



(51) МПК  
*C09D 5/02* (2006.01)  
*C09D 151/00* (2006.01)  
*C08F 2/22* (2006.01)  
*B01J 13/16* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*B01J 13/16* (2018.05); *C09D 5/02* (2018.05); *C09D 151/00* (2018.05); *C08F 2/22* (2018.05)

(21)(22) Заявка: 2016110136, 13.08.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
13.08.2014

Дата регистрации:  
25.03.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
22.08.2013 EP 13181404.8

(43) Дата публикации заявки: 27.09.2017 Бюл. № 27

(45) Опубликовано: 25.03.2020 Бюл. № 9

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 22.03.2016

(86) Заявка РСТ:  
EP 2014/067332 (13.08.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2015/024835 (26.02.2015)

Адрес для переписки:  
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные  
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

**КЕРЛЕССЕР Даниэль (DE),  
 ЛЕСВИН Йост (DE),  
 ШПЕККЕР Даниэль (DE),  
 РОШМАНН Конрад (DE),  
 ГЕРСТ Маттиас (DE),  
 ВИЗЕ Харм (DE)**

(73) Патентообладатель(и):  
**БАСФ SE (DE)**

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 20090012212 A1, 08.01.2009. US  
7943704 B2, 17.05.2011. US 20120129965 A1,  
24.05.2012. RU 2128670 C1, 10.04.1999. RU  
2184125 C1, 27.06.2002.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭМУЛЬСИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения органических полых частиц путем получения многоступенчато синтезируемого эмульсионного полимера последовательной полимеризацией. Получаемые данным способом полимеры характеризуются структурой ядро-оболочка, причем в ядре применяется неионная, содержащая

полиалкиленоксиды добавка. Органические полые частицы полимера обладают улучшенной степенью белизны, что позволяет их применять в лакокрасочных материалах, покрытиях для бумаги, пеноматериалах, средствах для защиты растений, чернилах и косметических средствах. 5 н. и 13 з.п. ф-лы, 4 пр.

RU 2 7 1 7 7 9 5 C 2

RU 2 7 1 7 7 9 5 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C09D 5/02* (2006.01)  
*C09D 151/00* (2006.01)  
*C08F 2/22* (2006.01)  
*B01J 13/16* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*B01J 13/16 (2018.05); C09D 5/02 (2018.05); C09D 151/00 (2018.05); C08F 2/22 (2018.05)*(21)(22) Application: **2016110136, 13.08.2014**(24) Effective date for property rights:  
**13.08.2014**Registration date:  
**25.03.2020**

Priority:

(30) Convention priority:  
**22.08.2013 EP 13181404.8**(43) Application published: **27.09.2017 Bull. № 27**(45) Date of publication: **25.03.2020 Bull. № 9**(85) Commencement of national phase: **22.03.2016**(86) PCT application:  
**EP 2014/067332 (13.08.2014)**(87) PCT publication:  
**WO 2015/024835 (26.02.2015)**Mail address:  
**105064, Moskva, a/ya 88, "Patentnye poverennye  
Kvashnin, Sapelnikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**KERLESSER Daniel (DE),  
LESVIN Jost (DE),  
SHPEKKER Daniel (DE),  
ROSHMANN Konrad (DE),  
GERST Mattias (DE),  
VIZE Kharm (DE)**

(73) Proprietor(s):

**BASF SE (DE)****(54) METHOD OF PRODUCING EMULSION POLYMERS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing organic hollow particles by producing a multi-step synthesized emulsion polymer by successive polymerisation. Polymers obtained by this method are characterized by nucleus-shell structure, besides, nonionic polyalkylene oxide-containing additive is used

in the core.

EFFECT: organic hollow polymer particles have an improved degree of whiteness, which enables to use them in lacquer coating materials, coatings for paper, foams, plant protection agents, inks and cosmetic agents.

18 cl, 4 ex

Настоящее изобретение касается способа получения частиц эмульсионного полимера со структурой ядро-оболочка, причем в ядре применяется по меньшей мере одна неионная, содержащая полиалкиленоксиды добавка, а также их применения в лакокрасочных материалах, покрытиях для бумаги, пеноматериалах, средствах для защиты растений, чернилах и косметических средствах.

Органические полые частицы представляют собой особенный вид частиц типа ядро-оболочка, которые в сухой форме состоят из заполненного воздухом полого пространства, окруженного твердой оболочкой. Благодаря этому строению они обладают особым свойством рассеивать свет, чем объясняется их использование в качестве белых пигментов в лакокрасочных материалах, покрытиях для бумаги и в косметических средствах, например, солнцезащитных кремах. Там они частично заменяют неорганический белый пигмент диоксид титана и дополнительно усиливают действие остающегося  $TiO_2$ .

С. J. McDonald и M. J. Devon описывают в *Advances in Colloid and Interface Science* 2002, 99, 181-213 ряд возможностей для получения этих полых частиц, таких как, среди прочего, набухание с помощью органических растворителей или вспенивающих агентов, капсулирование углеводов или исходные смеси, образованные из эмульсий типа В/М/В. Тем не менее, по экологическим, а также и по экономическим основаниям предпочтительным методом является осмотическое набухание специальных частиц типа ядро-оболочка.

Европейские патенты EP 0 915 108, EP 1 904 544 и EP 2 511 312, а также патент США US 8, 013, 081 описывают этот процесс в принципиальном виде. Японский патент JP 2005-187709 также описывает такой процесс. Однако недостатком в уровне техники является то, что описанные полые частицы с незначительной толщиной оболочки при высушивании без использования более чем 10% масс. сшивающего агента, в пересчете на массу самой внешней оболочки, сминаются в этой самой внешней оболочке. Этот недостаток из уровня техники смогли устранить при помощи использования содержащих полиалкиленоксиды неионных добавок в ядре, которые в процессе сушки частиц обеспечивают структурную целостность оболочки. В результате этого, полученные по способу согласно изобретению полимеры имеют заметно улучшенный рассеивающий эффект.

Задачей настоящего изобретения была разработка способа получения частиц эмульсионного полимера, в частности, органических полых частиц, которые обладают улучшенной степенью белизны по сравнению с уровнем техники.

Задача согласно изобретению была решена при помощи описанного далее способа:

Способ получения частиц эмульсионного полимера путем получения многоступенчато синтезируемого эмульсионного полимера последовательной полимеризацией,

(i) причем указанный многоступенчато синтезируемый эмульсионный полимер включает по меньшей мере один полимер из стадии синтеза ядра и один полимер из стадии синтеза оболочки, и полимер из стадии синтеза ядра в качестве полимеризованных структурных единиц включает от 5 до 99,5% масс., в пересчете на массу полимера из стадии синтеза ядра, гидрофильного этиленненасыщенного мономера, и от 0 до 95% масс., в пересчете на массу полимера из стадии синтеза ядра, по меньшей мере одного неионного этиленненасыщенного мономера, а также от 0,5 до 20% масс., предпочтительно от 1 до 5% масс., по меньшей мере одной неионной, содержащей полиалкиленоксиды добавки, в пересчете на массу полимера из стадии синтеза ядра, и причем полимер из стадии синтеза оболочки в качестве полимеризованных структурных единиц включает по меньшей мере 50% масс. неионного этиленненасыщенного

мономера, а также

ii) нейтрализации образовавшихся таким образом частиц до значения рН по меньшей мере 7,5 с по меньшей мере одним основанием, а также при необходимости полимеризацией дополнительных оболочек, содержащих по меньшей мере один

5 неионный этиленненасыщенный мономер.

Другим объектом изобретения является способ получения частиц эмульсионного полимера путем получения многоступенчато синтезируемого эмульсионного полимера последовательной полимеризацией,

(i) причем указанный многоступенчато синтезируемый эмульсионный полимер

10 включает по меньшей мере один полимер из стадии синтеза ядра и один полимер из стадии синтеза оболочки, а полимер из стадии синтеза ядра в качестве полимеризованных структурных единиц включает от 5 до 99,5% масс., в пересчете на массу полимера из стадии синтеза ядра, гидрофильного этиленненасыщенного мономера, и от 0 до 95%

15 масс., в пересчете на массу полимера из стадии синтеза ядра, по меньшей мере одного неионного этиленненасыщенного мономера, а также от 0,5 до 20% масс.,

предпочтительно от 1 до 5% масс., по меньшей мере одной неионной, содержащей полиалкиленоксида добавки, в пересчете на массу полимера из стадии синтеза ядра, и причем полимер из стадии синтеза оболочки в качестве полимеризованных структурных

20 единиц включает по меньшей мере 50% масс. неионного этиленненасыщенного мономера, а также

ii) нейтрализацией образовавшихся таким образом частиц до значения рН по меньшей мере 7,5 с по меньшей мере одним основанием в присутствии по меньшей мере 0,5% масс. неионного этиленненасыщенного пластифицирующего мономера, в пересчете на

общую массу многоступенчато синтезируемого эмульсионного полимера,

25 iii) последующей полимеризацией указанного неионного этиленненасыщенного пластифицирующего мономера при необходимости при дополнительном добавлении одного или нескольких неионных этиленненасыщенных мономеров,

iv) а также при необходимости полимеризации дополнительных оболочек, содержащих по меньшей мере один неионный этиленненасыщенный мономер.

30 Другим объектом изобретения являются частицы полимера, которые могут быть получены согласно обоим способам.

Другим объектом изобретения является применение эмульсионных полимеров, полученных согласно изобретению, в лакокрасочных материалах, покрытиях для бумаги, пеноматериалах, средствах для защиты растений, чернилах или косметических

35 средствах, а также лакокрасочные материалы, бумага, пеноматериалы, средства для защиты растений, чернила или косметические средства, содержащие эмульсионные полимеры, полученные согласно изобретению. Еще одним объектом изобретения является применение содержащих полиалкиленоксида добавок для получения частиц эмульсионного полимера для органических полых частиц с улучшенной степенью

40 белизны.

Преимущество способа заключается в том, что в результате описанного использования по меньшей мере одной неионной содержащей полиалкиленоксида добавки в ядре, по сравнению с уровнем техники, при сушке частиц гарантировано сохраняется структурная целостность оболочки, при этом без обязательного

45 использования в самой внешней оболочке более 10% масс. сшивающего агента, в пересчете на массу этой самой внешней оболочки. В результате этого могут изготавливаться более тонкие оболочки, что при неизменном содержании твердого вещества приводит к увеличению числа частиц, которое равнозначно по сумме большему

суммарному объему полостей в полимере. Это приводит к заметному улучшению в степени белизны и таким образом обходит данный недостаток уровня техники.

В случае описанного изобретения речь идет о многостадийной последовательной эмульсионной полимеризации. Последовательность подразумевает проведение  
5 отдельных стадий, причем каждая отдельная стадия также может быть составлена из нескольких последовательных этапов.

Полимер из стадии синтеза ядра может включать как затравку, так и набухающую затравку, причем эта затравка содержит по меньшей мере от 0,5 до 20% масс., предпочтительно от 1 до 5% масс., по меньшей мере одной неионной содержащей  
10 полиалкиленоксиды добавки, в пересчете на общую массу полимера из стадии синтеза ядра, и затем эта затравка подвергается взаимодействию со смесью мономеров, содержащей от 5 до 99,5% масс., предпочтительно от 60 до 80% масс., по меньшей мере одного неионного этиленненасыщенного мономера, от 0 до 95% масс., предпочтительно от 20 до 40% масс., по меньшей мере одного этиленненасыщенного гидрофильного  
15 мономера, соответственно в пересчете на общую массу полимера из стадии синтеза ядра, с получением набухающей затравки.

Термин «затравка» относится к водной полимерной дисперсии, которая используется в начале многостадийной полимеризации и представляет собой продукт эмульсионной полимеризации, или к водной полимерной дисперсии, которая присутствует в конце  
20 одной из стадий полимеризации для получения дисперсии полых частиц, за исключением последней стадии.

Затравка, которая используется в начале полимеризации первой стадии, может быть получена как предварительно на отдельной стадии, так и *in situ*.

Затравка предпочтительно содержит полимеры, выбираемые из группы, включающей  
25 стирол, акриловую кислоту, метакриловую кислоту, сложные эфиры акриловой кислоты и метакриловой кислоты или их сополимеры, а также по меньшей мере одну неионную содержащую полиалкиленоксиды добавку.

Средний размер частиц затравочного полимера в ненабухшем состоянии составляет от 20 до 100 нм.

Под содержащими полиалкиленоксиды неионными добавками понимают сополимеры  
30 полисилоксана и полиалкиленоксида, такие как привитые сополимеры полисилоксана и полиалкиленоксида с гребенчатой структурой, привитые сополимеры полисилоксана и полиалкиленоксида с  $\alpha$ - $\omega$ -структурой, привитые сополимеры полисилоксана и полиалкиленоксида с блоковыми структурами типа АВА или ВАВ или другими  
35 последовательностями блоков полиалкиленоксида и полисилоксана, разветвленные сополимеры полисилоксана и полиалкиленоксида, привитые сополимеры полисилоксана и полиалкиленоксида с полисложноэфирными, (фторированными) (поли)алкильными, полиакрилатными боковыми цепями; сополимеры пропилен-, бутилен- или стиролоксида и этиленоксида, блоксополимеры пропиленоксида и этиленоксида, сополимеры  
40 полиалкиленоксида и поли(мет)акрилата, сополимеры полиалкиленоксида и (поли) алкила, блок-сополимеры поли(алкиленоксида) и поли((мет)акрилата), фторированные сложные алкиловые эфиры полиалкиленоксидов и полиалкоксилаты и высокоразветвленные полиалкленоксиды, предпочтительно привитые сополимеры полисилоксана и полиалкиленоксида с гребенчатой структурой или их смеси.

В рамках следующих далее структур выражение «алкил» включает неразветвленные и разветвленные алкильные группы. Подходящими коротко-цепными алкильными группами являются, например, неразветвленные или разветвленные алкильные группы с 1-7 атомами углерода, предпочтительно алкильные группы с 1-6 атомами углерода,

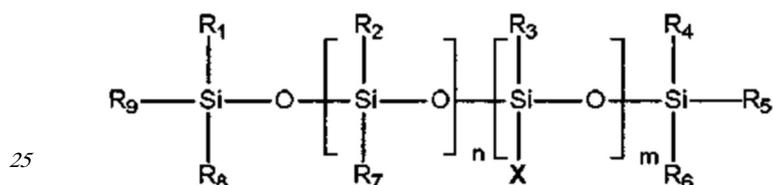
и особенно предпочтительно алкильные группы с 1-4 атомами углерода. К ним относятся в частности метил, этил, пропил, изопропил, н-бутил, 2-бутил, вторбутил, третбутил, н-пентил, 2-пентил, 2-метилбутил, 3-метилбутил, 1,2-диметилпропил, 1,1-диметилпропил, 2,2-диметилпропил, 1-этилпропил, н-гексил, 2-гексил, 2-метилфенил, 3-метилфенил, 4-метилфенил, 1,2-диметилбутил, 1,3-д и метил бутил, 2,3-диметилбутил, 1,1-диметилбутил, 2,2-диметилбутил, 3,3-диметилбутил, 1,1,2-триметилпропил, 1,2,2-триметилпропил, 1-этилбутил, 2-этилбутил, 1-этил-2-метилпропил, н-гептил, 2-гептил, 3-гептил, 2-этилпентил, 1-пропилбутил и т.д.

Подходящими имеющими более длинные цепи алкильными группами с 8 -32 атомами углерода являются неразветвленные и разветвленные алкильные группы.

Предпочтительно при этом речь идет о преимущественно линейных алкильных остатках, таких как встречаются также в природных или синтетических жирных кислотах и жирных спиртах, а также оксоспиртах. К ним относятся, например, н-октил, н-нонил, н-децил, н-ундецил, н-додецил, н-тридецил, н-тетрадецил, н-пентадецил, н-гексадецил, н-гептадецил, н-октадецил, н-нонадецил и т.д. Выражение «алкил» включает незамещенные и замещенные алкильные остатки.

Приведенные выше исполнения, относящиеся к алкилу, также справедливы для алкильной части в сложных алкиловых эфирах.

Под привитыми сополимерами полисилоксана и полиалкиленоксида с гребенчатой структурой понимают, например, полимеры общей формулы (I):



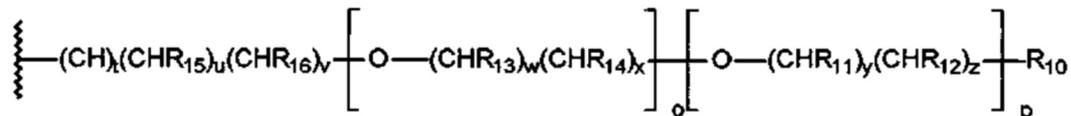
причем

$\text{R}_1$ - $\text{R}_9$  независимо друг от друга означают H или алкил, или OH, или O-алкил, или аллил  $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или O-аллил  $(-\text{O}-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или фенил или сложный алкиловый эфир; предпочтительно остатки с  $\text{R}_1$  по  $\text{R}_9$  являются метильными остатками.

