

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 681**

51 Int. Cl.:

C08J 3/12 (2006.01)

C08L 25/14 (2006.01)

C08F 2/24 (2006.01)

C09B 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2009 E 09742009 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **26.01.2011 EP 2276797**

54 Título: **Colorantes encapsulados a base de polímeros para secar por rociado**

30 Prioridad:

09.05.2008 EP 08155935

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.02.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Ludwigshafen
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**MISTRY, KISHOR, KUMAR y
BAXTER, MARK, CHRISTOPHER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 394 681 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Colorantes encapsulados a base de polímeros para secar por rociado

La invención se relaciona con un proceso mejorado para la preparación de partículas de polímero que comprenden una cantidad efectiva de por lo menos un colorante, tal como pigmentos, tintes o lacas.

5 Los documentos WO 2005/123009 y WO 123796 describen un proceso para la preparación de partículas de polímero que contienen dentro de su estructura de polímero por lo menos un colorante. Estos polímeros de color encapsulados se obtienen de emulsiones agua en aceite. El proceso utiliza grandes cantidades de solventes y estabilizantes de hidrocarburo. Los solventes de hidrocarburo se tienen que retirar de la emulsión en una etapa de proceso posterior.

10 Un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso más conveniente y técnicamente más factible que es útil para la preparación de composiciones cosméticas y/o de cuidado personal. Estas composiciones comprenden partículas poliméricas que contienen colorantes encapsulados o atrapados y retienen el colorante durante periodos extendidos y también cuando se someten a diferentes ambientes. Esto es especialmente importante cuando los colorantes son tintes particularmente solubles en agua, en donde es generalmente difícil de retener
15 permanentemente en el tinte. En una composición cosmética, si el tinte no se retiene permanente, esto puede deteriorar el efecto visual del cosmético después de uso prolongado.

Se ha encontrado sorprendentemente que el secado por rociado de una emulsión acuosa que no contiene solventes de hidrocarburo es un método alternativo para la preparación de partículas de polímero contenidas dentro de su estructura de polímero en por lo menos un colorante.

20 La invención se relaciona con un proceso mejorado para preparar partículas de polímero que comprenden una cantidad efectiva de por lo menos un colorante, una matriz de polímero y partículas secundarias distribuidas dentro de la matriz de polímero, en donde la matriz de polímero se forma de una mezcla de monómeros que comprende un primer monómero, que es un monómero iónico etilénicamente insaturado, y un segundo monómero, que es un monómero hidrófobo etilénicamente insaturado y que es capaz de formar un homopolímero de la temperatura de transición vítrea por encima de 50° C como se determina mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC), en
25 donde las partículas secundarias comprenden un polímero hidrófobo que se forma de un monómero hidrófobo etilénicamente insaturado que es capaz de formar un polímero de temperatura de transición vítrea por encima de 50° C y opcionalmente otros monómeros, y en donde el polímero hidrófobo es diferente de la matriz polimérica, cuyo proceso consiste esencialmente de las etapas:

30 A) Preparar una emulsión de un polímero formado de una mezcla de monómero en una fase acuosa que comprende el primer y segundo monómeros, que forman las partículas secundarias en la fase acuosa o combinar las partículas secundarias con la fase acuosa;

B) Agregar a la fase acuosa una cantidad efectiva de color de por lo menos un colorante;

C) Dispersar el colorante y homogenizar la fase acuosa; y

35 D) Someter la emulsión para deshidratación en una unidad de secado por rociado.

La invención se relaciona adicionalmente con un proceso para la preparación de composiciones cosméticas o de cuidado personal, que comprende procesar adicionalmente las composiciones cosméticas o de cuidado personal de las partículas de polímero que se pueden obtener mediante el proceso definido anteriormente.

40 Las mezclas de colorante en micropartículas de acuerdo con la invención tienen desempeño visual mejorado, tal como una apariencia similar a piel más natural. Adicionalmente el polímero de matriz no se rompe bajo condiciones de formulación o manipulación rigurosas, reteniendo así los efectos estéticos deseables durante almacenamiento y uso.

45 Preferiblemente el primer monómero utilizado para formar el polímero de matriz está presente en la forma de sal de un componente volátil que forma un contraión. Durante la etapa de deshidratación D) se evapora el componente volátil de la sal. Esto significa que por lo menos se evapora una parte del componente de contraión. Por ejemplo, en el evento que la matriz de polímero se forma mediante la sal de amonio de las unidades de monómero, el componente de amoniaco volátil se evaporará en la etapa de deshidratación. Durante la etapa de destilación el polímero de matriz luego se convertirá a su forma de ácido libre.

Las partículas útiles en la invención comprenden un colorante. El colorante se puede seleccionar de pigmentos, tintes o lacas. En el proceso para preparar las partículas es particularmente deseable que el colorante se disuelva o disperse en la fase acuosa de tal manera que se llega a distribuir a través del polímero de matriz.

