

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09B 67/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02809322.4

[45] 授权公告日 2006年3月8日

[11] 授权公告号 CN 1244642C

[22] 申请日 2002.4.19 [21] 申请号 02809322.4

[30] 优先权

[32] 2001.5.4 [33] GB [31] 0110989.1

[86] 国际申请 PCT/EP2002/004348 2002.4.19

[87] 国际公布 WO2002/090445 英 2002.11.14

[85] 进入国家阶段日期 2003.11.3

[71] 专利权人 西巴特殊化学水处理有限公司

地址 英国西约克郡

[72] 发明人 K·K·米斯特里 K·C·赛姆斯

J·A·普雷斯顿

审查员 刘文霞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 马崇德

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称

包封在聚合物基质中的着色剂

[57] 摘要

本发明涉及聚合物颗粒，它包含聚合物基质和分布在整个基质中的着色剂，其中聚合物基质是由单体共混物形成的，该共混物包含第一单体，它是烯属不饱和离子型单体，以及第二单体，它是烯属不饱和疏水单体，该单体能够形成玻璃化转变温度高于 50℃ 的均聚物，而且其中第一单体是挥发性抗衡离子组分的盐，其特征在于该聚合物基质不透过着色剂。本发明方法所获得的颗粒可用于许多工业领域，比如用于制造油墨、纸张和化妆品。

1. 聚合物颗粒，它包含聚合物基质和分布在整个基质中的着色剂，其中聚合物基质是由单体共混物形成的，该共混物包含第一单体，它是烯属不饱和离子型单体，该离子型单体是阴离子单体、潜在阴离子单体、阳离子单体或潜在阳离子单体，其中当该离子型单体是阴离子单体或潜在阴离子单体时，它选自（甲基）丙烯酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐、巴豆酸、（甲基）烯丙基磺酸、乙烯基磺酸和2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸，和当该离子型单体是阳离子单体或潜在阳离子单体时，它选自烯属不饱和胺，以及第二单体，它是烯属不饱和疏水单体，该单体能够形成玻璃化转变温度高于50℃的均聚物，其中第二单体选自苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸异冰片酯，而且其中第一单体是挥发性抗衡离子组分的盐，其中当所述第一单体是阴离子单体或潜在阴离子单体时，所述挥发性抗衡离子是氨或挥发性胺，和当所述第一单体是阳离子单体或潜在阳离子单体时，所述挥发性抗衡离子是选自乙酸、甲酸和碳酸的挥发性酸，其特征在于该聚合物基质不能渗透着色剂。

2. 权利要求1的聚合物颗粒，其中聚合物基质包含游离酸或游离碱形式的聚合物。

3. 权利要求1的聚合物颗粒，其中聚合物基质是交联型基质。

4. 权利要求2的聚合物颗粒，其中聚合物基质是交联型基质。

5. 权利要求1~4任意一项的聚合物颗粒，其中聚合物颗粒的平均粒径小于100 μm 。

6. 权利要求5的聚合物颗粒，其中聚合物颗粒的平均粒径小于50 μm 。

7. 权利要求1~4任意一项的聚合物颗粒，其中聚合物基质是苯乙烯与丙烯酸铵的共聚物，并且以碳酸锶铵用作交联剂。

8. 权利要求1~4任意一项的聚合物颗粒，其中着色剂是染料、颜料或色淀。

9. 制备聚合物颗粒的方法，该聚合物颗粒包含聚合物基质和分布在整个基质中的着色剂，其中聚合物基质是由单体共混物形成的，该共混物包含第一单体，它是烯属不饱和离子型单体，该离子型单体是

