

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580007922.4

C08F 2/22 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08L 33/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年9月2日

[11] 授权公告号 CN 100535021C

[22] 申请日 2005.3.9

[21] 申请号 200580007922.4

[30] 优先权

[32] 2004.3.12 [33] DE [31] 102004012576.7

[86] 国际申请 PCT/EP2005/002484 2005.3.9

[87] 国际公布 WO2005/087816 德 2005.9.22

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.12

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 R·迪利克-布伦辛格尔

A·格拉泽 A·伯姆

[56] 参考文献

WO 0142311 A1 2001.6.14

CN 1293680 A 2001.5.2

审查员 迟韶华

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 李小梅

权利要求书5页 说明书19页 附图1页

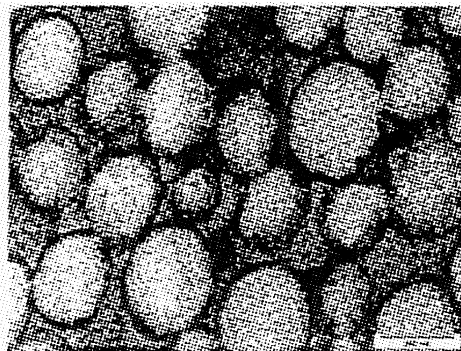
[54] 发明名称

含作用物质的聚合物水分散体及其制备方法和用途

[57] 摘要

本发明涉及一种含有作用物质且分散颗粒的平均粒径 < 500nm 的聚合物水分散体，其中所述聚合物颗粒包含由至少一种烯属不饱和单体构成的聚合物基质的核，在该核的表面上至少部分排列了可溶于形成颗粒的聚合物基质的单体的作用物质，涉及一种通过使烯属不饱和单体微乳液聚合而制备这种聚合物分散体的方法，其中通过在至少一种作用物质和至少一种表面活性剂存在下在水中乳化烯属不饱和单体而制备乳化颗粒的平均粒度 < 500nm 的微乳液，并且在至少一种自由基聚合引发剂存在下以这样的方式聚合，即首先仅使至多 50% 的位于聚合区域的单体聚合并且作用物质迁移至乳化颗粒的表面，并且仅在作用物质充分或完全积聚至所产生的聚合物颗粒的表面上之后才完成聚合，以及涉及分

散体或通过蒸发水而得到的粉末在化妆品和药物配制剂中，在漆涂层中，在造纸、制革和织物生产过程中以及在动物营养配制剂中稳定聚合物使之防止受到 UV 辐射、酸和热的影响中的用途。



1. 一种包含作用物质且分散颗粒的平均粒径 $<500\text{nm}$ 的聚合物水分散体, 其中聚合物颗粒包含由至少一种烯属不饱和单体构成的聚合物基质作为核, 并且可溶于形成颗粒的聚合物基质的单体的作用物质基本排列在聚合物颗粒的表面上, 其中所述作用物质选自 UV 吸收剂、有机染料、荧光增白剂、用于有机聚合物的稳定剂和助剂、IR 染料、阻燃剂、链烯基琥珀酸酐、药物活性成分和生物杀伤剂。

2. 根据权利要求 1 的包含作用物质的聚合物水分散体, 其中所述作用物质排列成围绕着所述聚合物颗粒核的壳。

3. 根据权利要求 1 的包含作用物质的聚合物水分散体, 其中所述作用物质的量基于所述聚合物基质为 0.5-50 重量%。

4. 根据权利要求 2 的包含作用物质的聚合物水分散体, 其中所述作用物质的量基于所述聚合物基质为 0.5-50 重量%。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的包含作用物质的聚合物水分散体, 其中所述分散颗粒的核基本上由如下单体的聚合物构成:

- (a) 至少一种在 25°C 和 1 巴下在水中的溶解度 $>0.01\text{g/l}$ 的烯属不饱和单体 A, 任选地,
- (b) 至少一种在 25°C 和 1 巴下在水中的溶解度 $<0.01\text{g/l}$ 的烯属不饱和单体 B, 以及任选地,
- (c) 至少一种具有至少 2 个双键的烯属不饱和单体 C。

6. 根据权利要求 5 的包含作用物质的聚合物水分散体, 其中所述分散聚合物颗粒包含呈共聚形式的如下单体:

- (a) 50-99.5 重量%的至少一种单体 A,
- (b) 0.5-50 重量%的至少一种单体 B, 和
- (c) 0-30 重量%的至少一种单体 C。

7. 根据权利要求 1-4 中任一项的包含作用物质的聚合物水分散体, 其中所述分散聚合物颗粒由如下单体的聚合物构成:

- (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，任选地，

(b) 丙烯酸月桂酯、丙烯酸棕榈酯和/或丙烯酸硬脂醇酯，以及任选地，

(c) 丁二醇二丙烯酸酯、二乙烯基苯、季戊四醇三丙烯酸酯和/或季戊四醇四丙烯酸酯。

8. 根据权利要求 1-4 中任一项的包含作用物质的聚合物水分散体，其中所述分散聚合物颗粒由如下单体的聚合物构成：

(a) 50-99.5 重量%的甲基丙烯酸甲酯、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，

(b) 0.5-50 重量%的丙烯酸月桂酯、丙烯酸棕榈酯和/或丙烯酸硬脂醇酯，以及，

(c) 0-30 重量%的丁二醇二丙烯酸酯、二乙烯基苯、季戊四醇三丙烯酸酯和/或季戊四醇四丙烯酸酯。

9. 根据权利要求 1-4 中任一项的包含作用物质的聚合物水分散体，其中所述分散聚合物颗粒由如下单体的聚合物构成：

(a) 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和/或丙烯酸，任选地，

(b) 丙烯酸硬脂醇酯和/或丙烯酸棕榈酯，和

(c) 丁二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和/或季戊四醇三丙烯酸酯。

10. 根据权利要求 1-4 中任一项的包含作用物质的聚合物水分散体，其中所述分散聚合物颗粒由如下单体的聚合物构成：

(a) 50-99.5 重量%的甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和/或丙烯酸，

(b) 0.5-50 重量%的丙烯酸硬脂醇酯和/或丙烯酸棕榈酯，和

(c) 0-30 重量%的丁二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和/或季戊四醇三丙烯酸酯。

11. 根据权利要求 1-4 中任一项的包含 UV 吸收剂作为作用物质的聚合物水分散体，其中所述分散聚合物颗粒由如下单体的聚合物构成：

(a) 甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸，

(b) 丙烯酸硬脂醇酯，和

(c) 丁二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和/或季戊四醇三丙烯酸酯，

且所述分散聚合物颗粒涂敷有 UV 吸收剂 4-正辛氧基-2-羟基二苯甲酮的

壳。

12. 根据权利要求1-4中任一项的包含UV吸收剂作为作用物质的聚合物水分散体，其中所述分散聚合物颗粒由如下单体的聚合物构成：

(a) 50-99.5 重量%的甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸，

(b) 0.5-50 重量%的丙烯酸硬脂醇酯，和

(c) 0-30 重量%的丁二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和/或季戊四醇三丙烯酸酯，