5 Las micropartículas poliméricas descritas anteriormente exhiben resistencia mejorada a la ruptura en combinación con desempeño visual mejorado. Adicionalmente, la matriz de polímero no permite que el colorante atrapado se libere aún bajo uso programado. Es particularmente deseable proporcionar partículas en las que el colorante se distribuye a través del polímero de matriz y en donde el polímero de matriz es impermeable al colorante.

10 La rigidez de la matriz de polímero se puede mejorar adicionalmente si se entrecruza el polímero de matriz. Esto se puede efectuar al incluir una etapa de entrecruzamiento en el proceso. Esto se puede lograr al incluir grupos de auto entrecruzamiento en el polímero, por ejemplo unidades de repetición de monómero que llevan una funcionalidad de metilol. Preferiblemente, el entrecruzamiento se logra al incluir un agente de entrecruzamiento con el polímero de fase acuosa. Los agentes de entrecruzamiento adecuados son compuestos que reaccionan con los grupos funcionales en la cadena de polímero. Por ejemplo, cuando la cadena de polímero contiene grupos aniónicos, los agentes de entrecruzamiento adecuados incluyen aziridinas, diepóxidos, carbodiamidas, silanos o metales multivalentes, por ejemplo aluminio, zinc o zirconio. Un agente de entrecruzamiento particularmente preferido es carbonato de zirconio y amonio u óxido de zinc. Otra clase particularmente preferida de agentes de entrecruzamiento incluye compuestos que forman enlaces covalentes entre las cadenas de polímero, por ejemplo silanos o diepóxidos. El proceso de entrecruzamiento ocurre deseablemente durante la etapa de deshidratación.

20 Se ha encontrado que los polímeros formados de la combinación especial de un monómero hidrófobo que es capaz de formar un homopolímero de la temperatura de transición vítrea en exceso de 50° C, preferiblemente mayor de 60 o 80° C, exhiben desempeño considerablemente mejorado con respecto a la impermeabilidad para el colorante así como también otros activos. Monómero hidrófobo significa que el monómero tiene una solubilidad en agua de menos de 5 g por 100 ml de agua.

25 La temperatura de transición vítrea (Tg) para un polímero se define en the Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Volumen 19, cuarta de edición, página 891, como la temperatura por debajo del que (1) el movimiento transicional de las moléculas completas y (2) el embobinado y desembobinado de 40 a 50 segmentos de cadenas de átomos de carbono se congelan. Sin embargo, por debajo de su Tg un polímero exhibiría flujo o elasticidad de caucho. El Tg de un polímero se puede determinar utilizando Calorimetría de exploración diferencial (DSC).

30 De manera general el diámetro de tamaño de partícula promedio de las partículas es menos de aproximadamente 100 mm (micras, micrómetros). Preferiblemente el diámetro de tamaño de partícula promedio está en el rango de aproximadamente 1 a 60 mm, por ejemplo 1 a 40 mm y especialmente entre 1 y 30 mm. El tamaño de partícula promedio se determina mediante un analizador de tamaño de partícula Sympatec HELOS de acuerdo con los procedimientos estándar bien documentados en la literatura.

35 La mezcla de monómero para producir el polímero de matriz puede contener por lo menos 50 % en peso de monómero hidrófobo, el resto se forma de monómeros iónicos. De acuerdo con una realización preferida, el monómero hidrófobo estará presente en cantidades de por lo menos 60 % en peso. Las composiciones preferidas contienen entre 65 y 90% en peso del polímero hidrófobo, por ejemplo alrededor de 70 o 75 %.

40 Ejemplos específicos de los monómeros hidrófobos incluyen estireno, alquil C1-C4(met)acrilato, tal como metil metacrilato, metil acrilato, etil (met)acrilato o n- o butil (met)-acrilato terciario, fenil metacrilato, cicloalquil C5-C12 (met) acrilato, tal como ciclohexil metacrilato o isobornil metacrilato.

De acuerdo con una realización preferida, el Tg debe estar por encima de 60° C o por encima de 80° C.

45 El monómero iónico puede contener grupos aniónicos o catiónicos, o alternativamente pueden ser potencialmente iónicos, por ejemplo en la forma de un anhídrido ácido. Preferiblemente el monómero iónico es un monómero potencialmente aniónico o aniónico etilénicamente insaturado. Los monómeros potencialmente aniónicos o aniónicos adecuados incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etil acrílico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, ácido crotónico, ácido vinil acético, ácido (met)alil sulfónico, ácido vinil sulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico. Los monómeros aniónicos preferidos son ácidos carboxílicos o anhídridos ácidos, tal como ácido (met)acrílico.