$n$  составляет от 0 до 1000, предпочтительно от 0 до 500, особенно предпочтительно от 1 до 100,

$m$  составляет от 1 до 100, предпочтительно от 1 до 50, особенно предпочтительно от 1 до 10.

$\text{X}$  имеет следующую структуру (Ia):



(Ia)

$\text{R}_{10}$  может представлять собой OH или O-алкил, или O-аллил, или O-фенил, или сложный алкиловый эфир, предпочтительно  $\text{R}_{10}$  представляет собой OH, O-метил или O-бутил.

$\text{R}_{11}$ ,  $\text{R}_{13}$  или  $\text{R}_{15}$  независимо друг от друга могут означать H или алкил, или фенил, предпочтительно  $\text{R}_{11}$ ,  $\text{R}_{13}$  или  $\text{R}_{15}$  представляют собой H.

$R_{12}$ ,  $R_{14}$  и  $R_{16}$  независимо друг от друга могут означать Н или алкил, или фенил, предпочтительно  $R_{12}$ ,  $R_{14}$  и  $R_{16}$  означают Н или метил,

о составляет от 0 до 100, предпочтительно от 0 до 50, особенно предпочтительно от 10 до 40,

р составляет от 1 до 100, предпочтительно от 1 до 50, особенно предпочтительно от 10 до 40,

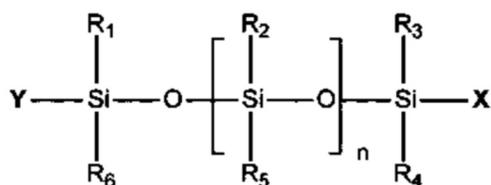
t составляет 0 или 2, предпочтительно 0,

u составляет от 0 до 10, предпочтительно от 0 до 6, особенно предпочтительно 3,

v составляет от 0 до 10, предпочтительно от 0 до 6, особенно предпочтительно 0,

w, x, y и z независимо друг от друга могут быть равны от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 5, особенно предпочтительно 1.

Под привитыми сополимерами полисилоксана и полиалкиленоксида с  $\alpha$ - $\omega$ -структурой понимают, например, полимеры общей формулы (II):

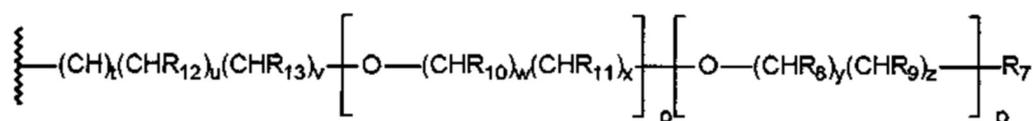


(II)

$R_1$ - $R_6$  независимо друг от друга могут означать Н или алкил, или ОН, или О-алкил, или аллил  $(-(CH_2)-CH=CH_2)$ , или О-аллил  $(-O-(CH_2)-CH=CH_2)$ , или фенил, или сложный алкиловый эфир; предпочтительно радикалы с  $R_1$  по  $R_6$  обозначают метил.

n составляет от 0 до 1000, предпочтительно от 0 до 500, особенно предпочтительно от 1 до 100.

X и Y независимо друг от друга могут иметь следующую структуру (Формула IIa):



(IIa)

$R_7$  может означать ОН или О-алкил, или О-аллил  $(-O-(CH_2)-CH=CH_2)$ , или О-фенил, или сложный алкиловый эфир, предпочтительно  $R_7$  представляет собой ОН, О-метил или О-бутил.

$R_8$ ,  $R_{10}$  и  $R_{12}$  независимо друг от друга могут означать Н или алкил, или фенил, предпочтительно  $R_8$ ,  $R_{10}$  и  $R_{12}$  означают Н.

$R_9$ ,  $R_{11}$  и  $R_{13}$  независимо друг от друга могут означать Н или алкил, или фенил, предпочтительно  $R_9$ ,  $R_{11}$  и  $R_{13}$  означают Н или метил,

о составляет от 0 до 100, предпочтительно от 0 до 50, особенно предпочтительно от 10 до 40,

р составляет от 1 до 100, предпочтительно от 1 до 50, особенно предпочтительно от 10 до 40,

t составляет 0 или 2, предпочтительно 0,

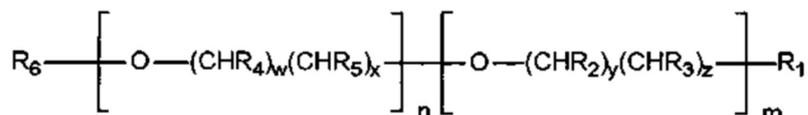
u составляет от 0 до 10, предпочтительно от 0 до 6, особенно предпочтительно 3,

v составляет от 0 до 10, предпочтительно от 0 до 6, особенно предпочтительно 0,

w, x, y и z независимо друг от друга могут быть равны от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 5, особенно предпочтительно 1.

Под блоковыми структурами типа АВА или ВАВ или другими последовательностями полиалкиленоксидных и полисилоксановых блоков понимают, например, полимеры

общей структуры:  
АВА; ВАВ; АВАВ; ВАВА; АВАВА; ВАВАВ, ААВВ, ВВАА; ААВВАА, ВВААВВ и другие упорядоченные последовательности повторяющихся структурных единиц А и В, причем повторяющаяся структурная единица А может описываться, например, следующей общей формулой (III):



### (III)

R<sub>1</sub> и R<sub>6</sub> независимо друг от друга могут представлять собой повторяющуюся структурную единицу А или В или Н, или алкил, или ОН, или О-алкил, или аллил (- (CH<sub>2</sub>)-CH=CH<sub>2</sub>), или О-аллил (-O-(CH<sub>2</sub>)-CH=CH<sub>2</sub>), или фенил, или сложный алкиловый эфир.

R<sub>2</sub> и R<sub>4</sub> независимо друг от друга могут означать Н или алкил, или фенил, предпочтительно R<sub>2</sub> и R<sub>4</sub> означают Н.

R<sub>3</sub> и R<sub>5</sub> независимо друг от друга могут означать Н или алкил, или фенил, предпочтительно R<sub>3</sub> и R<sub>5</sub> означают Н или метил.

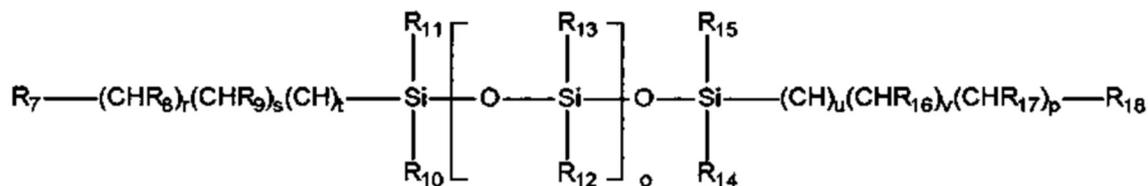
n составляет от 0 до 100, предпочтительно от 0 до 50,

m составляет от 1 до 100, предпочтительно от 1 до 50,

t составляет 0 или 2, предпочтительно 0,

w, x, y и z независимо друг от друга могут быть равны от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 5, особенно предпочтительно 1.

Повторяющаяся структурная единица В может описываться, например, следующей общей формулой (IIIa):



### (IIIa)

R<sub>7</sub> и R<sub>18</sub> независимо друг от друга могут представлять собой повторяющуюся структурную единицу А или В или Н, алкил или ОН, или О-алкил, или аллил (- (CH<sub>2</sub>)-CH=CH<sub>2</sub>), или О-аллил (-O-(CH<sub>2</sub>)-CH=CH<sub>2</sub>), фенил или сложный алкиловый эфир.

R<sub>10</sub>-R<sub>15</sub> независимо друг от друга могут означать Н или алкил, или ОН, или О-алкил, или аллил (- (CH<sub>2</sub>)-CH=CH<sub>2</sub>), или О-аллил (-O-(CH<sub>2</sub>)-CH=CH<sub>2</sub>), или фенил, или сложный алкиловый эфир; предпочтительно остатки с R<sub>10</sub> по R<sub>15</sub> означают метил.

R<sub>9</sub>, R<sub>16</sub> независимо друг от друга могут означать Н или алкил или фенил, предпочтительно R<sub>6</sub> и R<sub>16</sub> означают Н.

R<sub>8</sub> и R<sub>17</sub> независимо друг от друга могут означать Н или алкил, или фенил, предпочтительно R<sub>8</sub> и R<sub>17</sub> означают Н или метил.

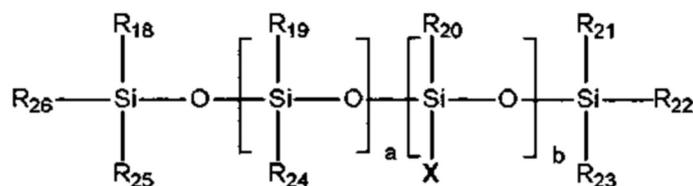
о может быть равным от 1 до 1000, предпочтительно от 1 до 100,

t и u составляют 0 или 2, предпочтительно 0,

s и v составляют от 1 до 10, предпочтительно от 0 до 6, особенно предпочтительно 3,

р и г составляют от 1 до 10, предпочтительно от 0 до 6, особенно предпочтительно 0.

Повторяющаяся структурная единица В может также описываться следующей общей формулой (IIIb):



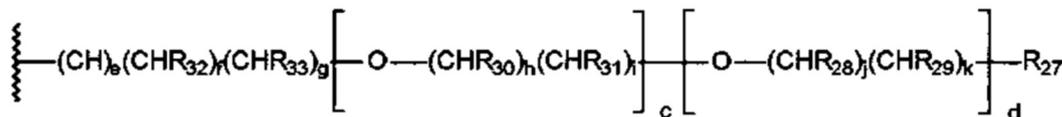
(IIIb)

R<sub>22</sub> и R<sub>26</sub> независимо друг от друга могут представлять собой повторяющуюся структурную единицу А или В или Н, или алкил, или ОН, или О-алкил, или аллил (-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), или О-аллил (-O-(CH<sub>2</sub>)-CH=CH<sub>2</sub>), или фенил, или сложный алкиловый эфир.

R<sub>18</sub>-R<sub>21</sub> и R<sub>23</sub>-R<sub>25</sub> независимо друг от друга могут означать Н или алкил, или ОН, или О-алкил, или аллил (-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), или О-аллил (-O-(CH<sub>2</sub>)-CH=CH<sub>2</sub>), или фенил, или сложный алкиловый эфир; предпочтительно остатки с R<sub>18</sub> по R<sub>21</sub> и с R<sub>23</sub> по R<sub>25</sub> означают метильные остатки, а составляет от 0 до 1000, предпочтительно от 0 до 500, особенно предпочтительно от 1 до 100,

b составляет от 1 до 100, предпочтительно от 1 до 50, особенно предпочтительно от 1 до 10,

X имеет следующую структуру (формула IIIc):



(IIIc)

R<sub>27</sub> может представлять собой ОН или О-алкил, или О-аллил (-O-(CH<sub>2</sub>)-CH=CH<sub>2</sub>), или О-фенил, или сложный алкиловый эфир, предпочтительно R<sub>27</sub> представляет собой ОН, О-метил или О-бутил.

R<sub>28</sub>, R<sub>30</sub> и R<sub>32</sub> независимо друг от друга могут представлять собой Н или алкил, или фенил, предпочтительно R<sub>28</sub>, R<sub>30</sub> и R<sub>32</sub> представляют собой Н.

R<sub>29</sub>, R<sub>31</sub> и R<sub>33</sub> независимо друг от друга могут представлять собой H или алкил, или фенил, предпочтительно R<sub>29</sub>, R<sub>31</sub> и R<sub>33</sub> представляют собой H или метильный остаток.

c составляет от 0 до 100, предпочтительно от 0 до 50, особенно предпочтительно от 10 до 40,

d составляет от 1 до 100, предпочтительно от 1 до 50, особенно предпочтительно от 10 до 40,

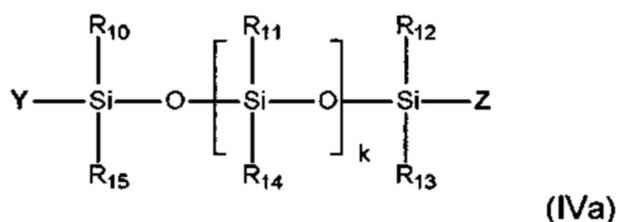
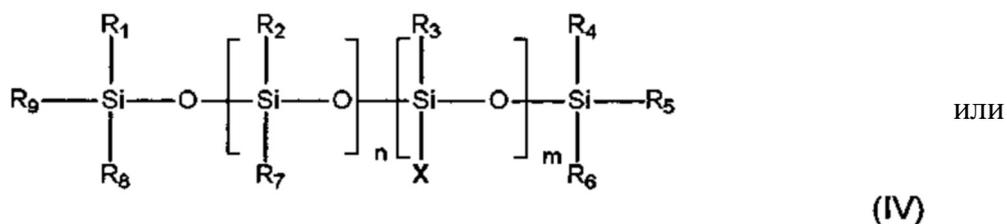
e составляет 0 или 2, предпочтительно 0,

f составляет от 0 до 10, предпочтительно от 0 до 6, особенно предпочтительно 3,

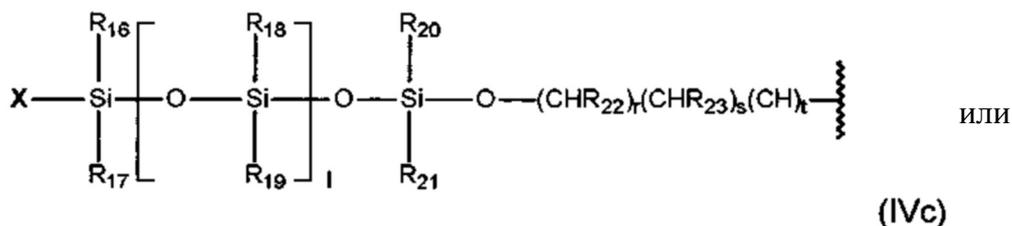
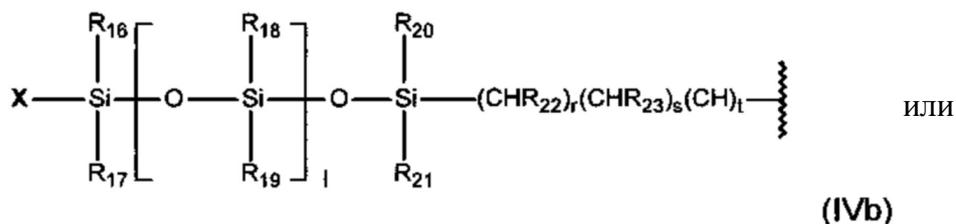
g составляет от 0 до 10, предпочтительно от 0 до 6, особенно предпочтительно 0,

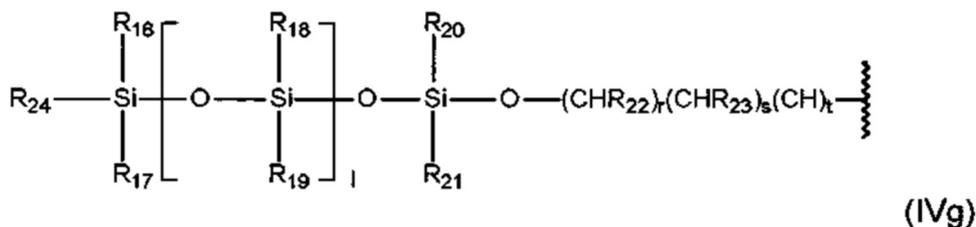
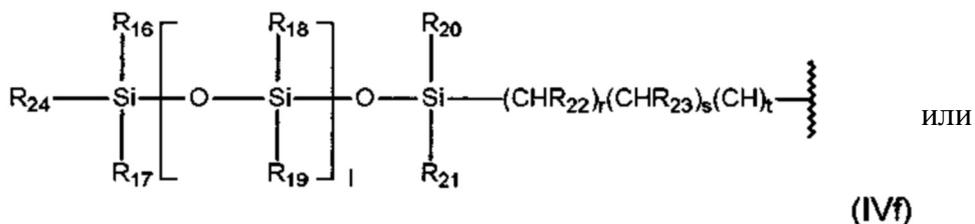
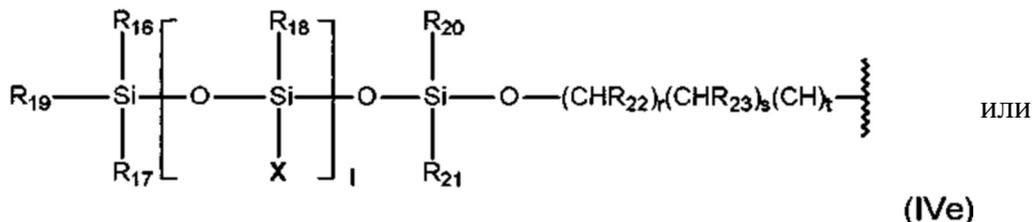
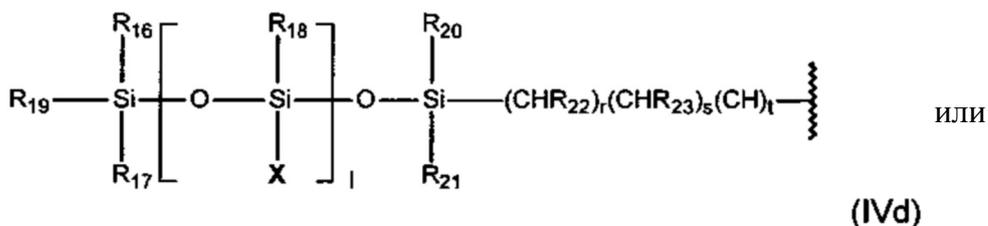
h, i, j и k независимо друг от друга могут быть равны от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 5, особенно предпочтительно 1.