且所述分散聚合物颗粒涂敷有 UV 吸收剂 4-正辛氧基-2-羟基二苯甲酮的壳。

13. 一种通过使烯属不饱和单体微乳液聚合而制备包含作用物质且分散聚合物颗粒的平均粒径 $<500\text{nm}$ 的聚合物水分散体的方法，其中通过在至少一种作用物质和表面活性剂存在下在水中乳化烯属不饱和单体而制备乳化液滴的平均粒度 $<500\text{nm}$ 的微乳液，并且在至少一种自由基聚合引发剂存在下以这样的方式聚合，即首先仅使至多 50%的位于聚合区域的单体聚合，其中作用物质迁移至乳化颗粒的表面，并且仅在作用物质充分或完全积聚至所得聚合物颗粒的表面上之后才完成聚合，其中所述作用物质选自 UV 吸收剂、有机染料、荧光增白剂、用于有机聚合物的稳定剂和助剂、IR 染料、阻燃剂、链烯基琥珀酸酐、药物活性成分和生物杀伤剂。

14. 根据权利要求13的方法，其中首先制备包含至少一种作用物质、至少一种乳化剂和至少一种在 25°C 和 1 巴下在水中的溶解度 $<0.1\text{g/l}$ 的疏水有机化合物的如下单体的微乳液：

(a) 至少一种在 25°C 和 1 巴下在水中的溶解度 $>0.01\text{g/l}$ 的烯属不饱和单体 A，任选地，

(b) 至少一种在 25°C 和 1 巴下在水中的溶解度 $<0.01\text{g/l}$ 的烯属不饱和单体 B，以及任选地，

(c) 至少一种具有至少 2 个双键的烯属不饱和单体 C，

然后聚合微乳液中的单体至转化至多 50%，之后加入至少一种在分子中具有至少 2 个双键的烯属不饱和单体 C 的粗水乳液，在作用物质充分积聚至所得聚合物颗粒的表面上之后，完成聚合。

15. 根据权利要求 13 的方法, 其中首先将至多 40 重量%的微乳液引入聚合区域, 然后将首先引入的那部分微乳液加热至聚合温度, 加入其量足以使至多 50 重量%的首先引入的单体聚合的聚合引发剂, 然后加入至少一种在分子中具有至少 2 个双键的烯属不饱和单体 C 的粗水乳液, 在作用物质充分积聚至所得聚合物颗粒的表面上之后, 通过再加入至少一种聚合引发剂完成聚合。

16. 根据权利要求 14 的方法, 其中首先将至多 40 重量%的微乳液引入聚合区域, 然后将首先引入的那部分微乳液加热至聚合温度, 加入其量足以使至多 50 重量%的首先引入的单体聚合的聚合引发剂, 然后加入至少一种在分子中具有至少 2 个双键的烯属不饱和单体 C 的粗水乳液, 在作用物质充分积聚至所得聚合物颗粒的表面上之后, 通过再加入至少一种聚合引发剂完成聚合。

17. 根据权利要求 15 的方法, 其中首先将至多 30 重量%的微乳液与其量足以使 5-25 重量%的首先引入的单体聚合的聚合引发剂一起引入。

18. 根据权利要求 16 的方法, 其中首先将至多 30 重量%的微乳液与其量足以使 5-25 重量%的首先引入的单体聚合的聚合引发剂一起引入。

19. 根据权利要求 15-18 中任一项的方法, 其中将至多 25 重量%的微乳液与其量足以使至多 15 重量%的首先引入的单体聚合的聚合引发剂一起引入。

20. 根据权利要求 16 或 18 的方法, 其中将所述微乳液的剩余部分和单体(c)的含水混合物加入加热至聚合温度的混合物中, 该加热至聚合温度的混合物为首先引入的包含作用物质的单体(a)以及任选的单体(b)的微乳液与足以引发至多 25 重量%首先引入的单体的聚合引发剂的混合物, 在由于聚合消耗加入的引发剂之后, 再加入聚合引发剂使剩余单体聚合。

21. 根据权利要求 16 或 18 的方法, 其中将所述微乳液的剩余部分和单体(c)的粗水乳液加入加热至聚合温度的混合物中, 该加热至聚合温度的混合物为首先引入的含有至少一种作用物质的单体(a)以及任选的单体(b)的微乳液与足以引发至多 15 重量%首先引入的单体的聚合引发剂的混合物, 在由于聚合消耗加入的引发剂之后, 再加入聚合引发剂使剩余单体聚合。

22. 根据权利要求 14、16 和 18 中任一项的方法，其中使用如下组单体：

- (a) 甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸和/或甲基丙烯酸，
- (b) 丙烯酸月桂酯、丙烯酸棕榈酯和/或丙烯酸硬脂醇酯，和
- (c) 丁二醇二丙烯酸酯、二乙烯基苯、季戊四醇三丙烯酸酯和/或季戊四醇四丙烯酸酯。

23. 根据权利要求 20 的方法，其中使用如下组单体：

- (a) 甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸和/或甲基丙烯酸，
- (b) 丙烯酸月桂酯、丙烯酸棕榈酯和/或丙烯酸硬脂醇酯，和
- (c) 丁二醇二丙烯酸酯、二乙烯基苯、季戊四醇三丙烯酸酯和/或季戊四醇四丙烯酸酯。

24. 根据权利要求 21 的方法，其中使用如下组单体：

- (a) 甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸和/或甲基丙烯酸，
- (b) 丙烯酸月桂酯、丙烯酸棕榈酯和/或丙烯酸硬脂醇酯，和
- (c) 丁二醇二丙烯酸酯、二乙烯基苯、季戊四醇三丙烯酸酯和/或季戊四醇四丙烯酸酯。

25. 一种包含作用物质且可通过蒸发根据权利要求 1-12 的包含作用物质的聚合物水分散体的挥发成分而得到的聚合物粉末。

26. 根据权利要求 25 的包含作用物质的聚合物粉末，其中存在的所述作用物质为 UV 吸收剂。

27. 根据权利要求 25 的包含作用物质的聚合物粉末，其中存在的所述作用物质为 4-正辛氧基-2-羟基二苯甲酮。

28. 根据权利要求 25-27 中任一项的包含作用物质的聚合物粉末在化妆品和药物配制剂中，在表面涂层中，在造纸、制革或织物生产过程中以及在动物营养配制剂中稳定聚合物使之防止受到 UV 辐射、氧气和热的影响中的用途。

含作用物质的聚合物水分散体及其制备方法和用途

本发明涉及包含作用物质的聚合物水分散体，涉及一种通过使烯属不饱和单体在作用物质存在下微乳液聚合而制备这些聚合物水分散体的方法，以及涉及包含作用物质的聚合物在化妆品和药物配制剂中，在表面涂层中，在造纸、制革和织物生产过程中以及在动物营养配制剂中稳定聚合物使之防止受到 UV 辐射、氧气和热的影响中的用途。

JP-A-7-292009 公开了包含功能物质，尤其是例如 UV 吸收剂或环氧树脂的聚合物水分散体。它们通过将功能物质溶于不饱和单体中，将该溶液在表面活性剂存在下在水中乳化，得到平均粒度为 5-500nm 的单体乳液以及使微乳液在自由基引发剂存在下聚合而制备。将包含功能物质如 UV 吸收剂、环氧树脂、基于丙烯酸类的聚合物、酚醛树脂、不饱和聚酯、基于酚的物质和石油树脂的水分散体作为基料和添加剂用于保护涂膜。

