



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 07 237 T2 2006.07.06

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 387 867 B1

(51) Int Cl.⁸: **C09B 67/00** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 07 237.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/04348**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 745 245.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/090445**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.04.2002**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **14.11.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.02.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **09.11.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.07.2006**

(30) Unionspriorität:

0110989 04.05.2001 GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:

Ciba Specialty Chemicals Water Treatments Ltd., Bradford, West Yorkshire, GB

(72) Erfinder:

MISTRY, Kishor Kumar, Bradford, West Yorkshire BD14 6LR, GB; SYMES, Kenneth Charles, Keighley, West Yorkshire BD20 5UU, GB; PRESTON, Janine Andrea, Leeds, West Yorkshire LS13 3SN, GB

(74) Vertreter:

Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(54) Bezeichnung: **IN EINER POLYMERMATRIX EINGESCHLOSSENE FARBSTOFFE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymerteilchen, die eingeschlossene Färbemittel enthalten.

[0002] Das Einschließen von Wirkbestandteilen kann durch eine Vielzahl von Verfahren erreicht werden. Einige von diesen Techniken beinhalten das Bilden einer Polymerschale um einen zentralen Kern oder Wirkbestandteil. Andere Verfahren beinhalten das Herstellen einer Matrix aus Polymermaterial, durch die ein Wirkbestandteil verteilt ist.

[0003] Verschiedene Verfahren zum Herstellen von Kapseln wurden in der Literatur vorgeschlagen. Beispielsweise ist es bekannt, hydrophobe Flüssigkeiten einzukapseln, indem man hydrophobe Flüssigkeit in einem wässrigen Medium dispergiert, das ein Melamin-Formaldehyd-Vorkonzentrat enthält, und anschließend den pH-Wert vermindert, was zu einer die hydrophobe Flüssigkeit umgebenden, undurchlässigen Aminoplastharzschalenwand führt. Variationen von diesem Verfahrenstyp werden in GB-A-2073132, AU-A-27028/88 und GB-A-1507739 beschrieben, wobei die Kapseln vorzugsweise verwendet werden, um Druckfarben zur Verwendung in druckempfindlichem, kohlenstofflosem Kopierpapier einzukapseln.

[0004] Obwohl auf Melaminformaldehydharzen basierende Kapseln sowohl undurchlässig als auch dauerhaft sind, haben sie jedoch in der Regel den Nachteil, dass sie bei erhöhten Temperaturen weniger undurchlässig sind. Außerdem besteht auch die Gefahr, dass sich bei erhöhten Temperaturen Formaldehyd entwickelt.

[0005] Typische Techniken zum Bilden einer Polymerschale werden beispielsweise in GB 1 275 712, 1 475 229 und 1 507 739, DE 3 545 803 und US 3 591 090 beschrieben.

[0006] In US 3 838 007 werden Enzymtröpfchen, die in einer wässrigen Lösung von beispielsweise Gelatine dispergiert sind, in Wasser dispergiert und dann vernetzt, um vernetzte Teilchen der enzymhaltenden Gelatine zu ergeben.

[0007] In EP-A-356 240 werden Verfahren zum Einkapseln von Enzym oder anderem biologisch hergestellten Material in einer Matrix von Polymermaterial durch Vermischen des Polymermaterials mit einer wässrigen Flüssigkeit, die das biologisch hergestellte Material enthält, Dispergieren dieses Gemisches in einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit und azeotropes Behandeln der Dispersion, offenbart. Das Produkt kann entweder relativ grobe Perlen, die gewonnen werden können, oder eine stabile Dispersion von kleinen Teilchen in der mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit, ergeben.

[0008] In EP-A-356 239 gibt es eine Beschreibung von verschiedenen Zusammensetzungen und Verfahren, die vorwiegend für die Einkapselung von Enzymen für flüssige oder andere Waschmittel vorgesehen sind. Ein darin beschriebener Produkttyp umfasst Teilchen mit einem Kern, der Matrixpolymer, enthaltend das Enzym, Öl um den Kern und eine Polymerschale um das Öl umfasst.

[0009] Teilchen von einer einen Wirkbestandteil enthaltenden Polymermatrix können als eine Dispersion in Öl gebildet werden und diese Dispersion kann dann in einer wässrigen Lösung eines Einkapselungspolymers oder Blends von Polymeren dispergiert werden und die Polymerabscheidung kann dann veranlasst werden, um die Ölteilchen, die die Teilchen des Matrixpolymers enthalten, welches den Wirkbestandteil enthält, herum statzufinden.

[0010] US 5 744 152 beschreibt ein Verfahren zum Bilden von Polymerteilchen, die als eine Lösung von in Wasser löslichem Salz mit einem flüchtigen Amin eines Polymers eingeführt werden, das relativ unlöslich und nicht quellend in einer Säure ist, durch die der Wirkbestandteil dispergiert oder gelöst wird und wobei die Lösung erhitzt wird, wodurch die Trockenmatrix gebildet wird und das Amin sich verflüchtigt und dabei ein Polymer gebildet wird, das in Säure unlöslich ist. Die Freisetzung eines Wirkbestandteils kann durch vorsichtige Einstellung des pH-Werts gesteuert werden. Dieses Verfahren ist speziell für das Einschließen von Bestandteilen mit relativ großer Abmessung, insbesondere Enzyme, Pilze, Sporen, Bakterien, Zellen oder Antibiotika, ausgelegt, welche durch pH-Wert-Einstellung als ein geeigneter Abbaumechanismus freigesetzt werden.

