(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 00 078 B4** 2016.05.12

(12) # Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 00 078.6**
(22) Anmeldetag: **03.01.2002**
(43) Offenlegungstag: **17.07.2003**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **12.05.2016**

(51) Int Cl.: ***C08F 290/04*** (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Kao Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
HOFFMANN - EITLE Patent- und Rechtsanwälte PartmbB, 81925 München, DE

(72) Erfinder:
Tsuji, Makoto, Wakayama, JP; Sasaki, Yasushi, Wakayama, JP

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	**38 85 176**	**T2**
DE	**691 25 689**	**T2**
DE	**695 01 953**	**T2**
DE	**15 70 710**	**B**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Erzeugung von Polymerteilchen**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Erzeugung von Polymerteilchen, umfassend die Polymerisation eines Vinyl-Monomers in einem Lösungsmittel in der Gegenwart eines Dispersionsmittel und eines Polymerisationsinitiators durch Zugabe von 0,099 bis 47 Massen-Teilen eines Vernetzungsmittels ausgewählt aus Divinylbenzol und Ethylenglycoldi(meth) acrylat, zu 100 Massen-Teilen des Vinyl-Monomers zu der Polymerisationsreaktionsmischung, wenn der Monomer-Polymerisationsgrad 1 bis 100% ist, umfassend die Zugabe von 1 bis 10 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels, wenn der Polymerisationsgrad des Monomers zwischen 1 und X% ist, worin $1 < X \leq 97$, Zugabe von 10 bis 45 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels, wenn der Polymerisationsgrad des Monomers zwischen X und Y% ist, wobei $30 \leq Y \leq 98$, und Zugabe von 45 bis 89 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels, wenn der Polymerisationsgrad des Monomers zwischen Y und Z% ist, wobei $50 \leq Z \leq 100$, vorausgesetzt, dass $X < Y < Z$, wobei das Lösungsmittel das Dispersionsmittel und das Vinyl-Monomer, nicht aber das Polymer auflöst.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Polymerteilchen, die in Kosmetika, Informationsmaterialien, Beschichtungen, Schmiermitteln etc. verwendet werden.

[0002] Ein Verfahren zur Erzeugung von Polymerteilchen durch Polymerisation von Polymeren in einem Lösungsmittel, worin die Monomere aufgelöst werden, aber die gebildeten Polymere sich nicht auflösen, in der Gegenwart eines Dispersionsmittels zum Dispergieren der gebildeten Polymere wird mit Dispersionspolymerisation bezeichnet und ist dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerteilchen eine enge Teilchengrößenverteilung aufweisen und mit höherer Konzentration in verhältnismäßig kurzer Zeit erhalten werden.

[0003] Einige Verfahren der Dispersionspolymerisation unter Verwendung eines Vernetzungsmittels sind bekannt und im allgemeinen tritt die Aggregation von Teilchen und die Deformation der Teilchenoberflächen auf, wenn die Menge eines Vernetzungsmittels erhöht wird, während dann, wenn die Menge vermindert wird, die Menge der Lösungsmittel-löslichen Gehalte in den Teilchen sich erhöht, ohne daß eine Vernetzung erfolgt. JP-A-7-149807 offenbart ein Verfahren zur Erzeugung von sphärischen monodispersen Polymerteilchen unter Verwendung eines spezifischen Dispersionspolymerisations-Lösungsmittels (Isoalkanol-Lösungsmittel), während ein Vernetzungsmittel unter Zeitregulierung und Aufzeichnung zugegeben wird. In anderen Lösungsmitteln tritt jedoch die Aggregation von Teilchen und Deformation der Teilchenoberflächen auf, wodurch es schwierig wird, sphärische Polymerteilchen mit glatter Oberfläche zu erzeugen.

[0004] DE 38 85 176 T2 beschreibt eine Grundbeschichtungszusammensetzung aus einer Dispersion von Polymermikroteilchen in einem wässrigen Träger, wobei diese Mikroteilchen aus einem Gemisch aus 2 unterschiedlichen Typen von Mikroteilchenbestehen. Als Verfahren wird eine Emulsionspolymerisation beschrieben. DE 15 70 710 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Pfropfpolymeren durch Umsetzung von polymeren N-Vinyllactamen, Vinylestern oder Aerylatestern mit einem α-Ω-Diolefin, das ein Molekulargewicht von 68–280 hat, in Gegenwart eines organischen Peroxids bei einer Temperatur zwischen 100 und 200°C, wobei bestimmte Mengen an Diolefin und Peroxid eingesetzt werden. Das Olefin wird zugegeben, nachdem das Monomer oder die comonomere Mischung im Wesentlichen polymerisiert ist. Aus DE 695 01 953 T2 ist ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen vernetzbaren Polymerzusammensetzung bekannt, wobei ein Vernetzungsmittel nach der Emulsionspolymerisation zugegeben wird.

[0005] Das Ziel dieser Erfindung liegt darin, ein Verfahren zur Erzeugung von Polymerteilchen in einem Lösungsmittel anzugeben, die sphärisch sind und glatte Oberflächen aufweisen und kleine Mengen an Öl- und/oder Lösungsmittellöslichen Stoffen im Produkt aufweisen.

[0006] Diese Erfindung gibt ein Verfahren zur Erzeugung von Polymerteilchen an, das wie in Anspruch 1 gekennzeichnet ist.

[Monomer]

[0007] Das bevorzugt verwendete Monomer ist ein übliches radikalisch polymerisierbares Vinyl-Monomer einschließlich den α-substituierten Monomeren. Beispiele des Monomers umfassen Styrol, C_{1-22}-Alkyl(meth) acrylat (”Alkyl(meth)acrylat” betrifft ein Alkylacrylat oder Alkylmethacrylat, und der Ausdruck ”(meth)” hat nachfolgend die gleiche Bedeutung), (Meth)acrylnitril, Acrylamid, Vinylacetat oder Vinylpyrrolidon, und diese Monomeren werden alleine oder in Kombination davon für die (Co)polymerisation verwendet.