50 Cuando el monómero iónico es aniónico, por ejemplo un ácido carboxílico o anhídrido, el contraión volátil puede ser amoniaco o un componente de amina volátil. El componente de amina volátil es un líquido que se puede evaporar a temperaturas bajas a moderadas, por ejemplo mediante temperaturas de hasta 200° C. Preferiblemente, será posible evaporar la amina volátil bajo presión reducida a temperaturas por debajo de 100 ° C. El polímero se puede producir en forma de ácido libre y luego se neutraliza con una solución acuosa de hidróxido de amonio o una amina volátil, por ejemplo etanolamina, metanolamina, 1-propanolamina, 2-propanolamina, dimetanol-amina o

dietanolamina. Alternativamente el polímero se puede preparar al copolimerizar la sal de amonio o amina volátil de un monómero aniónico con el monómero hidrófobo.

El polímero de matriz se puede preparar mediante cualquier proceso de polimerización adecuado. Por ejemplo, el polímero se puede preparar mediante polimerización de emulsión acuosa, tal como la descrita en el documento EP-A-697423 o Especificación de Patente Estadounidense No. 5,070,136. El polímero luego se puede neutralizar mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de amonio o una amina volátil.

En un proceso de polimerización típico, la mezcla de monómero hidrófobo y monómero aniónico se emulsifica en una fase acuosa que contiene una cantidad adecuada de agente emulsificante. El agente emulsificante puede ser cualquier agente emulsificante comercialmente disponible para formar emulsión acuosa. Estos agentes emulsificantes tenderán a ser más solubles en la fase acuosa que en la fase de monómero inmiscible en agua y así tenderá a exhibir un balance lipófilo e hidrófilo alto (HLB). La emulsificación del monómero se puede efectuar mediante técnicas de emulsificación conocidas, que incluyen someter la fase de monómero/acuosa a agitación vigorosa o corte o alternativamente pasar la fase de monómero/acuosa a través de un tamiz o malla. La polimerización luego se puede efectuar mediante el uso de un sistema iniciador adecuado, por ejemplo un iniciador UV o iniciador térmico. Una técnica adecuada para iniciar la polimerización elevaría la temperatura de una emulsión acuosa de monómero por encima de 70 o 80° C y luego agregar entre 50 y 1000 ppm de persulfato de amonio en peso de monómero.

El polímero de matriz tiene un peso molecular de hasta 200,000 (determinado por GPC utilizando parámetros industriales estándar). Preferiblemente el polímero tiene un peso molecular por debajo de 50,000, por ejemplo 2,000 a 20,000. De acuerdo con una realización preferida, el peso molecular óptimo para el polímero de matriz es alrededor 6,000 a 12,000.

Un polímero de matriz particularmente preferido es un copolímero de estireno con acrilato de amonio. Más preferiblemente se utiliza este polímero cuando el proceso emplea un agente de entrecruzamiento, que es especialmente carbonato de zirconio y amonio u óxido de zinc.

En una versión alternativa del proceso, el monómero iónico puede ser catiónico o potencialmente catiónico, por ejemplo una amina etilénicamente insaturada. En esta forma de la invención el componente contraiónico volátil es un componente ácido volátil. El polímero de matriz se puede formar en una forma análoga al polímero de matriz aniónico mencionado anteriormente, excepto que el monómero aniónico se reemplaza por un monómero catiónico o potencialmente catiónico. En el evento que el polímero se prepara en la forma de un copolímero de una amina libre y monómero hidrófobo, este se neutraliza al incluir un ácido volátil adecuado, por ejemplo ácido acético o ácido fórmico. Preferiblemente el polímero se neutraliza mediante un ácido carboxílico volátil.

Los monómeros potencialmente catiónicos o catiónicos adecuados incluyen dialquil aminoalquil (met) acrilatos, dialquil aminoalquil (met) acrilamidas o alil aminas y otras aminas etilénicamente insaturadas y sus sales de adición ácidas. Los dialquil aminoalquil (met)acrilatos adecuados incluyen dimetil aminometil acrilato, dimetil aminometil metacrilato, 2-dimetilaminoetil acrilato, dimetil aminoetil metacrilato, dietil aminoetil acrilato, dietil aminoetil metacrilato, dimetil aminopropil acrilato, dimetil aminopropil metacrilato, dietil aminopropil acrilato, dietil aminopropil metacrilato, dimetil aminobutil acrilato, dimetil aminobutil metacrilato, dietil aminobutil acrilato y dietil aminobutil metacrilato. Las dialquil aminoalquil (met) acrilamidas típicas incluyen dimetil aminometil acrilamida, dimetil aminometil metacrilamida, dimetil aminoetil acrilamida, dimetil aminoetil metacrilamida, dietil aminoetil acrilamida, dietil aminoetil metacrilamida, dimetil aminopropil acrilamida, dimetil aminopropil metacrilamida, dietil aminopropil acrilamida, dietil aminopropil metacrilamida, dimetil aminobutil acrilamida, dimetil aminobutil metacrilato, dietil aminobutil acrilato y dietil aminobutil metacrilamida. Las alil aminas típicas incluyen dielil amina y trialil amina.