WO-A-99/40123 公开了一种制备聚合物水分散体的方法，其分散聚合颗粒包含均相分布的有机染料，即分子级别的分散。这类水分散体通过微乳液聚合、通过使包含溶解的有机染料的烯属不饱和单体以水包油乳液的形式在形成自由基的聚合引发剂存在下聚合而制备，其中乳液的分散相基本上由直径<500nm 的含染料的单体液滴形成。该发明的一个有利实施方案将包含交联单体的单体混合物用于聚合。聚合物分散体对于沉降是稳定的。分散颗粒的平均粒径为 100-400nm。它们可使用常规干法由水分散体得到。含染料的聚合物分散体例如用于着色高分子量有机和无机材料，用于着色印刷油墨和喷墨印刷用墨水。

EP-A-1 092 416 公开了包含染料、荧光增白剂或 UV 吸收剂的细碎聚合物水分散体或者可由其得到的粉状聚合物作为着色成分在化妆品组合物中的用途，其中该粉状聚合物的聚合物基质包含均相分布的染料、荧光增白剂或 UV 吸收剂。分散体优选通过由 WO-A-99/40123 已知的方法通过使包含溶解形式的染料、荧光增白剂或 UV 吸收剂的烯属不饱和单体微乳液

聚合而制备。

其它含着色剂的聚合物分散体由 EP-A-1 191 041 已知，其含着色剂的聚合物颗粒的平均粒径小于 1000nm。除有机染料外，合适的着色剂还有 UV 吸收剂和荧光增白剂。它们通过将着色剂溶于至少一种烯属不饱和单体中、将该溶液在水中乳化形成常规粗乳液、均化粗乳液、形成平均液滴尺寸小于 1000nm 的微乳液并聚合微乳液而制备，其中在形成自由基的聚合引发剂(基于所用单体为 0.1-20 重量%的至少一种非离子表面活性化合物)和基于所用单体为 1-50 重量%的至少一种两亲聚合物存在下聚合。聚合物颗粒包含均相分布的 0.5-50 重量%的至少一种有机染料、荧光增白剂或 UV 吸收剂，这可理解为有机着色剂以单分子形式溶于聚合物基质中，或以双分子或多分子聚集体的形式存在。

WO-A-01/10936 公开了具有核/壳结构的颗粒，其中核包含玻璃化转变温度 T_g 小于 40℃的聚合物和 UV 吸收剂，壳优选由丙烯酸甲酯、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，可将形成颗粒的核的聚合物交联。聚合物颗粒通过乳液聚合制备。包含 UV 吸收剂的聚合物颗粒用于制备吸收 UV 的聚合物组合物。

较早的德国专利申请 102 48 879.7 公开了包含烷基双烯酮的聚合物水分散体，该聚合物水分散体可通过使疏水性单烯属不饱和单体在烷基双烯酮存在下微乳液聚合而得到。这些分散体作为施胶剂用于纸，作为疏水剂用于皮革、天然和/或合成纤维和织物。

较早的 DE 德国专利申请 102 54 548.0 公开了包含至少一种 UV 吸收剂的细碎聚合物粉末在稳定聚合物使之防止受到 UV 辐射的影响中的用途。聚合物粉末的聚合物颗粒的粒度为 500nm 和 500nm 之下。它们优选通过微乳液聚合，通过由上述说明书 WO-A-99/40123、EP-A-1 092 415 和 EP-A-1 191 041 已知的方法而制备。聚合物颗粒包含 0.5-50 重量%的至少一种 UV 吸收剂，该 UV 吸收剂以分子或纳米级的结晶形式的均匀分布存在于其中，或者由聚合物基质完全或仅部分包围。

US-B-6,309,787 公开了一种通过微乳液聚合包封染料的方法，其中在表面活性剂、辅助表面活性剂和非离子表面活性剂存在下制备微乳液。在

聚合之后，得到由染料核和聚合物壳构成的分散颗粒。

DE-A-196 28 143 公开了一种制备聚合物水分散体的方法。通过一种自由基水微乳液聚合使单体聚合，其中在聚合进行过程中，随着聚合的进行将至少一些单体水微乳液连续供入聚合区域。

本发明的目的是提供包含其它作用物质的聚合物水分散体。

根据本发明，该目的用包含作用物质且分散颗粒的平均粒径 $<500\text{nm}$ 的聚合物水分散体而实现，其中聚合物颗粒包含由至少一种烯属不饱和单体构成的聚合物基质作为核，在该核的表面上至少部分排列了作用物质，该作用物质可溶于形成颗粒的聚合物基质的单体中。作用物质优选排列成围绕着所述聚合物颗粒核的壳。

本发明进一步提供一种通过使烯属不饱和单体微乳液聚合而制备包含作用物质且分散聚合物颗粒的平均粒径 $<500\text{nm}$ 的细碎聚合物水分散体的方法，其中通过在至少一种作用物质和表面活性剂存在下在水中乳化烯属不饱和单体而制备乳化颗粒的平均粒度 $<500\text{nm}$ 的微乳液，并且在至少一种自由基聚合引发剂存在下以这样的方式聚合，即首先仅使至多50%的位于聚合区域的单体聚合，其中作用物质迁移至乳化颗粒的表面，并且仅在作用物质充分或完全积聚至所得聚合物颗粒的表面上之后才完成聚合。

对本发明而言，作用物质的含义理解为例如选自UV吸收剂、有机染料、荧光增白剂、用于有机聚合物的稳定剂和助剂、IR染料、阻燃剂、链烯基琥珀酸酐、药物活性成分和生物杀伤剂的产品。合适的作用物质可溶于形成水分散体的聚合物颗粒核的烯属不饱和单体中。在 20°C 的温度和1巴的压力下，作用物质在单体中的溶解度例如为至少 1g/l ，优选至少 10g/l 。排列在分散聚合物颗粒表面上的作用物质的量基于聚合物基质例如为0.5-50重量%，优选2-20重量%。

使烯属不饱和单体在油溶性染料存在下微乳液聚合，例如由在先有技术中引用的WO-A-99/40123已知。关于这种聚合方法的细节，尤其参考WO-A-99/40123的第3页第30行至第38页第6行，以及第69页第11行至第84页第43行。因此将该国际申请的所述部分引入本发明的公开内容作为参考。其中描述的用以制备微乳液的烯属不饱和单体、不可聚合的有

机染料和工艺措施以同样的方式应用于本发明方法。根据本发明，与已知方法的基本区别在于进行聚合的特定方式。除油溶性的不可聚合的染料外，在本发明方法中还可使用其它同样溶于烯属不饱和单体的作用物质。作为作用物质，特别优选使用同样为油溶性的且优选溶于基本上由其形成聚合物核的单烯属不饱和单体的 UV 吸收剂。UV 吸收剂为市售产品。它们例如由 BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen 以商品名 Uvinul® 出售。

已知的是：UV 吸收剂的含义理解为吸收 UV 线且以非辐射方式使吸收的辐射失活的化合物。UV 吸收剂吸收波长 < 400nm 的光并将其转化为热辐射。这类化合物例如用于遮光组合物中以及用于稳定有机聚合物。UV 吸收剂的实例为对氨基苯甲酸的衍生物，尤其是其酯如 4-氨基苯甲酸乙酯和乙氧基化的 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和 4-甲氧基肉桂酸 4-异戊酯，2-苯基苯并咪唑-5-磺酸及其盐。特别优选使用的一种 UV 吸收剂为 4-正辛氧基-2-羟基二苯甲酮。UV 吸收剂的其它实例为：