[0008] Zur Regulierung der Oberflächeneigenschaften der gebildeten Teilchen oder um den Teilchen eine Reaktivität zu verleihen, können α,β-ungesättigte Carbonsäuren wie (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und Itaconsäure und Monomere wie Maleinanhydrid, Chlormethylstyrol, Glycidyl(meth)acrylat, (Meth)acryloyloxyethylisocyanat, 3-(Trimethyloxysilyl)propyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl (meth)acrylat, Vinylpyridin, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat und Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid ebenfalls polymerisiert oder copolymerisiert werden.

[0009] Die Monomer-Konzentration ist bevorzugt 1 bis 50 Massen-%, mehr bevorzugt 2 bis 30 Massen-%, um Probleme wie eine Verzögerung der Polymerisation, eine Destabilisation der Dispersion, eine breitere Verteilung des Teilchendurchmessers, eine unktrollierbar heftige Polymerisationsreaktion zu verhindern. Die Monomer-Konzentration wirkt ebenfalls als Faktor zur Änderung der Teilchendurchmesser, und im allgemeinen neigt der Teilchendurchmesser zur Erhöhung, wenn sich die Monomer-Konzentration erhöht.

[0010] Das Monomer wird verwendet, indem ein Teil oder das gesamte Monomer mit anderen Komponenten zuvor vermischt wird und wenn z. B. eine Dispersion mit hoher Konzentration erhalten werden soll, kann die Polymerisation durch kontinuierliche Zugabe des Monomers zum Reaktionssystem durchgeführt werden. Üblicherweise ist das Monomer ein gutes Lösungsmittel für das gebildete Polymer, so daß das Polymer häufig aggregiert, wenn das Monomer als solches ohne verdünnt zu sein zugeführt wird. In einem solchen Fall wird das Monomer vor der Zufuhr mit einem Lösungsmittel verdünnt. In einem spezifischen Merkmal wird die Dispersionspolymerisation unter Lösungsmittel-Rückfluß durchgeführt, so daß das Monomer mit dem resultierenden Kondensat vor der Zufuhr verdünnt werden kann.

[0011] Die Konzentration der Monomerzufuhr ist bevorzugt 50 Massen-% oder weniger, mehr bevorzugt 30 Massen-% oder weniger. Für den Erhalt von Polymerteilchen mit einer engen Teilchengrößenverteilung wird die Monomer-Konzentration wünschenswert so reguliert, daß in dem Reaktionssystem keine signifikante Änderung auftritt, wenn die Monomer-Konzentration 30 Massen-% oder weniger, bevorzugt 20 Massen-% oder weniger ist. Bei der üblichen Dispersionspolymerisation erhöht sich die Polymerisationsrate proportional zum Gewicht der zuvor gebildeten Polymerteilchen, so daß es bevorzugt ist, daß das Monomer relativ langsam bei der Anfangsstufe und schneller bei der letzten Hälfte der Reaktion zugeführt wird.

[Polymerisationsinitiator]

[0012] Der bevorzugt verwendete Polymerisationsinitiator umfaßt z. B. Initiatoren vom Peroxid-Typ wie Lauroylperoxid, Benzoylperoxid, t-Butylperoxidpivalat und Diisopropylperoxydicarbonat und Initiatoren vom Azo-Typ wie Azobis(isobutyronitril), Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), Azobis(dimethylisobutyrat) und Azobis(cyclohexancarbonitril).

[0013] Es ist bekannt, daß bei der Dispersionspolymerisation der Initiator vom Peroxid-Typ im allgemeinen die Stabilität der Dispersion verbessert, indem ein Pfropfpolymer durch die Wirkung von abziehendem Wasserstoff von dem Dispersionsmittel gebildet werden kann. Selbst wenn ein Initiator vom Azo-Typ verwendet wird, kann die Dispersion stabil gehalten werden, indem die Dispersionspolymerisation in einem Kohlenwasserstoff- und/oder Silicium-Lösungsmittel mit einer Polysiloxan-Verbindung als Dispersionsmittel durchgeführt wird.

[0014] Die Menge des verwendeten Polymerisationsinitiators ist bevorzugt 0,03 bis 3 mol-%, mehr bevorzugt 0,1 bis 1 mol-%, bezogen auf das Monomer.

[0015] Der Polymerisationsinitiator wird nach vorhergehendem Mischen und Auflösen in anderen Komponenten verwendet. Zur Verminderung des Restes an Monomeren kann der Polymerisationsinitiator kollektiv oder kontinuierlich während der Polymerisationsreaktion nach der Verdünnung in einem Lösungsmittel usw. zugegeben werden.

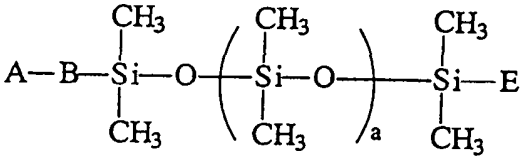
[Lösungsmittel]

[0016] Das Lösungsmittel ist nicht besonders beschränkt, so lange es das Dispersionsmittel und Monomer, aber nicht das gebildete Polymer auflöst, bevorzugt ist das Lösungsmittel aber ein nicht-wäßriges Lösungsmittel. Das Lösungsmittel ist mehr bevorzugt ein Kohlenwasserstoff- oder Silicon-Lösungsmittel oder eine Mischung davon. Das Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel umfaßt z. B. aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Heptan, Dodecan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Isooctan und hydriertes Triisobutylen, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol und Ethylbenzol, und das Silicon-Lösungsmittel umfaßt z. B. Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan, Hexamethyldisiloxan oder Octamethyltrisiloxan. Unter diesen ist Hexan insbesondere bevorzugt.