Под разветвленными привитыми сополимерами полисилоксана и полиалкиленоксида понимают, например, полимеры общей формулы (IV) или (IVa):



R<sub>1</sub>-R<sub>15</sub> независимо друг от друга могут представлять собой H или алкил, или OH, или O-алкил, или аллил (-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), или O-аллил (-O-(CH<sub>2</sub>)-CH=CH<sub>2</sub>), или фенил, или сложный алкиловый эфир; предпочтительно остатки с R<sub>1</sub> по R<sub>15</sub> представляют собой метильные остатки, однако по меньшей мере один из остатков с R<sub>1</sub> по R<sub>15</sub> представляет собой:





25

Причем остатки с R<sub>16</sub> по R<sub>21</sub> и R<sub>24</sub> независимо друг от друга могут представлять собой H или алкил, или OH, или O-алкил, или аллил (-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), или O-аллил (-O-(CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), или фенил, или сложный алкиловый эфир, предпочтительно остатки с R<sub>16</sub> по R<sub>21</sub> и R<sub>24</sub> представляют собой метильные остатки.

30

R<sub>23</sub> независимо друг от друга могут означать H или алкил, или фенил, предпочтительно R<sub>23</sub> означают H.

35

R<sub>22</sub> независимо друг от друга могут обозначать H или алкил, или фенил, предпочтительно R<sub>22</sub> обозначают H или метильный остаток,

t составляет 0 или 2, предпочтительно 0,

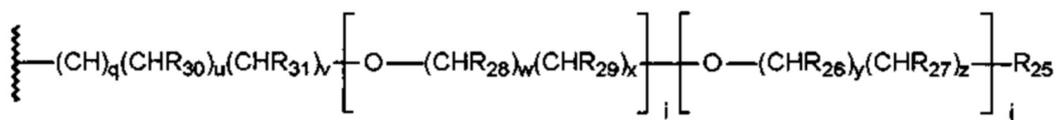
s составляет от 0 до 10, предпочтительно от 0 до 6, особенно предпочтительно 3,

r составляет от 0 до 10, предпочтительно от 0 до 6, особенно предпочтительно 0,

40

I составляет от 1 до 100, предпочтительно от 1 до 50, особенно предпочтительно от 1 до 10.

X, Y и Z независимо друг от друга могут иметь следующую формулу (IVh):



(IVh)

причем R<sub>25</sub> может представлять собой OH или O-алкил, или O-аллил (-O-(CH<sub>2</sub>-CH=

CH<sub>2</sub>), или О-фенил, или сложный алкиловый эфир, предпочтительно R<sub>25</sub> представляет собой ОН, О-метил или О-бутил.

R<sub>26</sub>, R<sub>28</sub> и R<sub>30</sub> независимо друг от друга могут обозначать Н или алкил, или фенил, предпочтительно R<sub>26</sub>, R<sub>28</sub> и R<sub>30</sub> обозначают Н.

R<sub>27</sub>, R<sub>29</sub> и R<sub>31</sub> независимо друг от друга могут обозначать Н или алкил, или фенил, предпочтительно R<sub>27</sub>, R<sub>29</sub> и R<sub>31</sub> обозначают Н или метильный остаток.

i составляет от 0 до 100, предпочтительно от 0 до 50, особенно предпочтительно от 10 до 40,

j составляет от 1 до 100, предпочтительно от 1 до 50, особенно предпочтительно от 10 до 40,

q составляет 0 или 2, предпочтительно 0,

u составляет от 0 до 10, предпочтительно от 0 до 6, особенно предпочтительно 3,

v составляет от 0 до 10, предпочтительно от 0 до 6, особенно предпочтительно 0,

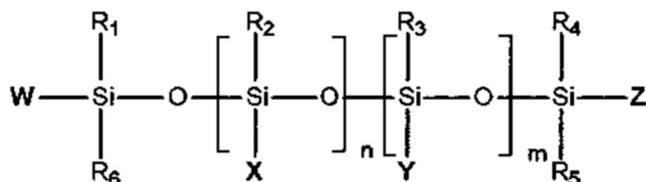
w, x, y и z независимо друг от друга могут быть равны от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 5, особенно предпочтительно 1.

n составляет от 0 до 1000, предпочтительно от 0 до 500, особенно предпочтительно от 1 до 100.

k составляет от 0 до 1000, предпочтительно от 0 до 500, особенно предпочтительно от 1 до 100.

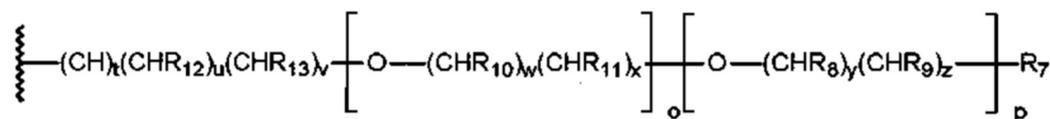
m составляет от 1 до 100, предпочтительно от 1 до 50, особенно предпочтительно от 1 до 10.

Под привитыми сополимерами полисилоксана и полиалкиленоксида с полисложноэфирными, (фторированными) (поли)алкильными, (фторированными) полиакрилатными боковыми цепями понимают, например, полимеры общей формулы (V):



(V)

W, X, Y и Z могут независимо друг от друга означать



(Va)

причем R<sub>7</sub> может представлять собой ОН или О-алкил, или О-аллил (-O-(CH<sub>2</sub>)-CH=CH<sub>2</sub>), или О-фенил, или сложный алкиловый эфир, предпочтительно R<sub>7</sub> представляет собой ОН, О-метил или О-бутил;

R<sub>8</sub>, R<sub>10</sub> и R<sub>12</sub> независимо друг от друга могут представлять собой Н или алкил, или фенил, предпочтительно R<sub>8</sub>, R<sub>10</sub> и R<sub>12</sub> представляют собой Н;

R<sub>9</sub>, R<sub>11</sub> и R<sub>13</sub> независимо друг от друга могут представлять собой H или алкил, или фенил, предпочтительно R<sub>9</sub>, R<sub>11</sub> и R<sub>13</sub> представляют собой или метильный остаток.

o составляет от 0 до 100, предпочтительно от 0 до 50, особенно предпочтительно от 10 до 40,

p составляет от 1 до 100, предпочтительно от 1 до 50, особенно предпочтительно от 10 до 40,

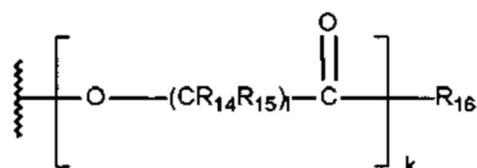
t составляет 0 или 2, предпочтительно 0,

u составляет от 0 до 10, предпочтительно от 0 до 6, особенно предпочтительно 3,

v составляет от 0 до 10, предпочтительно от 0 до 6, особенно предпочтительно 0,

w, x, y и z независимо друг от друга могут быть равны от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 5, особенно предпочтительно 1;

или



(Vb)

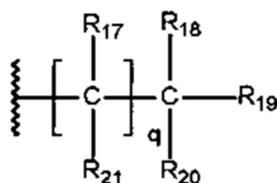
причем остатки с R<sub>14</sub> по R<sub>16</sub> независимо друг от друга могут представлять собой H или алкил, или OH, или O-алкил, или аллил  $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или

O-аллил  $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)$ ;

I может быть равно от 1 до 20;

k может быть равно от 1 до 1000;

или

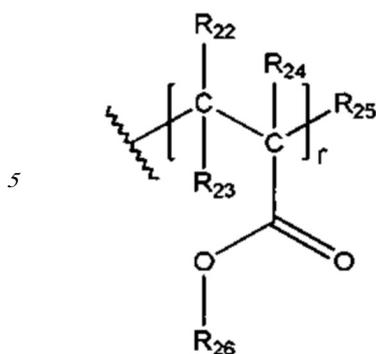


(Vc)

причем остатки с R<sub>17</sub> по R<sub>21</sub> независимо друг от друга могут представлять собой H или F, или алкил, или OH, или O-алкил, или аллил  $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или O-аллил  $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)$ ;

q может быть равно 1-1000, предпочтительно 1-100, особенно предпочтительно 1-20;

или



## (Vd)

причем  $R_{22}$  и  $R_{23}$  независимо друг от друга могут представлять собой Н или F;

15 причем  $R_{24}$  может представлять собой Н или F, или метил;

причем  $R_{25}$  может представлять собой Н или F, или алкил, или ОН, или О-алкил, или аллил  $(-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или О-аллил  $(-\text{O}-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или (поли)алкиленоксид  $(-\text{CR}_{27}\text{H}-\text{CH}_2-\text{O}-)_s-\text{R}_{28}$  (где  $s=1-1000$ ), причем  $R_{27}$  и  $R_{28}$  независимо друг от друга могут

20 представлять собой Н или алкил, или ОН, или О-алкил, или аллил  $(-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или О-аллил  $(-\text{O}-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , предпочтительно могут быть Н или метилом,

причем  $R_{26}$  может представлять собой Н или алкил, или аллил  $(-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или (поли)алкиленоксид  $(-\text{CR}_{27}\text{H}-\text{CH}_2-\text{O}-)_s-\text{R}_{28}$  (где  $s=1-1000$ ), причем  $R_{27}$  и  $R_{28}$

25 независимо друг от друга могут представлять собой Н или алкил, или ОН, или О-алкил, или аллил  $(-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или О-аллил  $(-\text{O}-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , предпочтительно могут быть Н или метилом;

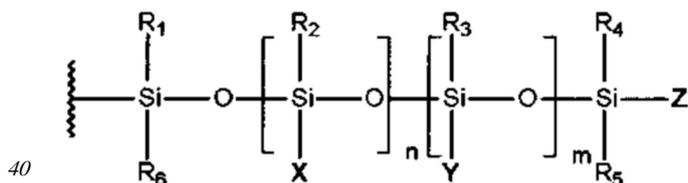
$r$  может быть равно 1 -1000;

или

30 представлять собой Н или алкил, или ОН, или О-алкил, или аллил  $(-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или О-аллил  $(-\text{O}-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ .

Остатки с  $R_1$  по  $R_6$  независимо друг от друга могут представлять собой Н или алкил  $(-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  ( $n=0-20$ )) или ОН или О-алкил, или аллил  $(-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или О-аллил

35  $(-\text{O}-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$  или другую точку разветвления структуры



## (Ve)

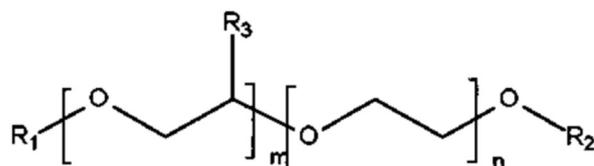
45 с такими же возможными остатками, как и в структуре на ступень выше.

$n$  составляет от 0 до 1000, предпочтительно от 0 до 500, особенно предпочтительно от 1 до 100,

$m$  составляет от 1 до 100, предпочтительно от 1 до 50, особенно предпочтительно

от 1 до 10.

Под сополимерами пропилен-, бутилен- или стиролоксида и этиленоксида понимают, например, полимеры общей формулы (VI):



(VI)

$R_1$  может представлять собой H или алкил, или аллил  $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или сложный алкиловый эфир, предпочтительно H или алкил, особенно предпочтительно H.

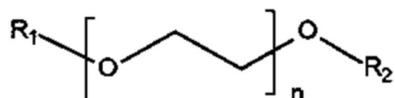
$R_2$  может представлять собой H или алкил, или аллил  $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или сложный алкиловый эфир, предпочтительно H или алкил, особенно предпочтительно алкил.

$R_3$  может представлять собой H, метил, этил или фенил, предпочтительно метил.

$n$  и  $m$  независимо друг от друга могут составлять от 0 до 1000, предпочтительно от 1 до 50, особенно предпочтительно от 1 до 5.

Под блоксополимерами пропиленоксида и этиленоксида понимают полимеры общей структуры:

AB; BA; ABA; BAB; ABAB; BABA; ABAVA; BABAB, AABV, BBAV; AABVA, BBAVA и другие упорядоченные последовательности повторяющихся структурных единиц A и B, причем повторяющаяся структурная единица A может описываться, например, следующей общей формулой (VII):

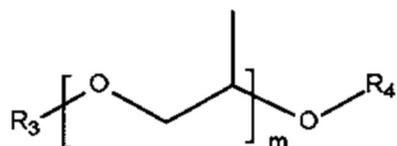


(VII)

$R_1$  и  $R_2$  независимо друг от друга могут представлять собой повторяющуюся структурную единицу A или B или H, алкил или OH или аллил  $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или сложный алкиловый эфир,

$n$  может составлять от 1 до 1000, предпочтительно от 1 до 50, особенно предпочтительно от 1 до 5.

Повторяющаяся структурная единица B описывается, например, следующей общей формулой (VIIa):

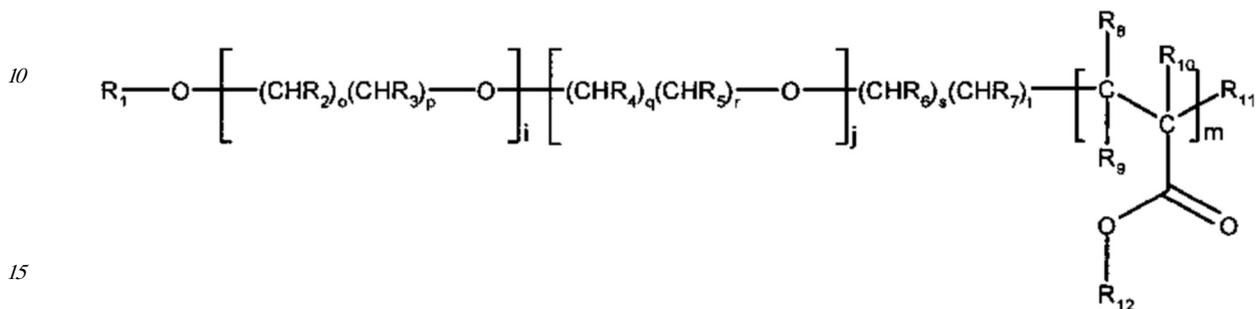


(VIIa)

$R_3$  и  $R_4$  независимо друг от друга могут представлять собой повторяющуюся структурную единицу А или В или Н, алкил или ОН, или аллил  $(-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или сложный алкиловый эфир,

$m$  может составлять от 0 до 1000, предпочтительно от 1 до 50, особенно предпочтительно от 1 до 5.

Под сополимерами полиалкиленоксида и поли(мет)акрилата понимают, например, полимеры общей формулы (VIII):



## (VIII)

$R_1$ - $R_7$  независимо друг от друга могут представлять собой Н или алкил, или ОН или О-алкил, или аллил  $(-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или О-аллил  $(-\text{O}-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или сложный алкиловый эфир,

$i$  и  $m$  независимо друг от друга могут составлять от 1 до 1000,

$j$  может составлять от 0 до 1000,

$s$ , и  $t$  независимо друг от друга могут составлять от 0 до 10, предпочтительно от 0 до 6,

$o$ ,  $p$ ,  $q$ , и  $r$  независимо друг от друга могут составлять от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 5, особенно предпочтительно 1,

$R_8$  и  $R_9$  независимо друг от друга могут представлять собой Н или F;

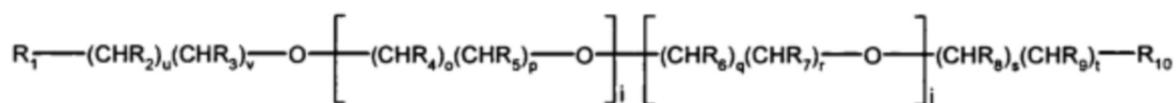
$R_{10}$  может представлять собой Н или F, или метил;

$R_{11}$  может представлять собой Н или F, или алкил, или ОН или О-алкил, или аллил  $(-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или О-аллил  $(-\text{O}-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или (поли)алкиленоксид  $(-\text{CR}_{13}\text{H}-\text{CH}_2-\text{O}-)_{n}-\text{R}_{14}$  ((где  $n=1-1000$ ), причем  $R_{13}$  и  $R_{14}$  независимо друг от друга могут представлять собой Н или алкил, или О-алкил, или аллил  $(-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или О-аллил  $(-\text{O}-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , предпочтительно Н, метил или этил или ОН,

$R_{12}$  может представлять собой Н или алкил, или разветвленный алкил (с 4-20 атомами углерода), или аллил  $(-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или (по-ли)алкиленоксид  $(-\text{CR}_{13}\text{H}-\text{CH}_2-\text{O}-)_{n}-\text{R}_{14}$  ((где  $n=1-1000$ ), причем  $R_{13}$  и  $R_{14}$  независимо друг от друга могут представлять собой Н или алкил, или О-алкил, или аллил  $(-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , или О-аллил  $(-\text{O}-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ , предпочтительно Н, метил или этил или ОН.