[0011] WO 97/24178 beschreibt eine teilchenförmige Zusammensetzung, die Teilchen mit einer Polymermatrix umfasst, die einen waschaktiven Bestandteil einschließt, worin die Polymermatrix von einer freien Basenform eines kationischen Polymers gebildet wird, welches ein Copolymer von einem ethylenisch ungesättigten, hydrophoben Monomer mit einem ethylenisch ungesättigten, substituierten Aminomonomer darstellt. Die Matrixteilchen können durch Polymerisieren des freien Basenmonomers und des hydrophoben Monomers hergestellt werden, unter Auflösen in einem organischen Lösungsmittel, um eine Lösung des freien Basenpolymer-anorganischen Lösungsmittels zu bilden. Dem folgt die Zugabe einer wässrigen Lösung einer flüchtigen Säure, wobei das Lösungsmittel höhere Flüchtigkeit als die Säure aufweist. Das Lösungsmittel wird dann abdestilliert, um eine Lösung der Salzform des Polymers in Wasser zu hinterlassen. Eine geeignete flüchtige Säure ist Essigsäure, wobei in dem Fall ein geeignetes Lösungsmittel Essigsäure-n-butylester darstellt. Die Wirkbestandteile schließen insbesondere Enzyme ein, die durch Verdünnung des Mediums, worin

sie enthalten sind, freigesetzt werden können.

[0012] Alle von den vorstehend erwähnten Literaturstellen betreffen das Einschließen oder Einkapselung der Wirkbestandteile, die bei einer späteren Stufe freigesetzt werden sollen, und ergeben somit keinen Hinweis darüber wie ein permanenter Einschluss von Materialien, insbesondere von Spezies mit relativ kleiner Größe, zu erreichen ist.

[0013] Eine Vielzahl von Techniken sind zum Herstellen von eingekapselten oder eingeschlossenen Färbemitteln bekannt.

[0014] WO 91/06277 beschreibt kosmetische Formulierungen, die aktivierbare, ruhende Pigmente, die in einer wässrigen Grundlage oder Träger dispergiert sind, aufweisen. Die vermahlene Pigment- oder flüssige Trägerdispersion ist mikroeingekapselt, um stabiles, trockenes, freifließendes Pulver von Mikrogrößenpartikeln zu bilden. Das bevorzugte Verfahren zur Einkapselung erfolgt durch Koazervierung, beispielsweise durch Emulgieren einer flüssigen Dispersion in einer kontinuierlichen, externen wässrigen Phase, um Tröpfchen von Mikrogröße zu bilden, und ein Komplex von kolloidalem Material wird zu der äußeren Phase in einer derartigen Weise gegeben, um eine Abscheidung auf oder um jedes Tröpfchen zu bilden, wodurch eine äußere Wand oder Schale gebildet wird. Die Mikrokapseln sind vorgesehen, zu zerbrechen und das ruhende Pigment freizusetzen, wenn sie physikalischen Kräften unterzogen werden.

[0015] US 5234711 betrifft Verfahren zum Einkapseln von Pigmentteilchen, das beim Herstellen von kosmetischen Produkten nützlich ist. Es ist ein Ziel dieser Offenbarung, ein Vinylpolymereinkapselungsverfahren zum Erhöhen des Benetzungsvermögens, Dispergiervermögens und der Wärmebeständigkeit der Pigmentteilchen anzuwenden. Das Verfahren zur Einkapselung beinhaltet Redox- oder freie radikalische Polymerisation in einem wässrigen Medium.

[0016] EP 225799 beschreibt mikroeingekapseltes, festes, nicht magnetisches Färbematerial in einer flüssigen, Gel-, wachsartigen oder bei niedriger Temperatur schmelzenden, festen Trägerphase, die innerhalb einer Polymerschale eingekapselt ist. Absorbiert auf der Schale ist ein Silan- oder Titanatkuppungsmittel, das die Oleophilizität der Oberfläche des festen Färbemittelmaterials erhöht.

[0017] EP 445342 betrifft eine kosmetische Zusammensetzung, die ein Pigment, das durch Einarbeiten eines solvatisierten Farbstoffs in ein Harz und Anmischen mit einem kosmetischen Träger gebildet wurde, umfasst. Die Menge des vorliegenden Pigments ist ausreichend, um eine attraktive Menge an Pigment bereitzustellen, die ausreichend ist, um einen attraktiven kosmetischen Effekt zu liefern, wenn auf

Haut, Nägel oder Haar aufgetragen wird. Jeder kosmetisch verträgliche, lösliche Farbstoff kann verwendet werden. Jedes Harz kann verwendet werden, vorausgesetzt, dass es zu einem feinen Pulver pulverisiert werden kann. Der solvatisierte Farbstoff kann in das Harz durch Zugabe zu einem plastifizierten oder geschmolzenen Harz oder durch Auflösen des Farbstoffs in einer Lösung von unpolymerisiertem Harz und gemeinsamen Lösungsmittel für den Farbstoff und das Harz, dann Polymerisieren des Harzes oder durch In-Kontakt-Bringen des Farbstoffs mit dem Harz eingearbeitet werden. Es wird angegeben, dass die mit Farbstoff imprägnierten Harzpulver in einer Vielzahl von kosmetischen Zusammensetzungen verwendet werden.

[0018] Gleichwohl besteht ein Bedarf, Produkte bereitzustellen, die eingeschlossene oder eingekapselte Färbemittel enthalten, wobei die Produkte das Färbemittel über längere Zeiträume und auch wenn sie verschiedenen Umgebungen unterzogen werden, zurückhalten. Dies ist insbesondere so im Fall von in Öl löslichen und insbesondere in Wasser löslichen Farbstoffen, wo es im Allgemeinen schwierig ist, den Farbstoff permanent zurückzuhalten. In einer kosmetischen Zusammensetzung, in der der Farbstoff nicht permanent zurückgehalten wird, kann dies den visuellen Langzeiteffekt des Kosmetikums beeinträchtigen.