[0017] Die Art des Lösungsmittels ist ein wichtiger Faktor, der die Größe der gebildeten Teilchen und die Stabilität der Dispersion beeinflußt. Allgemein gesprochen können größere Teilchen gebildet werden, wenn das Lösungsmittel eine höhere Affinität für das gebildete Polymer hat.

[Dispersionsmittel]

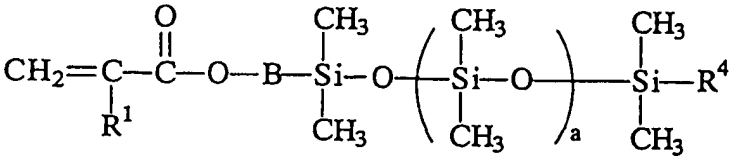
[0018] Das erfindungsgemäß verwendete Dispersionsmittel ist bevorzugt eine Polysiloxan-Verbindung mit einer radikalisch polymerisierbaren Gruppe an einem Ende davon, und die Polysiloxan-Verbindung mit einer radikalisch polymerisierbaren Gruppe am Ende davon umfaßt Verbindungen mit der allgemeinen Formel (I):



(I)

worin bedeuten:
A $CH_2=C(R^1)COO$-, $CH_2=C(R^1)CONR^2$- oder $CH_2=CH-C_6H_4$, vorausgesetzt, daß R^1 H oder CH_3 ist, R^2 H oder C_yH_{2y-1}, worin Y eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist;
B $-(CH_2O)_m-C_nH_{2n}-$, wobei m 0 oder 1 und n eine ganze Zahl von 1 bis 10 sind;
E C_pH_{2p+1}, wobei p eine Zahl von 1 bis 4 ist, und
a eine Zahl von 3 bis 1500.

[0019] Unter diesen ist das Polysiloxan mit der allgemeinen Formel (II) für das Erreichen des erfindungsgemäßen Ziels insbesondere bevorzugt:



(II)

worin R^1, B und a die gleichen Bedeutungen wie oben haben und R^4 eine C_{1-4}-Alkyl-Gruppe ist.

[0020] Die Polysiloxan-Verbindung mit einer radikalisch polymerisierbaren Gruppe an einem Ende davon (nachfolgend als Polysiloxan-Verbindung bezeichnet) kann durch ein Verfahren, das den Kettentransfer durch radikalische Polymerisation anwendet, oder ein Verfahren durch lebende anionische Polymerisation synthetisiert werden.

[0021] Das Molekulargewicht im Zahlenmittel (Mn) der Polysiloxan-Verbindung mit einer radikalisch polymerisierbaren Gruppe an einem Ende davon ist bevorzugt 500 bis 100000, mehr bevorzugt 1000 bis 50000 im Hinblick auf die gute Dispersionsstabilität der gebildeten Polymerteilchen und die leichte Verarbeitbarkeit bei der Herstellung der Polymerteilchen.

[0022] Die Menge des verwendeten Dispersionsmittels wird geeignet in Abhängigkeit von der Stabilität des Systems und den Eigenschaften (Teilchendurchmesser, Oberflächeneigenschaften, etc.), die für die gebildeten Teilchen notwendig sind, ausgewählt und ist bevorzugt 0,1 bis 20 Massen-% bezogen auf das Monomer für eine gute Dispersionsstabilität und aus ökonomischer Hinsicht.

[Vernetzungsmittel und Zugabeverfahren]

[0023] Das Vernetzungsmittel wird ausgewählt aus Divinylbenzol und Ethylenglycoldi(meth)acrylat.

[0024] Wenn die Dispersionspolymerisation in einem Lösungsmittel in der Gegenwart eines Monomers, eines Vernetzungsmittels, eines Dispersionsmittels und eine Polymerisationsinitiators initiiert wird, werden Kerne ausgefällt und dann werden das Monomer und das Vernetzungsmittel von dem Lösungsmittel auf die Kerne verteilt, und mit fortschreitender Polymerisation werden Polymerteilchen gebildet. Wenn das Vernetzungsmittel in überschüssiger Menge zum Monomer zu Beginn der Polymerisation vorhanden ist, tritt eine Aggregation der Polymerteilchen und somit eine Deformation der Teilchenoberflächen auf. Es wird überlegt, daß eine ungleichmäßige Monomerabsorption in den Kernen und eine Koaleszenz von Kernen zu Beginn der Polymerisation bei dieser Aggregation und Deformation der Teilchenoberflächen involviert sind. Weiterhin sind die Kerne und die Polymerteilchen sehr instabil, bis der Polymerisationsgrad 1% nach Beginn der Polymerisation erreicht, und somit ist die Zugabe des Vernetzungsmittels bei einer solchen Stufe nicht bevorzugt.

[0025] Erfindungsgemäß werden 0,099 bis 47 Massen-Teile eines Vernetzungsmittels (nachfolgend als Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittel bezeichnet) zu 100 Massen-Teilen eines Monomers während der Polymerisationsreaktion bei einem Monomer-Polymerisationsgrad von 1 bis 100% gegeben, wobei die Dispersionspolymerisation von Polymerteilchen ohne Deformation und Aggregation und mit einer kleinen Menge an Öl- oder Lösungsmittel-löslichen Stoffen in einem Produkt bewirkt wird. Bevorzugt werden 0,99 bis 9 Massen-Teile des Vernetzungsmittels (nachfolgend als bevorzugte Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels)

zu 100 Massen-Teilen des Monomers während der Polymerisationsreaktion bei einem Monomer-Polymerisationsgrad von 1 bis 100% zugegeben.