阴离子单体、潜在阴离子单体、阳离子单体或潜在阳离子单体，其中当该离子型单体是阴离子单体或潜在阴离子单体时，它选自（甲基）丙烯酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐、巴豆酸、（甲基）烯丙基磺酸、乙烯基磺酸和2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸，和当该离子型单体是阳离子单体或潜在阳离子单体时，它选自烯属不饱和胺，以及第二单体，它是烯属不饱和疏水单体，该单体能够形成玻璃化转变温度高于50℃的均聚物，其中第二单体选自苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸异冰片酯，而且其中第一单体是挥发性抗衡离子组分的盐，其中当所述第一单体是阴离子单体或潜在阴离子单体时，所述挥发性抗衡离子是氨或挥发性胺，和当所述第一单体是阳离子单体或潜在阳离子单体时，所述挥发性抗衡离子是选自乙酸、甲酸和碳酸的挥发性酸，其特征在于该聚合物基质不能渗透着色剂，该方法包含以下步骤：

15 A) 提供由单体共混物形成的聚合物盐的含水相，该共混物包含第一单体和第二单体，

B) 以含水相溶解或分散着色剂，

C) 在水不混溶性液相中形成基本上由含水相构成的分散体，然后

D) 使分散体进行脱水处理，从含水颗粒蒸发除去水，从而形成固体颗粒，该颗粒包含分布在整个聚合物基质中的着色剂，

20 其中在蒸馏过程中通过蒸发除去盐的挥发性抗衡离子组分，并且将聚合物基质转化成其游离酸或游离碱的形式。

10. 权利要求9的方法，其中步骤C)中所述的液相包含两亲型聚合物稳定剂以形成乳液。

25 11. 权利要求9的方法，其中交联剂是包括在含水相中的，而且聚合物基质是在脱水步骤中交联的。

12. 权利要求9的方法，其中聚合物颗粒的平均粒径小于100μm。

13. 权利要求9的方法，其中聚合物颗粒的平均粒径小于50μm。

30 14. 权利要求9~13任意一项的方法，其中第二单体选自苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸异冰片酯。

15. 权利要求9~13任意一项的方法，其中第一单体是烯属不饱和和羧酸，而挥发性抗衡离子组分是氨或挥发性胺。

16. 权利要求 9~13 任意一项的方法，其中聚合物基质是苯乙烯与丙烯酸铵的共聚物，并且以碳酸锆铵用作交联剂。
17. 权利要求 9~13 任意一项的方法，其中第一单体是烯属不饱和胺，而挥发性抗衡离子组分是挥发性羧酸。
- 5 18. 权利要求 9~13 任意一项的方法，其中着色剂是染料、颜料或色淀。
19. 权利要求 18 的方法，其中着色剂是水溶性染料的含水溶液。
20. 权利要求 9~13 任意一项的方法，其中脱水步骤涉及真空蒸馏。
- 10 21. 权利要求 9~13 任意一项的方法，其中脱水步骤涉及喷雾干燥。
22. 化妆品组合物，它包含化妆品可接受的基料和聚合物颗粒，该聚合物颗粒是权利要求 1~8 任意一项所定义的聚合物颗粒。

包封在聚合物基质中的着色剂

5 本发明涉及制造含有包埋 (entrap) 着色剂的聚合物颗粒的方法。

活性成分的包埋可按照许多方法进行。某些技术涉及环绕中心核或活性成分形成聚合物壳。其它方法涉及制备聚合物材料基质，然后在其中分布活性成分。

10 文献中已公开了许多制造胶囊的方法。比如，疏水液体的包封 (encapsulate) 方法已知可这样进行，先将疏水液体分散到含有蜜胺甲醛预缩合物的含水介质中，然后降低 pH 值，得到环绕疏水性液体的不透过性氨基塑料树脂壳。这类方法的变通实例可参见 GB-A-2073132、AU-A-27028/88 和/或 GB-A-1507739，其中优选利用胶囊来制造包封油墨，后者可用于压敏无碳复写纸中。

15 但是，虽然基于蜜胺甲醛树脂的胶囊既具有不透过性又具有耐久性，但是困扰着它们的一个缺点是高温下的不透过性较差。除此之外，还有一个问题是，它们在高温下会释放出甲醛。

