99 wt.-%之聚異氰酸酯，更佳是60至99 wt.-%，甚至更佳是70至99 wt.-%，甚至更佳是80至99 wt.-%，且最佳是約90至99 wt.-%之聚異氰酸酯。

在進一步較佳的實施態樣中，遠離核之層具有至少一個附加的官能基，較佳是陰離子、陽離子或非離子基團或乙烯系不飽和基團(例如乙烯基、烯丙基或(甲基)丙烯鹽基)。至少一個附加的官能基(特別為陰離子、陽離子或非離子基團)造成核-殼粒子於水性環境中的改進之分散性及分散穩定性。

在遠離核之層中的具有乙烯系不飽和基團之核-殼粒子可藉由溫度處理或帶能輻射處理來聚合或交聯。若必要時，可使用熟習本技術領域者已知的賦形劑(諸如催化劑、引發劑、光引發劑等)進行更好的聚合或交聯。

陰離子基團較佳地包含至少一種羧酸、磷酸、膦酸、硫酸、磺酸基團。陰離子基團更佳地包含式(I)



式 (I)

其中

X 為 SO_3^- 、 SO_4^- 、 COO^- 、 PO_4^{2-} 或 PO_3^{2-} ，特別為 SO_3^- 或 COO^- ，及

L 為直鏈或支鏈飽和或不飽和 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -伸烷基，其視需要地經 -OH取代。

在至少一種聚異氰酸酯與至少一種包含至少兩個具有 NCO-反應性氫原子之基團的化合物之加成產物的例子中，官能性陰離子基團可藉由聚異氰酸酯之異氰酸酯基團與具有除了陰離子基團以外的異氰酸酯-反應性氫原子之化合物的反應而引入遠離核之層中。上述化合物較佳地具有式 A-L-X，其中 L和 X係如上文所定義，且 A較佳是 OH、 NH_2 或 NHR。

官能性陽離子基團較佳是四級銨離子或銨鹽，且更佳地具有式 (II)：



式 (II)

其中

Y 為 NHR_8R_9^+ 或 $\text{NR}_8\text{R}_9\text{R}_{10}^+$ ，

R_8 、 R_9 和 R_{10} 彼此各自獨立為 H或直鏈或支鏈飽和或不飽和 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷基，其視需要地經 -OH及 /或 -COOH取代，且

L 係如上文所定義。

在至少一種聚異氰酸酯與至少一種包含至少兩個具有NCO-反應性氫原子之基團的化合物之加成產物的例子中，陽離子官能基較佳地經由分別具有除了異氰酸酯-反應性氫原子以外的四級銨離子、二級或三級胺之化合物引入。較佳的化合物為*N*-甲基二乙醇胺和*N,N*-二甲基乙醇胺。胺可於後續藉由烷基化或質子化而轉化成四級銨基團或銨離子。胺較佳地經甲基化。適合於烷基化之方法及各自的烷基化劑為熟習本技術領域者已知。較佳的烷基化劑為硫酸二甲酯、甲基氯或甲苯磺酸甲酯。

較佳的非離子官能基包含聚環氧烷，較佳是聚環氧乙烷及/或聚環氧丙烷。較佳地使用具有200至2000 g/mol，更佳是400至1000 g/mol之重量平均分子量的聚環氧烷。較佳的聚環氧烷為經甲基封端之聚乙二醇(MPEG)、經甲基封端之聚丙二醇或經甲基封端之聚(乙二醇/丙二醇)。

在至少一種聚異氰酸酯與至少一種包含至少兩個具有NCO-反應性氫原子之基團的化合物之加成產物的例子中，官能性非離子基團可藉由聚異氰酸酯之異氰酸酯基團與具有除了非離子基團以外的異氰酸酯-反應性氫原子之化合物反應而引入遠離核之層中。

在至少一種聚異氰酸酯與至少一種包含至少兩個具有NCO-反應性氫原子之基團的化合物之加成產物的例子中，官能性乙烯系不飽和基團可藉由聚異氰酸酯之異氰酸酯基團與具有除了至少一個乙烯系不飽和基團以外的異氰酸酯-反應性氫原子之化合物反應而引入遠離核之層中。

具有除了至少一個乙烯系不飽和基團以外的異氰酸酯-反應性氫原子之化合物較佳是(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、烯丙基胺、丙烯醯胺、二烯丙基胺、新戊四醇三丙烯酸酯及含有一或多種此等化合物作為共單體之聚合物。在此特別佳的是具有一或多種丙烯酸酯官能基之化合物。

在較佳的實施態樣中，附加的官能基係經由胺甲酸酯基團與遠離核之層共價結合。

在遠離核之層中的至少一種聚異氰酸酯與至少一種包含至少兩個具有NCO-反應性氫原子之基團的化合物之加成產物的例子中，聚異氰酸酯之最初可取得的NCO基團中至多50%，更佳是5至40%，甚至更佳是10至30%可經包含至少一個官能基的化合物轉化。

在遠離核之層中的至少一種聚異氰酸酯與至少一種包含至少兩個具有NCO-反應性氫原子之基團的化合物之加成產物的例子中，聚異氰酸酯之最初可取得的NCO基團中至多30%，更佳是至多20%，甚至更佳是0.1至20%可以包含至少一個官能基的化合物轉化。

遠離核之層及靠近核之層可視需要地彼此共價連結。靠近核之層及遠離核之層較佳地彼此不共價連結。表面活性試劑(特別為界面活性劑)、消泡劑、保護性膠體或增稠劑可能地配置在遠離核之層與靠近核之層之間。主要地配置在遠離核之層與靠近核之層之間的化合物例如構成以遠離核之層與靠近核之層的總質量為基礎的0至70 wt.-%，

較佳是5至30 wt.-%，更佳是10至15 wt.-%。

在特別佳的實施態樣中，根據本發明之核-殼粒子包含

- (a) 核，其包含至少一種親脂性化合物，及
- (b) 殼，其包含靠近核之層及遠離核之層。

在特別佳的實施態樣中，核-殼粒子係由下列者所組成：

- (a) 核，其包含至少一種親脂性化合物，
- (b) 殼，其包含靠近核之層及遠離核之層，及
- (c) 視需要的至少一種賦形劑，特別為表面活性試劑(較佳是界面活性劑)、黏合劑、消泡劑、保護性膠體或增稠劑。

在特別佳的實施態樣中，核-殼粒子係由下列者所組成：

- (a) 核，其包含至少一種親脂性化合物，及
- (b) 殼，其包含靠近核之層及遠離核之層。

在特別佳的實施態樣中，根據本發明之核-殼粒子包含

- (a) 核，其包含至少一種親脂性化合物，及
- (b) 殼，其包含靠近核之層及遠離核之層，

其中靠近核之層係藉由至少一種具有至少一個乙烯系不飽和基團之單體的聚合反應而獲得。

在特別佳的實施態樣中，根據本發明之核-殼粒子包含

(a) 核，其包含至少一種親脂性化合物，及

(b) 殼，其包含靠近核之層及遠離核之層，

其中靠近核之層係藉由至少一種具有至少一個乙烯系不飽和基團之單體的聚合反應而獲得，且遠離核之層含有至少一種胺甲酸酯、脲甲酸酯、碳二醯亞胺、三聚異氰酸酯、縮二脲、脲二酮、尿素、亞胺基嘮二吡二酮或脲酮亞胺基團，且較佳是聚胺甲酸酯。

在靠近核之層與遠離核之層之間的重量比係以靠近核之層與遠離核之層的總質量為基礎較佳是50:50至95:5 wt.-%，更佳是70:30至90:10 wt.-%，且最佳是80:20至90:10 wt.-%。

核：殼之重量比較佳地在50:50至95:5，較佳是在70:30至90:10之範圍內。

遠離核之層較佳地對親脂性化合物為可滲透的。已知用於測定核-殼粒子的滲透性之方法。滲透性可以例如經由藉助於微差掃描熱量法(DSC)之潛熱損失來測定(亦參考實施例)。

根據本發明之核-殼粒子較佳是球形或橢圓形，更佳是球形。

根據本發明之核-殼粒子的平均直徑(D50)較佳是0.1至100 μm ，更佳是0.5至80 μm ，且甚至更佳是1至75 μm (例如以雷射繞射來測定)。

本發明之進一步的態樣關於包含至少一種根據本發明之核-殼粒子的組成物。組成物較佳地進一步包含水。

在較佳的實施態樣中，組成物進一步包含至少一種賦形劑，特別為至少一種表面活性試劑(特別為界面活性劑)、黏合劑、消泡劑、保護性膠體及/或增稠劑。

特別地可使用非離子、陰離子或陽離子界面活性劑及/或其混合物作為表面活性試劑。較佳的非離子界面活性劑為例如脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪酸醯胺、脂族醇及糖衍生物之烷氧基化產物。較佳地使用具有6至22個碳原子的直鏈或支鏈脂族醇之乙氧基化產物。