[0019] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Polymer-eingeschlossene Färbemittel bereitzustellen, worin das Färbemittel auch nach längerer Anwendung nicht auslaugt. Insbesondere wäre es erwünscht, ein Verfahren zum Einschluss von Lösungen der Farbstoffe in Polymerteilchen zur Einarbeitung in kosmetische Formulierungen bereitzustellen und wobei die Farbstoffe permanent eingefangen bleiben und nicht vor, während oder nach Auftragung freigesetzt werden.

[0020] Außerdem kann Einkapselung oder Einschluss von Färbemitteln zur visuellen Beeinträchtigung des Färbemittels führen. Dies kann ein Ergebnis des von dem Polymer absorbierten Lichts von bestimmten Wellenlängen oder manchmal ein Ergebnis des unregelmäßigen Baus der Polymerteilchen sein.

[0021] Außerdem ist es auch eine Aufgabe, ein alternatives Verfahren zum Umwandeln von in Öl oder Wasser löslichen Farbstoffen zu einem Produkt bereitzustellen, welches als ein Pigment in einer Vielzahl von Anwendungen verwendet werden kann.

[0022] Somit ist es eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Polymer-eingefangene Färbemittel bereitzustellen, die verbesserte visuelle Effekte ergeben.

[0023] Somit stellen wir gemäß der vorliegenden Er-

findung Polymerteilchen bereit, umfassend eine Polymermatrix und Färbemittel, das durch die Matrix verteilt ist, wobei die Polymermatrix aus einem Blend von Monomeren gebildet wurde, der umfasst ein erstes Polymer, das ein ethylenisch ungesättigtes, ionisches Monomer darstellt, welches anionisch, potenziell anionisch, kationisch oder potenziell kationisch ist, wobei wenn das ionische Monomer anionisch oder potenziell anionisch ist, es ausgewählt ist, aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Crotonsäure, (Meth)allylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und wenn das ionische Monomer kationisch oder potenziell kationisch ist, es aus einem ethylenisch ungesättigten Amin ausgewählt ist, und ein zweites Monomer, das ein ethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer darstellt, das ein Homopolymer mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 50°C bilden kann, wobei das zweite Monomer aus der Gruppe, bestehend aus Styrol, Methylmethacrylat, tertiärem Butylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat und Isobornylmethacrylat, ausgewählt ist, und worin das erste Monomer ein Salz einer flüchtigen Gegenionen-Komponente darstellt, wobei wenn das erste Monomer anionisch oder potenziell anionisch ist, das flüchtige Gegenion Ammoniak oder ein flüchtiges Amin darstellt und wenn das erste Monomer kationisch oder potenziell kationisch ist, das flüchtige Gegenion eine flüchtige Säure, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure, darstellt, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermatrix für das Färbemittel nicht permeabel ist.

[0024] In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung stellen wir ein Verfahren zum Herstellen von Polymerteilchen bereit, umfassend eine Polymermatrix und Färbemittel, verteilt durch die Matrix, wobei die Polymermatrix aus einem Blend von Monomeren gebildet wurde, der umfasst ein erstes Monomer, das ein ethylenisch ungesättigtes, ionisches Monomer darstellt, welches anionisch, potenziell anionisch, kationisch oder potenziell kationisch ist, wobei wenn das ionische Monomer anionisch oder potenziell anionisch ist, es ausgewählt ist, aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Crotonsäure, (Meth)allylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und wenn das ionische Monomer kationisch oder potenziell kationisch ist, es aus einem ethylenisch ungesättigten Amin ausgewählt ist, und ein zweites Monomer, das ein ethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer darstellt, das ein Homopolymer mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 50°C bilden kann, wobei das zweite Monomer aus der Gruppe, bestehend aus Styrol, Methylmethacrylat, tertiärem Butylmethacrylat, Phenylme-

thacrylat, Cyclohexylmethacrylat und Isobornylmethacrylat, ausgewählt ist, worin das zweite Monomer ausgewählt ist, aus der Gruppe, bestehend aus Styrol, Methylmethacrylat, tertiärem Butylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat und Isobornylmethacrylat, und worin das erste Monomer ein Salz einer flüchtigen Gegenionen-Komponente darstellt, wobei wenn das erste Monomer anionisch oder potenziell anionisch ist, das flüchtige Gegenion Ammoniak oder ein flüchtiges Amin darstellt und wenn das erste Monomer kationisch oder potenziell kationisch ist, das flüchtige Gegenion eine flüchtige Säure, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure, darstellt, wobei die Polymermatrix für das Färbemittel nicht permeabel ist, wobei das Verfahren die Schritte umfasst

- A) Bereitstellen einer wässrigen Phase eines Polymer Salzes, gebildet aus einem Monomer-Blend, das das erste und zweite Monomer umfasst,
- B) Auflösen oder Dispergieren des Färbemittels mit der wässrigen Phase,
- C) Bilden einer Dispersion, die im Wesentlichen aus der wässrigen Phase in einer mit Wasser nicht mischbaren, flüssigen Phase, die vorzugsweise einen amphipatischen Polymerstabilisator zur Bildung einer Emulsion umfasst, besteht und
- D) Unterziehen der Dispersion Entwässerung, wobei Wasser aus den wässrigen Teilchen verdampft wird, wodurch sich die festen Teilchen bilden, die das durch das Matrixpolymer verteilte Färbemittel umfassen,

wobei die flüchtige Gegenion-Komponente des Salzes, während der Destillation verdampft wird, und die Polymermatrix zu ihrer freien Säure- oder freien Basenform umgewandelt wird.