Под блоксополимерами поли(алкиленоксида) и поли((мет)акрилата) понимают, например, полимеры общей структуры:

АВА; ВАВ; АВАВ; ВАВА; АВАВА; ВАВАВ, ААВВ, ВВАА; ААВВАА, ВВААВВ и другие упорядоченные последовательности повторяющихся структурных единиц А и В, причем повторяющаяся структурная единица А может описываться, например, общей формулой (IX)



5

(IX)

причем остатки с  $R_1$  по  $R_{10}$  независимо друг от друга могут представлять собой повторяющуюся структурную единицу А или В или Н, или алкил, или ОН или О-алкил, или аллил  $(-(CH_2)-CH=CH_2)$ , или О-аллил  $(-O-(CH_2)-CH=CH_2)$ ,

10

$i$  и  $j$  независимо друг от друга могут составлять от 0 до 1000,

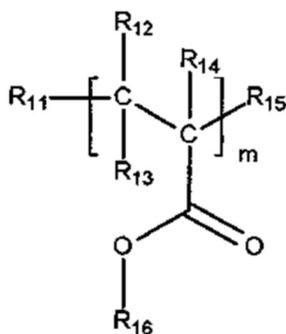
$s$ ,  $t$ ,  $u$  и  $v$  независимо друг от друга могут составлять от 0 до 10, предпочтительно от 0 до 6,

15

$o$ ,  $p$ ,  $q$ , и  $r$  независимо друг от друга могут составлять от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 5, особенно предпочтительно 1.

Повторяющаяся структурная единица В означает, например, общую формулу (IXa):

20



25

(IXa)

30

причем  $R_{12}$  и  $R_{13}$  независимо друг от друга могут представлять собой Н или F;

$R_{14}$  может представлять собой Н или F или метил;

35

$R_{11}$  и  $R_{15}$  могут представлять собой повторяющуюся структурную единицу А или В или Н, или F, или алкил, или ОН или О-алкил, или аллил  $(-(CH_2)-CH=CH_2)$ , или О-аллил  $(-O-(CH_2)-CH=CH_2)$ ,

40

$R_{16}$  может представлять собой Н или алкил, или аллил  $(-(CH_2)-CH=CH_2)$ , или (поли) алкиленоксид  $(-(CR_{17}H-CH_2-O-)_n-R_{18})$  (где  $n=1-1000$ ), причем  $R_{17}$  и  $R_{18}$  независимо друг от друга могут представлять собой Н или алкил, или О-алкил, или аллил  $(-(CH_2)-CH=CH_2)$ , или О-аллил  $(-O-(CH_2)-CH=CH_2)$ , предпочтительно метил или этил или ОН,

$m$  может составлять 1-1000.

Под сополимерами полиалкиленоксида и (поли)алкила понимают, например, полимеры общей формулы (X):

45



остатки с  $R_1$  по  $R_9$  независимо друг от друга могут представлять собой H или алкил, или OH, или O-алкил, или аллил  $(-(CH_2)-CH=CH_2)$ , или O-аллил  $(-O-(CH_2)-CH=CH_2)$  или сложный алкиловый эфир,

5  $i$  и  $n$  независимо друг от друга могут составлять от 1 до 1000,

$j$  может составлять от 0 до 1000,

$s$ ,  $t$ ,  $u$  и  $v$  независимо друг от друга могут составлять от 0 до 10, предпочтительно от 0 до 6,

10  $o$ ,  $p$ ,  $q$ , и  $r$  независимо друг от друга могут составлять от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 5, особенно предпочтительно 1.

$R_{10}$ - $R_{14}$  независимо друг от друга могут представлять собой H или F, или алкил, или OH, или O-алкил, или аллил  $(-(CH_2)-CH=CH_2)$ , или O-аллил  $(-O-(CH_2)-CH=CH_2)$ .

Под (фторированными) сополимерами сложных алкиловых эфиров и полиалкиленоксида понимают, например, полимеры общей формулы (XI):

15

20

25

30

35

40

45

5

10

15

20

25

30

35

40

45



(XI)

$R_1$ - $R_9$  независимо друг от друга могут представлять собой Н или алкил, или ОН или О-алкил, или аллил ( $-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), или О-аллил ( $-\text{O}-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), или сложный алкиловый эфир,

$i$  может составлять от 1 до 1000,

$j$  может составлять от 0 до 1000,

$s$ ,  $t$ ,  $u$  и  $v$  независимо друг от друга могут составлять от 0 до 20, предпочтительно от 0 до 12,

$o$ ,  $p$ ,  $q$ , и  $r$  независимо друг от друга могут составлять от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 5, особенно предпочтительно 1.

$R_{10}$ - $R_{12}$  независимо друг от друга могут представлять собой Н или F, или алкил, или ОН, или О-алкил, или аллил ( $-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), или О-аллил ( $-\text{O}-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$ ),

$n$  может составлять от 1 до 20,

$m$  может составлять от 1 до 1000.

Под высокоразветвленными полиалкиленоксидами понимают, например, такие полимеры, как описываются в европейском патенте EP 1 141 083, в немецком патенте DE 102 11 664, в международных заявках WO 00/56802, WO 03/062306, WO 96/19537, WO 03/54204, WO 03/93343, WO 05/037893, WO 04/020503, в немецком патенте DE 10 2004 026 904, в международных заявках WO 99/16810, WO 05/026234 и немецком патенте DE 10 2005 009 166.

Набухающая затравка содержит от 60 до 99,9% масс., предпочтительно от 60 до 80% масс., по меньшей мере одного неионного этиленненасыщенного мономера и от 0,1 до 40% масс., предпочтительно от 20 до 40% масс., этиленненасыщенного гидрофильного мономера.

Средний размер частиц в ненабухшем состоянии полимера из стадии синтеза ядра, содержащих затравку и набухающую затравку, составляет от 50 до 300 нм, предпочтительно от 50 до 200 нм.

Под неионными этиленненасыщенными мономерами набухающей затравки понимают, например, стирол, винилтолуол, этилен, бутадиен, винил-ацетат, винилхлорид, винилиденхлорид, акрилонитрил, акриламид, метак-риламид, сложные алкиловые с 1-20 атомами углерода или алкениловые с 3-20 атомами углерода эфиры акриловой или метакриловой кислоты, метакрилат, метилметакрилат, этилакрилат, этилметакрилат, бутилакрилат, бутилметакрилат, 2-этилгексилакрилат, 2-этилгексилметакрилат, бензилакрилат, бензилметакрилат, лаурилакрилат, лаурилметакрилат, олеи-лакрилат, олеилметакрилат, пальмитилакрилат, пальмитилметакрилат, стеарилакрилат, стеарилметакрилат, содержащие гидроксильные группы мономеры, в частности, гидроксиалкил(мет)акрилаты с 1-10 атомами углерода в алкиле, такие как гидроксиэтил(мет)акрилат, гидроксипропил(мет)акрилат, глицидил(мет)акрилат, предпочтительно метилметакрилат.

Под этиленненасыщенными гидрофильными мономерами набухающей затравки понимают, например, акриловую кислоту, метакриловую кислоту, акрилоксипропионовую кислоту, метакрилоксипропионовую кислоту, акрилоксиуксусную кислоту, метакрилоксиуксусную кислоту, кротоновую кислоту, аконитовую кислоту, итаконовую кислоту, монометилмалеат, малеиновую кислоту, монометилитаконат, ангидрид малеиновой кислоты, фумаровую кислоту, монометилфумарат, ангидрид итаконовой кислоты, а также жирные кислоты льняного масла, олеиновую кислоту, линолевую кислоту и линоленовую кислоту, а также другие жирные кислоты, рицинолевую кислоту, пальмитолеиновую кислоту, элаидиновую

кислоту, вакценовую кислоту, эйкозеновую кислоту, цетолеиновую кислоту, эруковую кислоту, нервоновую кислоту, арахидоновую кислоту, тимнодоновую кислоту, клупанодоновую кислоту, предпочтительно акриловую кислоту и метакриловую кислоту.

5 Полимер из стадии синтеза оболочки содержит по меньшей мере 50% масс. неионного этиленненасыщенного мономера.

Под неионными этиленненасыщенными мономерами полимера из стадии синтеза оболочки понимают, например, стирол, этилвинилбензол, винил-толуол, этилен, бутадиен, винилацетат, винилхлорид, винилиденхлорид, акрилонитрил, акриламид, метакриламид, сложные алкиловые с 1-20 атомами углерода или алкениловые с 3-20 атомами углерода эфиры акриловой или метакриловой кислоты, метакрилат, метилметакрилат, этилакрилат, этилметакрилат, бутилакрилат, бутилметакрилат, 2-этилгексилакрилат, 2-этилгексилметакрилат, бензилакрилат, бензилметакрилат, лаурилакрилат, лаурилметакрилат, олеилакрилат, олеилметакрилат, пальмитилакрилат, пальмитилметакрилат, стеарилакрилат, стеарил-метакрилат, содержащие гидроксильные группы мономеры, в частности, гидроксилалкил(мет)акрилаты с 1-10 атомами углерода в алкиле, такие как гидроксиэтил(мет)акрилат, гидроксипропил(мет)акрилат, глицидил(мет)акрилат, предпочтительно стирол, акрилонитрил, метакриламид, метакрилат, метилметакрилат, этилакрилат, этилметакрилат, бутилакрилат, бутилметакрилат, 2-этилгексилакрилат, 2-этилгексилметакрилат.

Полимер из стадии синтеза оболочки окружает полимер из стадии синтеза ядра и в протонированном состоянии имеет температуру перехода в стекловидное состояние, определяемую по уравнению Фокса, в интервале между  $-60^{\circ}\text{C}$  и  $120^{\circ}\text{C}$ .

Размер частиц полимера типа ядро-оболочка, состоящего из полимеров из стадии синтеза ядра и стадии синтеза оболочки, в ненабухшем состоянии составляет от 60 нм до 1000 нм, предпочтительно от 60 до 500 нм.

Если полимеризацию проводят в водном растворе или при разбавлении, то мономеры перед началом или во время полимеризации могут полностью или частично нейтрализоваться при помощи оснований. В качестве оснований могут использоваться, например, соединения щелочных или щелочноземельных металлов, такие как гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид кальция, оксид магния, карбонат натрия; аммиак; первичные, вторичные и третичные амины, такие как этиламин, пропиламин, моноизопрпиламин, монобутиламин, гексиламин, этаноламин, диметиламин, диэтиламин, ди-н-пропиламин, трибутиламин, триэтаноламин, диметоксиэтиламин, 2-этоксиэтиламин, 3-этоксипропиламин, диметилэтанолламин, диизопропанолламин, морфолин, этилендиамин, 2-диэтиламиноэтиламин, 2,3-диаминопропан, 1,2-пропилендиамин, диметиламинопропиламин, неопентандиамин, гексаметилендиамин, 4,9-диоксадодекан-1,12-диамин, полиэтиленламин, поливиниламин или смеси перечисленных.

40 Предпочтительно этиленненасыщенные гидрофильные мономеры, которые применяются на стадии (i), не подвергаются нейтрализации перед началом или во время полимеризации.

Нейтрализация, приведенная под пунктом (ii), осуществляется с помощью одного или нескольких из указанных оснований для набухания ядра и в дальнейшем для образования органической поллой частицы.

Предпочтительно для нейтрализации, приведенной под пунктом (ii), используются гидроксид натрия, аммиак, триэтаноламин и диэтаноламин.

Если нейтрализацию образовавшихся частиц, приведенную под пунктом (ii), до рН

по меньшей мере 7,5 проводят с помощью основания, в присутствии по меньшей мере 0,5% масс. неионного этиленненасыщенного пластифицирующего мономера, в пересчете на общую массу полимера типа ядро-оболочка, то она может быть осуществлена при следующих условиях:

- 5 (a) гомополимеризации пластифицирующего мономера не происходит
- (b) в присутствии пластифицирующего мономера с предельной температурой использования меньше 181°C, предпочтительно меньше 95°C,
- (c) после того как полимеризацию остановили путем добавления ингибитора или восстанавливающего агента, или
- 10 (d) когда общее количество инициатора составляет только до 0,5% масс. полимера из стадии синтеза оболочки и его добавляют либо перед началом добавления мономеров полимера из стадии синтеза оболочки, либо только в процессе первых 50% добавления мономера полимера из стадии синтеза оболочки.

15 Нейтрализация, приведенная под пунктом (ii), также может быть осуществлена при условиях, при которых протекает сама полимеризация.

Под гомополимеризацией понимают полимеризацию только одного мономера с образованием полимера, которые содержит только одну повторяющуюся структурную единицу, со скоростью полимеризации, которая при условиях свободно-радикальной эмульсионной полимеризации соответствует по меньшей мере 10% или больше от скорости полимеризации стирола при этих условиях.

Под неионными этиленненасыщенными пластифицирующими мономерами, которые не подвергаются гомополимеризации при условиях, при которых еще можно обнаружить существенный поток радикалов, понимают, например, ангидрид малеиновой кислоты, стильбен или  $\alpha$ -метилстирол.

25 Под неионными этиленненасыщенными пластифицирующими мономерами с предельной температурой использования меньше 181°C, предпочтительно меньше 95°C, понимают, например,  $\alpha$ -метилстирол, сложные эфиры 2-фенилакриловой кислоты/атроповой кислоты (например, метиловый, этиловый, н-пропиловый, н-бутиловый), 2-метил-2-бутен, 2,3-диметил-2-бутен, 1,1-дифенилэтен или метил-2-третбутилакрилат, а также другие мономеры, приведенные в издании J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd Edition, II/316 и далее.

35 Для обеспечения отсутствия существенного потока радикалов, при котором пластифицирующие мономеры могут подвергнуться полимеризации, существуют различные средства, такие как добавление одного или нескольких ингибиторов полимеризации, добавление одного или нескольких восстанавливающих агентов, выжидание достаточного промежутка времени до снижения количества свободных радикалов ниже достойного упоминания уровня, благодаря чему происходит их ликвидация, охлаждение содержимого реактора, чтобы ограничить реакционную способность свободных радикалов, а также образование новых радикалов в результате термического распада, а также их комбинации.

45 Одно предпочтительное средство включает добавление одного или нескольких ингибиторов полимеризации, таких как, например, N,N-диэтилгидроксиламин, N-нитрозодифениламин, 2,4-динитрофенил-гидразин, п-фенилендиамин, фенотиазин, аллооцимен, триэтилфосфит, 4-нитрозофенол, 2-нитрофенол, п-аминофенол, 4-гидрокси-ТЕМРО (известный также как 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметил-пиперидинилоксил, свободный радикал), гидрохинон, п-метоксигидрохинон, третбутил-п-гидрохинон, 2,5-дитретбутил-п-гидрохинон, 1,4-нафталиндиол, 4-третбутил-1-катехин, сульфат меди, нитрат меди, крезол и фенол.

Типичными восстанавливающими агентами являются обладающие восстановительным действием соединения серы, например, бисульфиты, сульфиты, сульфиды, тиосульфаты, дитиониты и тетрагидрокарбонаты щелочных металлов и аммониевые соединения и их аддукты, такие как гидроксиметилсульфинат натрия и ацетонбисульфит, а также обладающие восстановительным действием полигидроксисоединения, такие как углеводы и их производные, такие как, например, аскорбиновая кислота, изоаскорбиновая кислота и их соли (например, эритробат натрия).

В случае их применения, ингибиторы полимеризации или восстанавливающие агенты добавляются в эффективном количестве, которое в основном останавливает любую полимеризацию, как правило, от 25 до 5 000 частей на миллион («ч.н.м.»), предпочтительно от 50 до 3 500 ч.н.м., по отношению к твердому веществу в полимере. Предпочтительно ингибитор(ы) полимеризации или восстанавливающие агенты добавляются в то время, как получаемый в многостадийном процессе полимер находится около или ниже температуры, при которой полимеризовался полимер из стадии синтеза оболочки.

Если стадия (ii) проводится в присутствии пластифицирующего мономера, то под этим пластифицирующим мономером понимают, например, стирол,  $\alpha$ -метилстирол, винилтолуол, этилен, бутадиен, винилацетат, винилхлорид, винилиденхлорид, акрилонитрил, акриламид, метакриламид, сложные алкиловые с 1-20 атомами углерода или алкениловые с 3-20 атомами углерода эфиры акриловой или метакриловой кислоты, метакрилат, метилметакрилат, этилакрилат, этилметакрилат, бутилакрилат, бутилметакрилат, 2-этилгексилакрилат, 2-этилгексилметакрилат, бензилакрилат, бензилметакрилат, лаурилакрилат, лаурилметакрилат, олеилакрилат, олеил-метакрилат, пальмитилакрилат, пальмитилметакрилат, стеарилакрилат, стеарилметакрилат, сложные эфиры 2-фенилакриловой кислоты/атроповой кислоты (например, метиловый, этиловый, *n*-пропиловый, *n*-бутиловый), 2-метил-2-бутен, 2,3-диметил-2-бутен, 1,1-дифенилэтен, 1,1-дифенилэтен, метил-2-третбутилакрилат или ангидрид малеиновой кислоты. Предпочтительно в качестве пластифицирующего мономера используется стирол или  $\alpha$ -метилстирол.