[0026] Das Verfahren dieser Erfindung ist ein Vielstufen-Additionsverfahren (1), worin, wenn der Polymerisationsgrad des Monomers zwischen 1 und X% ($1 < X \leq 97$) ist, 1 bis 10 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittel zugegeben werden, wenn der Polymerisationsgrad des Monomers zwischen X und Y% liegt ($30 \leq Y \leq 98$), 10 bis 45 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels zugegeben werden, und wenn der Polymerisationsgrad des Monomers zwischen Y und Z% ist ($50 \leq Z \leq 100$) 45 bis 89 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels zugegeben werden (vorausgesetzt daß $X < Y < Z$).

[0027] Das Verfahren dieser Erfindung ist bevorzugt ein vielstufiges Additionsproduktionsverfahren (2), bei dem, wenn der Polymerisationsgrad des Monomers zwischen 2 und X% ($2 < X \leq 96$) liegt, 2 bis 6 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels zugegeben werden, wenn der Polymerisationsgrad des Monomers zwischen X und Y% liegt ($40 \leq Y \leq 97$), 15 bis 35 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels zugegeben werden, und wenn der Polymerisationsgrad des Monomers zwischen Y und Z% liegt ($65 \leq Z \leq 100$) werden 60 bis 83 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels zugegeben (vorausgesetzt, daß X < Y Z).

[0028] Bei den obigen Vielstufen-Additionsverfahren (1) und (2) kann die Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels die bevorzugte Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels sein.

[0029] Gemäß dem vielstufigen Additionsproduktionsverfahren, bei dem die Menge des Vernetzungsmittels bei einer niedrigeren Konzentration in der Anfangsstufe der Polymerisation zugegeben wird, dann die Menge davon schrittweise geändert wird und die Menge des Vernetzungsmittel bei einer höheren Konzentration in der letzten Hälfte der Polymerisation zugegeben wird, können Polymerteilchen stabil erzeugt werden, währen die Deformation und die Aggregation davon effektiver verhindert werden.

[0030] Der Polymerisationsgrad des Monomers kann durch die Gleichung (III) bestimmt werden.

$$\text{Polymerisationsgrad (\%)} = (\text{Menge des in das Polymer umgewandelten Monomers}) \times 100/(\text{Menge des Gesamtmonomers}) \quad \text{(III)}$$

[0031] Die Menge des Monomers, das in Polymer umgewandelt ist, wird aus der Gleichung (IV) bestimmt, worin die Menge des nicht-reagierten Monomers (d. h. das noch nicht zugeführte Monomer + das im Reaktionssystem verbleibende Monomer) von der Menge des Gesamtmonomers subtrahiert wird. Bei der Gleichung (IV) kann die Menge ”des in dem Reaktionssystem verbleibenden Monomers” durch Flüssigchromatographie oder Gaschromatographie quantifiziert werden. Alternativ kann die Menge des in das Polymer umgewandelte Monomer ebenfalls ungefähr aufgrund der Gleichung (V) durch Messen der Menge der Reste bestimmt werden, die verbleiben, nachdem eine als Probe gezogene Reaktionslösung verdampft ist (Behandlung bei 100°C für 1 Stunde), aber die Gleichung (IV) wird bevorzugt verwendet.

$$\text{Menge des in das Polymer umgewandelten Monomers} = (\text{Menge des gesamten Monomers} - \text{Menge des nicht-reagierten Monomers}) \quad \text{(IV)}$$

$$\text{Menge des in das Polymer umgewandelten Monomers} = [(\text{Menge des Restes nach der Verdampfung einer als Probe gezogenen Lösung} - \text{theoretische Gesamtmenge des Dispersionsmittels, des Vernetzungsmittels, des Polymerisationsinitiators und des Kettenübertragungsmittels in der als Probe gezogenen Lösung})] \times (\text{Menge der Reaktionslösung des Reaktors})/(\text{Menge der als Probe gezogenen Lösung}) \quad \text{(V)}$$

[0032] Um eine möglichst gleichmäßige Vernetzung zu erreichen, wird das Vernetzungsmittel, wenn der Polymerisationsgrad des Monomer 1% oder mehr erreicht, kontinuierlich oder in gleichmäßig unterteilten Portionen zugegeben. Für diese Zugabe wird das Vernetzungsmittel bevorzugt mit einem Lösungsmittel verdünnt. Wenn die Dispersionspolymerisation unter Lösungsmittelrückfluß durchgeführt wird, kann das Vernetzungsmittel, das mit dem resultierenden Kondensat verdünnt ist, zugegeben werden.

[0033] Wenn die Menge des Vernetzungsmittels bei Beginn der Polymerisation zu niedrig ist, werden Polymerkerne mit Öl und/oder einem Lösungsmittel in einem Produkt löslich gemacht. Daher ist es bevorzugt, wenn der Polymerisationsgrad des Monomers 0% ist, 0,001 bis 3 Massen-Teile, bevorzugt 0,01 bis 1 Massen-Teil des Vernetzungsmittels bezogen auf 100 Massen-Teile des Monomers mit anderen Komponenten, die das

Monomer enthalten, zu vermischen, wodurch die Aggregation der Polymerteilchen und die Deformation der Teilchenoberfläche kaum auftritt, und die Menge der Kerne, die mit einem Öl oder einem Lösungsmittel löslich gemacht sind, wird niedrig.

[0034] Zur Bewirkung einer ausreichenden Vernetzung, zur Verminderung des Gehaltes an Lösungsmittel-löslichen Stoffen in den Polymerteilchen oder zur Verhinderung der Deformation oder Aggregation der Teilchen ist die Gesamtmenge des Vernetzungsmittels bevorzugt 0,1 bis 50 Massen-Teile, mehr bevorzugt 1 bis 10 Massen-Teile, bezogen auf 100 Massen-Teile des Monomers.

[Kettenübertragungsmittel]

[0035] Erfindungsgemäß kann ein Kettenübertragungsmittel zur Regulierung des Molekulargewichtes oder der Teilchengröße verwendet werden. Beispiele eines solchen Kettenübertragungsmittels umfassen Mercaptane wie Butylmercaptan, Mercaptoethanol, Thioglycolsäure, Dodecanthiol und Mercapto-modifiziertes Silicon ebenso wie Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromkohlenstoff, Dimethylanilin, Cumol oder α-Methylstyroldimer.