[0025] Die Teilchen gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung und die Produkte, die sich aus den Verfahren gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung ergeben, haben verstärkte visuelle Leistung und weiterhin erlaubt die Polymermatrix dem eingefangenen Färbemittel auch unter längerer Anwendung nicht freigesetzt zu werden.

[0026] Die Polymerprodukte können weiter verbessert werden, wenn die Polymermatrix vernetzt ist. Dieses Vernetzen kann ein Ergebnis des Einschlusses eines Vernetzungsschritts in das Verfahren sein. Dies kann durch Einschließen von selbstvernetzenden Gruppen in das Polymer, beispielsweise Monomer wiederkehrende Einheiten, die eine Methylol-funktionalität tragen, erreicht werden. Vorzugsweise wird das Vernetzen durch Einschließen eines Vernetzungsmittels mit dem wässrigen Phasenpolymer erreicht. Die Vernetzungsmittel sind im Allgemeinen Verbindungen, die mit funktionellen Gruppen an der Polymerkette reagieren. Wenn beispielsweise die

Polymerkette anionische Gruppen enthält, kann ein geeignetes Vernetzungsmittel Aziridin, Diepoxide, Carbodiamide, Silane oder ein mehrwertiges Metall, beispielsweise Aluminium oder Zirkonium, sein. Ein besonders bevorzugtes Vernetzungsmittel ist Ammoniumzirkoniumcarbonat. Eine weitere besonders bevorzugte Klasse von Vernetzungsmittel schließt Verbindungen ein, welche kovalente Bindungen zwischen Polymerketten, beispielsweise Silanen oder Diepoxiden, bilden.

[0027] Das vernetzende Verfahren tritt wünschenswerterweise während des Entwässerungsschritts auf. Somit wird, wo ein Vernetzungsmittel eingeschlossen ist, es im Allgemeinen ruhend verbleiben, bis die Entwässerung beginnt.

[0028] Wir haben gefunden, dass aus der speziellen Kombination von hydrophobem Monomer gebildete Polymere, die ein Homopolymer mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 50°C, vorzugsweise größer als 60 oder 80°C, bilden können, stark verbesserte Leistung bezüglich der Undurchdringbarkeit für das Färbemittel zeigen. Mit hydrophobem Monomer meinen wir, dass das Monomer eine Löslichkeit in Wasser von weniger als 5 g pro 100 ml Wasser aufweist.

[0029] Die Glasübergangstemperatur (Tg) für ein Polymer wird in der Encyclopedia of Chemical Technology, Band 19, vierte Ausgabe, Seite 891 als die Temperatur definiert, unterhalb der (1) die Übergangsbewegung der gesamten Moleküle und (2) das Aufwickeln und Abwickeln von 40 bis 50 Kohlenstoffatomsegmenten der Ketten beide eingefroren sind. Somit würde unterhalb ihrer Tg ein Polymer keine Fließ- oder Gummielastizität zeigen. Die Tg eines Polymers kann unter Verwendung von Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt werden. Somit werden eine Bezugsprobe mit bekannter Tg und die Versuchsprobe getrennt, aber parallel gemäß einem linearen Temperaturprogramm erhitzt. Die zwei Heizer halten die zwei Proben bei gleichen Temperaturen. Der zu den zwei Heizern zugeführte Strom zum Erreichen von diesem wird verfolgt und der Unterschied zwischen ihnen, als eine Funktion der Bezugstemperatur, die als eine Aufzeichnung der spezifischen Wärme als eine Funktion der Temperatur umgewandelt wird, aufgetragen. Wenn sich die Bezugstemperatur erhöht oder senkt und die Versuchsprobe sich einem Übergang nähert, wird die zum Halten der Temperatur erforderlichen Wärmemenge in Abhängigkeit davon, ob der Übergang endotherm oder exotherm ist, größer oder geringer. Eine typische Kurve, die die Glassübergangstemperatur anzeigt, wird in [Fig. 1](#) gezeigt.

[0030] Im Allgemeinen ist der mittlere Teilchengrößendurchmesser der Teilchen weniger als etwa 100 µm. Gewöhnlich ist der mittlere Teilchengrößen-

durchmesser in der Regel kleiner, beispielsweise weniger als 70 oder 80 µm, häufig weniger als 40 oder 50 µm und typischerweise wird der mittlere Teilchengrößendurchmesser zwischen 750 nm und 40 µm liegen. Vorzugsweise liegt der mittlere Teilchengrößendurchmesser im Bereich von 10 bis 40 µm, gewöhnlich zwischen 20 und 40 µm. Die mittlere Teilchengröße wird durch einen Coulter-Teilchenanalysator gemäß Standardverfahren, die in der Literatur gut dokumentiert sind, bestimmt.

[0031] Ohne durch Theorie begrenzt sein zu wollen, wird angenommen, dass die besondere Kombination von ionischem Monomer und dem hydrophoben Monomer Polymere mit dem richtigen Hydrophilizitätsgrad und Härte bereitstellt, die für die Verbesserungen an Undurchlässigkeit für das Färbemittel verantwortlich zu sein scheinen.

[0032] Es wurde gefunden, dass es nicht möglich ist, die hydrophoben Monomere gegen ethylenisch ungesättigte Carbonsäureester, die kein Homopolymer bilden können, das eine Glasübergangstemperatur von mindestens 50°C aufweist, zu ersetzen, ohne nachteiliges Beeinflussen unter Erhöhen der Permeabilität des Polymers. Vorzugsweise sollte die Tg noch mindestens 60°C oder auch mindestens 80°C sein. Beispielsweise würde das Austauschen des hydrophoben Monomers der vorliegenden Erfindung durch andere (Meth)acrylester, beispielsweise 2-Ethylhexylacrylat, ungeeignet sein. Die besten Ergebnisse werden im Allgemeinen durch Anwenden der Monomere erhalten, die Polymere mit sehr hoher Tg bilden können. Deshalb würden weniger bevorzugte Produkte unter Verwendung von Ethylacrylat oder Propylacrylat als dem hydrophoben Monomer hergestellt werden.