Полимеризация неионного этиленненасыщенного пластифицирующего мономера (iii) может быть осуществлена с добавлением или без добавления других неионных этиленненасыщенных мономеров после добавления основания.

Другие оболочки так же содержат по меньшей мере один неионный этиленненасыщенный мономер.

Под неионными этиленненасыщенными мономерами понимают, например, стирол, этилвинилбензол, винилтолуол, этилен, бутадиен, винилацетат, винилхлорид, винилиденхлорид, акрилонитрил, акриламид, метакриламид, сложные алкиловые с 1-20 атомами углерода или алкениловые с 3-20 атомами углерода эфиры акриловой или метакриловой кислоты, метакрилат, метилметакрилат, этилакрилат, этилметакрилат, бутилакрилат, метилметакрилат, 2-этилгексилакрилат, 2-этилгексилметакрилат, бензилакрилат, бензилметакрилат, лаурилакрилат, лаурилметакрилат, олеилакрилат, олеилметакрилат, пальмитилакрилат, пальмитилметакрилат, стеарилакрилат, стеарилметакрилат, содержащие гидроксильные группы мономеры, в частности, гидроксипропил(мет)акрилат, гидроксипропил(мет)акрилат, глицидил(мет)акрилат, предпочтительно стирол, акрилонитрил, метакриламид, метакрилат, метилметакрилат, этилакрилат, этилметакрилат, бутилакрилат, бутилметакрилат, 2-этилгексилакрилат, 2-этилгексилметакрилат.

Если получаемые согласно изобретению полимеры применяются для лакокрасочных покрытий, то средний конечный размер частиц должен составлять от 100 до 600 нм, для применения в бумаге и в косметике от 200 до 2500 нм и для пеноматериалов от 300 до 800 нм.

5 В лакокрасочных покрытиях с помощью описанных здесь полимерных дисперсий могут полностью или частично заменяться обычно используемые пигменты, в частности,  $\text{TiO}_2$ . Обычно такие лакокрасочные материалы, среди прочего, содержат воду, загустители, основания, средства для распределения пигмента, ассоциативные загустители, пеногасители, биоциды, связующие средства, а также вспомогательные средства для образования пленки.

10 Дисперсия полых частиц также может применяться для аналогичного использования в других покрытиях, состоящих из смолopodobных продуктов конденсации, таких как феноляты и аминопласты, например, карбамид-формальдегидные и меламин-формальдегидные. Так же возможно применение в других покрытиях, основывающихся на диспергируемых в воде алкидных смолах, полиуретанах, сложных полиэфирах, этилвинилацетатах, а также стиролбутадиенах.

15 Применение органических пигментов, получаемых по способу согласно изобретению, в покрытиях для бумаги приводит к повышению глянца бумаги. Это может объясняться непохожей на неорганические пигменты, способной деформироваться под давлением оболочкой. Также повышается качество печати на бумаге. Замена неорганических пигментов на описываемые здесь органические пигменты приводит к снижению плотности покрытия, а, следовательно, к более легкой бумаге.

В косметике органические пигменты, получаемые по способу согласно изобретению, могут применяться, например, в солнцезащитных кремах для усиления защиты от света. 25 В результате необыкновенных характеристик рассеивания света вероятность абсорбции УФ-излучения при помощи УФ-активных веществ в солнцезащитном креме повышается.

Органические пигменты, получаемые по способу согласно изобретению, кроме того, могут применяться в пеноматериалах, средствах для защиты растений, термопластичных формовочных массах и чернилах.

30 Эти полимеры могут быть получены согласно обычным способам эмульсионной полимеризации. Предпочтительно работают при исключении кислорода, предпочтительно в токе азота. Для процедуры полимеризации применяются обычные аппараты, например, сосуды с перемешиванием, каскады сосудов с перемешиванием, автоклавы, трубчатые реакторы и смесители-пластикаторы. Полимеризация может 35 выполняться в растворителе или разбавителе, таком как, например, толуол, о-ксилол, л-ксилол, кумол, хлорбензол, этилбензол, промышленные смеси алкилароматических соединений, циклогексан, промышленные смеси алифатических соединений, ацетон, циклогексанон, тетрагидрофуран, диоксан, гликоли и производные гликолей, полиалкиленгликоли и их производные, простой диэтиловый эфир, простой 40 третбутилметилловый эфир, метиловый эфир уксусной кислоты, изопропанол, этанол, вода или смеси, такие как, например, смеси изопропанол/вода.

Полимеризация может проводиться при температурах от 20 до 300, предпочтительно от 50 до 200°C.

45 Полимеризация предпочтительно проводится в присутствии образующих радикалы соединений. Этих соединений необходимо до 30, предпочтительно от 0,05 до 15, особенно предпочтительно от 0,1 до 5% масс., в пересчете на используемые при полимеризации мономеры. В случае многокомпонентных систем инициаторов (например, окислительно-восстановительных систем инициаторов) приведенные выше данные по массе относятся

к сумме компонентов.

Подходящими инициаторами полимеризации являются, например, пероксиды, гидропероксиды, пероксодисульфаты, перкарбонаты, сложные пероксиэфир, перекись водорода и азосоединения. Примерами инициаторов, которые могут быть растворимыми в воде или также нерастворимыми в воде, являются перекись водорода, дибензоилпероксид, дициклогексил-пероксидкарбонат, дилауроилпероксид, метилэтилкетонпероксид, дитретбутилпероксид, ацетилацетонпероксид, третбутилгидропероксид, гид-ропероксид кумола, третбутилпернеодеканоат, третамилперпивалат, третбутилперпивалат, третбутилпернеогексаноат, третбутилпер-2-этилгексаноат, третбутилпербензоат, пероксидисульфаты лития, натрия, калия и аммония, азодиизобутиронитрил, дигидрохлорид 2,2'-азобис(2-амидинопропана), 2-(карбамоилазо)изобутиронитрил и 4,4-азобис(4-циановалериановая кислота).

Инициаторы могут применяться по отдельности или в смеси друг с другом, например, смеси из пероксида водорода и пероксодисульфата натрия. Для полимеризации в водной среде предпочтительно используются водорастворимые инициаторы.

Также в качестве инициаторов полимеризации могут применяться известные окислительно-восстановительные системы инициаторов. Такие окислительно-восстановительные системы инициаторов содержат по меньшей мере одно пероксидсодержащее соединение в комбинации с окислительно-восстановительным со-инициатором, например, соединением серы, имеющим восстанавливающее действие, например, бисульфитом, сульфитом, сульфинатом, тиосульфатом, дитионитом и тетраионатом щелочного металла и аммониевых соединений и их продукты присоединения, такие как гидроксиметилсульфинат натрия и ацетонбисульфит, а также аскорбиновую кислоту, изоаскорбиновую кислоту и эриторбат натрия. Таким образом, можно использовать комбинации пероксодисульфатов с гидросульфитами щелочных металлов или аммония, например, пероксодисульфата аммония и дисульфита аммония. Количество пероксидсодержащего соединения по отношению к окислительно-восстановительному со-инициатору составляет от 30: 1 до 0,05:1.

В комбинации с инициаторами или соответственно окислительно-восстановительными системами инициаторов дополнительно могут применяться катализаторы из переходных металлов, например, соли железа, кобальта, никеля, меди, ванадия и марганца. Подходящими солями являются, например, сульфат железа II, хлорид кобальта II, сульфат никеля II, хлорид меди I, или также растворимые в воде хелатные комплексы железа, такие как K[Fe-III-ЭДТА] или Na[Fe-III-ЭДТА]. В пересчете на полимеризуемые мономеры или на полимеризуемые мономеры одной ступени соль переходного металла, обладающая восстанавливающим действием, используется в концентрации от 0,1 ч.н.м. до 1000 ч.н.м. Так, можно использовать комбинации пероксида водорода с солями железа II, например, от 0,5 до 30% пероксида водорода и от 0,1 до 500 ч.н.м. соли Мора.

Также при полимеризации в органических растворителях в комбинации с указанными выше инициаторами могут совместно применяться окислительно-восстановительные со-инициаторы и/или катализаторы из переходных металлов, например, бензоин, диметиланилин, аскорбиновая кислота, а также органические растворимые комплексы тяжелых металлов, таких как медь, кобальт, железо, марганец, никель и хром. В этом случае обычно применяемые количества окислительно-восстановительных со-инициаторов или соответственно катализаторов из переходных металлов составляют обычно примерно от 0,1 до 1000 ч.н.м., в пересчете на используемое количество мономеров.

Если реакционная смесь начинает полимеризоваться на нижней границе

температурного интервала, рассматриваемого для этой полимеризации, а затем полимеризуется полностью при более высокой температуре, то целесообразно применять по меньшей мере два различных инициатора или системы инициаторов, которые распадаются при различных температурах, так что в каждом температурном интервале

5 присутствует достаточная концентрация радикалов, или применять окислительно-восстановительную систему инициаторов, в случае которой пероксидсодержащий компонент сначала при более низкой температуре активируется при помощи со-инициатора, а при более высокой температуре распадается термически без того, чтобы требовался другой со-инициатор.

10 Инициатор также может добавляться поэтапно, или соответственно скорость добавления инициаторов на протяжении времени может варьироваться.

Чтобы получить полимеры с более низкой средней молекулярной массой, часто целесообразно проводить полимеризацию в присутствии регуляторов. Для этого могут применяться обычные регуляторы, такие как, например, органические соединения,

15 содержащие SH-группы, такие как 2-меркаптоэтанол, 2-меркаптопропанол, меркаптоуксусная кислота, третбутилмеркаптан, н-октилмеркаптан, н-додецилмеркаптан и третдодецилмеркаптан, альдегиды с числом атомов углерода от 1 до 4, такие как формальдегид, ацетальдегид, пропионовый альдегид, гидроксиламмониевые соли, такие как сульфат гидроксиламмония, муравьиная кислота, бисульфит натрия,

20 гипофосфористая кислота или соответственно ее соли или изопропанол. Регуляторы полимеризации, как правило, используются в количествах от 0,1 до 20% масс., в пересчете на мономер. Также на среднюю молекулярную массу можно оказывать влияние с помощью выбора подходящего растворителя. Так, полимеризация в присутствии разбавителей с бензильным атомом Н, или в присутствии вторичных спиртов, таких

25 как, например, изопропанол, приводит к снижению средней молекулярной массы в результате переноса цепи.

Полимеры с низкой или соответственно более низкой молекулярной массой также получают при помощи: варьирования температуры и/или концентрации инициатора и/или скорости подачи мономеров.

30 Чтобы получить более высокомолекулярные сополимеры, часто целесообразно при полимеризации проводить работу в присутствии сшивающих агентов. Такими сшивающими агентами являются соединения с двумя или больше этиленненасыщенными группами, такие как, например, диакрилаты или диметакрилаты по меньшей мере двухатомных насыщенных спиртов, такие как, например, этиленгликольдиакрилат,

35 этиленгликольдимер-такрилат, 1,2-пропиленгликольдиакрилат, 1,2-пропиленгликольдиметакрилат, бутандиол-1,4-диакрилат, бутандиол-1,4-диметакрилат, гександиолдиакрилат, гександиолдиметакрилат, неопентилгликольдиакрилат, неопентилгликольдиметакрилат, 3-метилпентандиолдиакрилат и 3-метилпентандиолдиметакрилат. Также в качестве сшивающих агентов могут быть

40 использованы сложные эфиры из акриловой кислоты и метакриловой кислоты со спиртами, содержащими более чем 2 ОН-группы, например триметилпропантриакрилат или триметилпропантриметакрилат. Другим классом сшивающих агентов являются диакрилаты или диметакрилаты полиэтиленгликолей или полипропиленгликолей с молекулярными массами соответственно от 200 до 9000.

45 Полиэтиленгликоли или соответственно полипропиленгликоли, которые применяются для получения диакрилатов или диметакрилатов, предпочтительно имеют молекулярную массу соответственно от 400 до 2 000. Помимо гомополимеров этиленоксида или соответственно пропиленоксида, также могут быть использованы блоксополимеры из

этиленоксида и пропиленоксида или сополимеры из этиленоксида и пропиленоксида, которые содержат этиленоксидные и пропиленоксидные структурные единицы распределенными статистически. Также для получения сшивающих агентов подходят олигомеры этиленоксида или соответственно пропиленоксида, например,

5 диэтиленгликольдиакрилат, диэтиленгликольдиметакрилат, триэтиленгликольдиакрилат, триэтиленгликольдиметакрилат, тетраэтиленгликольдиакрилат и/или тетраэтиленгликольдиметакрилат.

Кроме того, в качестве сшивающих агентов подходят винилакрилат, винилметакрилат, винилитаконат, сложный дивиниловый эфир адипиновой кислоты, простой бутандиолдивиниловый эфир, простой триметилпропантривиниловый эфир, аллилакрилат, аллилметакрилат, метилаллилметакрилат, диаллилфталат, триаллилизотиоцианурат, простой триаллиловый эфир пентаэритрита, триаллилсахароза, пентааллилдисахарид, пентааллилсахароза, метиленбис(мет)акриламид, дивинилэтиленмочевина, дивинилпропиленмочевина, дивинилбензол, дивинилдиоксан,

10 триаллилцианурат, тетрааллилсилан, тетравинилсилан и бис- или полиакрилсилоксаны (например, Tegomere® фирмы Evonik Industries AG).

Сшивающие агенты предпочтительно используются в количествах от 0,1 до 70% масс., в пересчете на мономеры одной стадии, подлежащие полимеризации. Эти сшивающие агенты могут добавляться на каждой стадии.

Кроме того, может быть предпочтительно стабилизировать капельки мономера или соответственно частицы полимера при помощи поверхностно-активных вспомогательных веществ. Обычно для этого применяют эмульгаторы или защитные коллоиды. Рассматривают анионные, неионогенные, катионные и амфотерные эмульгаторы. Анионными эмульгаторами являются, например,

25 алкилбензилсульфокислоты, алкилбензолсульфонаты щелочноземельных металлов, сульфонируемые жирные кислоты, сульфонируемые олефины, сульфонируемые простые дифениловые эфиры, сульфосукцинаты, сульфаты жирных спиртов, алкилфенолсульфаты, сульфаты простых алкилполигликолевых эфиров, сульфаты простых эфиров жирных спиртов, фосфаты жирных спиртов, алкилфенолфосфаты, фосфаты простых алкилполигликолевых эфиров, фосфаты алкилполиалкиленоксидов и фосфаты простых эфиров жирных спиртов. В качестве неионогенных эмульгаторов могут применяться, например, алкилфенолэтоксилаты, этоксилаты первичных спиртов, этоксилаты жирных кислот, этоксилаты алканоламидов и этоксилаты жирных аминов. В качестве катионных или соответственно амфотерных эмульгаторов применяются,

30 например, кватернизованные аминоксилаты, алкилбетаины, алкиламидобетаины и сульфобетаины.

Типичными защитными коллоидами являются, например, производные целлюлозы, поливинилацетат, поливиниловый спирт, простой поливиниловый эфир, крахмал и производные крахмала, декстран, поливинилпирролидон, поливинилпирридин,

40 полиэтиленмин, поливинилимидазол, поливинилсукцинимид, поливинил-2-метилсукцинимид, поливинил-1,3-оксазолидон-2, поливинил-2-метилимидазолин и сополимеры, содержащие малеиновую кислоту или соответственно малеиновый ангидрид, такие как описаны, например, в немецком патенте DE 2 501 123.

Предпочтительно используются бензолсульфонаты щелочноземельных металлов и сульфаты простых алкилполигликолевых эфиров.

Эмульгаторы или защитные коллоиды обычно используются в концентрациях от 0,05 до 20% масс., в пересчете на мономеры, подлежащие полимеризации, или соответственно на мономеры одной стадии, подлежащие полимеризации. Исполнение

полимеризации может проводиться согласно множеству вариантов, в непрерывном или периодическом режимах. Обычно загружают часть мономеров, при необходимости в подходящем разбавителе или растворителе и при необходимости в присутствии эмульгатора, защитного коллоида или других вспомогательных веществ, создают инертную атмосферу и повышают температуру вплоть до достижения желаемой температуры полимеризации. Правда, также может быть загружен только подходящий разбавитель. В течение определенного промежутка времени дозируются радикальный инициатор, еще мономеры и прочие вспомогательные вещества, такие как, например, регуляторы или сшивающие агенты, соответственно при необходимости в разбавителе. 5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40

Время добавления может выбираться любой продолжительности. Например, для подачи инициатора могут выбирать более длительное время подачи, чем для подачи мономеров. Если полимер получают в растворителе или смеси растворителей, летучих в смеси с водяным паром, то этот растворитель может отделяться при помощи введения водяного пара, чтобы таким образом достигнуть водного раствора или дисперсии. Полимер может также отделяться от органического разбавителя при помощи процесса сушки.