較佳的陽離子界面活性劑為四級銨鹽，諸如氯化二-(C10-C24)-烷基二甲基銨、氯化或溴化(C10-C24)-烷基二甲基乙基銨、氯化或溴化(C10-C24)-烷基三甲基銨、氯化(C10-C24)-烷基二甲基苯甲基銨、氯化、溴化或單烷基硫酸烷基甲基聚(氧伸乙基)銨、具有8至24個C原子的一級、二級和三級脂肪胺與有機或無機酸之鹽、具有8至24個C原子的乙氧基化一級和二級脂肪胺與有機或無機酸之鹽、咪唑啉鎘鹽衍生物或酯四級銨鹽(esterquat)。較佳是氯化二-(C10-C24)-烷基二甲基銨、氯化或溴化(C10-C24)-烷基三甲基銨、具有8至24個C原子的一級、二級和三級脂肪胺與有機或無機酸之鹽及酯四級銨鹽。

陰離子界面活性劑特別為脂肪醇硫酸鹽(諸如月桂基硫酸鈉)、烷基磺酸鹽(諸如月桂基磺酸鈉)、烷基苯磺酸鹽(諸如十二烷基苯甲磺基磺酸鈉)和脂肪酸鹽(諸如硬脂酸鈉)及磷酸酯(諸如脂肪醇之磷酸酯)。

表面活性試劑較佳地以總組成物質質量為基礎的0至10

wt.-%，更佳是0至5 wt.-%，甚至更佳是0至2 wt.-%之量添加。

較佳的保護性膠體較佳是水溶性聚合物，例如聚乙烯醇、纖維素衍生物(特別為羥烷基纖維素或羧烷基纖維素)、阿拉伯膠、聚丙烯酸、聚丙烯醯胺、聚乙烯基吡咯啉酮及/或順丁烯二酸酐共聚物，特別佳是聚乙烯醇。

保護性膠體較佳地以總組成物質量為基礎的0.01至20 wt.-%，更佳是0.1至10 wt.-%，甚至更佳是0.5至5 wt.-%之量存在。

較佳的黏合劑為具有玻璃轉換溫度在-45至+45°C之範圍內的聚合物，特別地選自建基於(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、異戊二烯、丁二烯、乙酸乙烯酯及/或異氰酸酯之聚合物。黏合劑較佳地以總組成物質量為基礎的0.01至20 wt.-%，更佳是0.01至5 wt.-%之量存在。

較佳的消泡劑係選自含礦油、矽酸、聚矽氧之化合物(諸如有機矽化合物)。消泡劑較佳地以總組成物質量為基礎的0.01至10 wt.-%，更佳是0.01至2 wt.-%之量存在。

根據本發明之組成物較佳地包含以組成物總質量為基礎的10至55 wt.-%，更佳是15至45 wt.-%，甚至更佳是20至37.5 wt.-%之根據本發明之核-殼粒子。

本發明之進一步的態樣為用於製備根據本發明之核-殼粒子或組成物之方法。該方法包含步驟：

- (i) 提供至少一種親脂性化合物，視需要地於載劑油中漿化，

(ii) 將至少一種親脂性化合物及視需要的載劑油與下列者在形成乳液下混合

- 至少一種具有至少一個乙烯系不飽和基團之單體，
- 水，
- 至少一種聚合引發劑，
- 至少一種保護性膠體，
- 視需要地至少一種表面活性試劑，
- 視需要地至少一種鏈調節劑，

其中水形成連續相，

(iii) 在升溫下處理在(ii)中獲得的乳液，同時攪拌，

(iv) 添加至少一種視需要地經部分封端之聚異氰酸酯及至少一種包含至少兩個具有NCO-反應性氫原子之基團的化合物，且視需要地添加至少一種包含至少一個官能基及NCO-反應性氫原子之化合物，

(v) 視需要地在升溫下處理在(iv)中獲得的混合物，

(vi) 視需要地添加至少一種黏合劑、消泡劑、表面活性試劑及/或增稠劑，及

(vii) 視需要地至少部分移除水。

若親脂性化合物係在室溫下以固體存在，則步驟(i)較佳地在高於室溫的溫度下，特別佳地在高於親脂性化合物的熔點下進行。在該等條件下可形成乳液，特別為水包油型乳液，其中水形成連續相及親脂性化合物係與至少一部

分的單體一起形成分散相。

保護性膠體使乳液穩定。乳液的穩定可藉由添加表面活性試劑而進一步改進。保護性膠體及表面活性試劑係如上文定義，且較佳地以各自的量使用。

較佳的聚合引發劑為自由基引發劑，特別為過氧化物、偶氮化合物、過硫酸鹽、氫過氧化物及/或氧化還原引發劑或其混合物。聚合引發劑之解離溫度較佳地高於親脂性化合物的熔點，特別在比親脂性化合物的熔點高至多 50°C。適合的引發劑可為偶氮化合物，諸如 2,2'-偶氮雙-(2-甲脒基丙烷)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙-(*N,N*-二亞甲基)異丁脒二鹽酸鹽、2-(胺甲醯基偶氮)異丁腈、4,4'-偶氮雙-(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二鹽酸鹽和 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)。

適合的過氧化物化合物為例如乙醯基丙酮過氧化物、甲基乙酮過氧化物、三級丁基氫過氧化物、異丙苯氫過氧化物、過特戊酸三級戊酯、過特戊酸三級丁酯、過新己酸三級丁酯、過異丁酸三級丁酯、過-2-乙基己酸三級丁酯、過異壬酸三級丁酯、過順丁烯二酸三級丁酯、過苯甲酸三級丁酯、過-3,5,5-三甲基己酸三級丁酯和過新癸己酸三級戊酯，以及過氧二硫酸鈉或過氧二硫酸鉀。

特別佳的引發劑為 2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二鹽酸鹽和 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，其 10 小時半衰期係在 30 至 100°C 之溫度範圍內。可使用成為固體或溶液的引發劑。聚合引發劑通常係以具有至少一個乙烯系不

飽和基團之單體總質量為基礎的 0.01 至 5 wt.-%，較佳是 0.1 至 3.5 wt.-% 之量使用。

自具有至少一個乙烯系不飽和基團之單體可獲得的聚合物之鏈長度可經由鏈調節劑調節。此等鏈調節劑為熟習本技術領域者已知。較佳的鏈調節劑為含硫化合物，特別為硫醇，特別為月桂硫醇或硫乙醇酸乙基己酯。鏈調節劑通常係以具有至少一個乙烯系不飽和基團之單體總質量為基礎的 0 至 4 wt.-%，更佳是 0.01 至 3 wt.-% 之量使用。

在步驟(ii)之後，混合物視需要地在剪切力下進一步乳化，特別地藉由使用均質機，例如 Ultra-Turrax® 或 Dispax®。藉助於光輻射所測定之分散相的平均液滴大小(D50)較佳是 0.1 至 100 μm ，更佳是 0.5 至 80 μm ，甚至更佳是 1 至 75 μm 。

在步驟(ii)中獲得的乳液隨後於步驟(iii)中在升溫下，較佳是 25 至 100°C，更佳是 50 至 100°C 下處理，同時攪拌。處理步驟(iii)通常進行 0.5 至 8 小時，較佳是 1 至 8 小時，更佳是 3 至 4 小時。在步驟(iii)之後，較佳地轉化 90 至 100% 之具有至少一個乙烯系不飽和基團之單體。

步驟(ii)和步驟(iii)較佳地在保護性氣體氛圍下進行，特別地在氮氣或氬氣下。

聚合物係藉由自由基聚合反應而在分散相與連續相之間的界面上現場形成。這得到來自核之較佳的球形或橢圓形粒子，其經靠近核之層包圍。因此獲得的粒子較佳地具有 0.1 至 100 μm ，較佳是 0.5 至 80 μm ，更佳是 1 至 75 μm 之

直徑 D50。

在步驟 (iv) 中，將至少一種視需要地經部分封端之聚異氰酸酯及至少一種包含至少兩個具有 NCO-反應性氫原子之基團的化合物添加至來自步驟 (iii) 之分散在連續相中的粒子中。在此步驟中，視需要地添加至少一種包含至少一個官能基及一個 NCO-反應性氫原子之化合物。若欲獲得遠離核之功能層，則特別地添加後來的化合物。另一選擇地，聚異氰酸酯亦可能已含有至少一個官能基。步驟 (iv) 通常係在 25 至 100°C，較佳是 50 至 100°C 之溫度下進行。

在步驟 (iv) 中，視需要地經部分封端之聚異氰酸酯導向包圍核的靠近核之層。遠離核之層係藉由後續添加包含至少兩個具有 NCO-反應性氫原子之基團的化合物而形成於靠近核之層上。

在步驟 (v) 中，在步驟 (iv) 中獲得的混合物視需要地在升溫度下經熱處理。若進行步驟 (v)，則其較佳地在 25 至 100°C，較佳是 30 至 90°C 之溫度下進行。反應時間較佳是 0.25 至 4 小時。在該等條件下，較佳地轉化所有 NCO 基團的 90 至 100%，更佳是 95 至 100%。

在較佳的實施態樣中，在介於靠近核之層與遠離核之層之間沒有化學反應，其可能會導致靠近核之層與遠離核之層的共價鍵聯。

在步驟 (iv) 或 (v) 中進行反應之後，可視需要地添加賦形劑，諸如黏合劑、消泡劑、表面活性試劑及 / 或增稠

劑。

分別在步驟(iv)或步驟(v)之後，獲得包含根據本發明之核-殼粒子及水的根據本發明之組成物。所獲得的組成物形成穩定的分散液。其中核-殼粒子具有0.1至100 μm ，較佳是0.5至80 μm ，更佳是1至75 μm 之直徑D50。