[0033] Das ionische Monomer kann entweder anionische oder kationische Gruppen enthalten oder kann alternativ potenziell ionisch sein, beispielsweise in Form eines Säureanhydrids. Vorzugsweise ist das ionische Monomer ein ethylenisch ungesättigtes, anionisches oder potenziell anionisches Monomer. Das anionische Monomer ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Crotonsäure, (Meth)allylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Bevorzugte anionische Monomere sind Carbonsäuren oder Säureanhydride.

[0034] Wenn das ionische Monomer anionisch ist, beispielsweise eine Carbonsäure oder ein Anhydrid, kann das flüchtige Gegenion Ammoniak oder eine flüchtige Aminkomponente sein. Somit kann das Polymer in freier Säureform hergestellt werden und dann mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumhydroxid oder einem flüchtigen Amin, beispielsweise Ethanolamin, neutralisiert werden. Alternativ kann

das Polymer durch Copolymerisieren von dem Ammonium- oder flüchtigen Aminsalz eines anionischen Monomers mit dem hydrophoben Monomer hergestellt werden.

[0035] Im Allgemeinen kann das Matrixpolymer durch ein beliebiges geeignetes Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Beispielsweise kann das Polymer geeigneterweise durch wässrige Emulsionspolymerisation, z.B. wie in EP-A-697423 oder US-A-5070136 beschrieben, hergestellt werden. Das Polymer kann dann durch die Zugabe einer wässrigen Lösung von Ammoniumhydroxid oder einem flüchtigen Amin neutralisiert werden.

[0036] In einem typischen Polymerisationsverfahren wird das Blend von hydrophobem Monomer und anionischem Monomer in eine wässrige Phase emulgiert, die eine geeignete Menge an Emulgator enthält. Typischerweise kann der Emulgator ein beliebiger der kommerziell erhältlichen Emulgatoren sein, die zum Bilden von wässriger Emulsion geeignet sind. Wünschenswerterweise werden diese Emulgatoren in der Regel in der wässrigen Phase löslicher sein als in der mit Wasser nicht mischbaren Monomerphase und werden somit in der Regel einen hohen hydrophilen, lipophilen Ausgleich (HLB) zeigen. Die Emulgierung des Monomers kann durch bekannte Emulgierungstechniken, einschließlich Unterziehen der Monomer/wässrigen Phase heftigem Rühren oder Scherwirkung oder alternativ Durchleiten der Monomer/wässrigen Phase durch ein Sieb (screen) oder Sieb (mesh) bewirkt werden. Die Polymerisation kann dann durch Anwendung, falls geeignet, von Startersystemen, beispielsweise UV-Starter oder Thermostarter, bewirkt werden. Geeignete Startertechniken der Polymerisation würden die Temperatur der wässrigen Emulsion des Monomers auf oberhalb 70 oder 80°C erhöhen und dann werden zwischen 50 und 1000 ppm Ammoniumpersulfat auf das Gewicht Monomer zugegeben.

[0037] Im Allgemeinen hat das Matrixpolymer ein Molekulargewicht von bis zu 200000 (bestimmt durch GPC unter Verwendung der Standardindustrieparameter). Vorzugsweise hat das Polymer ein Molekulargewicht unter 50000, beispielsweise 2000 bis 20000. Gewöhnlich ist das optimale Molekulargewicht für das Matrixpolymer rund 8000 bis 12000.

[0038] Typischerweise kann das Monomer-Blend mindestens 50 Gew.-% hydrophobes Monomer enthalten, wobei der Rest mit anionischem Monomer aufgefüllt wird. Im Allgemeinen wird das hydrophobe Monomer allerdings in Mengen von mindestens 80 Gew.-% vorliegen. Bevorzugte Zusammensetzungen enthalten zwischen 65 und 90 Gew.-% hydrophobes Polymer, beispielsweise rund 70 oder 75%.

[0039] Ein besonders bevorzugtes Matrixpolymer

ist ein Copolymer von Styrol mit Ammoniumacrylat. Bevorzugter wird dieses Polymer verwendet, wenn das Verfahren ein Vernetzungsmittel anwendet, welches insbesondere Ammoniumzirkoniumcarbonat darstellt.

[0040] In einer alternativen Version des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das ionische Monomer kationisches oder potenziell kationisches, ethylenisch ungesättigtes Amin sein. In dieser Form der Erfindung ist die flüchtige, gegenionische Komponente eine flüchtige Säurekomponente. Somit kann in dieser Form der Erfindung das Matrixpolymer in einer analogen Weise zu dem vorstehend erwähnten anionischen Matrixpolymer gebildet werden, mit der Ausnahme, dass das anionische Polymer durch ein kationisches oder potenziell kationisches Monomer ersetzt wird. Wenn das Polymer in Form eines Copolymers von einem freien Amin und hydrophoben Monomer hergestellt wird, wird es im Allgemeinen durch Einschließen einer geeigneten flüchtigen Säure, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure, neutralisiert. Vorzugsweise wird das Polymer durch eine flüchtige Carbonsäure neutralisiert.

[0041] Die Menge an kationischem oder potenziell kationischem Monomer zu dem hydrophoben Monomer ist im Allgemeinen die gleiche wie für das vorstehend erwähnte anionische Monomer.