При помощи способа согласно изобретению получают заметно более высокую эффективность рассеивания в лакокрасочных материалах, а, следовательно, заметное улучшение степени белизны. Кроме того, получают частицы с заметно большим полым пространством. Степень белизны частиц полимера составляет больше 70, предпочтительно больше 79.

Так же другим объектом изобретения является применение дисперсий полимеров, получаемых согласно изобретению, в лакокрасочных материалах, покрытиях для бумаги, пеноматериалах, средствах для защиты растений, чернилах, термопластичных формовочных массах и косметических средствах, предпочтительно в лакокрасочных материалах.

Другим объектом изобретения является лакокрасочный материал в форме водной композиции, содержащий

- по меньшей мере одну частицу эмульсионного полимера согласно изобретению, как определено выше,

- по меньшей мере один пленкообразующий полимер,

- при необходимости (не)органические наполнители и/или при необходимости другие (не)органические пигменты,

- при необходимости по меньшей мере одно обычное вспомогательное средство и - воду.

Подходящими пленкообразующими полимерами могут быть водные эмульсионные полимеры на основе чисто акрилатных полимеров или соответственно стиролакрилатных полимеров, а также все другие пленкообразующие полимеры для нанесения покрытий, состоящие из смолоподобных продуктов конденсации, включая феноляты и аминопласты, а также включая карбамидформальдегиды и меламинаформальдегиды. Так же возможно применение других полимеров на основе способных диспергироваться в воде алкидных смол, полиуретанов, сложных полиэфиров, этилвинилацетатов, а также стиролбутадиена.

Подходящими наполнителями в системах прозрачных лаков являются, например, матирующие средства, которые таким образом желаемым образом сильно влияют на блеск. Матирующие средства, как правило, являются прозрачными и могут быть как органическими, так и неорганическими. Неорганические наполнители на основе двуокиси кремния являются подходящими лучше всего и являются широко распространенными в продаже. Примерами являются марки Syloid® фирмы W.R. Grace & Company и марки

Acematt® фирмы Evonik Industries AG. Органические матирующие средства доступны, например, у фирмы ВУК-Chemie GmbH под наименованиями CerafLOUR® и Ceramat® и у фирмы Deuteron GmbH под маркой Deuteron МК®. Другими подходящими наполнителями для дисперсионных красок являются алюмосиликаты, такие как полевой шпат, силикаты, такие как каолин, тальк, слюда, магнезит, карбонаты щелочноземельных металлов, такие как карбонат кальция, например, в форме кальцита или мела, карбонат магния, доломит, сульфаты щелочноземельных металлов, такие как сульфат кальция, диоксид кремния и т.д. Естественно, в лакокрасочных материалах предпочтительны мелкодисперсные наполнители. Наполнители могут использоваться как отдельные компоненты. Однако на практике особенно зарекомендовали себя смеси наполнителей, например, карбонат кальция/каолин, карбонат кальция/тальк. Глянцевые лакокрасочные материалы, как правило, содержат лишь незначительные количества очень мелкодисперсных наполнителей или вообще не содержат наполнителей.

Мелкодисперсные наполнители также могут использоваться для повышения кроющей способности и/или для экономии белых пигментов. Для регулирования кроющей способности, оттенка краски и глубины цвета предпочтительно используются смеси из окрашивающих пигментов и наполнителей.

Подходящими пигментами являются, например, неорганические белые пигменты, такие как диоксид титана, предпочтительно в форме рутила, сульфат бария, оксид цинка, сульфид цинка, основной карбонат свинца, триоксид сурьмы, литопон (сульфид цинка + сульфат бария) или красящие пигменты, например, оксиды железа, сажа, графит, цинковая желть, цинковая зелень, ультрамарин, марганцевый черный, сурьмяновая чернь, марганцевый фиолетовый, парижская лазурь или швейнфуртская зелень. Помимо неорганических пигментов, дисперсионные краски согласно изобретению также могут содержать органические окрашивающие пигменты, например, сепию, гуммигут, кассельский коричневый, толуидиновый красный, паракрасный, ганза желтый, индиго, азокрасители, антрахиноновые и индигоидные красители, а также диоксазиновые, хинакридоновые, фтало-цианиновые, изоиндолиноновые и металлокомплексные пигменты. Кроме того, подходящими являются марки Luconyl® фирмы BASF SE, такие как, например, Lyconyl®-Gelb, Luconyl®-Braun и Luconyl®-Rot, в частности, прозрачные варианты.

К обычным вспомогательным средствам причисляют смачивающие и диспергирующие средства, такие как полифосфаты натрия, калия или аммония, соли сополимеров акриловой кислоты или ангидрида малеиновой кислоты со щелочными металлами и аммонием, полифосфонаты, такие как 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновокислый натрий, а также соли нафталин-сульфокислот, в частности, их натриевые соли.

Более важными являются вспомогательные средства для образования пленки, загустители и пеногасители. Подходящими вспомогательными средствами для образования пленки являются, например, Texanol® фирмы Eastman Chemicals и простые и сложные гликолевые эфиры, доступные в продаже, например, у фирмы BASF SE, под наименованиями Solvenon® и Lusolvan®, и фирмы Dow Chemicals под торговыми наименованиями Dowanol®. Количество составляет предпочтительно <10% масс. и особенно предпочтительно <5% масс. от всей композиции. Также возможно составлять композиции полностью без растворителя.

Другими подходящими вспомогательными средствами являются средства, способствующие растеканию, пеногасители, биоциды и загустители. Подходящими загустителями являются, например, ассоциативные загустители, такие как

полиуретановые загустители. Количество загустителя предпочтительно составляет менее чем 2,5% масс., особенно предпочтительно менее чем 1,5% масс. загустителя, в пересчете на содержание твердого вещества в лакокрасочном материале. Другие указания по составлению композиций для нанесения покрытий на деревянные субстраты  
5 подробно описаны в публикации «water-based acrylates for decorative coatings» авторов М. Schwartz и R. Baumstark, ISBN 3-87870-726-6.

Лакокрасочный материал согласно изобретению может быть нанесен на основание обычным образом, например, при помощи покраски кистью, распыления, окунания, покраски валиком или раклея.

10 Далее изобретение поясняется на основании примеров, не являющихся однако ограничивающими.

Экспериментальные методы

Определение температуры стеклования

15 Температуры стеклования определяли при помощи теоретического расчета по уравнению Фокса (John Wiley & Sons Ltd., Baffins Lane, Chichester, England, 1997), причем для полимеров с карбоксильными группами применялась температура стеклования в протонированном состоянии.

$1/T_g = W_a/T_{ga} + W_b/T_{gb}$ , причем

$T_{ga}$  и  $T_{gb}$  = температура стеклования полимеров «а» и «b»

20  $W_a$  и  $W_b$  = массовая доля полимеров «а» и «b»

Измерение размеров частиц

25 Определение размеров частиц здесь и в прилагаемых пунктах осуществлялось с помощью гидродинамического фракционирования с прибором для гранулометрического анализа PSDA (Particle Size Distribution Analyser) фирмы Polymer Labs. Применяемый тип колонки Cartridge PL0850-1020 эксплуатировался при расходе 2 мл·мин<sup>-1</sup>. Образцы разбавляли с помощью раствора элюента до поглощения 0,03 AU·мкл<sup>-1</sup>.

30 Образец элюируется по эксклюзионному принципу в зависимости от гидродинамического диаметра. Элюирующий агент содержит 0,2% масс. простого додецилполи(этиленгликолевого эфира)<sub>23</sub>, 0,05% масс. додецил-сульфоната натрия, 0,02% масс. дигидрофосфата натрия и 0,02% масс. азида натрия в деионизированной воде. рН находится при 5,8. Время элюирования калибруется с помощью калибровочного полистирольного латекса. Измерения ведут в диапазоне от 20 нм до  
35 1200 нм. Детектирование производят с помощью УФ-детектора при длине волны 254 нм.

Кроме того, определение размера частиц может осуществляться с помощью анализатора размеров частиц Coulter M4 + (Particle Analyzer) или с помощью фотонной корреляционной спектроскопии, также известной как квазиупругое рассеяние света  
40 или динамическое рассеяние света (стандарт DIN ISO 13321:2004-10) с помощью прибора HPPS (High Performance Particle Sizer) фирмы Malvern.

Проведение измерений степени белизны

45 В сосуд отвешивают 6 г описанной ниже красящей пасты и 0,312 г, в пересчете на твердое вещество, дисперсии полых частиц, смесь гомогенизируют, не подмешивая воздух. С помощью ракля размером 200 мкм со скоростью 0,9 см/с на черную пленку из синтетического материала (матовое исполнение, номер артикула 13.41 EG 870934001, Bemd Schwegmann GmbH & Co. KG, D) накладывают пленку из этой смеси. Образцы сушат 24 ч при 23°C и относительной влажности воздуха 40 - 50%. По окончании этого в трех различных местах с помощью спектрофотометра марки «Minolta CM-508i»

измеряют степень белизны (значение L из цветовой схемы Lab согласно стандарту EN ISO 11664-4:2012-06). Места измерений маркируют, чтобы в дальнейшем с помощью микрометрического винта определить соответствующую толщину слоя пленки краски при помощи измерения разницы относительно пленки из синтетического материала без покрытия. После расчета средней толщины слоя, а также средней степени белизны из трех отдельных измерений, в заключение, осуществляется нормирование полученной при этом степени белизны по отношению к толщине высушенного слоя в 50 мкм путем линейной экстраполяции. Необходимая для этого калибровка осуществлялась при помощи измерения степени белизны стандартной дисперсии полых частиц в диапазоне 10 толщины слоев примерно 30-60 мкм.

#### Получение красящей пасты

В сосуд помещают 185 г воды и затем при воздействии диссольвера с вращением около 1000 об/мин добавляют следующие исходные вещества в указанной последовательности, и перемешивают до гомогенности в течение в общей сложности 15 примерно 15 минут:

2 г водного раствора едкого натра с концентрацией 20% масс., 12 г Pigmentverteiler<sup>®</sup> MD 20 (сополимер из малеиновой кислоты и диизобутилена фирмы BASF SE), 6 г Agitan<sup>®</sup> E 255 (силоксановый пеногаситель фирмы Munzing Chemie GmbH), 725 г Acronal<sup>®</sup> A 684 (связующее средство, дисперсия с концентрацией 50% масс. фирмы BASF SE), 40 г Texanol<sup>®</sup> (вспомогательное средство для образования пленки фирмы Eastman Chemical Company), 4 г Agitan<sup>®</sup> E 255 (силоксановый пеногаситель фирмы Munzing Chemie GmbH), 25 г DSX<sup>®</sup> 3000 (30% масс., ассоциативный загуститель: гидрофобно модифицированный простой полиэфир (HMPE) фирмы BASF SE) и 2 г DSX<sup>®</sup> 3801 (45% масс., ассоциативный загуститель: гидрофобно модифицированный этоксилированный уретан (HEUR) фирмы BASF SE).

#### Примеры:

##### Получение частиц типа ядро-оболочка:

Все органическое исходное сырье, которое представлено не в виде водных растворов, перед синтезом очищали с помощью перегонки.

##### Пример 1:

##### Дисперсия В1 (набухающее ядро):

Исходную загрузку, состоящую из 526 г воды, в атмосфере азота нагревали до температуры 82°C в сосуде для полимеризации, который был оснащен якорной мешалкой, обратным холодильником и двумя подающими резервуарами. После добавления раствора из 76 г воды, 1,69 г Disponil<sup>®</sup> FES 993 (сульфат простого алкилполигликолевого эфира (30% масс.)) и 10,96 EFKA<sup>®</sup> 3031 (не содержащий растворителя, привитой сополимер полисилоксана и полиалкиленоксида с гребенчатой структурой, BASF SE) дожидались, пока температура раствора снова достигала 82°C. Потом друг за другом добавляли предварительную эмульсию 1, состоящую из 15,62 г воды, 0,28 г Disponil<sup>®</sup> FES 993, 28,66 г метилметакрилата и 0,34 г метакриловой кислоты, и 11,43 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 10% масс, и полимеризовали в течение 30 мин, причем температура внутри сосуда для полимеризации устанавливалась на 85°C. По окончании этого добавляли предварительную эмульсию 2, состоящую из 236 г воды, 18,63 г Disponil<sup>®</sup> FES 993, 250 г метилметакрилата и 144,31 г метакриловой кислоты, в течение 120 мин при 85°C. После этого подающий резервуар ополаскивали 10 г воды и полимеризовали еще 15 мин.

Содержание твердого вещества: 33,2% Значение pH: 3,6

Размер частиц (PSDA, среднее по объему): 124 нм

Температура стеклования полимера из стадии синтеза ядра: 123°C

Дисперсия C1

Исходную загрузку, состоящую из 451 г воды и 94,4 г дисперсии В1, в сосуде для полимеризации, который был оснащен якорной мешалкой, обратным холодильником и двумя подающими резервуарами, в атмосфере азота нагревали до температуры 78°C и после добавления 16,67 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 2,5% масс. вводили в полимеризацию в течение 5 мин. Потом в течение 60 мин, начиная при 78 С, добавляли предварительную эмульсию 1, состоящую из 28,3 г воды, 2,22 г Disponil® LDBS 20 (додецилбензолсульфонат натрия (20% масс.)), 3,56 г метакриловой кислоты, 23,15 г метилметакрилата и 32,6 г стирола, совместно с 33,34 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 2,5% масс.; в процессе добавления внутренняя температура повышалась до 80°C. По окончании добавления в течение 120 мин, начиная при 80°C, добавляли предварительную эмульсию 2, состоящую из 97,72 г воды, 4,48 г Disponil® LDBS 20, 1,78 г жирных кислот льняного масла, 0,87 г аллилметакрилата и 303,42 г стирола, совместно с 8,34 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 2,5% масс.; в процессе добавления внутренняя температура повышалась до 82°C. По окончании добавления внутреннюю температуру повышали до 93°C и перемешивали в течение 15 мин, прежде чем добавляли 16,67 г а-метилстирола. После дополнительных 40 мин перемешивания температура понижалась до 87°C. После достижения этой температуры перемешивали в течение 15 мин, прежде чем на протяжении 30 мин добавляли 209,55 г водного раствора аммиака с концентрацией 1,6% масс. После повторного 15-ти минутного дополнительного перемешивания на протяжении 30 мин добавляли предварительную эмульсию 3, состоящую из 47 г воды, 0,83 г Disponil® LDBS 20 и 34,82 г стирола. Спустя пять минут после окончания подачи добавляли 8,04 г водного раствора третбутилгидропероксида с концентрацией 10% масс. совместно с 19 г воды и в течение 60 мин дозировали 32,5 г водного раствора Rongalit-C® с концентрацией 3,25% масс.

Содержание твердого вещества: 29,4%

Значение pH: 9,3

Размер частиц (автоматический определитель размеров): 351 нм

Степень белизны: 81

Температура стеклования полимера из стадии синтеза оболочки: 110°C

Пример для сравнения 1:

Дисперсия BV1 (набухающее ядро)

Исходную загрузку, состоящую из 526 г воды, нагревали до температуры 82°C в атмосфере азота в сосуде для полимеризации, который был оснащен якорной мешалкой, обратным холодильником и двумя подающими резервуарами. После добавления раствора из 76 г воды, 1,69 г Disponil® FES 993 дожидались, пока температура раствора снова достигала 82°C. Потом друг за другом добавляли предварительную эмульсию 1, состоящую из 15,62 г воды, 0,28 г Disponil® FES 993, 28,66 г метилметакрилата и 0,34 г метакриловой кислоты, и 11,43 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 10% масс, и полимеризовали в течение 30 мин, причем температура внутри сосуда для полимеризации устанавливалась на 85°C. По окончании этого добавляли предварительную эмульсию 2, состоящую из 236 г воды, 18,63 г Disponil® FES 993, 250 г метилметакрилата и 144,31 г метакриловой кислоты, в течение 120 мин при 85°C. После этого подающий резервуар ополаскивали 10 г воды и полимеризовали еще 15 мин.