[Andere Reaktionsbedingungen]

[0036] Erfindungsgemäß wird die Polymerisationstemperatur in Abhängigkeit der Zersetzungsrate des Polymerisationsinitiators und der Affinität des Monomers für das Lösungsmittel ausgewählt, und die Polymerisationstemperatur ist bevorzugt Raumtemperatur bis 150°C, mehr bevorzugt 50 bis 120°C. Es ist angemessen, daß die Reaktion unter Lösungsmittelrückfluß durchgeführt wird, um eine Temperaturregulierung und Entfernung der Polymerisationswärme zu erleichtern. Obwohl die Polymerisationszeit in Abhängigkeit von der Halbwertszeit des Polymerisationsinitiators und der Reaktivität des Monomers geeignet ausgewählt wird, ist sie bevorzugt 2 bis 48 Stunden.

[0037] Bei der Dispersionspolymerisation gibt es den Fall, daß der restliche Sauerstoff und ein Polymerisationsinitiator, die im Monomer enthalten sind, die Durchmesser der gebildeten Teilchen signifikant ändern können, wodurch eine Regulierung von solchen die Polymerisation inhibierenden Faktoren (Verzögerung) mehr gewünscht ist als bei der üblichen radikalischen Polymerisation.

[0038] Ein zu schnelles oder zu langsames Rühren verursacht eine Instabilität bei der Dispersion, so daß das Rühren bevorzugt so durchgeführt wird, daß das gesamte System ohne Einwirken einer starken Scherkraft vermischt wird.

[Andere Additive]

[0039] Zur Erzeugung von funktionellen Teilchen beim erfindungsgemäßen Verfahren können verschiedene Additive in einem solchen Bereich koexistieren, daß die Dispersionspolymerisation nicht nachteilig beeinflußt wird. Beispiele solcher Additive umfassen Weichmacher, Farbstoffe, einen UV-Absorber wie ein Metalloxid, antimikrobielle Mittel, Parfüme.

[0040] Die Polymerteilchen-Dispersion, die durch das Verfahren erhalten wird, kann so wie sie ist oder nach Ersetzen des Lösungsmittels durch ein anderes Lösungsmittel verwendet werden. Unter Verwendung von bekannten Techniken wie Fest-Flüssig-Trennung durch Zentrifugation, Filtration oder durch Trocknen kann die Dispersion in Teilchen umgewandelt werden.

[0041] Die Polymerteilchen sind sphärisch und weisen glatte Oberflächen auf. Sie sind insbesondere in Kosmetika wegen des glatten Gefühls beim Anfassen vorteilhaft. Eine bevorzugte Teilchengröße der Polymerteilchen ist 0,1 bis 40 μm, mehr bevorzugt 0,3 bis 10 μm angesichts der Verhinderung des Quietschens oder Rauhigkeit beim Anfassen. Die Durchschnittsgröße kann als Gewichtsmittel in einer Dispersion davon in einem Alkohol oder Kohlenwasserstoff wie Hexan bei Raumtemperatur bei 20°C mit einer Vorrichtung zur Bestimmung der Größenverteilung durch Laserdiffraktion, z. B. LA-910 von Horiba Company bestimmt werden.

[0042] Bei den Polymerteilchen gibt es nur kleine Mengen an Öl- und/oder Lösungsmittel-löslichen Stoffen und somit sind sie gegenüber einem Lösungsmittel und einem Öl von Kosmetika, etc. stabil. Die Halbwertszeit der Stabilität davon in der Form eines vermischten Produktes ist ebenfalls gut.

[Beispiele]

Beispiel 1

[0043] Ein Vierhalskolben wurde bei Raumtemperatur mit 1980 g n-Hexan, 50 g Polysiloxan, das an einem Ende davon mit Methacryloyl modifiziert ist (Silaplan FM-0725 mit einem Molekulargewicht im Zahlenmittel von 10000 als Dispergiermittel, hergestellt von Chisso Corporation), 750 g (7,49 mol) Methylmethacrylat, 250 g (2, 40 mol) Styrol und 25 g (0,063 mol) Lauroylperoxid versetzt und die Mischung wurde etwa eine Stunde gerührt, währenddessen die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt wurde. Der Vierhalskolben wurde in ein Ölbad bei 30°C getaucht, worin die Temperatur so reguliert war, daß das Lösungsmittel bei 30°C oder mehr für etwa 2 Stunden unter Rückfluß gehalten wurde. Nach etwa einer Stunde wurde das System langsam trübe und der Beginn der Polymerisation wurde bestätigt (Polymerisationsgrad 0,9%).

[0044] Eine Stunde (Polymerisationsgrad 2,4%) nach Initiierung der Polymerisation wurde die tropfenweise Zugabe einer Lösung aus 0,7 g Divinylbenzol (0,07 Massen-%, bezogen auf das Monomer oder 2,3 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels) in 75 g n-Hexan initiiert und nach 2,3 Stunden (Polymerisationsgrad 70%) wurde die Zugabe beendet. Anschließend wurde die tropfenweise Zugabe einer Lösung aus 7,5 g Divinylbenzol (0,75 Massen-% bezogen auf das Monomer oder 24,4 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels) in 22 g n-Hexan initiiert, und nach einer Stunde (Polymerisationsgrad 88%) wurde die quantitative Zufuhr beendet. Anschließend wurde die tropfenweise Zugabe einer Lösung aus 22,5 g Divinylbenzol (2,25 Massen-%, bezogen auf das Monomer oder 73,3 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels) in 44 g n-Hexan initiiert, und nach 1,5 Stunden (Polymerisationsgrad 95%) wurde die quantitative Zufuhr beendet.