形成聚合物壳的典型技术可参见比如 GB 1,275,712、1,475,229 和 1,507,739、DE 3,545,803 和 US 3,591,090。

20 在 US 3,838,007 中，将分散在比如明胶含水溶液中的酶液滴分散到水中，然后进行交联，得到含有酶的明胶交联颗粒。

25 在 EP-A-356,240 中，公开了包封酶或其它生物产品的方法；在聚合物材料基质中将聚合物材料与含有生物产品的含水液体混合在一起，使该混合物分散在水不混溶性液体中，然后对该分散体进行共沸处理。该产品可以是较大的可回收性颗粒，或者是小颗粒在水不混溶性液体中的稳定分散体。

30 EP-A-356,239 公开了各种组合物和方法，它们主要针对液体或其它洗涤剂而用于酶的包封。该文所公开的一类产品包含颗粒，该颗粒包括核、环绕核的油以及环绕油的聚合物壳，其中核包含含有酶的基质聚合物。

可将含有活性成分的基质聚合物颗粒分散成油分散体，然后使该分散体分散在包封聚合物或者聚合物共混物的含水溶液中，然后使

聚合物环绕含有基质聚合物颗粒的油颗粒产生沉积作用，其中聚合物颗粒含有活性成分。

5 US 5,744,152 公开了聚合物颗粒的形成方法，使溶解或分散有活性成分、而且在酸中溶解性较差且不具溶胀性的聚合物与挥发性胺形成水溶性的盐溶液，然后加热该溶液以形成干基质并使胺挥发，由此形成在酸中不可溶的聚合物。通过仔细调节 pH 值就可以控制活性成分的释放。该方法是为了包埋尺寸相对较大的成分而专门设计的，特别是酶、霉菌、孢子、细菌、细胞或抗生素，这些成分可按适宜的释放机理通过调节 pH 值而实现释放。

10 WO 97/24178 公开了包含颗粒的颗粒组合物，该颗粒的聚合物基质包括洗涤剂活性成分，其中聚合物基质是由游离碱形式的阳离子聚合物构成的，该聚合物是烯属不饱和疏水单体与烯属不饱和取代胺单体的共聚物。在制造基质颗粒时，使溶解在有机溶剂中的游离碱单体与疏水单体发生聚合反应，以形成游离碱型聚合物的无机溶剂溶液。然后添加挥发性酸的含水溶液，其中酸的挥发性比溶剂要小。然后蒸馏除去溶剂，从而获得聚合物盐形式的水溶液。适宜的挥发性酸是乙酸，其中更为适宜的溶剂是乙酸正丁酯。活性成分尤其可包括酶，通过稀释含有它们的介质就可释放之。

20 前述参考文献全部都涉及活性成分的包埋或包封，而且这些活性成分过些时候还要释放出来，因此这些文献对如何实现材料的永久性包埋不具任何指导作用，尤其是尺寸相对较小的物质。

许多形成包封或包埋着色剂的技术都是已知的。

25 WO 91/06277 公开了化妆品配制剂，该配制剂包含分散在无水基料或载体中的可活化的潜藏性颜料。将磨细颜料或液体载体分散体微包封成稳定的微米级颗粒，它是干燥、可自由流动的粉末。优选的包封方法是团聚法，比如在连续的含水外相中使液体分散体乳化以形成微米级液滴，然后向该外相中添加胶体材料的混合物，以便在每个液滴上形成沉积物或环绕每个液滴形成沉积物，由此形成外壁或外壳。在受到物理外力时，这些微胶囊很容易破裂并释放出潜藏30 的颜料。