Las partículas secundarias comprenden un polímero hidrófobo que se ha formado de un monómero hidrófobo etilénicamente insaturado que es capaz de formar un homopolímero de la temperatura de transición vítrea en exceso de 50° C y opcionalmente otros monómeros, que el polímero hidrófobo es diferente del polímero de matriz. El monómero hidrófobo etilénicamente insaturado puede ser cualquiera de los monómeros definidos anteriormente con respecto al monómero secundario utilizado para formar el polímero de matriz. Preferiblemente, el monómero hidrófobo es igual al segundo monómero utilizado para formar el polímero de matriz. Los ejemplos específicos de dichos monómeros hidrófobos incluyen estireno, metil (met)acrilato, butil metacrilato terciario, fenil metacrilato, ciclohexil metacrilato e isobornil metacrilato. Preferiblemente el monómero hidrófobo es estireno.

El monómero hidrófobo se puede polimerizar solo o alternativamente se puede polimerizar opcionalmente como uno o más de otros monómeros hidrófobos como se definió anteriormente. Se pueden incluir otros monómeros que no son monómeros hidrófobos capaces de formar un homopolímero de la temperatura de transición vítrea en exceso de 50° C, tal como monómeros hidrófobos, por ejemplo alquilo de cadena más larga y ésteres de ácido acrílico o metacrílico, tal como 2-etilhexil acrilato o estearil acrilato. En el evento que se incluyan dichos monómeros, estos deben estar presentes en una cantidad de no más de 20 % en peso, con base en el peso de los monómeros

utilizados para las partículas secundarias. Preferiblemente, estos monómeros estarán presentes en cantidades de menos de 10 % en peso y más preferiblemente menos de 5 % en peso.

5 Alternativamente el otro monómero puede ser un monómero hidrófilo. El monómero hidrófilo puede ser no iónico, por ejemplo acrilamida, o puede ser iónico, por ejemplo como se define con respecto al primer monómero utilizado para formar el polímero de matriz. Dichos monómeros tienden a ser utilizados en proporciones más pequeñas de tal manera que el polímero es hidrófobo. Cuando se incluyen dichos monómeros, estos deben estar presentes en una cantidad de no más de 20 % en peso con base en el peso de los monómeros utilizados para las partículas secundarias. Preferiblemente, estos monómeros estarán presentes en una cantidad de menos de 10 % en peso y más preferiblemente menos de 5 % en peso.

10 Se prefiere particularmente que las partículas secundarias comprendan un polímero hidrófobo que se formado completamente de uno o más monómeros hidrófobos etilénicamente insaturados que son capaces de formar un homopolímero de la temperatura de transición vítrea en exceso de 50° C. Un polímero hidrófobo particularmente adecuado es un copolímero de estireno y metil metacrilato o un homopolímero de estireno. El polímero de estireno con metil metacrilato de manera general comprenderá por lo menos 40 % en peso de estireno y hasta 60 % en peso metil metacrilato. Preferiblemente, el copolímero tendrá una relación en peso de estireno a metil metacrilato de entre 15 50:50 a 95:5 y más preferiblemente 60:40 a 80:20, particularmente preferiblemente 70:30 a 75:25.

20 Las partículas secundarias tendrán un tamaño de partícula promedio por debajo de 1 mm, particularmente por debajo de 750 nm. Preferiblemente, las partículas secundarias tendrán un tamaño de partícula promedio en el rango entre 50 y 500 nm. Las partículas secundarias se pueden preparar mediante cualesquier medios convencionales, tal como polimerización de emulsión acuosa. Preferiblemente, las partículas se preparan mediante polimerización de micro-emulsión acuosa de acuerdo con cualquier proceso de polimerización de micro-emulsión típico documentado en la técnica anterior, por ejemplo como se describe en los documentos EP-A-531 005 o EP-A-449 450.

25 Las partículas secundarias se pueden preparar al formar a micro-emulsión que comprende una fase acuosa continua (entre 20 y 80 % en peso), una fase de aceite dispersa que comprende el monómero (entre 10 y 30% en peso), y tensoactivo y/o estabilizante (entre 10 y 70% en peso). De manera general, el tensoactivo y/o estabilizante existirá predominantemente de la fase acuosa. Un tensoactivo y/o estabilizante preferido es una solución acuosa del polímero utilizado para formar la matriz polimérica. Un tensoactivo/estabilizante particularmente preferido es un copolímero de acrilato de amonio con estireno, como se definió anteriormente en relación con el polímero de matriz.