[0045] 18 Stunden nach Beginn der Polymerisation wurde die Reaktion gestoppt, unter Erhalt einer Aufschlämmung.

Beispiel 2

[0046] Ein Vierhalskolben wurde bei Raumtemperatur mit 566 g n-Hexan, 9,6 g Polysiloxan, das an einem Ende davon mit Methacryloyl modifiziert war (Silaplan FM-0725 mit einem Molekulargewicht im Zahlenmittel von 10000 als Dispersionsmittel, hergestellt von Chisso Corporation), 180 g Methylmethacrylat, 60 g Styrol, 0,05 g Divinylbenzol und 6,0 Lauroylperoxid versetzt und die Mischung wurde etwa 30 Minuten gerührt, währenddessen die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt wurde. Der Vierhalskolben wurde in ein Ölbad bei 25°C getaucht, worin die Temperatur so reguliert war, das das Lösungsmittel bei 25°C oder mehr für etwa 3 Stunden unter Rückfluß gehalten wurde. Nach etwa einer Stunde wurde das System langsam trübe und der Beginn der Polymerisation wurde bestätigt (Polymerisationsgrad 0,9%).

[0047] Eine halbe Stunde (Polymerisationsgrad 1%) nach Beginn der Polymerisation wurde die tropfenweise Zugabe einer Lösung aus 0,17 g Divinylbenzol (0,07 Massen-%, bezogen auf das Monomer oder 2,4 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels) in 12,5 g n-Hexan initiiert. 3 Stunden (Polymerisationsgrad 54%) nach Beginn der Polymerisation wurde die Zugabe beendet. Anschließend wurde die tropfenweise Zugabe einer Lösung aus 1,80 g Divinylbenzol (0,75 Massen-%, bezogen auf das Monomer oder 25, 0 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels) in 6,5 g n-Hexan initiiert, und 4 Stunden (Polymerisationsgrad 79%) nach Beginn der Polymerisation wurde die Zugabe beendet. Anschließend wurde die tropfenweise Zugabe einer Lösung aus 5,22 g Divinylbenzol (2,18 Massen-%, bezogen auf das Monomer oder 72,6 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels) in 18,5 g n-Hexan initiiert und 5,5 Stunden (Polymerisationsgrad 89%) nach Beginn der Polymerisation wurde die Zugabe beendet.

[0048] 18 Stunden nach Beginn der Polymerisation wurde die Reaktion gestoppt, unter Erhalt einer Aufschlämmung.

Beispiel 3

[0049] Ein Vierhalskolben wurde bei Raumtemperatur mit 566 g n-Hexan, 9,6 g Polysiloxan, das an einem Ende mit Methacryloyl modifiziert war (Silaplan FM-0725 mit einem Molekulargewicht im Zahlenmittel von 10000 als Dispersionsmittel, hergestellt von Chisso Corporation), 180 g Methylmethacrylat, 60 g Styrol, 0,05 g Divinylbenzol und 6,0 g Lauroylperoxid beladen, und die Mischung wurde etwa 30 Minuten gerührt, währenddessen die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt wurde. Der Vierhalskolben wurde in ein Ölbad bei 25°C getaucht, in dem die Temperatur reguliert war, so daß das Lösungsmittel bei 25°C oder mehr für etwa 3 Stunden unter

Rückfluß gehalten wurde. Nach etwa einer Stunde wurde das System trübe und der Beginn der Polymerisation wurde bestätigt (Polymerisationsgrad 0,5%).

[0050] 2 1/2 Stunden (Polymerisationsgrad 30%) nach Beginn der Polymerisation wurde die tropfenweise Zugabe einer Lösung aus 0,17 g Divinylbenzol (0,07 Massen-%, bezogen auf das Monomer, oder 2,4 Massen der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels) in 12,5 g n-Hexan initiiert. 5 Stunden (Polymerisationsgrad 93%) nach Beginn der Polymerisation wurde die Zugabe beendet. Anschließend wurde mit der tropfenweisen Zugabe einer Lösung aus 1,80 g Divinylbenzol (0,75 Massen-% bezogen auf das Monomer, oder 25,0 Massenprozent der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels) in 6,5 g n-Hexan begonnen und 6 Stunden (Polymerisationsgrad 97%) nach Initiierung der Polymerisation wurde die Zugabe beendet. Anschließend wurde die tropfenweise Zugabe einer Lösung aus 5,22 g Divinylbenzol (2,18 Massen-% bezogen auf das Monomer, oder 72,6 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels) in 18,5 g n-Hexan initiiert, und 7,5 Stunden (Polymerisationsgrad 98%) nach Initiierung der Polymerisation wurde die Zugabe beendet.

[0051] 18 Stunden nach Beginn der Polymerisation wurde die Reaktion gestoppt, unter Erhalt einer Aufschlämmung.

Beispiel 4

[0052] Ein Vierhalskolben wurde bei Raumtemperatur mit 2333 g n-Hexan, 40 g Polysiloxan, das an einem Ende davon mit Methacryloyl modifiziert war (Silaplan FM-0725 mit einem Molekulargewicht im Zahlenmittel von 10000 als Dispersionsmittel, hergestellt von Chisso Corporation), 750 g Methylmethacrylat, 250 g Styrol, 0,2 g Divinylbenzol und 20 g Lauroylperoxid beladen und die Mischung für etwa 30 Minuten gerührt, währenddessen die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt wurde. Der Vierhalskolben wurde in ein Ölbad getaucht. Nach etwa einer Stunde wurde das System trübe und der Beginn der Polymerisation wurde bestätigt (Polymerisationsgrad 0,5%).