Содержание твердого вещества: 33,3%

Значение pH: 3,6

Размер частиц (автоматический определитель размеров): 121 нм

Температура стеклования полимера из стадии синтеза ядра: 123°C

5 Дисперсия CV1

Исходную загрузку, состоящую из 451 г воды и 94,4 г дисперсии BV1, в сосуде для полимеризации, который был оснащен якорной мешалкой, обратным холодильником и двумя подающими резервуарами, в атмосфере азота нагревали до температуры 78°C и после добавления 16,67 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 10 2,5% масс. запускали полимеризацию в течение 5 мин. Потом в течение 60 мин, начиная при 78 С, добавляли предварительную эмульсию 1, состоящую из 28,3 г воды, 2,22 г Disponil® LDBS 20, 3,56 г метакриловой кислоты, 23,15 г метилметакрилата и 32,6 г стирола, совместно с 33,34 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 2,5% масс.; в процессе добавления внутренняя температура повышалась 15 до 80°C. По окончании добавления в течение 120 мин, начиная при 80 С, добавляли предварительную эмульсию 2, состоящую из 97,72 г воды, 4,48 г Disponil® LDBS 20, 1,78 г жирных кислот льняного масла, 0,87 г аллилметакрилата и 303,42 г стирола, совместно с 8,34 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 2,5% масс.; в процессе добавления внутренняя температура повышалась до 82°C. По 20 окончании добавления внутреннюю температуру повышали до 93°C и перемешивали в течение 15 мин, прежде чем добавляли 16,67 г α-метилстирола. После дополнительных 40 мин перемешивания температура понижалась до 87°C. После достижения этой температуры перемешивали в течение 15 мин, прежде чем на протяжении 30 мин добавляли 209,55 г водного раствора аммиака с концентрацией 1,6% масс. После 25 повторного 15-ти минутного дополнительного перемешивания на протяжении 30 мин добавляли предварительную эмульсию 3, состоящую из 47 г воды, 0,83 г Disponil® LDBS 20 и 34,82 г стирола. Спустя пять минут после окончания подачи добавляли 8,04 г водного раствора третбутилгидропероксида с концентрацией 10% масс. совместно с 19 г воды и в течение 60 мин дозировали 32,5 г водного раствора Rongalit-C® с 30 концентрацией 3,25% масс.

Содержание твердого вещества: 29,0%

Значение pH: 9,6

Размер частиц (автоматический определитель размеров): 351 нм

Степень белизны: 31

35 Температура стеклования полимера из стадии синтеза оболочки: 110°C

Пример 2:

Дисперсия B2 (набухающее ядро):

Исходную загрузку, состоящую из 521 г воды, 1,64 г Disponil® FES 993 и 13,27 г ЕФКА® 3031 в сосуде для полимеризации, который был оснащен якорной мешалкой, 40 обратным холодильником и двумя подающими резервуарами, в атмосфере азота нагревали до температуры 82°C. Затем добавляли предварительную эмульсию 1, состоящую из 80,68 г воды, 0,27 г Disponil® FES 993, 27,88 г метилметакрилата и 0,33 г метакриловой кислоты и 15,88 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 7% масс, и полимеризовали в течение 30 мин, причем температура внутри 45 сосуда для полимеризации устанавливалась на 85°C. По окончании этого добавляли предварительную эмульсию 2, состоящую из 485,67 г воды, 27,22 г Disponil® FES 993, 332,32 г метилметакрилата, 0,9 г аллилметакрилата и 228,82 г метакриловой кислоты, в течение 120 мин при 85°C. После этого подающий резервуар ополаскивали 450,16 г

воды. Спустя пятнадцать минут после окончания добавления параллельно в течение 75 мин добавляли 133,35 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 1,5% масс., смесь из 89,33 г н-бутилметакрилата и 498,33 г метилметакрилата, а также раствор 3,59 г Disponil® LDBS 20 и 12,07 г метакриловой кислоты в 700 г воды. В  
5 завершение, подающий резервуар ополаскивали 48 г воды и дополнительно полимеризовали 30 мин.

Содержание твердого вещества: 33,1%

Значение pH: 2,9

Размер частиц (PSDA, среднее по объему): 188 нм

10 Температура стеклования полимера из стадии синтеза ядра: 123°C

Дисперсия C2

Исходную загрузку, состоящую из 354 г воды и 180 г дисперсии B2, в сосуде для полимеризации, который был оснащен якорной мешалкой, обратным холодильником и двумя подающими резервуарами, в атмосфере азота нагревали до температуры 81°C.  
15 После добавления 25,2 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 1,4% масс. в течение 120 мин добавляли предварительную эмульсию 1, состоящую из 102 г воды, 13,6 г Disponil® LDBS 20, 2 г жирных кислот льняного масла, 17,2 г метилметакрилата, 10,88 г акрилонитрила, 3,4 г аллилметакрилата и 206,92 г стирола, совместно с 24,32 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 2,5%  
20 масс. После окончания подачи добавляли 3,36 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 2,5% масс. и внутренняя температура в течение 40 мин повышалась до 92°C. После этого в течение 10 мин добавляли 23,76 г α-метилстирола. После дополнительных 20 мин перемешивания за 20 мин добавляли 219,28 г водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 3% масс. и перемешивали в течение 5 мин.  
25 После этого в течение 15 мин добавляли предварительную эмульсию 2, состоящую из 40,44 г воды, 7 г Disponil® LDBS 20, 0,28 г метакриловой кислоты и 78 г стирола. Спустя пять минут после окончания подачи добавляли 5,64 г водного раствора третбутилгидропероксида с концентрацией 10% масс. и в течение 20 мин дозировали 31 г водного раствора Rongalit-C® с концентрацией 3% масс. Спустя 30 минут после  
30 окончания добавления снова, параллельно, в течение 60 мин дозировали 9,16 г водного раствора третбутилгидропероксида с концентрацией 10% масс. и 8,52 г водного раствора Rongalit-C® с концентрацией 5,1% масс.

Содержание твердого вещества: 29,5%

Значение pH: 8,9

35 Размер частиц (PSDA, среднее по объему): 398 нм

Степень белизны: 80

Температура стеклования полимера из стадии синтеза оболочки: 111°C

Пример для сравнения 2:

Затравочная дисперсия AV1

40 Из 123,85 г воды 0,35 г Disponil® FES 993, 182 г н-бутилакрилата, 163,45 г метилметакрилата и 4,55 г метакриловой кислоты получали предварительную эмульсию. Исходную загрузку, состоящую из 1190,9 г воды 24,97 г Disponil® FES 993, а также 22,19 г предварительной эмульсии, в сосуде для полимеризации, который был оснащен якорной мешалкой, обратным холодильником и двумя подающими резервуарами, в  
45 атмосфере азота нагревали до температуры 80°C и после добавления 67,2 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 2,5% масс. вводили в полимеризацию в течение 15 мин. Потом в течение 60 мин при 80°C добавляли остаток предварительной эмульсии. Затем полимеризовали еще 15 мин и в течение 20 мин

охлаждали до 55°C. Потом, для обеднения по содержанию остаточных мономеров к реакционной смеси добавляли 3,5 г водного раствора третбутилгидропероксида с концентрацией 10% масс., а также 2,19 г водного раствора Rongalit С с концентрацией 10% масс., после одного часа перемешивания охлаждали до 30°C и устанавливали

5 уровень рН дисперсии при помощи добавления 4,38 г водного раствора аммиака с концентрацией 25% масс.

Содержание твердого вещества: 19,9%

Размер частиц (PSDA, среднее по объему): 50 нм

Дисперсия BV2 (набухающее ядро):

10 Исходную загрузку, состоящую из 1822,6 г воды и 169 г затравочной дисперсии А2, в атмосфере азота нагревали до температуры 82°C в сосуде для полимеризации, который был оснащен якорной мешалкой, обратным холодильником и двумя подающими резервуарами. Две минуты спустя после добавления 26,68 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 7% масс. в течение 90 мин параллельно

15 добавляли смесь из 0,62 г аллилметакрилата и 217,34 г метилметакрилата и раствор 9,34 г Lutensit А-EP А, 9,34 г Disponil® LDBS 20 и 166 г метакриловой кислоты в 562 г воды. Спустя десять минут после окончания добавления, параллельно, в течение 75 мин добавляли 92,55 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 1,5% масс., смесь из 62 г н-бутилметакрилата и 345,86 г метилметакрилата, а также

20 раствор 2,49 г Disponil® LDBS 20 и 8,38 г метакриловой кислоты в 276,89 г воды. По окончании подающий резервуар ополаскивали 33 г воды и дополнительно полимеризовали еще 30 мин.

Содержание твердого вещества: 21,9%

Значение рН: 3,5

25 Размер частиц (PSDA, среднее по объему): 190 нм

Температура стеклования полимера из стадии синтеза ядра: 104°C

Дисперсия CV2

Исходную загрузку, состоящую из 261 г воды и 273,21 г дисперсии BV2, в сосуде для полимеризации, который был оснащен якорной мешалкой, обратным холодильником

30 и двумя подающими резервуарами, в атмосфере азота нагревали до температуры 81°C. После добавления 25,2 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 1,4% масс. в течение 120 мин добавляли предварительную эмульсию 1, состоящую из 102 г воды, 13,6 г Disponil® LDBS 20, 2 г жирных кислот льняного масла, 17,2 г метилметакрилата, 3,4 г аллилметакрилата и 217,8 г стирола, совместно с 24,32 г водного

35 раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 2,5% масс. После окончания подачи добавляли 3,36 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 2,5% масс. и внутренняя температура в течение 40 мин повышалась до 92°C. После этого в течение 10 мин добавляли 23,76 г α-метилстирола. После дополнительных 20 мин перемешивания за 20 мин добавляли 219,28 г водного раствора гид-роксида натрия

40 с концентрацией 3% масс. и перемешивали в течение 5 мин. После этого в течение 15 мин добавляли предварительную эмульсию 2, состоящую из 40,44 г воды, 7 г Disponil® LDBS 20, 0,28 г метакриловой кислоты и 78 г стирола. Спустя пять минут после окончания подачи добавляли 5,64 г водного раствора третбутилгидропероксида с концентрацией 10% масс. и в течение 20 мин дозировали 31 г водного раствора Rongalit-

45 С® с концентрацией 3% масс. Спустя 30 минут после окончания добавления снова, параллельно, в течение 60 мин дозировали 9,16 г водного раствора третбутилгидропероксида с концентрацией 10% масс. и 8,52 г водного раствора Rongalit-С® с концентрацией 5,1% масс.

Содержание твердого вещества: 30%

Значение pH: 8,3

Размер частиц (PSDA, среднее по объему): 400 нм

Степень белизны: 40

5 Температура стеклования полимера из стадии синтеза оболочки: 111°C

Пример 3

Дисперсия В3 (набухающее ядро):

Исходную загрузку, состоящую из 521 г воды, 1,64 г Disponil® FES 993 и 13,27 г ЕFKA® 3031, в сосуде для полимеризации, который был оснащен якорной мешалкой, обратным холодильником и двумя подающими резервуарами, в атмосфере азота  
10 нагревали до температуры 82°C. Затем добавляли предварительную эмульсию 1, состоящую из 80,68 г воды, 0,27 г Disponil® FES 993, 27,88 г метилметакрилата и 0,33 г метакриловой кислоты, и 15,88 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 7% масс, и полимеризовали в течение 30 мин, причем температура внутри  
15 сосуда для полимеризации устанавливалась на 85°C. По окончании этого добавляли предварительную эмульсию 2, состоящую из 485,67 г воды, 27,22 г Disponil® FES 993, 332,32 г метилметакрилата и 228,82 г метакриловой кислоты, в течение 120 мин при 85°C. После этого подающий резервуар ополаскивали 450,16 г воды. Спустя пятнадцать минут после окончания добавления параллельно в течение 75 мин добавляли 133,35 г  
20 водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 1,5% масс., смесь из 89,33 г н-бутилметакрилата и 498,33 г метилметакрилата, а также раствор 3,59 г Disponil® LDBS 20 и 12,07 г метакриловой кислоты в 700 г воды. В завершение, подающий резервуар ополаскивали 48 г воды и дополнительно полимеризовали 30 мин.

Содержание твердого вещества: 33,3%

25 Значение pH: 2,9

Размер частиц (PSDA, среднее по объему): 176 нм

Температура стеклования полимера из стадии синтеза ядра: 123°C

Дисперсия С3

Исходную загрузку, состоящую из 379,4 г воды и 180,6 г дисперсии В3 из Примера  
30 2, в сосуде для полимеризации, который был оснащен якорной мешалкой, обратным холодильником и двумя подающими резервуарами, в атмосфере азота нагревали до температуры 81°C. После добавления 56 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 2,5% масс. в течение 90 мин добавляли предварительную эмульсию 1, состоящую из 200 г воды, 8 г Disponil® LDBS 20, 4 г метакриловой кислоты, 2 г аллилметакрилата и 266,4 г стирола, совместно с 16 г водного раствора пероксодисульфата  
35 натрия с концентрацией 2,5% масс. После окончания добавления внутренняя температура в течение 20 мин повышалась до 92°C. После этого добавляли 12 г водного раствора Rongalit-C® с концентрацией 10% масс. и перемешивали 5 мин, чтобы остановить полимеризацию. После последующего добавления 36 г водного раствора аммиака с  
40 концентрацией 10% масс., который также перемешивали 5 мин, в течение 30 мин добавляли предварительную эмульсию 2, состоящую из 40 г воды, 12 г Disponil® LDBS 20 и 68 г стирола. После окончания добавления дисперсия в течение 15 мин охлаждалась до 85°C. Затем в течение 40 мин добавляли 12 г водного раствора третбутилгидропероксида с концентрацией 10% масс. После окончания добавления  
45 снова параллельно, в течение 60 мин дозировали 9,14 г водного раствора третбутилгидропероксида с концентрацией 10% масс. и 9,16 г водного раствора Rongalit-C® с концентрацией 4,8% масс.

Содержание твердого вещества: 30,1%

Значение pH: 9,3

Размер частиц (PSDA, среднее по объему): 386 нм

Степень белизны: 80,6

Температура стеклования полимера из стадии синтеза оболочки: 108°C

5 Пример для сравнения 3

Дисперсия CV3

Исходную загрузку, состоящую из 289 г воды и 271 г дисперсии BV2 из примера для сравнения 2, в сосуде для полимеризации, который был оснащен якорной мешалкой, обратным холодильником и двумя подающими резервуарами, в атмосфере азота  
10 нагревали до температуры 81°C. После добавления 56 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 2,5% масс. в течение 90 мин добавляли предварительную эмульсию 1, состоящую из 200 г воды, 8 г Disponil® LDBS 20, 4 г метакриловой кислоты, 2 г аллилметакрилата и 266,4 г стирола, совместно с 16 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 2,5% масс. После окончания  
15 добавления внутренняя температура в течение 20 мин повышалась до 92°C. После этого добавляли 12 г водного раствора Rongalit-C® с концентрацией 10% масс., и перемешивали 5 мин, чтобы остановить полимеризацию. После последующего добавления 36 г водного раствора аммиака с концентрацией 10% масс., который также перемешивали 5 мин, в течение 30 мин добавляли предварительную эмульсию 2, состоящую из 40 г воды, 12 г  
20 Disponil® LDBS 20 и 68 г стирола. После окончания добавления дисперсия в течение 15 мин охлаждалась до 85°C. Затем в течение 40 мин добавляли 12 г водного раствора третбутилгидропероксида с концентрацией 10% масс. После окончания добавления снова параллельно, в течение 60 мин дозировали 9,14 г водного раствора третбутилгидропероксида с концентрацией 10% масс. и 9,16 г водного раствора Rongalit-  
25 C® с концентрацией 4,8% масс.

Содержание твердого вещества: 30,3%

Значение pH: 9,2

Размер частиц (PSDA, среднее по объему): 395 нм

Степень белизны: 40

30 Температура стеклования полимера из стадии синтеза оболочки: 108°C

Пример 4:

Дисперсия B4 (набухающее ядро)

Исходную загрузку, состоящую из 782 г воды, в атмосфере азота нагревали до температуры 82°C в сосуде для полимеризации, который был оснащен якорной  
35 мешалкой, обратным холодильником и двумя подающими резервуарами. После добавления раствора из 260,2 г воды, 3,29 г Disponil® FES 993 и 26,52 EFKA® 3031 дожидались, пока температура раствора снова достигала 82°C. Потом друг за другом добавляли предварительную эмульсию 1, состоящую из 161,2 г воды, 0,55 г Disponil® FES 993, 55,73 г метилметакрилата и 0,66 г метакриловой кислоты, и 31,75 г водного  
40 раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 10% масс, и полимеризовали в течение 30 мин, причем температура внутри сосуда для полимеризации устанавливалась на 85°C. По окончании этого добавляли предварительную эмульсию 2, состоящую из 971 г воды, 0,55 г Disponil® FES 993, 725 г метилметакрилата и 418,6 г метакриловой кислоты, в течение 120 мин при 85°C. После этого подающий резервуар ополаскивали  
45 262 г воды и полимеризовали еще 15 мин.