在步驟(vi)之後，有可能視需要地經由過濾步驟而使粒徑分布均勻化。

核-殼粒子可視需要地以熟習本技術領域者已知的方法於步驟(vii)中藉由至少部分移除水而分離。較佳的方法為離心、過濾、蒸餾及/或噴霧乾燥。經分離之核-殼粒子可例如併入成為漿液或粉末之組成物中。

在進一步的態樣中，本發明係指向以本文所述之方法可獲得的核-殼粒子。

根據本發明之核-殼粒子及組成物可用於多種技術領域中。例如，彼等可例如用於材料之功能化，特別為纖維、紡織物、塗料、清漆、構造材料、塑膠及/或塑膠泡體之材料。本發明之一個態樣因此為根據本發明之核-殼粒子或根據本發明之組成物於材料之功能化的用途，特別為纖維、紡織物、構造材料、塑膠或塑膠泡體之材料，例如聚胺甲酸酯、聚苯乙烯、乳膠和三聚氰胺樹脂泡體、塗料和清漆。

纖維或紡織材料，諸如紡織物、非織物(例如羊毛絨或濾網(filter))特別地經理解為紡織品。為了使紡織纖維功能化，核-殼粒子可以熔融物或水性分散液形式添加至

纖維基質中且用於紡絲方法中，例如用於熔融紡絲方法或濕式紡絲方法中。

「纖維」係指天然纖維以及人造纖維。「天然纖維」較佳地含有棉、羊毛及/或絲綢。「合成纖維」或「人造纖維」係自天然及/或合成聚合物經合成生產且較佳地含有聚酯、聚烯烴(例如較佳是聚乙烯或聚丙烯，更佳是聚丙烯)、聚醯胺、聚芳醯胺(諸如 Kevlar®和 Nomex®)、聚丙烯腈、彈性纖維及/或黏液纖維。

纖維或紡織材料特別地經理解為紡織品。「紡織品」係自數種纖維製成且較佳為線性或雙緯。「線性紡織品」例如係指紗線、細繩或繩索。「雙緯紡織品」較佳為羊毛絨、毛氈、織物、針織物和網織物。紡織品可含有天然纖維及合成纖維或其混合物。

本發明之進一步的主題為精加工材料(特別為紡織品)之方法，其包含步驟

- (a) 提供根據本發明之核-殼粒子或組成物，
- (b) 施予根據本發明之核-殼粒子或組成物至材料；
及
- (c) 熱處理材料。

在步驟(b)中，例如藉由浸泡紡織品來施予核-殼粒子或組成物通常係以欲處理之紡織品的重量為基礎的0.1至3 wt.-%，較佳是1至8 wt.-%，特別佳是1至6.5 wt.-%之固體含量的層進行。出於此目的，經常製備所欲濃度之水性組成物。藉此選擇組成物濃度，使得產生各自的所欲量。更

多的製備劑可添加至組成物中。附加的製備劑可為例如用於抗皺精加工之化學品(例如具有不同的經甲基化程度之二經基乙烯尿素或經甲基三聚氰胺醚的經甲基化合物)、阻燃劑或軟化劑。

組成物係以熟習本技術領域者已知的常見方法施予材料，特別為紡織材料，例如藉由強制施予、排氣方法、噴霧、浸泡、點軋、印染、塗佈(例如藉由轉移塗佈或旋轉印染)或壓染。

在較佳的實施態樣中，根據本發明之組成物係藉由浸泡材料且隨後壓擠在軋染機(foulard)上來施予。

在步驟(b)中獲得的材料之乾燥及熱處理係在步驟(c)中較佳地在介於130與170°C之間的溫度下進行。處理較佳地在拉幅架乾燥機中進行。封端基團(若存在)亦在給出之溫度下裂解及蒸發。所得反應性異氰酸酯基團係與材料及/或更多組分之異氰酸酯-反應性氫原子反應，使得核-殼粒子經共價結合至材料。材料之熱處理較佳地發生在0.5至10分鐘內，特別佳是在1至5分鐘內。熱處理的持續期間由此亦取決於施予之溫度。

本發明因此亦關於包含根據本發明之核-殼粒子或根據本發明之組成物的材料，特別為纖維或紡織材料。

分別根據本發明之核-殼粒子及組成物亦可用於生產聚合物膜製物件之構造材料中及/或聚合物塗佈材料中。根據本發明之核-殼粒子較佳地用作為礦物塗佈材料(諸如灰泥)或牆漆中的功能性添加劑。根據本發明之核-殼粒子

特別適合於熱塑性及熱固性塑膠製成之聚合物膜製物件及聚合物塗佈材料之功能化，在加工期間不破壞核-殼粒子。熱塑性及熱固性塑膠的實例為環氧樹脂、尿素樹脂、三聚氰胺樹脂、聚胺甲酸酯和聚矽氧樹脂，但亦為清漆。

結果是可使根據本發明之核-殼粒子容易地且可變地功能化而不影響核-殼粒子的主要性質，諸如滲透性及機械強度。根據本發明，粒子的滲透性及機械強度係經由靠近核之層可變地調整。靠近核之層由此較佳地以對核為惰性之材料製成。可使遠離核之層可變地功能化。

因為在靠近核之層與遠離核之層之間較佳地沒有相互作用，特別地沒有共價相互作用，所以遠離核之層不影響靠近核之層的性質輪廓。根據本發明之核-殼粒子以及根據本發明之方法進一步實現模組系統，其中以靠近核之層包圍的核可以庫存提供且後續依需要經由遠離核之層以不同的官能基修飾，不改變以靠近核(主要粒子)之層包圍的核之性質。

本發明係藉助於實施例而更詳細地解釋，而本發明不受限於該等實施例。

所使用的材料

Parafol 18-97	技術級正十八烷(97%之純度)	Sasol
Laromer TMPTA	三羥甲基丙烷三丙烯酸酯	BASF
WAKO V-65B	2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)	WAKO Chemicals
WAKO VA-044	2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二鹽 酸鹽	WAKO Chemicals
Desmodur I	異佛爾酮二異氰酸酯	Covestro
3,5-二甲基吡唑	3,5-二甲基吡唑	Wacker
重質聚胺 (Heavy Polyamine) XE	直鏈、環狀及支鏈伸乙基胺之複合混合物 (胺含量33至38%)	Dow Deutschland
Plextol R272	黏合劑-自交聯陰離子聚丙烯酸酯共聚物 (45%之無水物質DS)	Synthomer
Lutensit A-BO	乳化劑(磺琥珀酸酯)(75%之DS)	BASF
Strodex PK90	乳化劑(脂族醇之磷酸共酯) (90%之DS)	Ashland
Silfoam SE47	聚矽氧消泡劑(17.5%之DS)	Wacker
Rohagit SD15	增稠劑(聚丙烯酸酯共聚物丙烯酸共-丙烯酸 酸乙酯)(30%之DS)	Synthomer
Exxsol D100 ULA	烴，C12-C15正烷烴、異烷烴、環烷烴	ExxonMobil
Visiomer MPEG 750 MA	甲氧基聚乙二醇-750-甲基丙烯酸酯 (50%於水中)	Evonik
Disponil A 3065	乳化劑(乙氧基化直鏈脂肪醇之混合物) (65%之DS)	BASF
Arquad 2.10-50	乳化劑(氯化二癸基二甲基銨) (50%之DS)	Nouryon
BYK 7420 ES	增稠劑(經修飾之尿素)(40%之DS)	BYK
DISPERBYK 192	乳化劑(具有顏料擬似基團(affine group)之 共聚物)(100%之DS)	BYK

【實施方式】

實施例 -1

異氰酸酯基團之部分封端

將 40.00 g 乙酸異丙酯及 10.00 g (44.98 mmol) 異佛爾酮二異氰酸酯 (IPDI) 在氮氛圍下送入圓底燒瓶中。在攪拌的同時，添加 2.60 g (27.05 mmol) 3,5-二甲基吡唑並混合，直到形成均勻的溶液為止。將混合物加熱至 40℃，且在到達之後，隨後在真空蒸餾下自溶劑釋出固定的 NCO 含量。

核-殼粒子之製備

水相：

530.75 g	水
80.20 g	聚乙稀醇溶液 (12.5 wt.-%，88% 之皂化介質，莫耳重量 128000 g/mol)

油相：

286.22 g	Parafol 18-97
37.50 g	甲基丙烯酸甲酯
16.55 g	Laromer TMPTA
0.49 g	月桂硫醇
1.00 g	WAKO V-65B

水性引發劑：

4.97 g	水
0.99 g	WAKO VA-044

異氰酸酯：

12.71 g	30% 之經部分封端之 Desmodur I
---------	------------------------

聚胺：

6.23 g 10%之重質聚胺 XE 溶液

穩定化：

2.95 g Lutensit A-BO

3.00 g Strodex PK-90

3.84 g Silfoam SE 47

10.97 g Rohagit SD 15

1.63 g 氫氧化鈉溶液 (50%)