30 La polimerización del monómero en la micro-emulsión se puede efectuar mediante un sistema de inicio adecuado, por ejemplo un iniciador UV o iniciador térmico. Una técnica adecuada para iniciar la polimerización es, por ejemplo, elevar la temperatura de la emulsión acuosa de monómero por encima de 70 o 80° C y luego agregar entre 50 y 1000 ppm de persulfato de amonio o un compuesto azo tal como azodiisobutironitrilo en peso de monómero. Alternativamente, un peróxido, por ejemplo un peróxido curado a temperatura ambiente, o se puede utilizar un foto- 35 iniciador. Se puede preferir que la polimerización se lleve cabo aproximadamente a temperatura ambiente, por ejemplo con un fotoiniciador.

Las partículas secundarias comprenden un polímero que tiene un peso molecular de hasta 2,000,000 (determinado por GPC utilizando los parámetros industriales estándar). Preferiblemente el polímero tiene un peso molecular por debajo de 500,000, por ejemplo 5,000 a 300,000. El peso molecular óptimo para las partículas secundarias poliméricas está entre 100,000 y 200,000.

40 Se prefiere que las partículas secundarias tengan una configuración de cápsula de núcleo en la que el núcleo comprende el polímero hidrófobo rodeado por una cápsula polímero. Más preferiblemente las partículas secundarias comprenden un núcleo que comprende el polímero hidrófobo y una cápsula que comprende el polímero de matriz. Es particularmente preferible que la cápsula del polímero de matriz se forme alrededor del núcleo del polímero hidrófobo y durante polimerización.

45 Las partículas de acuerdo con el proceso de la invención comprenden un colorante. Estas pueden comprender adicionalmente ingredientes activos adicionales, por ejemplo absorbentes UV, reflejantes UV, retardantes de llamas o materiales de seguimiento de tintes activos.

50 Las partículas atrapan uno o más colorantes, por ejemplo un tinte, pigmento o laca. Los colorantes adecuados incluyen cualesquier pigmentos o colorantes orgánicos e inorgánicos aprobados para uso en cosméticos por la CTFA y la FDA tal como lacas, óxidos de hierro, dióxido de titanio, sulfuros de hierro u otros pigmentos convencionales utilizados en formulaciones cosméticas.

Ejemplos de pigmentos adecuados incluyen pigmentos inorgánicos tal como negro de humo, D&C rojo 7, laca de calcio, D&C rojo 30, laca de talco, D&C rojo 6, laca de bario, óxido de hierro rojizo, óxido de hierro amarillo, óxido de hierro marrón, talco, caolín, mica, mica titanio, óxido de hierro rojo, silicato de magnesio y óxido de titanio; y

pigmentos orgánicos tal como rojo No. 202, rojo No. 204, rojo No. 205, rojo No. 206, rojo No. 219, rojo No. 228, rojo No. 404, Amarillo No. 205, Amarillo No. 401, Naranja No. 401 y Blue No. 404. Ejemplos de tintes de tina son rojo No. 226, Blue No. 204 y Blue No. 201. Ejemplos de tintes de laca incluyen diversos tintes ácidos que se lacan con aluminio, calcio o bario.

5 En una realización el colorante es una solución acuosa de un tinte soluble en agua. Dichos tintes pueden incluir FD&C Blue No. 11, FD&C Blue No. 12, FD&C Verde No. 13, FD&C rojo No. 13, FD&C rojo No. 140, FD&C Amarillo No. 15, FD&C Amarillo No. 16, D&C Blue No. 14, D&C Blue No. 19; D&C Verde No. 15, D&C Verde No. 16, D&C Verde No. 18, D&C Naranja No. 14, D&C Naranja No. 15, D&C Naranja No. 110, D&C Naranja No. 111, D&C Naranja No. 117, FD&C rojo No. 14, D&C rojo No. 16, D&C rojo No. 17, D&C rojo No. 18, D&C rojo No. 19, D&C rojo No. 117, D&C rojo No. 119, D&C rojo No. 121, D&C rojo No. 122, D&C rojo No. 127, D&C rojo No. 128, D&C rojo No. 130, D&C rojo No. 131, D&C rojo No. 134, D&C rojo No. 139, FD&C rojo No. 140, D&C VioletaNo. 12, D&C Amarillo No. 17, Ext. D&C Amarillo No. 17, D&C Amarillo No. 18, D&C Amarillo No. 111, D&C Marrón No. 11, Ext. D&C VioletaNo. 12, D&C Blue No. 16 y D&C Amarillo No. 110.

15 Los tintes anteriores son materiales comercialmente disponibles bien conocidos, con su estructura química que se describe, por ejemplo, en 21 C. F. R. Parte 74 (como se revisó en Abril 1, 1988) y en the CTFA Cosmetic Ingredient Handbook 1988, publicado por the Cosmetics, Toiletry and Fragrances Association, Inc.