[0053] Eine halbe Stunde (Polymerisationsgrad 1%) nach Beginn der Polymerisation wurde die tropfenweise Zugabe einer Lösung aus 0,375 g Divinylbenzol (0,038 Massen-% bezogen auf das Monomer oder 1,2 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels) in 45 g n-Hexan initiiert. Zwei Stunden (Polymerisationsgrad 14%) nach Beginn der Polymerisation wurde die Addition beendet. Anschließend wurde die tropfenweise Zugabe einer Lösung aus 0,75 g Divinylbenzol (0,075 Massen-%, bezogen auf das Monomer oder 2,5 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels) in 30 g n-Hexan initiiert und 3 Stunden (Polymerisationsgrad 49%) nach Beginn der Polymerisation wurde die Addition beendet. Anschließend wurde die tropfenweise Zugabe einer Lösung aus 7,5 g Divinylbenzol (0,75 Massen-% bezogen auf das Monomer, oder 24,7 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels) in 30 g n-Hexan initiiert und nach 4 Stunden (Polymerisationsgrad 76%) wurde die Zugabe beendet. Anschließend wurde die tropfenweise Zugabe einer Lösung aus 21,75 g Divinylbenzol (2,18 Massen-% bezogen auf das Monomer, oder 71,6 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels) in 45 g n-Hexan initiiert und 5,5 Stunden (Polymerisationsgrad 85%) nach Beginn der Polymerisation wurde die Zugabe beendet.

[0054] 24 Stunden nach Initiierung der Polymerisation wurde die Reaktion gestoppt, unter Erhalt einer Aufschlämmung.

Beispiel 5

[0055] Ein Vierhalskolben wurde bei Raumtemperatur mit 233 g n-Hexan, 4 g Polysiloxan, das an einem Ende davon mit Methacryloyl modifiziert war (Silaplan FM-0725 mit einem Molekulargewicht im Zahlenmittel von 10000 als Dispersionsmittel, hergestellt von Chisso Corporation), 75 g Methylmethacrylat, 25 g Styrol und 2 g Lauroylperoxid beladen und die Mischung für etwa 30 Minuten gerührt, währenddessen die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt wurde. Der Vierhalskolben wurde in ein Ölbad getaucht. Nach etwa einer Stunde wurde das System trübe und der Beginn der Polymerisation wurde bestätigt (Polymerisationsgrad 0,6%).

[0056] Eine halbe Stunde (Polymerisationsgrad 2%) nach Beginn der Polymerisation wurde die tropfenweise Zugabe einer Lösung aus 0,01 g Divinylbenzol (0,01 Massen-% bezogen auf das Monomer oder 1,3 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels) in 6 ml n-Hexan initiiert. 1 1/2 Stunden (Polymerisationsgrad 13%) nach Beginn der Polymerisation wurde die Addition beendet. Anschließend wurde die tropfenweise Zugabe einer Lösung aus 0,02 g Divinylbenzol (0,02 Massen-%, bezogen auf das Monomer oder 2,5 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels) in 3 ml n-Hexan initiiert und 2 Stunden (Polymerisationsgrad 19%) nach Beginn der Polymerisation wurde die Addition beendet. Anschließend wurde die tropfen-

weise Zugabe einer Lösung aus 0,025 g Divinylbenzol (0,025 Massen-% bezogen auf das Monomer, oder 3,2 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels) in 3 ml n-Hexan initiiert und nach 2,5 Stunden (Polymerisationsgrad 34%) wurde die Zugabe beendet. Anschließend wurde die tropfenweise Zugabe einer Lösung aus 0,03 g Divinylbenzol (0,03 Massen-% bezogen auf das Monomer, oder 3,8 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels) in 3 ml n-Hexan initiiert und 3 Stunden (Polymerisationsgrad 45%) nach Beginn der Polymerisation wurde die Zugabe beendet. Danach wurde die tropfenweise Zugabe einer Lösung aus 0,3 g Divinylbenzol (0,3 Massen-% bezogen auf das Monomer oder 79 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels) in 6 ml n-Hexan initiiert und 4 Stunden (Polymerisationsgrad 79%) nach Beginn der Polymerisation wurde die Addition beendet. Anschließend wurde die tropfenweise Zugabe einer Lösung aus 0,4 g Divinylbenzol (0,4 Massen-%, bezogen auf das Monomer oder 51 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels) in 9 ml n-Hexan initiiert und 5,5 Stunden (Polymerisationsgrad 90%) nach Beginn der Polymerisation wurde die Zugabe beendet.

[0057] 18 Stunden nach Beginn der Polymerisation wurde die Reaktion gestoppt, unter Erhalt einer Aufschlämmung.

Vergleichsbeispiel 1

[0058] Ein Vierhalskolben wurde bei Raumtemperatur mit 560 g n-Hexan, 4,8 g des gleichen Polysiloxans, das an einem Ende davon mit Methacryloyl modifiziert war wie bei Beispiel 1, 120 g (1,2 mol) Methylmethacrylat, 40 g (0,38 mol) Styrol, 1,6 g Divinylbenzol (1 Massen-%, bezogen auf das Monomer) und 3,2 g (0,008 mol) Lauroylperoxid gegeben und die Mischung für etwa 1 Stunde gerührt, währenddessen die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt wurde. Der Vierhalskolben wurde in ein Ölbad bei 25°C getaucht, worin die Temperatur so reguliert war, daß das Lösungsmittel bei 25°C oder mehr für etwa 2 Stunden unter Rückfluß gehalten wurde. Nach etwa einer Stunde wurde das System trübe und der Beginn der Polymerisation wurde bestätigt (Polymerisationsgrad 0,8%). 18 Stunden nach Initiierung der Polymerisation wurde die Reaktion gestoppt, unter Erhalt einer Aufschlämmung.