將水以及保護性膠體送入燒杯中且加熱至 40°C，同時攪拌。將油相單獨熔融及預混合，且接著引入水相中，同時攪拌。隨後將乳液以轉子-定子均質機剪切 5 min。將溫乳液轉移至燒瓶中，在 40°C 下回火，經由螺旋槳攪拌器固定攪拌且藉此將反應混合物以氮氣吹洗。在以氮氣交換大氣之後，將反應容器以壓力補償密封且加熱至 60°C，同時攪拌。在 60°C 下維持 20 min，接著加熱至 65°C，再維持 20 min 及最終加熱至 70°C 且維持 60 min。在此時間之後，將水性引發劑之水性溶液在保護性氣體下添加至所得分散液中且再攪拌 60 min。

將經部分封端之聚異氰酸酯滴入此懸浮液中且攪拌。隨後逐滴添加聚胺且使溫度上升至 80°C。在 2 h 反應時間之後，將分散液冷卻至室溫，與乳化劑、消泡劑以及增稠劑混合並且以氫氧化鈉溶液調整至 pH 8.5。獲得具有約 34% 之固體含量的分散液。

實施例 -2

異氰酸酯基團之部分封端

將 40.00 g 乙酸異丙酯及 12.00 g (44.98 mmol) 異佛爾酮二異氰酸酯 (IPDI) 在氮氛圍下送入圓底燒瓶中。在攪拌的同時，添加 10.80 g (10.80 mmol) Jeffamine M1000 且混合，直到形成均勻的溶液為止。將混合物加熱至 50℃，且在到達之後，隨後在真空蒸餾下自溶劑釋出固定的 NCO 含量。

核-殼粒子之製備

水相：

488.93 g	水
71.17 g	聚乙稀醇溶液 (12.5 wt.-%，88% 之皂化介質，莫耳重量 128000 g/mol)

油相：

279.39 g	Parafol 18-97
39.89 g	甲基丙烯酸甲酯
17.66 g	Laromer TMPTA
0.46 g	月桂硫醇
0.92 g	WAKO V-65B

水性引發劑：

4.57 g	水
0.96 g	WAKO VA-044

異氰酸酯：

20.38 g	10% 之部分官能化之 Desmodur I
---------	------------------------

聚 胺：

3.67 g 10%之重質聚胺 XE 溶液

穩定化：

49.78 g Plextol R272

3.93 g Lutensit A-BO

3.15 g Strodex PK-90

3.54 g Silfoam SE 47

10.10 g Rohagit SD 15

1.50 g 氫氧化鈉溶液(50%)

樣品係以類似於實施例 1 的方式製備。另外，將黏合劑添加至分散液中。獲得具有約 40% 之固體含量的分散液。

實施例 -3

具有降低在靠近核之層中的交聯劑之比的分散液之製備

水相：

439.64 g 水

78.65 g 聚乙 烯 醇 溶 液 (12.5 wt.-%，88% 之 皂 化
介質，莫耳重量 128000 g/mol)

油相：

195.53 g Parafol 18-97

35.63 g 甲 基 丙 烯 酸 甲 酯

11.50 g Laromer TMPTA

0.41 g 月 桂 硫 醇

0.83 g	WAKO V-65B
水性引發劑：	
4111 g	水
0.86 g	WAKO VA-044
異氰酸酯：	
8.77 g	Desmodur I
聚胺：	
6.74 g	10%之重質聚胺 XE 溶液
穩定化：	
199.06 g	Plextol R272
2.32 g	Lutensit A-BO
2.34 g	Strodex PK-90
3.18 g	Silfoam SE 47
9.08 g	Rohagit SD 15
1.35 g	氫氧化鈉溶液 (50%)

樣品係以類似於實施例 1 的方式製備。獲得具有約 36%之固體含量的分散液。

核-殼粒子之滲透性係經由藉助於微差掃描熱量法 (DSC)之潛熱損失來測定。出於此目的，覆蓋潛熱儲存材料且將分散液以稀釋形式精加工於紡織物上。

將一部分的紡織品在 20℃ 下經 24 h 乾燥，同時將另一部分在 150℃ 經 3 min 乾燥。以經空氣乾燥與經熱乾燥之樣品之間測量的熔融焓之差異產生緊密性。為了重現導致殼的整體設計之多層的影響，在方法的不同時間點對相同的

樣品進行此 DSC 方法。例如，滲透性係例如在靠近核之聚丙烯酸層形成之後及接著再在遠離核之聚胺甲酸酯層定位之後測定。

樣品	在紡織品上的剩餘潛熱 - 僅靠近核之層	在紡織品上的剩餘潛熱 - 靠近核之層及遠離核之層
實施例1	91.9%	90.3%
實施例2	87.5%	93.7%
實施例3	64.5%	63.8%

結果顯示滲透性係由靠近核之層給出且不受或僅略受遠離核之層的影響。遠離核之層主要負責功能化。

實施例 -4

實施例 4 係如實施例 1 所述方式進行，但是經部分封端之異氰酸酯係如以下方式改變。

以陽離子乳化基團官能化

將 75.00 g 乙酸異丙酯及 12.00 g (53.981 mmol) 異佛爾酮二異氰酸酯 (IPDI) 在氮氛圍下送入圓底燒瓶中。在攪拌的同時，添加 0.962 g (10.796 mmol) *N,N*-二甲基胺基乙醇以及 0.008 g (0.0071 mmol) 1,4-二氮雜雙環 [2.2.2] 辛烷 (DABCO) 且混合，直到形成均勻的溶液為止。將混合物加熱至 50℃ 且隨後在真空蒸餾下自溶劑釋出。

實際的組成顯示於表 1 中。

實施例 -5

實施例5係如實施例1所述方式進行，但是將沒有丙烯酸酯交聯劑的油相預混合。實際的組成係於表1中給出。沒有丙烯酸酯交聯劑無法確保靠近核之層有足夠的緊密性。

實施例 -6

實施例6係如實施例1所述方式進行，但是經部分封端之異氰酸酯係如以下方式改變。

以輻射可交聯的基團官能化

將75.00 g乙酸異丙酯及12.00 g (53.981 mmol)異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)在氮氛圍下送入圓底燒瓶中。在攪拌的同時，添加2.507 g (21.592 mmol)丙烯酸2-羥乙酯以及0.024 g (0.0213 mmol) 1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(DABCO)且混合，直到形成均勻的溶液為止。將混合物加熱至50°C且隨後在真空蒸餾下自溶劑釋出。

實際的組成係提供於表1。

實施例 -7

核-殼粒子之製備

將水以及保護性膠體送入燒杯中。將油相單獨預混合且接著引入水相中，同時攪拌。隨後將乳液以轉子-定子

均質機剪切 5 min。將乳液轉移至燒瓶中，經由螺旋槳攪拌器固定攪拌且藉此將反應混合物以氮氣吹洗。在以氮氣交換大氣之後，將反應容器以壓力補償密封且加熱至 60℃，同時攪拌。在 60℃ 下維持 20 min，接著加熱至 65℃，再維持 20 min 及最終加熱至 70℃ 且維持 60 min。在此時間之後，將水性引發劑之水性溶液在保護性氣體下添加至所得分散液中且再攪拌 60 min。

將聚異氰酸酯滴入此懸浮液中且攪拌。隨後逐滴添加聚胺且使溫度上升至 80℃。在 2 h 反應時間之後，將分散液冷卻至室溫，與乳化劑、消泡劑以及增稠劑混合且以氫氧化鈉溶液調整至 pH 8.5。

實際的組成係提供於表 1。

比較例 1 和 2

下列的比較例係以類似於實施例 1 的方式製備，但是合成係在添加異氰酸酯組分之前結束，因為比較粒子為單壁核-殼粒子。比較例之組成顯示於表 1 中。

將水以及保護性膠體送入燒杯中且加熱至 40℃，同時攪拌。將油相單獨熔融及預混合，且接著引入水相中，同時攪拌。隨後將乳液以轉子-定子均質機剪切 5 min。將溫乳液轉移至燒瓶中，在 40℃ 下回火，以螺旋槳攪拌器固定攪拌且以氮氣吹洗。在以氮氣交換大氣之後，將反應容器以壓力補償密封且加熱至 60℃，同時攪拌。在 60℃ 下維持 20 min，接著加熱至 65℃，再維持 20 min 及最終加熱至 70

℃ 且維持 60 min。在此時間之後，將水性引發劑之水性溶液在保護性氣體下添加至所得分散液中且再攪拌 60 min。在此時間之後，將分散液冷卻至室溫，與乳化劑、消泡劑以及增稠劑混合且以氫氧化鈉溶液調整至 pH 8.5。