[0042] Die Teilchen können ein oder mehrere Färbemittel einschließen und das Färbemittel kann ein beliebiges Färbemittel sein, beispielsweise ein Farbstoff, Pigment oder Farblack. Typische geeignete Färbemittel sind beliebiges organisches oder anorganisches Pigment oder Färbemittel, das zur Verwendung in Kosmetika durch die CTFA und die FDA zugelassen wurde, wie Farblacke, Eisenoxide, Titandioxid, Eisensulfide oder andere übliche Pigmente, die in kosmetischen Formulierungen verwendet werden. Beispiele für das Pigment schließen ein anorganisches Pigment, wie Ruß, D&C Red 7, Calciumfarblack, D&C Red 30, Talkumfarblack, D&C Red 6, Bariumfarblack, Russet-Eisenoxid, gelbes Eisenoxid, braunes Eisenoxid, Talkum, Kaolin, Glimmer, Glimmertitan, rotes Eisenoxid, Magnesiumsilicat und Titanoxid und organisches Pigment, wie Red Nr. 202, Red Nr. 204, Red Nr. 205, Red Nr. 206, Red Nr. 219, Red Nr. 228, Red Nr. 404, Yellow Nr. 205, Yellow Nr. 401, Orange Nr. 401 und Blue Nr. 404, ein. Beispiele für in Öl lösliche Farbstoffe schließen Red Nr. 505, Red Nr. 501, Red Nr. 225, Yellow Nr. 404, Yellow Nr. 405, Yellow Nr. 204, Orange Nr. 403, Blue Nr. 403, Green Nr. 202 und Purple Nr. 201 ein. Beispiele für Küpenfarbstoffe sind Red Nr. 226, Blue Nr. 204 und Blue Nr. 201. Beispiele für Farblackfarbstoffe schließen verschiedene saure Farbstoffe ein, die mit Aluminium, Calcium oder Barium gebeizt werden.

[0043] Übliche Farbstoffe können auch verwendet werden und können entweder in Öl oder Wasser löslich sein. Vorzugsweise ist das Färbemittel eine wässrige Lösung von einem in Wasser löslichen Farbstoff. Geeignete Farbstoffe für die vorliegende Erfindung schließen FD & C Blue Nr. 11, FD & C Blue Nr. 12, FD & C Green Nr. 13, FD & C Red Nr. 13, FD & C Red Nr. 140, FD & C Yellow Nr. 15, FD & C Yellow Nr. 16, D & C Blue Nr. 14, D & C Blue Nr. 19, D & C Green Nr. 15, D & C Green Nr. 16, D & C Green Nr. 18, D & C Orange Nr. 14, D & C Orange Nr. 15, D & C Orange Nr. 110, D & C Orange Nr. 111, D & C Orange Nr. 117, FD & C Red Nr. 14, D & C Red Nr. 16, D & C Red Nr. 17, D & C Red Nr. 18, D & C Red Nr. 19, D & C Red Nr. 117, D & C Red Nr. 119, D & C Red Nr. 121, D & C Red Nr. 122, D & C Red Nr. 127, D & C Red Nr. 128, D & C Red Nr. 130, D & C Red Nr. 131, D & C Red Nr. 134, D & C Red Nr. 139, FD & C Red Nr. 140, D & C Violet Nr. 12, D & C Yellow Nr. 17, Ext. D & C Yellow Nr. 17, D & C Yellow Nr. 18, D & C Yellow Nr. 111, D & C Brown Nr. 11, Ext. D & C Violet Nr. 12, D & C Blue Nr. 16 und D & C Yellow Nr. 110 ein. Solche Farbstoffe sind gut bekannte, kommerziell erhältliche Materialien, wobei deren chemische Struktur beschrieben ist, beispielsweise in 21 C. F. R. Teil 74 (wie geändert am 1. April 1988) und das CTFA Cosmetic Ingredient Handbook, (1988), veröffentlicht durch die Cosmetics, Toiletry and Fragrancy Association, Inc..

[0044] Das Färbemittel kann eine Substanz sein, die ein ruhendes Färbemittel darstellt, beispielsweise ein Farbbildner, der bei Einwirkung eines geeigneten Auslösemechanismus eine Farbe zeigt, beispielsweise Wärme oder Bestrahlung. Geeigneterweise können solche eingefangenen Farbbildner beschichtet sein auf oder eingearbeitet sein in ein geeignetes Substrat und dann behandelt werden, um die Farbe zu zeigen. Der Vorteil des Bereitstellens von Farbbildnern als Polymerteilchen besteht darin, dass sie leichter verarbeitet und in das Substrat in einer gewünschten Weise eingearbeitet werden können. Der Farbbildner kann noch aktiviert werden, obwohl er auch innerhalb des Polymerteilchens eingeschlossen ist.

[0045] Das Färbemittel kann auch eine Fluoreszenzverbindung und/oder eine chromophore Verbindung sein. Geeigneterweise kann das Färbemittel ein durch Fluoreszenz aufhellendes Mittel (FWA) sein.

[0046] Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet Dispergieren der wässrigen Lösung des Matrixpolymer-enthaltenden Färbemittels in einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit. Typischerweise ist die mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit eine organische Flüssigkeit oder ein Blend von organischen Flüssigkeiten. Die bevorzugte organische Flüssigkeit ist ein Gemisch von einem nicht flüchtigen Paraffinöl und einem flüchtigen Paraffinöl. Die zwei Öle können

in gleichen Verhältnissen auf das Gewicht verwendet werden, jedoch ist es im Allgemeinen häufig bevorzugt, das nicht flüchtige Öl im Überschuss zu verwenden, beispielsweise mehr als 50 bis 75 Gewichtsteile des nicht flüchtigen Öls zu 25 bis weniger als 50 Gewichtsteilen des flüchtigen Öls.