US 5234711 公开了包封颜料颗粒的方法，这些颗粒可用于制造化妆品。该发明的目的是采用乙烯基聚合物包封法来提高颜料颗粒

的润湿性、可分散性和耐热性。该包封方法涉及在含水介质中进行氧化还原或自由基乙烯基聚合反应。

5 EP 225799 公开了在液体、凝胶、蜡质或低温熔融型固态载体相中微包封固态非磁性着色剂材料的方法，该载体是包封在聚合物壳之内的。通过在壳上吸收硅烷或钛酸酯偶联剂，可提高固体着色剂材料表面的亲油性。

EP 445342 公开了包含颜料的化妆品组合物，其成型方法是，向树脂中引入溶剂化染料，然后使之与化妆品载体混合。在施用到皮肤、指甲或头发上时，该颜料的用量足可以提供出众的化妆效果。
10 任何化妆品可接受的可溶性染料都可以采用。任何树脂都可以采用，只要它能粉碎成粉末即可。可通过向增塑态或熔融态树脂添加染料的方式；或者将染料溶解在未聚合树脂与染料/树脂公共溶剂的溶液中，然后使树脂发生聚合反应，或者通过使染料与树脂接触的方式，向树脂中引入溶剂化染料。据说这类经过染料浸渍的树脂粉末
15 可用于许多化妆品组合物中。

然而，一直以来都希望获得这种含有包埋或包封着色剂的产品，它可在很长的时期内保留着色剂，而且在经受不同环境时也能如此。油溶性染料就是这样的，尤其是水溶性染料，它们一般很难永久性地保留染料。如果染料在化妆品组合物中无法永久性保留，就
20 会损害化妆品的长期视觉效果。

本发明的目的是提供聚合物包埋着色剂，其中即使经过长期使用之后着色剂也不会溶出。具体而言，本发明提供了将染料溶液包埋在聚合物颗粒中的方法，这些聚合物颗粒用于引入化妆品配制剂中，而且染料在其中保持永久性包埋状态，在施用之前、之中或之后都不会被释放出来。
25

此外，着色剂在包封或包埋后可能会有损于着色剂的视觉效果。这可能是聚合物吸收某些波长的光的结果，或有时可能是因为聚合物颗粒形态不规则所致。

此外，本发明另一个目的是提供替代性方法，该方法可将油溶性染料或水溶性染料转化成可在许多应用中作为颜料使用的产品。
30

因此，本发明进一步的目的是提供聚合物包埋着色剂，它可带来改善的视觉效果。

因此本发明提供了聚合物颗粒,它包含聚合物基质和分布在整个基质中的着色剂,其中聚合物基质是由单体共混物(blend)生成的,该共混物包含第一单体,它是烯属不饱和离子型单体,以及第二单体,它是烯属不饱和疏水单体,该单体能够形成玻璃化转变温度高于 50℃的均聚物,而且其中第一单体是挥发性抗衡离子组分的盐,其特征在于该聚合物基质不透过着色剂。

在本发明的另一个方面中,提供了制备聚合物颗粒的方法,该颗粒包含聚合物基质和分布在整个基质内的着色剂,其中聚合物基质是由单体共混物形成的,该共混物包含第一单体,它是烯属不饱和离子型单体,以及第二单体,它是烯属不饱和疏水单体,该单体能够形成玻璃化转变温度高于 50℃的均聚物,而且其中第一单体是挥发性抗衡离子组分的盐,其中该聚合物基质不透过着色剂,该方法包含以下步骤:

A) 提供由单体共混物形成的聚合物盐的含水相,该共混物包含第一单体和第二单体,

B) 以含水相溶解或分散着色剂,

C) 在水不混溶性液相中形成基本上由含水相构成的分散体,该液相包含两亲型聚合物稳定剂以形成乳液,然后

D) 使分散体进行脱水处理,从含水颗粒蒸发除去水,从而形成固体颗粒,该颗粒包含分布在整个基质聚合物中的着色剂,

其中在蒸馏过程中通过蒸发除去盐的挥发性抗衡离子组分,并且将基质聚合物转化成其游离酸或游离碱的形式。

本发明第一方面的颗粒以及按照本发明第二方面的方法所获得的产品可产生强化的视觉特性,而且聚合物基质不会使任何包埋的着色剂释放出来,即使在经过长期使用之后也是如此。

如果对聚合物基质进行交联的话,就可以使聚合物产品得到进一步的增强。在前述方法中包括交联步骤,就可实现交联。在聚合物中包括自交联基团就可实现该目的,自交联基团比如是带有羟甲基官能团的单体重复单元。不过,优选通过在水相聚合物中包括交联剂的方式实现交联。交联剂一般是可与聚合物链上的官能团发生反应的化合物。如果聚合物链含有阴离子基团时,适宜的交联剂可以是氮丙啶、双环氧化合物、碳二酰胺、硅烷或多价金属,比如铝或

错。特别优选的交联剂是碳酸锆铵。特别优选的其它类型交联剂包括可在聚合物链之间形成共价键的化合物，比如硅烷或双环氧化合物。

5 交联过程最好在脱水步骤中进行。因此在包括交联剂时，交联剂直到开始脱水时为止一般都保持惰性。

事实表明，如果疏水单体能够形成玻璃化转变温度高于 50℃的均聚物，玻璃化转变温度优选高于 60℃或 80℃，那么利用该疏水单体的特定组合来制造聚合物，就可以大大改善该聚合物在着色剂不透过性方面的性能。疏水单体指的是在水中的溶解度小于 5g/100ml 10 水的单体。

聚合物玻璃化转变温度 (T_g) 的定义可参见 Encyclopedia of Chemical Technology, 第 19 卷, 第 4 版, 第 891 页, 它指的是低于该温度时, (1) 整个分子的跃迁运动和 (2) 链中 40-50 个碳原子的链段的弯曲 (coiling) 和伸展 (uncoiling) 运动均被冻结的温 15 度。因此低于 T_g 时, 聚合物将无法流动而且不再具有橡胶弹性。聚合物的 T_g 可以采用差示扫描量热法 (DSC) 进行测定。测试时, 将 T_g 已知的参比样品和测试样品按照线性温度程序分别且平行加热。利用两个加热器使两个样品保持相同的温度。监控加热时两个加热器上所施加的能量, 并将二者之差以参比温度为函数绘制成图, 将 20 二者之差变换为以温度为函数的比热值。随着参比温度的升高或降低, 测试样品在发生某一转变时, 样品为保持该温度所需的热量就会增大或减小, 这取决于该转变是放热还是吸热的。图 1 是玻璃化转变温度的典型曲线。

颗粒的平均粒径一般小于约 100μm。平均粒径一般还可以更小, 25 比如小于 70 或 80μm, 通常小于 40 或 50μm, 平均粒径一般为 750nm~40μm。平均粒径优选 10~40μm, 一般为 20~40μm。平均粒径是按照文献中详细记载的标准程序通过 Coulter 粒径分析仪测定的。

不受理论所限, 据信通过采用离子型单体与所述疏水单体的特定组合, 可以获得疏水度和硬度均适当的聚合物, 这么做看起来有助于改善着色剂不透过性。 30

所述疏水单体的具体实例包括苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸异

冰片酯。

事实表明,如果某一烯属不饱和羧酸酯无法形成玻璃化转变温度至少为 50℃的均聚物,那么将疏水单体替换为该羧酸酯时,就会损害聚合物的不透过性。进一步优选 Tg 至少为 60℃,甚至至少为 80℃。比如,将本发明疏水单体替换成其它(甲基)丙烯酸酯,比如丙烯酸 2-乙基己酯,是不适宜的。如果所用的单体能够形成 Tg 非常高的聚合物,一般都能获得最好的效果。因此,采用丙烯酸乙酯或丙烯酸丙酯作为疏水单体时,就会制造出不太优选的产品。