20 Los tintes certificados pueden ser solubles en agua o, preferiblemente, lacas de los mismos. Las lacas son pigmentos orgánicos preparados al precipitar un tinte soluble en un reactivo o estrato absorbente, que es una parte esencial de la composición que contiene el pigmento. La mayoría de lacas son aluminio, bario o calcio derivado. Estos pigmentos insolubles se utilizan en su mayoría en productos de maquillaje, polvos o líquidos, cuando se desea un color temporal que no manche la piel, como lo tienden a hacer los tintes solubles en aceite. Las lacas se utilizan en estos productos junto con colores inorgánicos, tal como óxido de hierro, óxido de zinc y dióxido de titanio.

25 El colorante también puede ser una sustancia que es un colorante inactivo, por ejemplo un formador de color que exhibe un color en exposición a un mecanismo activador adecuado, por ejemplo calor o irradiación. Dichos formadores de color atrapados se pueden cubrir en o incorporar en sustratos adecuados y luego se tratan para exhibir el color. El formador de color se puede activar todavía a pesar de que está atrapado dentro de la partícula del polímero.

30 Las siguientes tablas mencionan tintes y colorantes actualmente disponibles aprobados para uso en alimentos, fármacos y/o cosméticos. El colorante seleccionado para uso aquí se selecciona preferiblemente de las siguientes listas de ejemplo.

TABLA 1 - Tintes certificados para uso en alimentos, fármacos, cosméticos (colores FDC)

FD&C Blue No. 1	FD&C Verde No. 3	FD&C rojo No. 4
FD&C rojo No. 40	FD&C Amarillo No. 5	FD&C Amarillo No. 6

TABLA 2 - Tintes certificados para fármacos para fármacos y cosméticos tópicamente aplicados

Ext. DC Violeta #2	Ext. D&C Amarillo No. 7	Ext. D&C Violeta No. 2
D&C Marrón No. 1	FD&C rojo No. 4	D&C rojo No. 17
D&C rojo No. 31	D&C rojo No. 34	D&C rojo No. 39
D&C VioletaNo. 2	D&C Blue No. 4	D&C Verde No. 6
D&C Verde No. 8	D&C Amarillo No. 7	D&C Amarillo No. 8
D&C Amarillo No. 11	D&C Naranja No. 4	D&C Naranja No. 10
D&C Naranja No. 11		

TABLA 3 - Tintes certificados solo para fármacos y alimentos

D&C Blue No. 4	D&C Marrón No. 1	D&C Verde No. 5
D&C Verde No. 6	D&C Verde No. 8	D&C Naranja No. 4
D&C Naranja No. 5	D&C Naranja No. 10	D&C Naranja No. 11
D&C rojo No. 6	D&C rojo No. 7	D&C rojo No. 17
D&C rojo No. 21	D&C rojo No. 22	D&C rojo No. 27
D&C rojo No. 28	D&C rojo No. 30	D&C rojo No. 31
D&C rojo No. 33	D&C rojo No. 34	D&C rojo No. 36
D&C Violeta No. 2	D&C Amarillo No. 7	D&C Amarillo No. 8
D&C Amarillo No. 10	D&C Amarillo No. 11	

5 Algunos aditivos de color están exentos de certificación y se enumeran permanentemente para uso cosmético, que incluye polvo de aluminio, achiote, oxiclورو de bismuto, polvo de bronce, caramelo, carmín, beta-caroteno, hidróxido de cromo verde, cobre verde de óxido de cromo (polvo metálico), dihidroxiacetona, cobre disodio EDTA, ferrocianuro de amonio férrico, ferrocianuro férrico, guanina (esencia perla), guaiazuleno (azuleno), óxidos de hierro, sulfuro de zinc luminiscente, violeta de manganeso, mica, pirofilita, plata (para la coloración de esmalte de uñas), dióxido de titanio, ultramarinos (azul, verde, rosa, rojo & violeta), y óxido de zinc.

10 La etapa de deshidratación posterior se puede lograr mediante cualesquier medios convenientes. De manera general esto requerirá temperaturas elevadas, por ejemplo temperaturas de 150° C o mayores. Aunque puede ser posible el uso a temperaturas mayores por ejemplo de hasta 250° C, se prefiere de manera general utilizar temperaturas por debajo de 220° C. La deshidratación se puede lograr mediante el proceso de secado por rociado descrito en el documento WO 97/34945.

15 La etapa de deshidratación retira agua de la solución acuosa del polímero de matriz y también el componente de contraión volátil, que resulta en una matriz de polímero seco, que es insoluble y no hinchable en agua, que contiene allí el colorante, que se distribuye a través de la matriz polimérica.