取代的丙烯酸酯，例如 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸乙酯或异辛酯(主要为 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸 2-乙基己酯)、 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 -氰基- 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 -氰基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶、对甲氧基肉桂酸辛酯、4-甲氧基肉桂酸异戊酯、尿刊宁酸及其盐和酯；

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-1,1-二甲酸的酯，例如它的二(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；

苯并噁唑的衍生物；

苯并三唑和 2-(2'-羟基苯基)苯并三唑的衍生物，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-(三甲基甲硅烷氧基)二硅氧烷基)丙基)苯酚、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'-羟苯基)-5-氯代苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯代苯并三唑、2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-二叔戊基-2'-羟苯基)苯并三唑、2-[3',5'-二(α,α -二甲基苄基)-2'-羟苯基]苯并三唑、2-[3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基]-5-氯代苯并三唑、2-[3'-叔丁基-5'-(2-(2-乙基己氧基)羰基乙基)-2'-羟苯基]-5-氯代苯并三唑、2-[3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基]-5-氯代苯并三唑、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-辛氧基羰基乙基)苯基]苯并三唑、2-[3'-叔丁基-5'-(2-(2-乙基己氧基)羰基乙基)-2'-羟苯基]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-异辛氧基羰基乙基)苯基]苯并三唑、2,2'-亚甲基-二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基苯酚]、2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羟苯基]-2-氢-苯并三唑与聚乙二醇 300 完全酯化的产物、其中 R 为 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;

亚苄基樟脑及其衍生物,例如如 DE-A 3 836 630 所述,如 3-亚苄基樟脑、3-(4'-甲基亚苄基)d-1-樟脑;

α -(2-氧代亚冰片-3-基)甲苯-4-磺酸及其盐, N,N,N-三甲基-4-(2-氧代亚冰片-3-基甲基)苯铵甲基硫酸盐;

二苯甲酰基甲烷,例如 4-叔丁基-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷;

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-((叔丁氨基羰基)苯胺基)-1,3,5-三嗪-2,4-二基)亚氨基)二(苯甲酸)二(2'-乙基己基)酯; 和

2-(2-羟苯基)-1,3,5-三嗪,例如 2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-二(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-二(4-甲基

苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-己氧基苯基)-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-1-氧基)-2-羟基丙氧基]苯基}-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

其它合适的 UV 吸收剂可以在出版物 *Cosmetic Legislation*, 第 1 卷, *Cosmetic Products*, European Commission 1999, 第 64-66 页找到, 此处将其作为参考。

合适的 UV 吸收剂还描述于 EP-A-1 191 041 的第 6 页第 14-30 行。

其它作用物质为有机染料和荧光增白剂, 这些物质在每种情况下溶于烯属不饱和单体且它们本身不可聚合。这类染料和荧光增白剂详细描述于在现有技术中引用并特意再次作为参考的 WO-A-99/40123, 第 10 页第 14 行至第 25 页第 25 行。有机染料在 400-850nm 的波长范围内有最大吸收, 而荧光增白剂在 250-400nm 的范围内有一处或多处最大吸收。已知的是: 在用 UV 光辐射时, 荧光增白剂发出的荧光辐射在可见光区。荧光增白剂的实例为下列化合物: 二苯乙烯基苯、均二苯代乙烯、苯并噁唑、香豆素、茚和萘。市售荧光增白剂以商品名 Tinopal® (Ciba)、Ultraphor® (BASF Aktiengesellschaft) 和 Blankophor® (Bayer) 出售。荧光增白剂还描述于 Römpp, 第 10 版, 第 4 卷, 3028-3029 (1998) 和 Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 24 卷, 363-386 (2003) 中。

合适的作用物质还有用于有机聚合物的稳定剂。这些稳定剂为稳定聚合物防止当暴露于氧气、光或热时发生降解的化合物。这类稳定剂也称为抗氧化剂或 UV 稳定剂和光稳定剂, 参见 Ullmanns 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。使用这类稳定剂事实上可稳定所有有机聚合物, 参见 EP-A-1 110 999 第 38 页第 30 行至第 41 页第 35 行。该参考文献也引入本发明的公开内容作为参考。描述于 EP 申请的稳定剂属于吡唑啉酮、有机亚磷酸酯或亚膦酸酯、位阻酚和位阻胺类化合物(所谓的 HALS 型稳定剂, 参见 Römpp 第 10 版, 第 5 卷, 第 4206-4207 页)。市售稳定剂和助剂由 Ciba 以商品名 Tinuvin®和 Cyasorb® 以及由 Eastman Kodak 以 Tenox®出售。稳定剂和助剂例如描述于 Plastics Additives Handbook, 第 5 版, Hanser, ISBN 1-56990-295-X 中。稳定剂和助剂溶于烯属不饱和单体且在 20°C 的温度和 1 巴的压力下溶解至少 1g/l, 优选至少 10g/l。

其它合适的作用物质为例如由 BASF Aktiengesellschaft 以 Lumogen® IR 出售的 IR 染料以及阻燃剂, 该阻燃剂例如描述于 Römpp, 第 10 版, 第 1352 和 1353 页, 以及 Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 14 卷, 53-71 中。合适的阻燃剂溶于烯属不饱和单体。

作用物质的含义还应理解为链烯基琥珀酸酐, 其例如以用于纸张的堆料施胶剂已知并在工业上大量使用。这类施胶剂的实例为同分异构的 4-、5-、6-、7-和 8-十六烯基琥珀酸酐, 癸烯基琥珀酸酐, 辛烯基琥珀酸酐, 十二链烯基琥珀酸酐和正十六链烯基琥珀酸酐, 也参见 C.E. Farley 和 R.B. Wasser, The Sizing of Paper, 第 2 版, (3), 使用链烯基琥珀酸酐的施胶, 1989, ISBN 0-89852-051-7。

其它可使用的作用物质为所有可溶于烯属不饱和单体的药物活性成分。药物活性成分的综述例如在 Römpp, 第 10 版, 第 4 卷, 第 3235 页 (ISBN-3-13-734910-9)和在 Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 25 卷, 549-579 (2003)中给出。在本发明上下文中, 药物活性成分的含义还应理解为维生素。维生素可溶于烯属不饱和单体。维生素的概述例如可在 Römpp, 第 10 版, 第 6 卷, 第 4877-4887 页(1999)和在 Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 38 卷, 109-294 中找到。

其它合适的作用物质为香料, 参见 Ullmanns Encyclopedia of

Industrial Chemistry, 第 14 卷, 73-199, 以及生物杀伤剂, 参见 **Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 第 5 卷, 269-280。

分散颗粒的核基本上由如下单体的聚合物构成:

- (a) 至少一种在水中的溶解度 $>0.01\text{g/l}$ 的烯属不饱和单体 A, 如果合适的话,
- (b) 至少一种在水中的溶解度 $<0.01\text{g/l}$ 的烯属不饱和单体 B, 以及如果合适的话,
- (c) 至少一种具有至少 2 个双键的烯属不饱和单体。