离子型单体可以含有阴离子或阳离子基团,或者可以是潜藏性(potential)离子型单体,比如酸酐形式单体。离子型单体优选烯属不饱和阴离子单体或潜藏性阴离子单体。适宜的阴离子单体包括(甲基)丙烯酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐、巴豆酸、(甲基)烯丙基磺酸、乙烯基磺酸和 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸。优选的阴离子单体是羧酸或酸酐。

当离子型单体是阴离子单体时,比如羧酸或酸酐,挥发性抗衡离子可以是氨或挥发性胺组分。因此,可以将聚合物制造成游离酸形式的聚合物,然后利用氢氧化铵或挥发性胺如乙醇胺的含水溶液中和之。或者,可通过阴离子单体铵盐或挥发性胺盐与疏水单体的共聚反应来制备聚合物。

基质聚合物一般可通过任何适宜的聚合反应方法进行制备。比如,可方便地通过含水乳液聚合法来制造聚合物,比如参见 EP-A-697423 或 US-A-5071036。然后添加氢氧化铵或挥发性胺的含水溶液对聚合物进行中和。

在典型的聚合反应方法中,将疏水单体与阴离子单体的共混物在含有适量乳化剂的含水相中进行乳化。乳化剂一般可以是适于形成含水乳液的任何市售乳化剂。要求这些乳化剂在含水相中的溶解度大于它们在单体/水不混溶相中的溶解度,因此其亲水亲油平衡值(HLB)可能会很大。可通过已知的乳化技术对单体进行乳化,包括剧烈搅拌或剪切单体/含水相,或者将单体/含水相输送通过筛网或筛目。然后采用任何适宜的引发剂体系进行聚合反应,比如 UV 引发剂或热引发剂。适宜的聚合反应引发技术可以是,将含水乳液升温至 70℃或 80℃以上,然后添加占单体重量 50-1000ppm 的过硫酸铵。

基质聚合物的分子量一般为至多 200,000 (采用工业标准参数利用 GPC 法测得)。聚合物的分子量优选低于 50,000, 比如 2,000 ~ 20,000。基质聚合物的理想分子量一般为约 8,000 ~ 12,000。

5 单体共混物一般可以含有至少 50 重量%的疏水单体,其余部分由阴离子单体构成。尽管通常疏水单体的含量一般至少为 60 重量%,但组合物优选含有 65-90 重量%的疏水性聚合物,比如约 70 或 75 重量%。

10 基质聚合物特别优选苯乙烯与丙烯酸铵的共聚物。如果在本发明方法中采用了交联剂,那么更优选使用该聚合物,尤其当交联剂是碳酸铵铵时。

在本发明方法的替代性方案中,离子型单体可以是阳离子单体或者潜藏性阳离子单体,比如烯属不饱和胺。在本发明这一方案中,挥发性抗衡离子组分是挥发性酸组分。因此,在本发明这一方案中,基质聚合物可以按照与前述阴离子基质聚合物类似方式的形成,除了将阴离子单体替换成阳离子单体或潜藏性阳离子单体以外。如果
15 所制备的聚合物是游离胺与疏水单体共聚物形式的聚合物,那么在中和时一般都通过引入适宜的挥发性酸,比如乙酸、甲酸甚至碳酸。优选以挥发性羧酸来中和聚合物。

20 阳离子单体或潜藏性阳离子单体与疏水单体的用量比一般与前述阴离子单体的用量比相同。

颗粒中可包埋一种或多种着色剂,而且着色剂可以是任何着色剂,比如染料、颜料或色淀(lake)。适宜的着色剂一般包括任何有机或无机颜料,或者经 CTFA 和 FDA 证明可用于化妆品中的那些着色剂,比如色淀、氧化铁、二氧化钛、硫化铁或可用于化妆品配制剂的其它常规颜料。颜料的实例包括无机颜料,比如炭黑、D&C Red7、
25 钙色淀、D&B Red 30、滑石色淀、D&C Red 6、钡色淀、Russet 氧化铁、氧化铁黄、氧化铁棕、滑石、高岭土、云母、云母钛、氧化铁红、硅酸镁和二氧化钛;以及有机颜料,比如 Red No 202、Red No 204、Red No 205、Red No 206、Red No 219、Red No 228、Red No 404、
30 Yellow No 205、Yellow No 401、Orange No 401、Blue No 404。油溶性染料的实例包括 Red No 505、Red No 501、Red No 225、Yellow No 404、Yellow No 405、Yellow No 204、Orange No 403、Blue No