[0047] In dem Verfahren gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung ist es erwünscht, zu der vorliegenden Erfindung einen polymeren, amphipatischen Stabilisator in der mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit einzuschließen. Der amphipatische Stabilisator kann jeder geeignete, kommerziell erhältliche, amphipatische Stabilisator, beispielsweise HYPER-MER® (erhältlich von ICI), sein. Geeignete Stabilisatoren schließen auch die in WO-A-97/24179 beschriebenen Stabilisatoren ein. Obwohl es möglich ist, andere stabilisierende Materialien zusätzlich zu dem amphipatischen Stabilisator, wie Tenside, einzuschließen, ist es im Allgemeinen bevorzugt, dass das Sol-stabilisierende Material der amphipatische Stabilisator ist.

[0048] In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Entwässerungsschritt durch jedes zweckmäßige Mittel erreicht werden. Wünschenswerterweise kann Entwässerung durch Unterziehen der Dispersion in Öl von Vakuumdestillation bewirkt werden. Im Allgemeinen wird dies höhere Temperaturen, beispielsweise Temperaturen von 30°C oder höher, erfordern. Obwohl es möglich sein kann, viel höhere Temperaturen, beispielsweise 80 bis 90°C, anzuwenden, ist es im Allgemeinen bevorzugt, Temperaturen unter 60 oder 70°C zu verwenden.

[0049] Anstelle von Vakuumdestillation kann es erwünscht sein, Entwässerung durch Sprühtrocknen zu bewirken. Geeigneterweise kann dies, durch das in WO-A-97/34945 beschriebene Sprühtrocknungsverfahren erreicht werden.

[0050] Der Entwässerungsschritt entfernt Wasser aus der wässrigen Lösung von Matrixpolymer und auch die flüchtige Gegenionkomponente, was eine trockene Polymermatrix ergibt, die unlöslich und in Wasser nicht quellbar ist und die das Färbemittel darin enthält, welches durch die gesamte Polymermatrix verteilt ist.

[0051] Die Erfindung schließt auch die Polymerteilchen ein, die durch das Verfahren des zweiten Aspekts der vorliegenden Erfindung erhältlich sind.

[0052] In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung stellen wir eine kosmetische Zusammensetzung bereit, die eine kosmetisch verträgliche Grundlage um Polymerteilchen gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung umfassen, und Produkte, die gemäß dem Verfahren von dem zweiten Aspekt der Erfindung erhalten werden.

[0053] Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1 – Herstellung von blauem Farbstoffpolymerteilchen in Öl

[0054] Eine wässrige Lösung wird durch Auflösen von 10 g Cibracron Blue P2R-Farbstoff in 396 g 25%iger Lösung eines Copolymers von Styrol und Ammoniumacrylat und dann Zugeben von 9,9 g 50%igem Ammoniumzirkoniumcarbonat gebildet. Eine Öllösung wird durch Vermischen von 50 g 20%igem Polymerstabilisator, 89 g Kristol M14-Öl und 70,4 g Isopar G-Lösungsmittel hergestellt.

[0055] Die wässrige Lösung wird zu der bewegten Öllösung gegeben und dann mit einem Hochscher-Silverson-Mischer homogenisiert, unter Bildung einer Wasser in Öl Emulsion. Nach 15 Minuten Emulgierung werden extra 179 g Isopar G als ein Verdünnungsmittel zugegeben. Die erhaltene Emulsion wird zu einem Harztopf mit Vakuumdestillationsmöglichkeiten gegeben. Die Emulsion wird auf 25°C erwärmt und Wasser/Isopar G-Gemisch unter verminderter Druck bei einer konstanten Temperatur von etwa 30°C destilliert. Das Volumen an Wasser und Lösungsmittel wird verfolgt und die Destillation fortgesetzt bis kein weiteres Wasser in dem Destillat gesammelt wird und dann wird die Temperatur unter Vakuum auf 100°C ansteigen lassen. Die getrockneten Farbstoffpolymerteilchen in Öl werden dann 60 Minuten bei 100°C gehalten, um Ammoniak auszutreiben und das carboxylierte auf Styrol basierende Matrixpolymer zu der in Wasser unlöslichen Form zu vernetzen.

[0056] Der Inhalt des Kolbens wird gekühlt. Die Dispersion der Farbstoffpolymerteilchen in Öl ist stabil und mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 2 µm.

Beispiel 2 – Herstellung von roten Farbstoffpolymerpartikeln in Öl

[0057] Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass 10 g in Wasser lösliches Rot anstelle des Cibracron Blau-Farbstoffs verwendet werden. Eine rote Farbstoffpolymerteilchen-Dispersion in Öl wurde erhalten.

Beispiel 3 – Herstellung von roten Pigmentpolymerpartikeln in Öl

[0058] Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass 10 g eines roten Pigments in der wässrigen Lösung der Polymerlösung dispergiert wurden. Eine Dispersion in Öl von rotem Pigment, eingekapselt in einer Polymermatrix, wurde erhalten.

Beispiel 4 – Entwässerung unter Verwendung von Sprührocknen

[0059] Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass anstelle des Entwässerns unter Anwendung von Vakuumdestillation, das Sprührocknungsverfahren, das in Beispiel 1 von WO-A-97/34945 beschrieben wurde, angewendet wurde.