將獲得的分散液以類似的方式測試彼等的滲透性表現(參見表 2)。

表 1：根據本發明之實施例 4 至 7 及比較例 1 和 2 之組成

	比較例 1	實施例 4	比較例 2	實施例 5	實施例 6	實施例 7
聚乙烯醇溶液	66.80	65.43	66.23	66.94	64.84	73.49
蒸餾水	442.09	432.87	438.26	443.00	450.96	495.19
WAKO V-65B	0.83	0.92	0.82	0.83	1.34	1.36
單體 1	32.48 ^a	32.26 ^a	32.20 ^a	47.49 ^a	31.94 ^a	35.68 ^a
月桂硫醇	0.42	0.50	0.41	0.41	0.45	0.51
核材料	264.90 ^b	259.34 ^b	262.61 ^b	253.48 ^b	257.24 ^b	280.73 ^c
Laromer TMPTA	14.52	14.15	14.39	0.00	14.10	16.50
單體 2	3.25 ^d	0.00	0.62 ^e	0.00	0.00	0.00
蒸餾水	4.14	4.05	4.10	4.09	6.45	7.31
WAKO VA-044	0.87	0.85	0.86	0.93	0.89	1.01
異氰酸酯	0.00	9.33 ^f	0.00	9.55 ^g	10.40 ^h	9.75 ^g
蒸餾水	0.00	0.00	0.00	0.00	2.15	2.44
10%之重質聚胺 XE 溶液	0.00	2.96	0.00	3.21	3.85	4.37
PLEXTOL R 272	149.82	146.73	148.52	150.13	135.88	49.57
乳化劑 1	3.56 ⁱ	9.86 ^j	9.98 ^j	3.57 ^j	3.46 ^j	3.92 ^j
乳化劑 2	2.83 ^k	4.81 ^l	4.87 ^l	2.84 ^k	2.75 ^k	3.12 ^k
SILFOAM SE 47	3.00	2.94	2.98	3.01	3.11	3.52
增稠劑	9.13 ^m	5.29 ⁿ	5.36 ⁿ	9.15 ^m	8.87 ^m	10.05 ^m
賦形劑 1	1.37 ^o	5.29 ^p	5.36 ^p	1.37 ^o	1.33 ^o	1.50 ^o
賦形劑 2	0.00	2.41 ^q	2.43 ^q	0.00	0.00	0.00

a 甲基丙烯酸甲酯

b Parafol 18-97

c Exxsol D100 ULA 與 C.I.顏料黑 7 的 1:10 之混合物

d Visiomer MPEG 750 MA

e N,N-二甲基胺基乙基甲基丙烯酸酯

f 經 10 mol%之二甲基胺基乙醇部分封端之 Desmodur I

g Desmodur I

h 經 20 mol%之丙烯酸 2-羥基乙酯部分封端之 Desmodur I

i Lutensit A-BO

j Disponil A 3065

k Strodex PK-90

l Arquad 2.10-50

m Rohagit SD 15

n BYK 7420 ES

o 氫氧化鈉溶液 50%

p 二己二醇

q DISPERBYK 192

表 2：根據本發明之核-殼粒子及比較粒子之功能化類型及滲透性

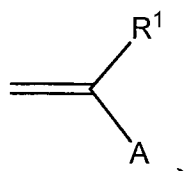
實施例	功能化	在紡織品上的 剩餘潛熱 – 僅靠近核之層	在紡織品上的 剩餘潛熱 – 靠近核之層及遠離核之層	分散液的固體 含量 [%]
實施例 1	具有經封端之異氰酸酯基團的雙壁	91.90%	90.30%	34%
實施例 2	具有非離子乳化基團的雙壁	87.50%	93.70%	40%
實施例 3	具有降低的丙烯酸酯交聯劑的雙壁	64.50%	63.8%	36%
比較例 1	非離子乳化基團	45.35%	/	40%
實施例 4	具有陽離子乳化基團的雙壁	89.30%	89.00%	40%
比較例 2	陽離子乳化基團	64.37%	/	40%
實施例 5	不具有丙烯酸酯交聯劑的雙壁	0.00%	0.00%	40%
實施例 6	具有輻射固化基團的雙壁	86.30%	87.20%	39%
實施例 7	具有黑染料囊化的雙壁	/	/	13%

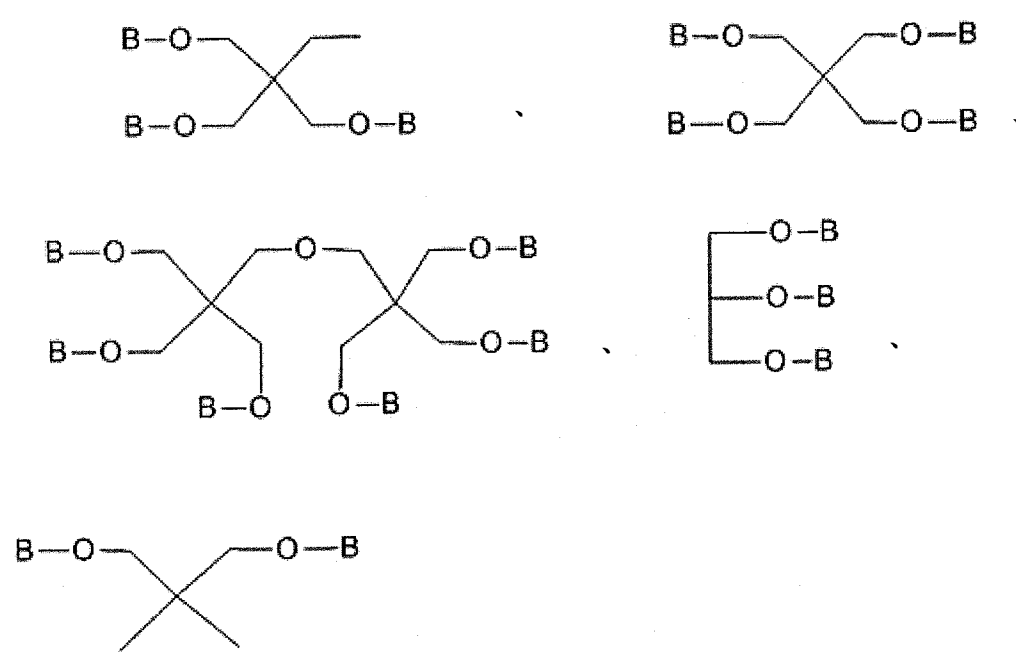
下列的項目為本發明之標的：

1. 一種核-殼粒子，其包含
 - (a) 核，其包含至少一種親脂性化合物，及
 - (b) 殼，其包含至少一個靠近核之層及一個遠離核之層。
2. 第1項之核-殼粒子，其中遠離核之層係配置在靠近核之層上。
3. 第1或2項之核-殼粒子，其中靠近核之層包圍核。
4. 前述各項中之一項之核-殼粒子，其中核在室溫(20℃)下為固體。
5. 第1至3項中之一項之核-殼粒子，其中核在室溫(20℃)下為液體，較佳地以溶液、乳液或懸浮液存在，或為固體，較佳地以粉末存在。
6. 前述各項中之一項之核-殼粒子，其中親脂性化合物在20℃下具有 $< 10 \text{ g/l}$ ，較佳是 $< 5 \text{ g/l}$ ，更佳是 $< 3 \text{ g/l}$ 之水溶解度。
7. 前述各項中之一項之核-殼粒子，其中親脂性化合物係選自顏料、染料、香料、化妝品、阻燃劑、潛熱儲存材料、殺生物劑、催化劑、黏著劑、黏著組分、疏水劑、聚合物建構嵌段、異氰酸酯、油、聚矽氧油、蠟或其混合物。
8. 根據第7項之核-殼粒子，其中潛熱儲存材料係選自

- 飽和或不飽和直鏈、支鏈或環狀烴，較佳是飽和或不飽和直鏈、支鏈或環狀 $C_{10}-C_{40}$ -烴，更佳是直鏈或環狀 $C_{10}-C_{40}$ -烷烴和芳族 C_6-C_{20} 烴，最佳是正十六烷、正十七烷、正十八烷、正十九烷、正二十烷、環己烷、環辛烷、環癸烷、苯、萘、聯苯，
 - 飽和或不飽和 C_6-C_{30} -脂肪酸、飽和或不飽和 C_6-C_{30} -脂肪醇及飽和或不飽和 C_6-C_{30} -脂肪酸- C_1-C_{10} -烷酯，較佳是月桂酸、硬脂酸、油酸或蘿酸、月桂醇、硬脂醇或油醇、棕櫚酸丙酯、硬脂酸甲酯或棕櫚酸甲酯，及
 - 其混合物。
9. 第7項之核-殼粒子，其中染料係選自反應性染料(諸如C.I.反應性紅2)、分散性染料(諸如C.I.分散性黃42)、酸染料(諸如C.I.酸藍1)或鹼染料(諸如C.I.鹼紫3)及其混合物。
10. 第7項之核-殼粒子，其中顏料係選自有機或無機顏料，特別為有色顏料、磁性顏料及其混合物。
11. 第7項之核-殼粒子，其中香料係選自合成或天然香料。
12. 第7項之核-殼粒子，其中阻燃劑為鹵化阻燃劑，較佳是四溴雙酚A (TBA)、溴聚苯乙烯、氯化石蠟和二溴新戊二醇(DBNPG)、磷酸阻燃劑(較佳是有機磷酸酯或環狀磷酸衍生物)或其混合物。