在每种情况下, 单体在水中的溶解度是指在 25°C 的温度和 1 巴的压力下单体在水中的溶解度。

分散聚合物颗粒在大多数情况下包含呈共聚形式的如下单体:

- (a) 50-99.5 重量%的至少一种单体 A,
- (b) 0.5-50 重量%的至少一种单体 B, 和
- (c) 0-30 重量%的至少一种单体 C。

合适的单体详细描述于 WO-A-99/40123, 第 4 页第 41 行至第 10 页第 12 行, 此处再次将其作为参考。(a)至(c)组单体将举例说明, (a)组单体尤其为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、烯属不饱和 $\text{C}_3\text{-C}_5$ 羧酸和具有 1-6 个碳原子的一元醇的酯以及乙酸烯丙酯。

单体(a)还包括在 25°C 和 1 巴下在水中具有增加溶解度, 即 $>60\text{g/l}$ 的那些单体 A'。单体 A'用于改性聚合物, 其在聚合物基质的组成中的含量通常为 0.1-20 重量%, 优选 0.5-10 重量%。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, 以及阳离子单体如丙烯酸二甲氨基乙酯或 1-乙烯基咪唑, 以及 N-乙烯基甲酰胺, N-乙烯基吡咯烷酮。在聚合过程中, 碱性单体以游离碱形式、以盐或以季化形式使用。可将具有酸基的聚合物以游离酸形式或者以用碱金属碱或铵碱部分或完全中和的形式用于聚合。

合适的(b)组单体例如为 2-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、烯属不饱和 $\text{C}_3\text{-C}_5$ 羧酸与在分子中具有超过 12 个碳原子的醇的酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯以及大分子单体如低聚丙烯酸丙烯酯。

(c)组单体的实例为乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯、丙烯酸烯丙酯、二乙烯基苯、二乙烯基脲和亚甲基双丙烯酰胺。

因此,分散聚合物颗粒的聚合物基质例如可由如下单体的聚合物构成:

- (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, 如果合适的话,
- (b) 丙烯酸月桂酯、丙烯酸棕榈酯和/或丙烯酸硬脂醇酯, 以及如果合适的话,
- (c) 丁二醇二丙烯酸酯、二乙烯基苯、季戊四醇三丙烯酸酯和/或季戊四醇四丙烯酸酯。

分散于水中的颗粒的聚合物基质优选由可通过使如下单体聚合而得到的共聚物组成:

- (a) 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和/或丙烯酸,
- (b) 丙烯酸硬脂醇酯和/或丙烯酸棕榈酯, 和
- (c) 丁二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和/或季戊四醇三丙烯酸酯。

本发明聚合物水分散体包含平均粒径 $<500\text{nm}$, 优选 $50\text{-}400\text{nm}$ 的分散颗粒。聚合物颗粒基本上由聚合物核组成, 在该聚合物核表面上排列有至少一种作用物质。在理想情况下, 作用物质围绕着聚合物核形成壳。这种聚合物颗粒的结构可从图 1 看到。这是由聚合物水分散体通过蒸除水得到的粉末试样截面的电子显微照片。作用物质事实上与聚合物不相容和/或不溶于形成分散颗粒核的聚合物中。因此, 它们可在聚合物基质的表面上或表面处作为纳米级壳找到。

特别优选其分散聚合物颗粒由如下单体的聚合物构成的聚合物水分散体:

- (a) 甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸,
 - (b) 如果合适的话, 丙烯酸硬脂醇酯, 和
 - (c) 丁二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和/或季戊四醇三丙烯酸酯
- 且该分散聚合物颗粒涂敷有 UV 吸收剂、尤其是 4-正辛氧基-2-羟基二苯甲酮的壳。

用于聚合的单体的量例如使所得聚合物包含呈共聚形式的如下成分:

- (a) 50-99.5 重量%, 优选 80-99 重量%的至少一种单体 A, 和
- (b) 0.5-50 重量%, 优选 1-20 重量%的至少一种单体 B。

形成分散颗粒核的聚合物基质优选包含 0.1-30 重量%, 尤其是 0.5-20 重量%, 在大多数情况下 1-10 重量%的呈共聚形式的单体(c)。

包含作用物质且分散聚合物颗粒的平均粒径<500nm 的本发明聚合物水分散体通过微乳液聚合烯属不饱和单体而制备。此处的程序例如包括: 首先将至少一种作用物质溶于至少一种单体。作用物质在大多数情况下以单分子形式溶解, 但也可以以胶状分散的溶解形式存在。然后将包含作用物质的单体溶液在至少一种表面活性剂存在下在水中乳化。代替或除表面活性剂之外, 不溶于水和/或单体的粗颗粒或纳米颗粒也可作为稳定剂用于乳液(Pickering 效应)。这类稳定剂例如为纳米级的二氧化硅、氧化铝和硫酸镁。这得到乳化液滴的平均粒度<500nm 的微乳液。乳化通过描述于 WO-A-99/40123, 第 26 页第 11 行至第 32 页第 4 行中的方法进行。例如, 对于乳化, 使用具有可变设计的高压均化器, 或者将包含作为基本成分的溶于至少一种单体中的至少一种作用物质和水粗乳液进行超声处理。在大多数情况下, 将混合物在表面活性剂存在下乳化。然而, 也可将作用物质加入微乳液。然而, 优选如上所述将它们首先溶于至少一种单体中并以溶解或胶状分散的溶解形式在水中乳化。

用于制备微乳液的水相包含水, 以及如果合适的话在水相中包含稳定在乳化有机相时形成的细碎单液体滴的表面活性剂。表面活性剂的用量基于整个分散体例如为至多 15 重量%, 如 0.05-15 重量%, 优选 0.05-5 重量%, 尤其是 0.1-2 重量%。它在水相、有机相或在两相中。优选将它在乳化前加入水相。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化合物。合适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 摩尔氧化乙烯在 1 摩尔 C₁₂-C₂₂ 醇上的加合物。

为稳定微乳液, 如果合适的话将至少一种不可聚合的疏水化合物如烃, 具有 10-24 个碳原子的醇, 摩尔质量 Mw<50 000、优选<10 000 的疏水聚

合物，四烷基硅烷和/或所述化合物的混合物用于制备这些乳液。这类稳定剂的实例为十六烷，十氢化萘，橄榄油，平均摩尔质量 $M_w < 50\,000$ 、优选 $500-5000$ 的聚苯乙烯，平均摩尔质量 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。需要的话使用疏水的不可聚合的化合物。在 25°C 和 1 巴下，它们在水中的溶解度 $< 0.1\text{ g/l}$ 。如果使用它们，则它们的用量基于用于聚合的单体例如为 1-20 重量%，通常 1-10 重量%，优选 2-6 重量%。

为得到稳定的聚合物水分散体，如果合适的话聚合可另外在保护胶体存在下进行。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，用烷基、羧基或氨基在一端或两端封端的聚乙二醇，聚二烯丙基二甲基氯化铵和/或多糖，尤其是例如水溶性淀粉，淀粉衍生物和蛋白质。这类产品例如描述于如下文献中：Römpf, Chemie Lexikon, 第 9 版, 第 5 卷, 第 3569 页；Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [有机化学方法], 第 4 版, 第 14/2 卷, 第 IV 章, 纤维素和淀粉的转化, E. Husemann 和 R. Werner, 第 862-915 页；以及 Ullmanns Encyclopedia for Industrial Chemistry, 第 6 版, 第 28 卷, 第 533 页及以下，“多糖”章节。