403、Green No 202 和 Purple No 201。瓮 (vaf) 染料的实例是 Red No 226、Blue No 204 和 Blue No 201。色淀染料的实例包括各种铝、钙或钡色淀型酸性染料。

也可以采用常规染料，它们可以是油溶性或水溶性的。优选的着色剂是水溶性染料的含水溶液。于本发明适宜的染料包括 FD&C Blue No 11、FD&C Blue No 12、FD&C Green No 13、FD&C Red No 13、FD&C Red No 140、FD&C Yellow No 15、FD&C Yellow No 16、D&C Blue No 14、D&C Blue No 19、D&C Green No 15、D&C Green No 16、D&C Green No 18、D&C Orange No 14、D&C Orange No 15、D&C Orange No 110、D&C Orange No 111、D&C Orange No 117、D&C Red No 14、D&C Red No 16、D&C Red No 17、D&C Red No 18、D&C Red No 19、D&C Red No 117、D&C Red No 119、D&C Red No 121、D&C Red No 122、D&C Red No 127、D&C Red No 128、D&C Red No 130、D&C Red No 131、D&C Red No 134、D&C Red No 139、D&C Red No 140、D&C Violet No 12、D&C Yellow No 17、D&C Yellow No 17、D&C Yellow No 18、D&C Yellow No 111、D&C Brown No 11、Ext. D&C Violet No 12、D&C Blue No 16 和 D&C Yellow No 110。这类染料是已知的市售材料，其化学结构可参见比如 21 C.F.R. Part 74 (1988 年 3 月 1 日修订) 和 CTFA Cosmetic Ingredient Handbook, (1988), Cosmetics 出版, Toiletry and Fragrancy Association, Inc. 这些出版物在此参考引入。

着色剂可以是潜着色物质，比如在与适当的触发机构接触时可显色的成色体，该触发机构比如是热或辐照。适宜地，可将这类包埋成色体涂布在适宜的基底之上或者引入适宜的基底之中，然后进行处理而使其显色。聚合物颗粒中含有成色体的好处是，有利于加工而且更易于按所需方式将聚合物颗粒引入基底之中。即使被包埋在聚合物颗粒内部，仍可以对成色体进行活化。

着色剂也可以是荧光化合物和/或生色团化合物。适宜的着色剂可以是荧光增白剂 (FWA)。

本发明方法涉及将含有着色剂的基质聚合物的含水溶液分散在水不混溶性液体中。水不混溶性液体一般是有机液体或有机液体的共混物。优选的有机液体是非挥发性石蜡油与挥发性石蜡油的混合

物。两种油可以按等量比使用，但在使用时一般优选非挥发性油过量，比如大于 50~75 重量份的非挥发性油和 25~小于 50 重量份的挥发性油。

5 在本发明第二方面的方法中，本发明要求在水不混溶性液体中包括高分子两亲性稳定剂。两亲性稳定剂可以是任何适宜的市售两亲性稳定剂，比如 HYPERMER (注册商标)(从 ICI 获得)。适宜的稳定剂也包括 WO-A-97/24179 所述的稳定剂。虽然除了两亲性稳定剂之外，还可以包括其它稳定剂材料，比如表面活性剂，但一般优选包含两亲性稳定剂只此一种稳定剂材料。