13. 第7項之核-殼粒子，其中殺生物劑係選自殺蟲劑、殺真菌劑、除草劑、殺昆蟲劑、殺藻劑、殺軟體動物劑、殺蟎劑、滅鼠劑、殺菌劑、抗生素、防腐劑、抗菌劑、抗病毒劑、抗真菌劑、抗寄生蟲劑及其混合物。
14. 第7項之核-殼粒子，其中化妝品係選自抗皺劑、自由基淬滅劑、仿曬劑及/或按摩油。
15. 前述各項中之一項之核-殼粒子，其中靠近核之層係藉由至少一種具有至少一個乙烯系不飽和基團之單體的聚合反應而獲得。
16. 第15項之核-殼粒子，其中具有至少一個乙烯系不飽和基團之單體不含有具有活性氫原子的親核性基團，特別地不具有NCO-反應性氫。
17. 第15或16項之核-殼粒子，其中靠近核之層係藉由自由基聚合反應而獲得。
18. 第15至17項中之一項之核-殼粒子，其中乙烯系不飽和基團為乙烯基、乙烯基醚、丙烯醯基、C₁₋₆-烷基丙烯醯基、烯丙基及/或烯丙基醚基團。
19. 第15至18項中之一項之核-殼粒子，其中具有至少一個乙烯系不飽和基團之單體具有下列結構：





B-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-B

B-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-B

B-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-B

B-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-B

B-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-B

B-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-B

B-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-B

B-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-B

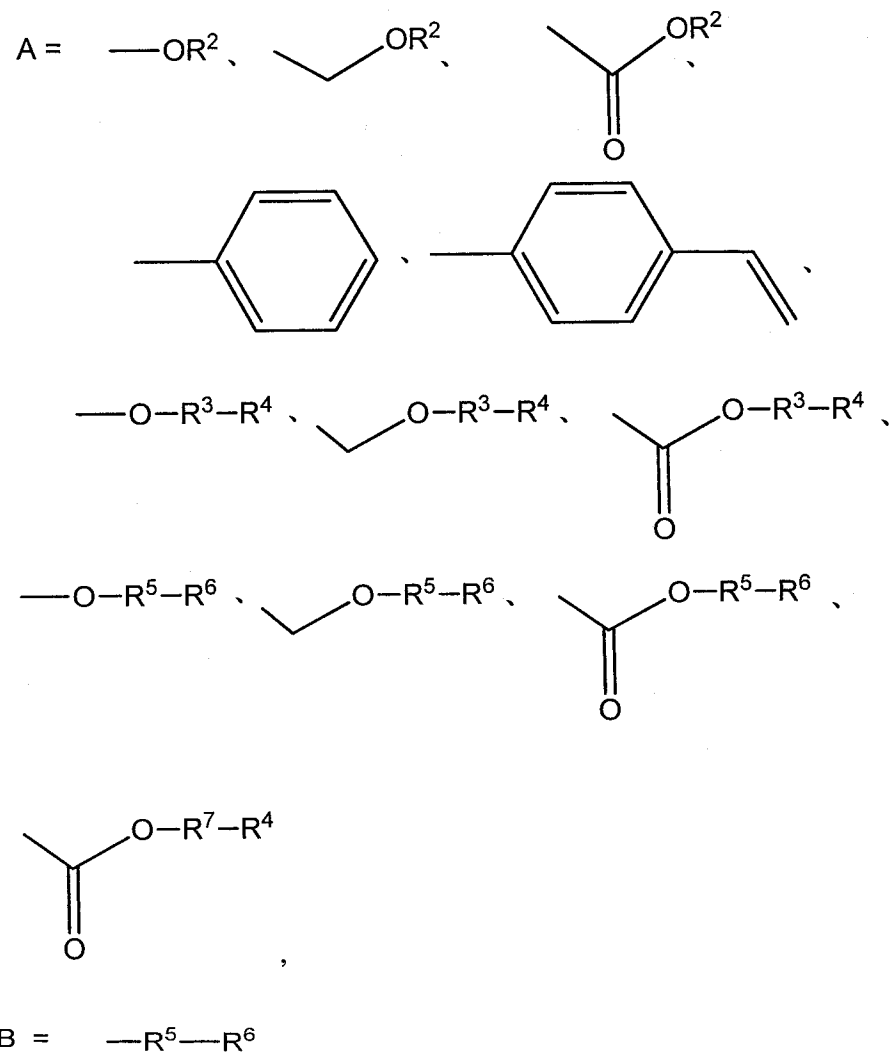
B-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-B

B-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-B

B-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-B

B-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-B

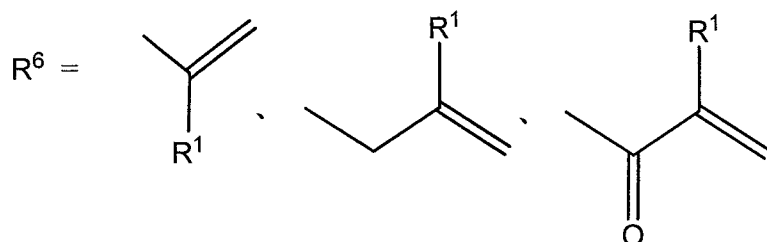
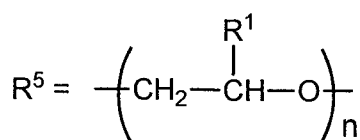
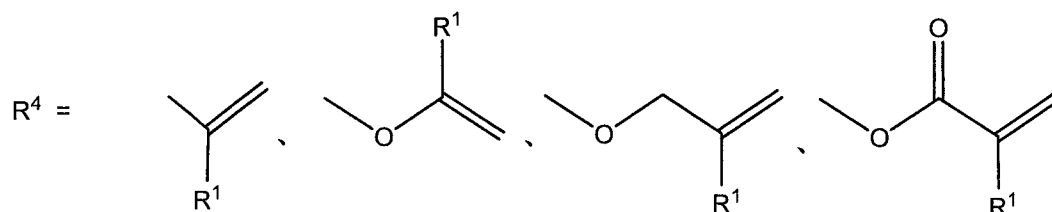
其中，



$R^1 = -C_1-C_6$ -烷基或 $-H$ ，較佳是 $-H$ 或 $-CH_3$ ，

$R^2 =$ 直鏈或支鏈 C_1-C_{24} -烷基，

$R^3 =$ 直鏈或支鏈 C_1-C_{24} -伸烷基，



$R^7 =$ 聚酯，特別為藉由 C_1-C_6 -烷基二醇與 C_1-C_6 -烷基二羧酸之反應而獲得的聚酯，諸如二酯，例如丙二酸酯、乙二酸酯、丁二酸酯、戊二酸酯或己二酸酯，及

$n=0-20$ 。

20. 第 15 至 19 項中之一項之核-殼粒子，其中具有一個乙烯系不飽和基團之單體對具有數個乙烯系不飽和基團之單體的莫耳比為 2 至 40，較佳是 4 至 30。

21. 前述各項中之一項之核-殼粒子，其中遠離核之層含有至少一種胺甲酸酯、脲甲酸酯、碳二醯亞

胺、三聚異氰酸酯、縮二脲、脲二酮、尿素、亞胺基嘮二吡二酮或脲酮亞胺基團。

22. 前述各項中之一項之核-殼粒子，其中遠離核之層為至少一種聚異氰酸酯及至少一種包含至少兩個具有NCO-反應性氫原子之基團(較佳為羥基、胺基、羧酸、胺甲酸酯及/或尿素基團)的化合物之加成產物。
23. 第22項之核-殼粒子，其中聚異氰酸酯為芳族、脂環族或脂族，較佳地選自亞甲基二苯基異氰酸酯(MDI)、聚合型MDI、伸甲苯基二異氰酸酯(TDI)、三苯基甲烷-4,4',4''-三異氰酸酯、2,4,6-三異氰酸酯甲苯、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、4,4'-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)(H12MDI)、甲基-2,4-環己烷二異氰酸酯、1,3,5-三異氰酸酯環己烷、1,3,5-三甲基異氰酸酯-環己烷、三亞甲基二異氰酸酯、1,4,8-三異氰酸酯辛烷、1,3,6-三異氰酸酯己烷、六亞甲基二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯(XDI)、含縮二脲和含三聚異氰酸酯之聚異氰酸酯。
24. 第22或23項之核-殼粒子，其中聚異氰酸酯之NCO基團係經部分封端。
25. 第23項之核-殼粒子，其中聚異氰酸酯之NCO基團中的0.1至80%，較佳是1至50%，更佳是1至30%經封端。

26. 第 22 至 25 項中之一項之核-殼粒子，其中包含至少兩個具有 NCO-反應性氫原子之基團的化合物係選自多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚尿素、經胺基及 / 或羥基官能化之均聚物或共聚物、聚胺和經羥基官能化之胺。
27. 第 22 至 26 項中之一項之核-殼粒子，其中 NCO 基團對具有 NCO-反應性氫原子之基團的莫耳比係位在介於 1 與 100 之間，較佳是介於 2 與 100 之間，更佳是介於 5 與 100 之間，且甚至更佳是介於 5 與 80 之間。
28. 前述各項中之一項之核-殼粒子，其中遠離核之層具有至少一個官能基，較佳是陰離子、陽離子或非離子基團。
29. 第 28 項之核-殼粒子，其中陰離子基團包含至少一種羧酸、磷酸、磷酸、硫酸或磺酸基團，且較佳地具有式 (I)：