例如，所有类型的淀粉都是合适的，例如直链淀粉、支链淀粉、天然淀粉、疏水或亲水改性的淀粉、阴离子淀粉、阳离子改性淀粉、降解淀粉，其中淀粉的降解可氧化、热、水解或酶催化进行，其中可将天然或改性淀粉用于淀粉的降解。其它合适的保护胶体为可在水中溶胀的糊精和交联的水溶性淀粉。

作为保护胶体，优选使用天然的水溶性淀粉，该淀粉可转化为水溶形式，例如使用淀粉降解，以及阴离子改性淀粉如氧化的土豆淀粉。特别优选已进行分子量降低的阴离子改性淀粉。优选酶催化进行分子量降低。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 $0.04-0.5$ 分升/克。这类淀粉例如描述于 EP-B-0 257 412 和 EP-B-0 276 770 中。如果在聚合过程中使用保护胶体，则它们

的用量基于用于聚合的单体例如为 0.5-15 重量%，尤其是 1-10 重量%。为改变聚合物性能，如果合适的话聚合可在至少一种聚合调节剂存在下进行。聚合调节剂的实例为包含键合形式的硫的有机化合物如十二烷硫醇、硫二甘醇、乙巯基乙醇、二正丁基硫、二正辛基硫、二苯基硫、二异丙基二硫、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，尤其是例如异丙醇，以及磷化合物如次磷酸钠。如果在聚合中使用调节剂，则在每种情况下它们的用量基于用于聚合的单体例如为 0.01-5 重量%，优选 0.1-1 重量%。可将聚合调节剂和交联剂一起用于聚合。使微乳液在至少一种自由基聚合引发剂存在下聚合。合适的聚合引发剂为所有可以触发聚合的化合物。这些化合物基本上为过氧化物、氢过氧化物、偶氮化合物和氧化还原催化剂。引发剂的实例可在 WO-A-99/40123 第 32 页第 45 行至第 34 页第 9 行找到。聚合也可通过高能辐射如 UV 辐射的作用触发。聚合温度例如为 0-120℃，其中该聚合在高于 100℃ 的温度和加压下在密闭设备中进行。在大多数情况下，使微乳液在 0-95℃ 的温度范围内聚合。

根据本发明以这样的方式进行聚合，即首先仅使至多 50% 的位于聚合区域的单体聚合。作用物质迁移至乳化颗粒的表面。假设作用物质与形成的聚合物核不相容，或者作用物质不溶于相应聚合物中或者单体、低聚物和聚合物的混合物中。只有必须给予聚合体系足够的时间，才能使作用物质与形成的聚合物分离。仅在作用物质充分或完全积聚至所得聚合物颗粒的表面上之后，才完成聚合。通过在聚合过程中取样，可监测作用物质与形成的聚合物分离。取决于聚合条件，作用物质基本上留在聚合物颗粒的表面上，但如果合适的话也可部分进入水相，在聚合物颗粒内形成区域或以其它方式在聚合物内积聚。

例如，优选首先制备包含至少一种作用物质、至少一种乳化剂和在水中的溶解度 $< 0.1\text{g/l}$ (在 25℃ 和 1 巴下) 的疏水有机化合物的如下单体的微乳液：

(a) 至少一种在水中的溶解度 $> 0.01\text{g/l}$ (在 25℃ 和 1 巴下) 的烯属不饱和单体

A, 如果合适的话,

(b) 至少一种在水中的溶解度 $<0.01\text{g/l}$ (在 25°C 和 1 巴下) 的烯属不饱和单体

B, 以及如果合适的话,

(c) 至少一种具有至少 2 个双键的烯属不饱和单体 C,

其中作用物质也可在乳化操作过程中或之后加入到微乳液中, 然后聚合微乳液中的单体至转化至多 50%, 然后加入至少一种在分子中具有至少 2 个双键的烯属不饱和单体 C 的粗水乳液, 在作用物质充分积聚至所得聚合物颗粒的表面上之后, 完成聚合。如果使用交联剂, 则也可将其与单体(a)和(b)一起掺入到微乳液中, 或者在水中乳化并将交联剂的水乳液作为起始进料用于聚合或作为乳液进料分批或连续计量加入。如果使用至少两种交联剂, 则这些交联剂可作为混合物或互相分开同时或间隔计量加入。

通常而言, 首先将至多 40 重量%的微乳液引入聚合区域, 然后将首先引入的那部分微乳液加热至聚合温度, 加入其量足以使至多 50 重量%的首先引入的单体聚合的聚合引发剂, 然后加入至少一种在分子中具有至少 2 个双键的烯属不饱和单体 C 的粗水乳液, 在作用物质充分积聚至所得聚合物颗粒的表面上之后, 通过再加入至少一种聚合引发剂完成聚合。

优选首先将至多 30 重量%的包含至少一种作用物质的微乳液与其量足以使 5-25 重量%的首先引入的单体聚合的聚合引发剂一起引入。在特别优选的实施方案中, 将至多 25 重量%的包含至少一种作用物质的微乳液与其量足以使至多 15 重量%的首先引入的单体聚合的聚合引发剂一起引入。

在本发明的另一实施方案中, 将所述微乳液的剩余部分和单体(c)的含水混合物加入加热至聚合温度的混合物中, 该加热至聚合温度的混合物为首先引入的包含至少一种作用物质的单体(a)和单体(b)的微乳液与足以引发至多 25 重量%的首先引入的单体的聚合引发剂的混合物, 在由于聚合消耗加入的引发剂之后, 再加入聚合引发剂, 使剩余单体聚合。

优选使用如下组单体:

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

(b) 丙烯酸月桂酯、丙烯酸棕榈酯和/或丙烯酸硬脂醇酯, 和

(c) 丁二醇二丙烯酸酯、二乙烯基苯、季戊四醇三丙烯酸酯和/或季戊四醇四丙烯酸酯。

这得到包含作用物质的聚合物水分散体，其中作用物质排列在分散聚合物颗粒的表面上。这些水分散体的固体浓度例如为 10-60 重量%，优选 20-45 重量%。通过蒸发包含水性作用物质的聚合物分散体的挥发成分，可由这类水分散体得到包含作用物质的聚合物粉末。为了得到粉状产物，优选将包含作用物质的水分散体进行喷雾干燥。本发明分散体和由其得到的聚合物粉末的优点在于：它们在它们的表面上包含作用物质。因此对作用物质进行了特别有利于它们应用的改进。这一事实与那些在它们表面上包含 UV 吸收剂，优选 4-正辛氧基-2-羟基二苯甲酮的聚合物粉末尤其相关。