20 Se obtienen partículas poliméricas mediante el proceso de secado por rociado, en donde por lo menos 90 % en peso son de un tamaño por debajo de 250 mm, preferiblemente 100 mm. De acuerdo con una realización preferida, por lo menos 90 % de los gránulos son de un tamaño de partícula por debajo de 50 mm. Se prefieren las microesferas de colorante encapsulado tienen tamaños de diámetro promedio de 0.1 - 50 mm, por ejemplo 1-40 mm y especialmente 1 a 30 mm.

Los gránulos preferidos tienen un tamaño de por lo menos 90 % en el rango de 50 a 250 mm.

25 Los gránulos del tamaño de partícula deseado se pueden producir al someter la emulsión acuosa descrita anteriormente a condiciones de secado por rociado convencionales utilizando un secador de rociado convencional, con el tamaño de partícula que se controla en una forma conocida mediante la selección apropiada de orificios de secado por rociado, las dimensiones del índice de bombeo a través de los orificios y el índice de secado (temperatura y secador) del material secado por rociado.

Se prefieren microesferas de colorante encapsuladas que tienen diámetros promedio de 0.1 a 60 mm, por ejemplo 1 a 40 y especialmente 1 a 30 mm.

30 Dependiendo del uso pretendido, variarán los diámetros promedio preferidos. Por ejemplo, una formulación cosmética facial líquida comprende por lo menos 2 colorantes encapsulados y tiene tamaños de partícula preferidos de entre 10 y 30 mm. Otra realización puede ser una formulación para labiales que comprende por lo menos 2 colorantes encapsulados que tienen tamaños de partícula preferidos de entre 1 y 10 mm.

5 Aplicar una composición de formulación cosmética o de cuidado personal que comprende colorantes (micro)encapsulados obtenidos mediante el proceso de esta invención produce efectos deseables luego de aplicación. En particular, las composiciones que contienen una mezcla de por lo menos 2 colorantes microencapsulados tienen colores únicos y distintos, particularmente una mezcla de más de un color primario, son medios efectivos para producir efectos de tono de piel texturizada, natural. Se entiende que colores primarios significa rojo, amarillo y azul. Una característica ventajosa adicional de los colorantes encapsulados es la eliminación de molido o triturado frecuentemente encontrada con colorantes no encapsulados.

10 Las composiciones cosméticas o de cuidado personal comprenden de 0.1 a 70 % en peso, por ejemplo de 1 a 50 % en peso, y especialmente de 5 a 35 % en peso con base en el peso total de la composición, de por lo menos 1, preferiblemente 2, colorantes encapsulados obtenidos mediante el proceso de la invención, así como también un portador o adyuvante cosméticamente tolerable Aunque el agua es cosméticamente tolerable, y en la mayoría de los casos también puede estar presente, la frase "un adyuvante o portador cosméticamente tolerable" pretende referirse a por lo menos una sustancia diferente al agua que se emplea habitualmente en las composiciones cosméticas o de cuidado personal.

15 La preparación de cuidado personal o cosmética se puede formular como una emulsión aceite en agua o agua en aceite, como una dispersión vesicular de un lípido anfifílico iónico o no iónico, como un gel, o una barra sólida. Preferiblemente la preparación cosmética está en la forma de un líquido.

20 Como una emulsión agua en aceite o aceite en agua, la preparación de cuidado personal o cosmética contiene preferiblemente de 5 a 50 % de una fase de aceite, de 5 a 20 % de un emulsificante y de 30 a 90 % de agua. La fase de aceite puede contener cualquier aceite adecuado para formulaciones cosméticas, por ejemplo uno o más aceites de hidrocarburo, una cera, aceite natural, aceite de silicona, un éster de ácido graso o un alcohol graso.

Los líquidos cosméticos pueden incluir cantidades menores, por ejemplo hasta 10 por ciento en peso de mono- o polioles tal como etanol, isopropanol, propilenglicol, hexilenglicol, glicerol o sorbitol.

25 Las formulaciones cosméticas se pueden contener en una amplia variedad de preparaciones cosméticas. Especialmente las siguientes preparaciones, por ejemplo, entran en consideración:

- preparaciones para el cuidado de la piel, por ejemplo emulsiones de piel, multi-emulsiones o aceites para la piel y polvos corporales;

30 - preparaciones para el cuidado personal cosmético, por ejemplo maquillaje facial en la forma de labiales, brillos, sombras, maquillaje líquido, cremas para el día o polvos, lociones faciales, cremas y polvos (suelos o comprimidos); y

- preparaciones protectoras de luz, tal como lociones bronceadoras, cremas y aceites, pantallas solares y preparaciones para pre-bronceado.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, pero no limitan el alcance de los mismos:

Ejemplos

35 **Análisis del Tamaño de Partícula**

Los tamaños de partículas medias de partículas de polímero se determinan con un analizador del tamaño de partícula Sympatec HELOS establecido con un sistema de dispersión Quixel. El equipo está disponible de Sympatec GmbH.