式 (I)

其中

X 為 SO_3^- 、 SO_4^- 、 COO^- 、 PO_4^{2-} 或 PO_3^{2-} ，及

L 為直鏈或支鏈飽和或不飽和 C_1 - C_{10} 伸烷基，其視需要地經 -OH 取代。

30. 第 28 項之核-殼粒子，其中陽離子官能基包含至少一種四級銨離子或銨鹽，且較佳地具有式

(II) :

-L-Y

式 (II)

其中

Y 為 NHR_8R_9^+ 或 $\text{NR}_8\text{R}_9\text{R}_{10}^+$,

R_8 、 R_9 和 R_{10} 彼此各自獨立為 H 或直鏈或支鏈飽和或不飽和 C_1 - C_{10} -烷基，其視需要地經 OH 及 / 或 COOH 取代，及

L 係如上文所定義。

31. 第 28 項之核-殼粒子，其中非離子官能基包含聚環氧烷，較佳是聚環氧乙烷及 / 或聚環氧丙烷。
32. 第 28 至 31 項中之一項之核-殼粒子，其中官能基係經由胺甲酸酯基團結合至遠離核之層。
33. 第 27 至 31 項中之一項之核-殼粒子，其中聚異氰酸酯之 NCO 基團中的 0 至 30%，較佳是 0 至 20%，更佳是 0.1 至 20% 經包含至少一個官能基之化合物轉化。
34. 一種組成物，其包含至少一種根據第 1 至 33 項之核-殼粒子。
35. 第 34 項之組成物，其中組成物包含水。
36. 第 34 或 35 項之組成物，其中組成物進一步含有至少一種表面活性試劑 (特別是界面活性劑)、黏合劑、消泡劑、保護性膠體及 / 或增稠劑。
37. 第 36 項之組成物，其中黏合劑為具有玻璃轉換溫

度在 -45 至 $+45^{\circ}\text{C}$ 之範圍內的聚合物，特別為建基於(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、異戊二烯、丁二烯、乙酸乙烯酯及/或異氰酸酯之聚合物。

38. 第 34 至 37 項中之一項之組成物，其中消泡劑為含礦油、矽酸或聚矽氧之消泡劑。
39. 第 34 至 38 項中之一項之組成物，其中根據第 1 至 33 項之核-殼粒子係構成以組成物總質量為基礎的 10 至 55 wt.-%，較佳是 15 至 45 wt.-%，特別佳是 20 至 37.5 wt.-%。
40. 一種製備第 1 至 33 項中之一項之核-殼粒子或第 34 至 39 項中之一項之組成物之方法，其包含步驟：
- (i) 提供至少一種親脂性化合物，視需要地於載劑油中漿化，
 - (ii) 將至少一種親脂性化合物及視需要的載劑油與下列者在形成乳液下混合：
 - 至少一種具有至少一個乙烯系不飽和基團之單體，
 - 水，
 - 至少一種聚合引發劑，
 - 至少一種保護性膠體，
 - 視需要地至少一種表面活性試劑，
 - 視需要地至少一種鏈調節劑，

其中水形成連續相，

(iii) 在升溫下處理在 (ii) 中獲得的乳液，同時攪

拌，

(iv) 添加至少一種視需要地經部分封端之聚異氰酸酯及至少一種包含至少兩個具有 NCO-反應性氫原子之基團的化合物，且視需要地添加至少一種包含至少一個官能基及 NCO-反應性氫原子之化合物，

(v) 視需要地在升溫下處理在 (iv) 中獲得的混合物，

(vi) 視需要地添加至少一種黏合劑、消泡劑、表面活性試劑及/或增稠劑，及

(vii) 視需要地至少部分移除水。

41. 第 40 項之方法，其中分散相具有 0.1 至 100 μm ，較佳是 0.5 至 80 μm ，且更佳是 1 至 75 μm 之直徑 D_{50} 。

42. 第 40 或 41 項之方法，其中保護性膠體係選自水溶性聚合物(特別為聚乙烯醇)、纖維素衍生物(特別為羥烷基纖維素或羧烷基纖維素)、阿拉伯膠、聚丙烯酸、聚丙烯醯胺、聚乙烯基吡咯啉酮及/或順丁烯二酸酐共聚物。

43. 第 40 至 42 項中之一項之方法，其中表面活性試劑係選自陰離子、陽離子或非離子界面活性劑。

44. 第 40 至 43 項中之一項之方法，其中聚合引發劑為自由基引發劑，特別為過氧化物、偶氮化合物、過硫酸鹽、氫過氧化物及/或氧化還原引發劑或

其混合物。

45. 第40至44項中之一項之方法，其中鏈調節劑為含硫化合物，特別為月桂硫醇或硫乙醇酸乙基己酯。
46. 第40至45項中之一項之方法，其中增溶劑為單-、二-或三甘油酯、礦油、聚矽氧油、蓖麻油及/或肉豆蔻酸異丙酯。
47. 第40至46項中之一項之方法，其中步驟(iii)係在25至100℃，較佳是50至100℃之溫度下進行。
48. 第40至47項中之一項之方法，其中步驟(iv)係在25至100℃，較佳是50至100℃之溫度下進行。
49. 第40至48項中之一項之方法，其中步驟(v)較佳地在較佳是25至100℃，較佳是30至90℃之溫度下進行0.25至4小時。
50. 一種藉由根據第40至49項之方法可獲得的核-殼粒子。
51. 一種第1至33項中之一項或50項之核-殼粒子或第34至39項中之一項之組成物的用途，其係用於材料之功能化，該材料特別為纖維、紡織物、構造材料、塑膠、塑膠泡體、塗料和清漆。
52. 一種用於精加工材料(特別為紡織品)之方法，其包含步驟
(a) 提供第1至33項中之一項或50項之核-殼粒子或第34至39項中之一項之組成物，

(b) 施予核-殼粒子或組成物至材料；及

(c) 熱處理材料。

53. 一種材料，特別為纖維或紡織材料，其包含第1至33項中之一項或50項之核-殼粒子或第34至39項中之一項之組成物。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種核-殼粒子，其包含