上述在分散聚合物颗粒表面包含作用物质的聚合物水分散体例如在化妆品和药物配制剂中，在表面涂层中，在造纸、制革和织物生产过程中以及在动物营养配制剂中用于稳定聚合物使之防止受到 UV 辐射、氧气和热的影响。取决于应用，可在本发明分散体中加入常规添加剂如消泡剂、增稠剂、生物杀伤剂、缓冲剂、防冻剂、脂肪和/或油。本发明分散体的用途基本上由存在于分散体中的作用物质决定。例如包含 UV 吸收剂的水分散体或由其得到的粉末用于化妆品配制剂或用于稳定聚合物，尤其是稳定由聚合物如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚酰胺或聚酯制成的膜，以对抗 UV 辐射作用。稳定膜以对抗 UV 辐射作用对于那些用于温室的膜特别重要。除应用于膜领域外，包含 UV 吸收剂的本发明产品也可用于稳定由至少一种上述聚合物，尤其是聚乙烯、聚丙烯、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯聚合物(ABS)和 PVC 制成的任何形状的模制品。具体的实例为将本发明产品用于稳定由 PVC 制成的窗框用型材。包含 UV 吸收剂的水分散体或由其得到的聚合物粉末也可与包含例如聚合物用稳定剂如抗氧化剂的本发明其它分散体一起用于稳定聚合物和表面涂层。

在造纸过程中，将可根据本发明得到的包含链烯基琥珀酸酐的聚合物水分散体作为堆料施胶剂加入到纸浆中。根据本发明方法，还可将 C₁₄-C₂₂ 烷基烯酮二聚体和其它上述作用物质沉积在平均直径<500nm 的聚合物颗粒的表面上，同样产生作为纸张用堆料施胶剂或表面施胶剂的包含烷基双

烯酮的聚合物水分散体。将它们在造纸过程中加入到纸浆中，或用于薄膜施胶压榨或施胶压榨或堰辊。

实施例

各实施例中给出的百分含量为重量%。使用 Coulter N4 Plus Particle Analyzer 在浓度为 0.01 重量%的乳液试样上测定微乳液的液滴大小和通过微乳液聚合而制备的聚合物水分散体的平均粒度。

使用 Coulter LS230 在浓度为 0.01 重量%的水分散体试样上测定分散聚合物颗粒的平均粒度。

实施例 1

制备 UV 吸收剂的单体溶液

在室温下，将 46.8g 粉状 UV 吸收剂 4-正辛氧基-2-羟基二苯甲酮在 156.7g 甲基丙烯酸甲酯、11.7g 丙烯酸硬脂醇酯、7g 丙烯酸和 11.7g 丁二醇二丙烯酸酯的混合物中溶解 15 分钟。

制备微乳液

然后将所述溶液在搅拌下引入 3.5g Steinapol NLS 水溶液(15%浓度)在 435.8g 水中的水溶液。这得到粗乳液，然后通过将该粗乳液通过 APV-Gaulin 高压均化器三次，将其转化至约 200nm 的液滴尺寸。这样制备的微乳液是储存稳定的。

微乳液聚合

首先将 161.5g(总量的 24%)上述微乳液引入到反应器中并加热至 80℃。在 80℃下，一次性加入 0.7g 浓度为 1%的 Dissolvine E-Fe13 水溶液(亚铁(II)盐溶液)和 9.35g 浓度为 2%的过硫酸钠水溶液。然后在每种情况下经 60 分钟计量加入 511.6g (总量的 76%)微乳液，同时以分开的进料计量加入 112.2g 浓度 2%的过硫酸钠水溶液。

乳液聚合

在微乳液聚合之后，通过将搅拌的粗乳液计量加入经微乳液聚合 60 分钟得到的分散体中而进行乳液聚合，其中所述粗乳液由在 30.4g 完全软化的水中的 58.5g 甲基丙烯酸甲酯、2.3g 季戊四醇四丙烯酸酯和 1.2g 浓度为 15%的十二烷基硫酸钠水溶液组成。对于后聚合，然后经 60 分钟加入

112.2g 浓度为 2% 的过硫酸钠水溶液，然后将反应混合物在 80℃ 下再搅拌 60 分钟，然后冷却至 25℃ 并在 500μm 和 125μm 的网筛上过滤以除去凝结物(7g)。这得到聚合物颗粒的平均粒径为 62nm 的聚合物水分散体。如通过干燥水分散体而得到的粉状聚合物颗粒的电子显微照片显示：UV 吸收剂以壳的形式包围聚合物颗粒。

实施例 2

制备 UV 吸收剂的单体溶液

在室温下，将 46.8g 粉状 UV 吸收剂 4-正辛氧基-2-羟基二苯甲酮在 156.7g 甲基丙烯酸甲酯、11.7g 丙烯酸硬脂醇酯、7g 丙烯酸和 11.7g 丁二醇 1,4-二丙烯酸酯的混合物中溶解 15 分钟。

制备微乳液

然后将所述溶液在搅拌下引入 3.5g 浓度为 15% 的十二烷基硫酸钠在 435.8g 水中的水溶液。这得到粗乳液，然后通过将该粗乳液通过 APV-Gaulin 高压均化器三次，将其转化至约 200nm 的液滴尺寸。这样制备的微乳液是储存稳定的。

微乳液聚合

首先将 161.5g(总量的 24%)微乳液引入反应器并加热至 80℃。在 80℃ 下，一次性加入 0.7g 浓度为 1% 的 Dissolvine E-Fe13 水溶液(亚铁(II)盐溶液)和 9.35g 浓度为 2% 的过硫酸钠水溶液。然后在每种情况下经 60 分钟计量加入还剩余的 511.6g (总量的 76%)微乳液部分，同时以分开的进料计量加入 112.2g 浓度 2% 的过硫酸钠水溶液。

乳液聚合

在添加完毕微乳液和起始溶液之后，直接将由在 30.4g 完全软化的水中的 58.5g 甲基丙烯酸甲酯、2.3g 二乙烯基苯和 1.2g 浓度为 15% 的十二烷基硫酸钠水溶液组成的搅拌的粗乳液经 60 分钟计量加入加热至 80℃ 的水分散体中。

后聚合

然后经 60 分钟在上述反应混合物中加入 112.2g 浓度为 2% 的过硫酸钠水溶液。然后将反应混合物在 80℃ 下再搅拌 60 分钟，然后冷却至 25℃ 并

在 500 μm 和 125 μm 的网筛上过滤以除去凝结物(7g)。这得到聚合物颗粒的平均粒径为 64nm 的聚合物水分散体。如通过干燥水分散体而得到的粉状聚合物颗粒的电子显微照片显示: UV 吸收剂包围聚合物颗粒。

实施例 3

制备 UV 吸收剂的单体溶液

在室温下, 将 47.5g 粉状 UV 吸收剂 4-正辛氧基-2-羟基二苯甲酮在 225.7g 甲基丙烯酸甲酯和 11.9g 丙烯酸硬脂醇酯的混合物中溶解 15 分钟。

制备微乳液

然后将所述溶液在搅拌下引入 4.8g 浓度为 15% 的十二烷基硫酸钠水溶液在 626.4g 水中的水溶液中并乳化。然后通过将这样制备的粗乳液通过 APV-Gaulin 高压均化器三次, 将其转化至约 200nm 的液滴尺寸。该微乳液是储存稳定的。

交联和预聚

首先将 219.8g(总量的 24%)微乳液引入反应器并加热至 80 $^{\circ}\text{C}$ 。在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下, 一次性加入 0.7g 浓度为 1% 的 Dissolvine E-Fe13 水溶液(硫酸亚铁(II)溶液)和 2.9g 浓度为 5% 的过硫酸钠水溶液。然后在每种情况下经 60 分钟计量加入 696.3g(总量的 76%)微乳液, 同时以分开的进料计量加入 23.8g 水和 11.9g 季戊四醇四丙烯酸酯的搅拌混合物(乳液)。然后将反应混合物在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下再搅拌 30 分钟。在此之后, 仅有约 10% 的单体聚合。