10 在本发明方法中，脱水步骤可以按照任何适宜的方式进行。适宜地可通过真空蒸发油分散体的方式进行脱水。这一般需要升高的温度，比如温度为 30℃或更高。虽然可以采用更高的温度比如 80-90℃，但温度一般优选低于 60℃或 70℃。

15 除了真空蒸馏以外，还可以通过喷雾干燥法进行脱水。适宜地可通过 WO-A-97/34945 所述的喷雾干燥法达到该目的。

脱水步骤从基质聚合物含水溶液中除去水份，而且还除去挥发性抗衡离子组分，从而获得干燥的聚合物基质，它不溶于水而且在水中也不溶胀，其内部含有分布在整个聚合物基质中的着色剂。

20 本发明也包括聚合物颗粒，该颗粒可通过本发明第二方面的方法获得。

在本发明进一步的方面中，提供了化妆品组合物，它包含化妆品可接受的基料和聚合物颗粒，该聚合物颗粒是本发明第一方面的聚合物颗粒，或者是按照本发明第二方面的方法而获得的聚合物颗粒。

通过以下实施例对本发明进行说明。

25 实施例 1—油中蓝染料聚合物颗粒的制备

将 10g Cibracron Blue P2R 染料溶解在 396g 25%苯乙烯/丙烯酸铵共聚物溶液中，然后添加 9.9g 50%碳酸锆铵，形成含水溶液。

将 50g 20%聚合物稳定剂、89g Kristol M14 油和 70.4g Isopar G 溶剂混合在一起，制备油溶液。

30 在搅拌下将含水溶液添加到油溶液中，然后用高剪切 Silverson 混合机均质成油包水型乳液。乳化 15min 后，再添加 179g Isopar G 稀释剂。

将所得到的乳液转移到具备真空蒸馏功能的树脂罐中。使乳液升温到 25℃，在恒温约 30℃和减压下蒸馏水/Isopar G 混合物。监控水和溶剂的体积，同时继续蒸馏直至馏出液中不再收集到水，然后在真空下将温度升至 100℃。然后使经过干燥的油中染料聚合物颗粒在 100℃下保持 60min，以除去氨并且使羧酸化苯乙烯基基质聚合物交联成不溶于水的形式。

冷却烧瓶中的物质。染料聚合物颗粒的油分散体很稳定，其平均粒径小于 2μm。

实施例 2—油中红染料聚合物颗粒的制备

10 重复实施例 1，除了以 10g 水溶性红染料代替 Cibracron Blue 染料。

获得的是油中红染料聚合物颗粒分散体。

实施例 3—油中红颜料聚合物颗粒的制备

15 重复实施例 1，除了将 10g 红颜料分散在聚合物溶液的含水溶液中。

获得的是包封在聚合物基质中的红颜料油分散体。

实施例 4—采用喷雾干燥法进行脱水

20 重复实施例 1，除了采用 WO-A-97/34945 实施例 1 所述的喷雾干燥法，而非采用真空蒸馏脱水法。

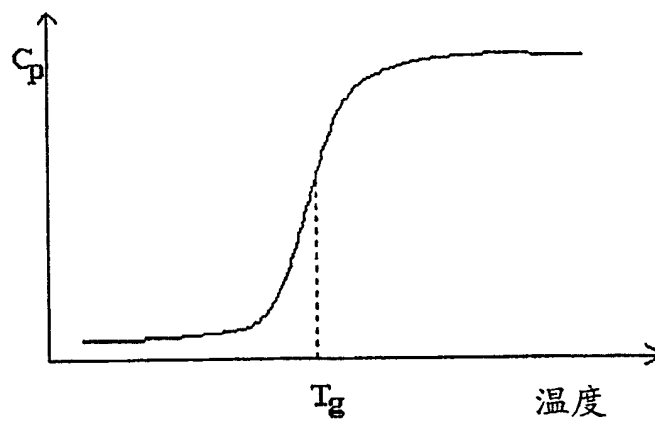


图 1