Содержание твердого вещества: 33,4%

Значение pH: 3,8

Размер частиц (PSDA, среднее по объему): 147 нм

Температура стеклования полимера из стадии синтеза ядра: 123°C

Дисперсия С4

Исходную загрузку, состоящую из 430,43 г воды и 76,88 г дисперсии В4, в сосуде для полимеризации, который был оснащен якорной мешалкой, обратным холодильником и двумя подающими резервуарами, в атмосфере азота нагревали до температуры 81°C. Затем в течение 60 мин добавляли 32,46 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 3,2% масс. Параллельно сначала за 15 мин подавали 9,44 г предварительной эмульсии 1, состоящей из 21,4 г воды, 0,63 г Rhodacal DS-10 (додецилбензолсульфонат натрия (15% масс.)) 20, 3,76 г метакриловой кислоты, 25,16 г метилметакрилата и 25,16 г стирола. После этого за 45 мин добавляли оставшиеся 66,67 г предварительной эмульсии 1, так чтобы подача инициатора и подача предварительной эмульсии 1 заканчивались одновременно. Спустя 30 мин после окончания этой подачи в течение 70 мин дозировали предварительную эмульсию 2, состоящую из 114 г воды, 3,36 г Rhodacal DS-10, 1,26 г жирных кислот льняного масла, 5,03 г метакриловой кислоты, 0,5 г аллилметакрилата и 251,8 г стирола; в процессе добавления внутренняя температура повышалась до 92°C. После окончания добавления внутренняя температура в течение 20 мин понижалась до 89°C. После этого добавляли предварительную эмульсию 3, состоящую из 40 г воды, 0,84 г Rhodacal DS-10 и 62,92 г стирола. Спустя 15 минут времени перемешивания в течение 60 мин добавляли 221,5 г водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 2,5% масс. Спустя 15 минут после окончания подачи добавляли 12 г водного раствора третбутилгидропероксида с концентрацией 8,33% масс. совместно с 14 г водного раствора Rongalit-C® с концентрацией 7,1% масс. и полимеризовали в течение дополнительных 10 мин.

Содержание твердого вещества: 30,1%

Значение рН: 8,5

Размер частиц (PSDA, среднее по объему): 391

Степень белизны: 81

Температура стеклования полимера из стадии синтеза оболочки: 108°C

Пример для сравнения 4:

Затравочная дисперсия AV2:

Из 123,85 г воды 0,88 г Disponil® LDBS 20, 182 г н-бутилакрилата, 163,45 г метилметакрилата и 4,55 г метакриловой кислоты получали предварительную эмульсию. Исходную загрузку, состоящую из 1190,9 г воды, 24,97 г Disponil® FES 993, а также 22,19 г предварительной эмульсии, в сосуде для полимеризации, который был оснащен якорной мешалкой, обратным холодильником и двумя подающими резервуарами, в атмосфере азота нагревали до температуры 80°C и после добавления 67,2 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 2,5% масс. вводили в полимеризацию в течение 15 мин. Потом в течение 60 мин при 80°C добавляли остаток предварительной эмульсии. Затем полимеризовали еще 15 мин и в течение 20 мин охлаждали до 55°C. Потом, для обеднения по содержанию остаточных мономеров к реакционной смеси добавляли 3,5 г водного раствора третбутилгидропероксида с концентрацией 10% масс., а также 2,19 г водного раствора Rongalit C с концентрацией 10% масс., после одного часа перемешивания охлаждали до 30°C и устанавливали уровень рН дисперсии при помощи добавления 4,38 г водного раствора аммиака с концентрацией 25% масс.

Содержание твердого вещества: 19,8%

Размер частиц (PSDA, среднее по объему): 34 нм

Дисперсия BV3:

Исходную загрузку, состоящую из 401,5 г воды, 22,51 г затравочной дисперсии AV2 и 5,5 г Disolvine E-FE6 (хелатный комплекс железа и ЭДТА (1% масс.)), в атмосфере азота нагревали до температуры 82°C в сосуде для полимеризации, который был оснащен якорной мешалкой, обратным холодильником и двумя подающими резервуарами.

5 После этого подавали 15,95 г водного раствора третбутилгидропероксида с концентрацией 10% масс. и 7,54 г водного раствора аскорбиновой кислоты с концентрацией 2,1% масс. Десять минут спустя после добавления в течение 90 мин параллельно добавляли 357,5 г метилметакрилата и раствор 8,25 г Disponil® FES 993 и 192,5 г метакриловой кислоты в 715 г воды. Дополнительно, параллельно в течение 10 120 мин добавляли 67,82 г водного раствора аскорбиновой кислоты с концентрацией 2,1% масс. По окончании подачи подающий резервуар ополаскивали 35 г воды и полимеризовали дополнительные 10 мин.

Содержание твердого вещества: 33,4%

Значение pH: 3,8

15 Размер частиц (PSDA, среднее по объему): 147 нм

Температура стеклования полимера из стадии синтеза ядра: 122°C

Дисперсия CV4

Исходную загрузку, состоящую из 425 г воды и 82,31 г дисперсии BV3, в сосуде для полимеризации, который был оснащен якорной мешалкой, обратным холодильником 20 и двумя подающими резервуарами, в атмосфере азота нагревали до температуры 81°C. Затем в течение 60 мин добавляли 32,46 г водного раствора пероксодисульфата натрия с концентрацией 3,2% масс. Параллельно сначала за 15 мин подавали 9,44 г предварительной эмульсии 1, состоящей из 21,4 г воды, 0,63 г Rhodacal DS-10 20, 3,76 г метакриловой кислоты, 25,16 г метилметакрилата и 25,16 г стирола. После этого за 45 25 мин добавляли оставшиеся 66,67 г предварительной эмульсии 1, так чтобы подача инициатора и подача предварительной эмульсии 1 заканчивались одновременно. Спустя 30 мин после окончания этой подачи в течение 70 мин дозировали предварительную эмульсию 2, состоящую из 114 г воды, 3,36 г Rhodacal DS-10, 1,26 г жирных кислот льняного масла, 5,03 г метакриловой кислоты, 0,5 г аллилметакрилата и 251,8 г стирола; 30 в процессе добавления внутренняя температура повышалась до 92°C. После окончания добавления внутренняя температура в течение 20 мин понижалась до 89°C. После этого добавляли предварительную эмульсию 3, состоящую из 40 г воды, 0,84 г Rhodacal DS-10 и 62,92 г стирола. Спустя 15 минут времени перемешивания в течение 60 мин добавляли 221,5 г водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 2,5% масс. 35 Спустя 15 минут после окончания подачи добавляли 12 г водного раствора третбутилгидропероксида с концентрацией 8,33% масс. совместно с 14 г водного раствора Rongalit-C® с концентрацией 7,1% масс. и полимеризовали в течение дополнительных 10 мин.

Содержание твердого вещества: 29,9%

40 Значение pH: 8,7

Размер частиц (PSDA, среднее по объему): 412 нм

Степень белизны: 42

Температура стеклования полимера из стадии синтеза оболочки: 108°C

45 (57) Формула изобретения

1. Способ получения органических полых частиц путем получения многоступенчато синтезируемого эмульсионного полимера последовательной полимеризацией,

(i) причем указанный многоступенчато синтезируемый эмульсионный полимер

включает по меньшей мере один полимер из стадии синтеза ядра и один полимер из стадии синтеза оболочки и полимер из стадии синтеза ядра в качестве полимеризованных структурных единиц включает от 5 до 99,5 мас.%, в пересчете на массу полимера из стадии синтеза ядра, гидрофильного этиленненасыщенного мономера и от 0 до 95 мас.%, в пересчете на массу полимера из стадии синтеза ядра, по меньшей мере одного неионного этиленненасыщенного мономера, а также от 0,5 до 20 мас.% по меньшей мере одной неионной, содержащей полиалкиленоксида добавки, в пересчете на массу полимера из стадии синтеза ядра, и причем полимер из стадии синтеза оболочки в качестве полимеризованных структурных единиц включает по меньшей мере 50 мас.%, неионного этиленненасыщенного мономера, а также

ii) нейтрализацией образовавшихся таким образом частиц до значения рН по меньшей мере 7,5 с по меньшей мере одним основанием в присутствии по меньшей мере 0,5 мас.% неионного этиленненасыщенного пластифицирующего мономера, в пересчете на общую массу полимера типа ядро-оболочка,

iii) последующей полимеризацией указанного неионного этиленненасыщенного пластифицирующего мономера при необходимости при дополнительном добавлении одного или нескольких неионных этиленненасыщенных мономеров,

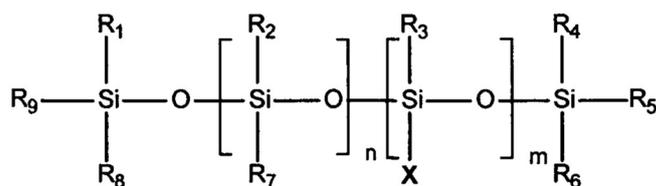
iv) а также при необходимости полимеризацией дополнительных оболочек, содержащих по меньшей мере один неионный этиленненасыщенный мономер,

причем степень белизны частиц полимера составляет больше 79.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что приведенные под (i) неионные, содержащие полиалкиленоксиды добавки выбирают из группы, включающей сополимеры полисилоксана и полиалкиленоксида, таких как привитые сополимеры полисилоксана и полиалкиленоксида с гребенчатой структурой, привитые сополимеры полисилоксана и полиалкиленоксида с  $\alpha$ - $\omega$ -структурой, привитые сополимеры полисилоксана и полиалкиленоксида с блоковыми структурами типа АВА или ВАВ или другими последовательностями блоков полиалкиленоксида и полисилоксана, разветвленные сополимеры полисилоксана и полиалкиленоксида, привитые сополимеры полисилоксана и полиалкиленоксида с полисложноэфирными, (фторированными) (поли)алкильными, полиакрилатными боковыми цепями; сополимеры пропиленоксида и этиленоксида, блок-сополимеры пропиленоксида и этиленоксида, сополимеры полиалкиленоксида и поли(мет)акрилата, сополимеры полиалкиленоксида и (поли)алкила, блок-сополимеры поли(алкиленоксида) и поли((мет)акрилата), фторированные сложные алкиловые эфиры полиалкиленоксидов и полиалкоксилаты и высокоразветвленные полиалкиленоксиды, предпочтительно привитые сополимеры полисилоксана и полиалкиленоксида с гребенчатой структурой или их смеси.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что приведенные под (i) неионные, содержащие полиалкиленоксиды добавки выбирают из группы привитых сополимеров полисилоксана и полиалкиленоксида с гребенчатой структурой, привитых сополимеров полисилоксана и полиалкиленоксида с  $\alpha$ - $\omega$ -структурой или их смесей.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что приведенные под (i) неионные, содержащие полиалкиленоксиды добавки выбирают из группы привитых сополимеров полисилоксана и полиалкиленоксида с гребенчатой структурой общей формулы (I):



(I),

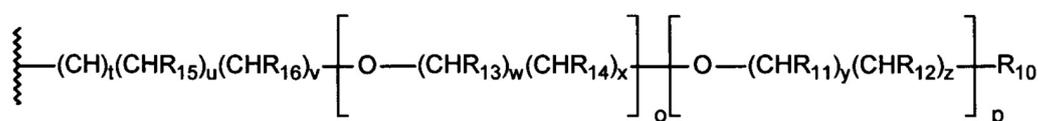
причем

$R_1$ - $R_9$  независимо друг от друга означают H, или алкил ( $-(CH_2)_nCH_3$  ( $n=0-20$ )), или OH, или O-алкил ( $-O-(CH_2)_nCH_3$  ( $n=0-20$ )), или аллил ( $-(CH_2)-CH=CH_2$ ), или O-аллил ( $-O-(CH_2)-CH=CH_2$ ), или фенил, или сложный алкиловый эфир,

$n$  означает число от 0 до 1000,

$m$  означает число от 1 до 100,

$X$  означает следующую структуру:



причем

$R_{10}$  означает OH, или O-алкил ( $-O-(CH_2)_nCH_3$  ( $n=0-20$ )), или O-аллил ( $-O-(CH_2)-CH=CH_2$ ), или O-фенил, или сложный алкиловый эфир,

$R_{11}$ - $R_{16}$  независимо друг от друга могут означать H, или алкил ( $-(CH_2)_nCH_3$  ( $n=0-20$ )), или фенил,

$o$  означает число от 0 до 100,

$p$  означает число от 1 до 100,

$t$  означает 0 или 2,

$u$  означает число от 0 до 10,

$v$  означает число от 0 до 10,

$w$ ,  $x$ ,  $y$  и  $z$  независимо друг от друга могут быть одинаковыми или разными и означать число от 1 до 10.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что приведенные под (i) неионные, содержащие полиалкиленоксиды добавки добавляют в количествах от 1 до 5 мас. %, по меньшей мере одной неионной, содержащей полиалкиленоксиды добавки, в пересчете на массу полимера из стадии синтеза ядра.

6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что описанную под ii) нейтрализацию осуществляют при одном из следующих условий (a-d):

(a) гомополимеризации пластифицирующего мономера не происходит,

(b) в присутствии пластифицирующего мономера с предельной температурой использования меньше  $181^\circ C$ ,

(c) после того как полимеризацию остановили путем добавления ингибитора или восстанавливающего агента, или

(d) когда общее количество инициатора составляет только до 0,5 мас.% полимера из стадии синтеза оболочки и его добавляют перед началом добавления мономеров полимера из стадии синтеза оболочки или только в процессе первых 50% добавления мономера полимера из стадии синтеза оболочки.

7. Способ по п. 1, отличающийся тем, что приведенные под iii) пластифицирующие мономеры выбирают из группы стирола,  $\alpha$ -метилстирола, винилтолуола, этилена,

бутадиена, винилацетата, винилхлорида, винилиденхлорида, акрилонитрила, акриламида, метакриламида, сложных алкиловых с 1-20 атомами углерода или алкениловых с 3-20 атомами углерода эфиров акриловой или метакриловой кислоты, метакрилата, метилметакрилата, этилакрилата, этилметакрилата, бутилакрилата, бутилметакрилата, 2-этилгексилакрилата, 2-этилгексилметакрилата, бензилакрилата, бензилметакрилата, лаурилакрилата, лаурилметакрилата, олеилакрилата, олеилметакрилата, пальмитилакрилата, пальмитилметакрилата, стеарилакрилата, стеарилметакрилата, сложных эфиров 2-фенилакриловой кислоты/атроповой кислоты (например, метиловых, этиловых, н-пропиловых, н-бутиловых), 2-метил-2-бутена, 2,3-диметил-2-бутена, 1,1-дифенилэтена, 1,2-дифенилэтена, метил-2-третбутилакрилата или ангидрида малеиновой кислоты.

8. Способ по п. 1, отличающийся тем, что неионные этиленненасыщенные пластифицирующие мономеры, которые не подвержены гомополимеризации при условиях, при которых еще можно обнаружить существенный поток радикалов, выбирают из группы ангидрида малеиновой кислоты, стильбена или  $\alpha$ -метилстирола.

9. Способ по п. 1, отличающийся тем, что неионные этиленненасыщенные пластифицирующие мономеры с предельной температурой использования меньше  $181^{\circ}\text{C}$  выбирают из группы  $\alpha$ -метилстирола, сложных эфиров 2-фенилакриловой кислоты/атроповой кислоты (например, метиловых, этиловых, н-пропиловых, н-бутиловых), 2-метил-2-бутена, 2,3-диметил-2-бутена, 1,1-дифенилэтена или метил-2-трет-бутилакрилата.

10. Способ по п. 1, отличающийся тем, что средний размер частиц в ненабухшем состоянии полимера из стадии синтеза ядра, содержащих затравку и набухающую затравку, составляет от 50 до 300 нм.

11. Способ по п. 1, отличающийся тем, что полимер из стадии синтеза ядра в протонированном состоянии имеет температуру стеклования, определенную по уравнению Фокса, между  $-20^{\circ}\text{C}$  и  $150^{\circ}\text{C}$ .

12. Способ по п. 1, отличающийся тем, что полимер из стадии синтеза оболочки в протонированном состоянии имеет температуру стеклования, определенную по уравнению Фокса, между  $-60^{\circ}\text{C}$  и  $120^{\circ}\text{C}$ .

13. Способ по п. 1, отличающийся тем, что размер частиц полимера типа ядро-оболочка в ненабухшем состоянии составляет от 60 нм до 1000 нм.

14. Способ по п. 1, отличающийся тем, что нейтрализацию, приведенную под ii), осуществляют с одним или несколькими основаниями, выбранными из группы соединений щелочных или щелочноземельных металлов, таких как гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид кальция, оксид магния, карбонат натрия; аммиака; первичных, вторичных и третичных аминов, таких как этиламин, пропиламин, моноизопропиламин, монобутиламин, гексиламин, этаноламин, диметиламин, диэтиламин, ди-н-пропиламин, трибутиламин, триэтаноламин, диметоксиэтиламин, 2-этоксиэтиламин, 3-этоксипропиламин, диметилэтаноламин, диизопропаноламин, морфолин, этилендиамин, 2-диэтиламиноэтиламин, 2,3-диаминопропан, 1,2-пропилендиамин, диметиламинопропиламин, неопентандиамин, гексаметилендиамин, 4,9-диоксадодекан-1,12-диамин, полиэтиленимин, поливиниламин или их смеси.

15. Органические полые частицы, получаемые способом по одному из пп. 1-14.

16. Применение органических полых частиц, полученных согласно способу по одному из пп. 1-14, в лакокрасочных материалах, покрытиях для бумаги, пеноматериалах, средствах для защиты растений, чернилах, термопластичных формовочных массах или косметических средствах.

17. Лакокрасочный материал, содержащий органические полые частицы, полученные согласно способу по одному из пп. 1-14, причем степень белизны частиц полимера составляет больше 79.

18. Применение содержащей полиалкиленоксида добавки, такой как определено в  
5 одном из пп. 1-14, для получения органических полых частиц.

10

15

20

25

30

35

40

45