聚合

为使单体充分聚合, 将 44.6g 浓度为 5% 的过硫酸钠水溶液经 60 分钟计量加入加热至 80 $^{\circ}\text{C}$ 的反应混合物中, 然后将反应混合物在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下再搅拌 60 分钟用来后聚合, 然后冷却至 25 $^{\circ}\text{C}$ 并在 500 μm 和 125 μm 的网筛上过滤以除去凝结物。

这得到聚合物颗粒的平均粒径为 61nm 的聚合物水分散体。如通过干燥水分散体而得到的粉状聚合物颗粒的电子显微照片显示: UV 吸收剂包围着聚合物颗粒。这可在图 1 中清楚看到。

实施例 4

制备 UV 吸收剂的单体溶液

在室温下，将 46g Uvinul 3008 (4-正辛氧基-2-羟基二苯甲酮)在 218.5g 甲基丙烯酸甲酯和 11.5g 十氢化萘的混合物中溶解 15 分钟。

制备微乳液

然后将所述溶液引入在 537.62g 软化水中的 4.6g 浓度为 15%的十二烷基硫酸钠水溶液中并乳化。然后通过用来自 Hilscher 的超声指进行声处理，将这样制备的粗乳液转化至液滴尺寸为约 200nm。该微乳液是储存稳定的。

微乳液聚合和乳液聚合

首先将 196.4g(总量的 24%)微乳液引入反应器并加热至 80℃。在 80℃下，一次性加入 6.9g 浓度为 2%的过硫酸钠水溶液。然后在每种情况下经 60 分钟计量加入 621.9g(总量的 76%)微乳液，同时以分开的进料计量加入 23g 水、11.5g 季戊四醇四丙烯酸酯和 1.15g 浓度为 15%的十二烷基硫酸钠水溶液的搅拌混合物(乳液)。然后将反应混合物在 80℃下再搅拌 30 分钟。在此之后，仅有约 10%的单体聚合。

为使单体充分聚合，将 108.1g 浓度为 2%的过硫酸钠水溶液经 60 分钟计量加入加热至 80℃的反应混合物中，然后将混合物在 80℃下再搅拌 60 分钟用来后聚合，然后冷却至 25℃并在 500 μ m 和 125 μ m 的网筛上过滤以除去凝结物。

这得到聚合物颗粒的平均粒径为 492nm 的聚合物水分散体。如通过干燥水分散体而得到的粉状聚合物颗粒的电子显微照片显示：主要发现在干燥操作过程中团聚的很大到 1 μ m 大小的有时为非常不规则形状的颗粒，该颗粒在壳中带有 UV 吸收剂，并且核中基本上是空的。

实施例 5

将根据实施例 3 制备的聚合物水分散体干燥而得到粉末。然后在 200℃的温度下，将 96.88 份聚乙烯(Lupolen® 1840 D)与 3.12 份由分散体得到的粉末在双螺杆挤出机中配混，然后加工颗粒，得到厚度为 100 μ m 的膜。首先在该膜上测量 200-800nm 的 UV-可见光谱的零值。然后根据 ISO 4892-2 将膜老化。每种情况下在经历表中给出的时间之后，测量在 λ_{\max} 265nm 处的透射率。结果在表中给出。如果不使用粉末，捏合入水分散体并使水蒸发，则得到类似的良好结果。

对比例 1

重复实施例 4，不同之处在于不使用由根据实施例 3 制备的水分散体而得到的粉末，现在将 0.5% 的 UV 吸收剂 4-正辛氧基-2-羟基二苯甲酮掺入聚乙烯中，由其制备得到膜，同样根据 ISO 4892-2 将膜老化，在经历表中给出的时间之后，对透射率进行分析。

表

在下例中的试样	在如下时间之后，在 λ_{\max} 265nm 处的透射率[%]					在 2000h 之后，在 265nm 处的吸收损失
	0	1000h	2000h	3000h	4000h	
实施例 5	32	34	34	38	47	-1.5
对比例 1	32	43	75	68	膜被破坏	-63

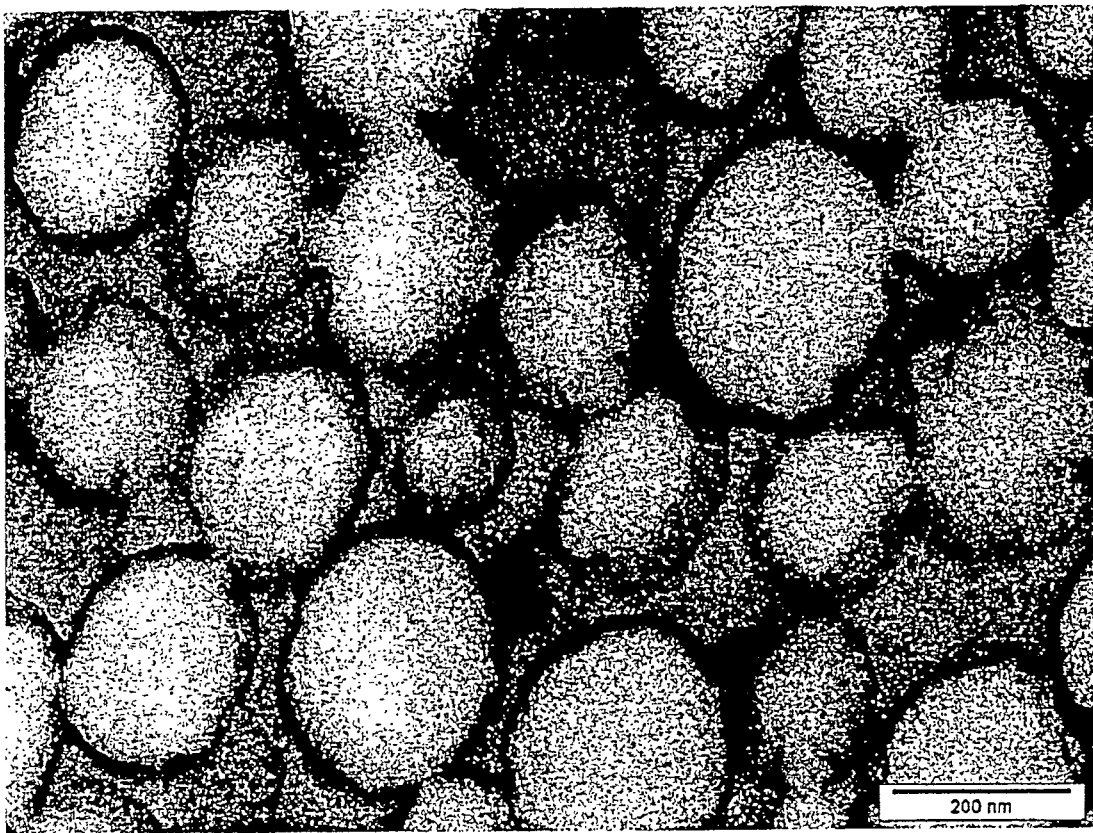


图 1