(a) 核，其包含至少一種親脂性化合物，及

(b) 殼，其包含至少一個靠近該核之層及一個遠離該核之層，

其中靠近該核之層係藉由至少一種具有至少一個乙烯系不飽和基團之單體的聚合反應而獲得，其中該具有至少一個乙烯系不飽和基團之單體不含有具有活性氫原子的親核性基團，以及

其中該遠離該核之層含有至少一種胺甲酸酯、脲甲酸酯、碳二醯亞胺、三聚異氰酸酯、縮二脲、脲二酮、尿素、亞胺基嘮二吡二酮或脲酮亞胺基團。

【第2項】

根據申請專利範圍第1項之核-殼粒子，其中該遠離該核之層係配置在該靠近該核之層上。

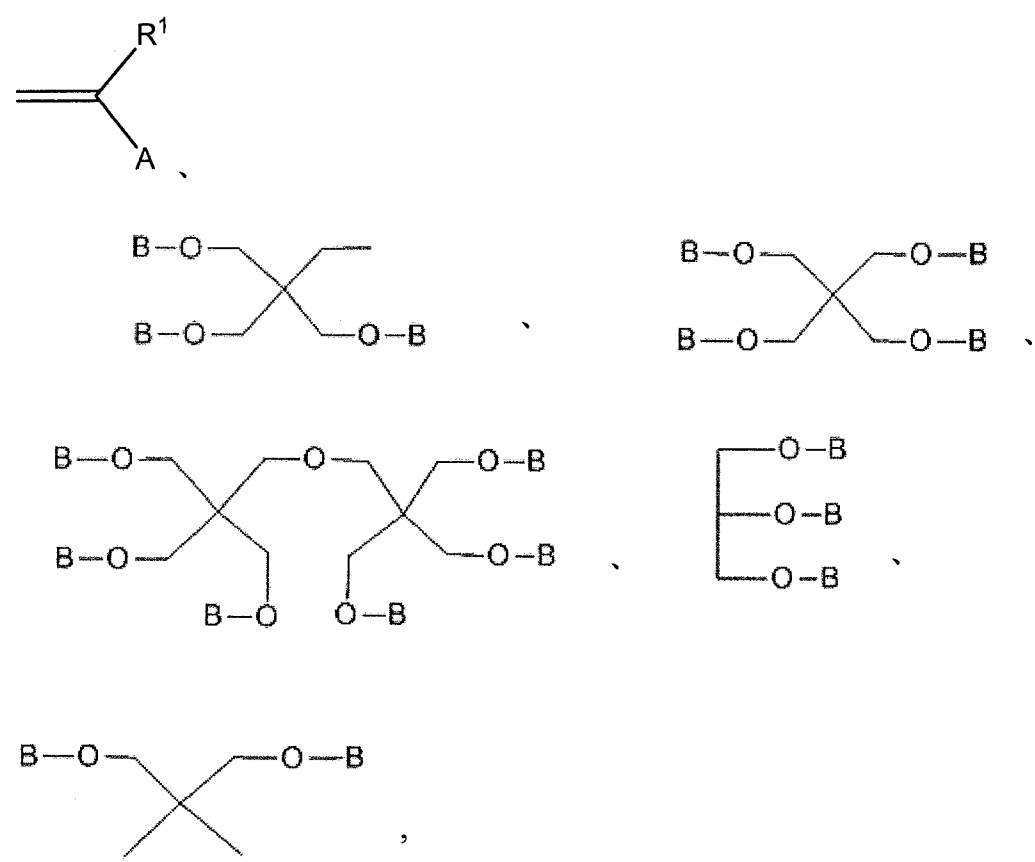
【第3項】

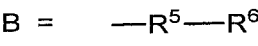
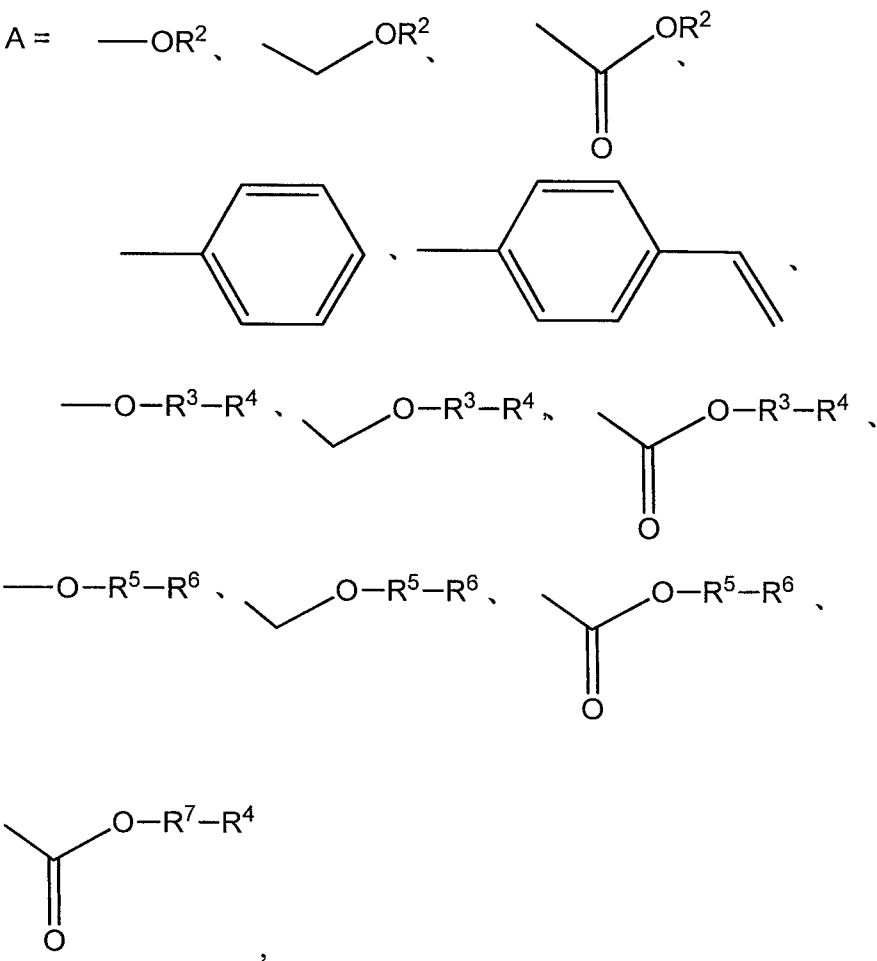
根據申請專利範圍第1項至第2項中任一項之核-殼粒子，其中該親脂性化合物係選自顏料、染料、香料、化妝品、阻燃劑、潛熱儲存材料、殺生物劑、催化劑、黏著劑、黏著組分、疏水劑、聚合物建構嵌段、異氰酸酯、油、聚矽氧油、蠟或其混合物。

【第4項】

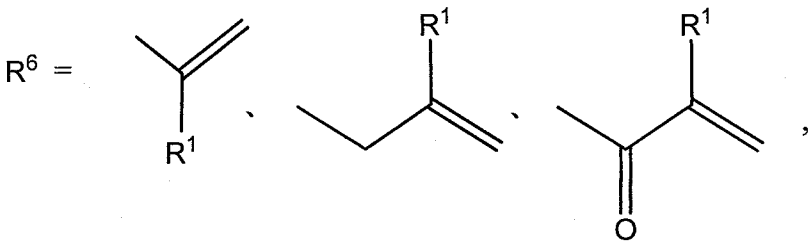
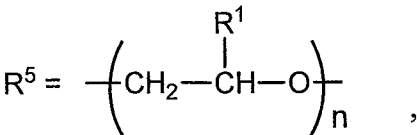
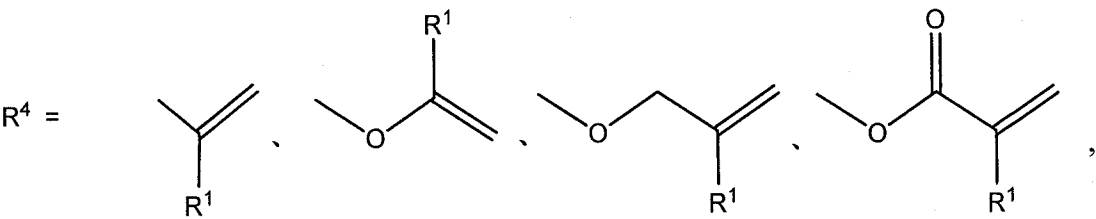
根據申請專利範圍第1項至第2項中任一項之核-殼粒

子，其中該單體具有下列結構：

<



R¹=-C₁-C₆-烷基 或 -H，
R²=直鏈 或 支鏈 C₁-C₂₄-烷基，
R³=直鏈 或 支鏈 C₁-C₂₄-伸烷基，



R^7 = 聚 酯 ， 及

$n=0$ 至 20 。

【 第 5 項 】

根 據 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 至 第 2 項 中 任 一 項 之 核 - 殼 粒 子 ， 其 中 該 遠 離 該 核 之 層 為 至 少 一 種 聚 異 氰 酸 酯 及 至 少 一 種 包 含 至 少 兩 個 具 有 NCO-反 應 性 氫 原 子 之 基 團 的 化 合 物 之 加 成 產 物 。

【 第 6 項 】

根 據 申 請 專 利 範 圍 第 5 項 之 核 - 殼 粒 子 ， 其 中 該 聚 異 氰 酸 酯 之 NCO 基 團 係 經 部 分 封 端 。

【 第 7 項 】

根 據 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 至 第 2 項 中 任 一 項 之 核 - 殼 粒 子 ， 其 中 該 遠 離 該 核 之 層 具 有 至 少 一 種 官 能 基 ， 其 經 由 胺

甲酸酯基團結合至該遠離該核之層。

【第8項】

一種組成物，其包含至少一種根據申請專利範圍第1至7項中任一項之核-殼粒子。

【第9項】

根據申請專利範圍第8項之組成物，其中該組成物包含水及視需要地另外至少一種表面活性試劑、黏合劑、消泡劑、保護性膠體及/或增稠劑。

【第10項】

一種製備根據申請專利範圍第1至7項中任一項之核-殼粒子或根據申請專利範圍第8或9項中任一項之組成物的方法，其包含步驟：

- (i) 提供至少一種親脂性化合物，視需要地於載劑油中漿化，
- (ii) 將該至少一種親脂性化合物及視需要的載劑油與下列者在形成乳液下混合：
 - 至少一種具有至少一個乙烯系不飽和基團之單體，
 - 水，
 - 至少一種聚合引發劑，
 - 至少一種保護性膠體，
 - 視需要地至少一種表面活性試劑，
 - 視需要地至少一種鏈調節劑，

其中該水形成連續相，

- (iii) 在升溫下處理在(ii)中獲得的該乳液，同時攪拌，
- (iv) 添加至少一種視需要地經部分封端之聚異氰酸酯及至少一種包含至少兩個具有NCO-反應性氫原子之基團的化合物，且視需要地添加至少一種包含至少一個官能基及NCO-反應性氫原子之化合物，
- (v) 視需要地在升溫下處理在(iv)中獲得的該混合物，
- (vi) 視需要地添加至少一種黏合劑、消泡劑、表面活性試劑及/或增稠劑，及
- (vii) 視需要地至少部分移除水。

【第11項】

一種核-殼粒子，其係藉由根據申請專利範圍第10項之方法而獲得。

【第12項】

一種根據申請專利範圍第1至7項中任一項或11項之核-殼粒子或根據申請專利範圍第8或9項中任一項之組成物的用途，其係用於材料之功能化。

【第13項】

一種用於精加工(finishing)材料之方法，其包含步驟：

- (a) 提供根據申請專利範圍第1至7項中任一項或11項之核-殼粒子或根據申請專利範圍第8或9項中任

一項之組成物，

(b) 施予該核-殼粒子或該組成物至材料；及

(c) 熱處理該材料。

【第 14 項】

一種材料，其包含根據申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項或 11 項之核-殼粒子或根據申請專利範圍第 8 或 9 項中任一項之組成物。