Vergleichsbeispiel 2

[0059] Ein Vierhalskolben wurde bei Raumtemperatur mit 560 g n-Hexan, 4,8 g des gleichen Polysiloxans, das an einem Ende davon mit Methacryloyl modifiziert war wie bei Beispiel 1, 120 g (1,2 mol) Methylmethacrylat, 40 g (0,38 mol) Styrol, 8,0 g Divinylbenzol (5 Massen-%, bezogen auf das Monomer) und 3,2 g (0,008 mol) Lauroylperoxid gegeben und die Mischung für etwa 1 Stunde gerührt, währenddessen die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt wurde. Der Vierhalskolben wurde in ein Ölbad bei 25°C getaucht, worin die Temperatur so reguliert war, daß das Lösungsmittel bei 25°C oder mehr für etwa 2 Stunden unter Rückfluß gehalten wurde. Nach etwa einer Stunde wurde das System trübe und der Beginn der Polymerisation wurde bestätigt (Polymerisationsgrad 0,7%). Eine Stunde nach Initiierung der Polymerisation wurden Aggregate im System gebildet, und somit wurde die Reaktion beendet. (Bemerkung: Die Reinheit von Divinylbenzol in den Beispielen und Vergleichsbeispielen ist 81%. Die Angabe von Gew.-% von Divinylbenzol bezogen auf das Monomer erfolgt unter der Annahme, daß die Reinheit davon 100% ist).

[0060] Die in den Beispielen 1 bis 5 und dem Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Aufschlämmungen wurden bezüglich ihrer Teilchen in dem folgenden Verfahren ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

<Auswertungsverfahren der Teilchen>

(1) Teilchenform (beobachtet unter SEM): Die Aufschlämmung wurde mit n-Hexan verdünnt und gewaschen, und die resultierenden Teilchen wurden unter FE-SEM (Modell S-4000), hergestellt von Hitachi, Ltd. beobachtet. (2) Gehalt an Lösungsmittel-löslichen Stoffen: Von 3 g Aufschlämmung wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Aufschlämmungsfeststoff wurde genau gewogen (A g). Eine 50-fache überschüssige Menge an Aceton wurde zu dem Aufschlämmungsfeststoff gegeben und 30 Minuten mit Ultraschall behandelt (Ultrasonic Washer US-4, hergestellt von AS ONE COOPERATION). Danach wurde die Probe zentrifugiert und der gesamte Überstand verwendet. Das Aceton im Überstand wurde verdampft und der ausgefällte Feststoff wurde genau gewoben (B g), und der Gehalt an Lösungsmittel-löslichen Stoffen wurden entsprechend der folgenden Gleichung bestimmt:

Gehalt an Lösungsmittel-löslichen Stoffen (%) = B × 100/A

[0061]

Tabelle 1

	Teilchenform	Gehalt an Lösungsmittel-löslichen Stoffen (%)	Bemerkung
Bsp. 1	sphärisch mit glatter Oberfläche	15	nicht aggregiert
Bsp. 2	sphärisch mit etwas glatter Oberfläche	14	nicht aggregiert
Bsp. 3	sphärisch mit glatter Oberfläche	24	nicht aggregiert
Bsp. 4	sphärisch mit kleinen Löchern auf der Oberfläche	11	nicht aggregiert
Bsp. 5	sphärisch mit etwas glatter Oberfläche	24	nicht aggregiert
Vgl.-bsp. 1	deformiert	25	nicht aggregiert
Vgl.-bsp. 2	-	-	Aggregation

[0062] Wie in Tabelle 1 gezeigt ist, waren die Polymerteilchen sphärisch mit glatten Oberflächen und die Gehalte Lösungsmittel-löslichen Stoffen der Polymerteilchen waren niedriger.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Polymerteilchen, umfassend die Polymerisation eines Vinyl-Monomers in einem Lösungsmittel in der Gegenwart eines Dispersionsmittel und eines Polymerisationsinitiators durch Zugabe von 0,099 bis 47 Massen-Teilen eines Vernetzungsmittels ausgewählt aus Divinylbenzol und Ethylenglycol-di(meth)acrylat, zu 100 Massen-Teilen des Vinyl-Monomers zu der Polymerisationsreaktionsmischung, wenn der Monomer-Polymerisationsgrad 1 bis 100% ist, umfassend die Zugabe von 1 bis 10 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels, wenn der Polymerisationsgrad des Monomers zwischen 1 und X% ist, worin $1 < X \leq 97$, Zugabe von 10 bis 45 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels, wenn der Polymerisationsgrad des Monomers zwischen X und Y% ist, wobei $30 \leq Y \leq 98$, und Zugabe von 45 bis 89 Massen-% der Menge des Polymerisations-Vernetzungsmittels, wenn der Polymerisationsgrad des Monomers zwischen Y und Z% ist, wobei $50 \leq Z \leq 100$, vorausgesetzt, dass $X < Y < Z$, wobei das Lösungsmittel das Dispersionsmittel und das Vinyl-Monomer, nicht aber das Polymer auflöst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin 0,001 bis 3 Massen-Teile des Vernetzungsmittels pro 100 Massen-Teile des Monomers vorhanden sind, wenn der Polymerisationsgrad des Monomers 0% ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Dispersionsmittel eine Polysiloxan-Verbindung mit einer radikalisch polymerisierbaren Gruppe an einem Ende davon ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Lösungsmittel ein nicht-wässriges Lösungsmittel ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Lösungsmittel eine Kohlenwasserstoff-Verbindung, eine Silicon-Verbindung oder eine Mischung davon ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Vinyl-Monomer ein radikalisch polymerisierbares Vinyl-Monomer ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, worin das Vinyl-Monomer ausgewählt ist aus Styrol, einem C_{1-22}-Alkyl(meth) acrylat, (Meth)acrylnitril, Acrylamid, Vinylacetat und Vinylpyrrolidon.

8. Verfahren nach Anspruch 6, worin das Vinyl-Monomer ausgewählt ist aus Dimethylaminoethyl(meth) acrylat und Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid.

Es folgen keine Zeichnungen