Patentansprüche

1. Polymerteilchen, umfassend eine Polymermatrix und Färbemittel, das durch die Matrix verteilt ist, wobei die Polymermatrix aus einem Blend von Monomeren gebildet wurde, der umfasst ein erstes Monomer, das ein ethylenisch ungesättigtes, ionisches Monomer darstellt, welches anionisch, potenziell anionisch, kationisch oder potenziell kationisch ist, wobei wenn das ionische Monomer anionisch oder potenziell anionisch ist, es ausgewählt ist, aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Crotonsäure, (Meth)allylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und wenn das ionische Monomer kationisch oder potenziell kationisch ist, es aus einem ethylenisch ungesättigten Amin ausgewählt ist, und ein zweites Monomer, das ein ethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer darstellt, das ein Homopolymer mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 50°C bilden kann, wobei das zweite Monomer aus der Gruppe, bestehend aus Styrol, Methylmethacrylat, tertärem Butylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat und Isobornylmethacrylat, ausgewählt ist, und worin das erste Monomer ein Salz einer flüchtigen Gegenionen-Komponente darstellt, wobei wenn das erste Monomer anionisch oder potenziell anionisch ist, das flüchtige Gegenion Ammoniak oder ein flüchtiges Amin darstellt und wenn das erste Monomer kationisch oder potenziell kationisch ist, das flüchtige Gegenion eine flüchtige Säure, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure, darstellt, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Polymermatrix für das Färbemittel nicht permeabel ist.

2. Polymerteilchen nach Anspruch 1, worin die Polymermatrix Polymer umfasst, das in freier Säure- oder freier Basenform vorliegt.

3. Polymerteilchen nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, worin die Polymermatrix vernetzt ist.

4. Polymerteilchen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin die Polymerteilchen eine mittlere Teilchengröße unter 100 µm, vorzugsweise unter 50 µm, aufweisen.

5. Polymerteilchen nach einem der Ansprüche 1

bis 4, worin das Matrixpolymer ein Copolymer von Styrol mit Ammoniumacrylat darstellt und Ammoniumzirkoniumcarbonat als ein Vernetzungsmittel verwendet wird.

6. Polymerteilchen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin das Färbemittel ein Farbstoff, Pigment oder Lackpigment ist.

7. Verfahren zum Herstellen von Polymerteilchen, umfassend eine Polymermatrix und Färbemittel, verteilt durch die Matrix, wobei die Polymermatrix aus einem Blend von Monomeren gebildet wurde, der umfasst ein erstes Monomer, das ein ethylenisch ungesättigtes, ionisches Monomer darstellt, welches anionisch, potenziell anionisch, kationisch oder potenziell kationisch ist, wobei wenn das ionische Monomer anionisch oder potenziell anionisch ist, es ausgewählt ist, aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Crotonsäure, (Meth)allylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, und wenn das ionische Monomer kationisch oder potenziell kationisch ist, es aus einem ethylenisch ungesättigten Amin ausgewählt ist, und ein zweites Monomer, das ein ethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer darstellt, das ein Homopolymer mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 50°C bilden kann, wobei das zweite Monomer aus der Gruppe, bestehend aus Styrol, Methylmethacrylat, tertiärem Butylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat und Isobornylmethacrylat, ausgewählt ist, worin das zweite Monomer ausgewählt ist, aus der Gruppe, bestehend aus Styrol, Methylmethacrylat, tertiärem Butylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat und Isobornylmethacrylat, und worin das erste Monomer ein Salz einer flüchtigen Gegenionen-Komponente darstellt, wobei wenn das erste Monomer anionisch oder potenziell anionisch ist, das flüchtige Gegenion Ammoniak oder ein flüchtiges Amin darstellt und wenn das erste Monomer kationisch oder potenziell kationisch ist, das flüchtige Gegenion eine flüchtige Säure, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure, darstellt, wobei die Polymermatrix für das Färbemittel nicht permeabel ist, wobei das Verfahren die Schritte umfasst

A) Bereitstellen einer wässrigen Phase eines Polymerals, gebildet aus einem Monomer-Blend, das das erste und zweite Monomer umfasst,
 B) Auflösen oder Dispergieren des Färbemittels mit der wässrigen Phase,
 C) Bilden einer Dispersion, die im Wesentlichen aus der wässrigen Phase in einer mit Wasser nicht mischbaren, flüssigen Phase, die vorzugsweise einen amphipatischen Polymerstabilisator zur Bildung einer Emulsion umfasst, besteht und

D) Unterziehen der Dispersion einer Entwässerung, wobei Wasser aus den wässrigen Teilchen verdampft wird, wodurch sich feste Teilchen bilden, die das durch das Matrixpolymer verteilte Färbemittel umfassen,

wobei die flüchtige Gegenion-Komponente des Salzes während der Destillation verdampft wird, und das Matrixpolymer zu seiner freien Säure- oder freien Basenform umgewandelt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei ein Vernetzungsmittel in die wässrige Phase eingeschlossen ist und das Matrixpolymer während des Entwässerungsschritts vernetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei die Polymerteilchen eine mittlere Teilchengröße unter 100 µm, vorzugsweise unter 50 µm, aufweisen.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei die Polymermatrix ein Copolymer von Styrol mit Ammoniumacrylat darstellt, und Ammoniumzirkoniumcarbonat als ein Vernetzungsmittel verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei das Färbemittel ein Farbstoff, Pigment oder Lackpigment, vorzugsweise eine wässrige Lösung eines in Wasser löslichen Farbstoffs, darstellt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, wobei der Entwässerungsschritt Vakuumdestillation einbezieht.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, wobei der Entwässerungsschritt Sprühtrocknen beinhaltet.

14. Kosmetische Zusammensetzung, umfassend eine kosmetisch verträgliche Grundlage und Polymerteilchen wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Figur 1

1/1