Ejemplo 1

40 **1.1 Preparación del polímero micro-emulsión**

En un recipiente para resina de 1 litro equipado con un agitador mecánico, condensador, entrada de nitrógeno, sonda de temperatura y entradas de carga se ponen 154.85 g de agua y 483.9 g de una solución de 32 % de una sal de amonio de un copolímero acrílico de estireno de bajo peso molecular (relación de monómeros 65/35 % en peso, peso molecular 6000). Los contenidos se calientan a 85° C y se desgasifican con nitrógeno durante 30 minutos. Se prepara una fase de monómero al mezclar 245.0 g de estireno con 105.0 g de metil metacrilato. Se prepara una carga iniciadora al disolver 1.97 g de persulfato de amonio en 63.7 g de agua. Cuando el reactor está a temperatura y se desgasifica, se agrega 0.66 g de persulfato de amonio al reactor. Después de 2 minutos el monómero y las cargas iniciadoras se inician de forma apropiada de 3 y 4 horas de carga respectivamente. Los contenidos del

reactor se mantienen a 85° C a través de las cargas. Después de la terminación de las cargas, los contenidos del reactor se mantienen durante 1 hora adicional a 85° C y luego se enfrían a 25° C. El producto acuoso resultante es un polímero de micro-emulsión a pH 8.3 y con una viscosidad Brookfield RVT de 700 [mPas]. La microemulsión de 46 % de polímero contiene 32% en peso del copolímero de estireno-metil metacrilato (relación de monómero 70/30 % en peso, peso molecular 200,000) micro-emulsión estabilizada con 14 % en peso de estireno-ácido acrílico (relación de monómeros 65/35 % en peso, peso molecular 6000). El tamaño de partícula medio del polímero de látex disperso del copolímero de estireno-metil metacrilato es 195 nm.

1.2 Este ejemplo ilustra la preparación de partículas de polímero color amarillo que contienen de 10 % en peso del pigmento amarillo.

Se prepara una carga acuosa al diluir 155.4 g de 46 % de la micro-emulsión de polímero preparada de acuerdo con el Ejemplo 1.1 con 100.0 g de agua desionizada seguido por la adición de 1.0 g de un desespumante Burst 5470 (ex-Ciba). Esta mezcla diluida se pone bajo un homogenizador superior (Silverson L4R) y luego 10.0 g de laca en polvo Amarillo #5 Al (ex- Kingfisher) y 20.0 g de óxido de zinc (ex-Norkem Chemicals) agregado bajo mezcla de alto corte. La mezcla de color resultante se homogeniza durante un tiempo total de 15 minutos para formar una dispersión de pigmentos lisa uniforme en el polímero de micro-emulsión acuoso.

La dispersión se seca por rociado a una temperatura de entrada de 180° C a un índice de carga de 3 ml/min utilizando un secador por rociado de laboratorio (Buchi Model B191). El producto final es un microglóbulo amarillo de flujo libre que tiene un diámetro de tamaño de partícula medio de 25 m. El polímero de matriz es óxido de zinc de copolímero de estireno-ácido acrílico entre cruzado en donde las partículas de polímero secundarias de estireno-metil metacrilato de tamaño de alrededor de 200 nanómetros se distribuyen a través de la matriz.

Ejemplo 2

Se prepara un microglóbulo de color rojo de la misma forma como se describe en el Ejemplo 1 excepto que se utiliza 20.0 g de pigmento rojo #36 (ex-Ciba) en lugar de polvo de laca Amarillo #5 Al.

Ejemplo 3

Se prepara un micro-glóbulo de color azul de la misma forma como se describe en el Ejemplo 1 excepto que se utiliza 20 g de laca Blue Al (ex-Kingfisher) en lugar de la laca en polvo Amarillo #5 Al.

Ejemplo 4

Este ejemplo demuestra la viabilidad del proceso en un secador de rociado a escala piloto. Se prepara una solución de polímero diluida al mezclar 309.2 kg de 46 % de micro-emulsión de polímero que tiene la misma composición como se describe en el Ejemplo 1 con 129.2 kg de agua y 2.0 kg de desespumante Burst 5470. A esta solución de polímero diluida se agrega 19.9 kg de laca FDC amarilla 5 Al y 39.7 kg de óxido de zinc. La mezcla resultante se pone bajo un mezclador de alto corte (disolvente Drais) y se mezcla durante 30 minutos para formar una dispersión acuosa de color amarillo. Se utiliza un secador por rociado de planta piloto DT3 equipado con 2 boquillas de dos sustancias para secar la dispersión de color amarillo. La dispersión acuosa se bombea en un índice de 200 kg/hora a 5 bar de presión de aire y temperatura de salida de 110° C. La carga acuosa se seca por rociado para producir un producto en polvo amarillo que tiene tamaños de partícula de microglóbulo medio de 20 mm con un contenido de agua de 2.3 % como se mide por el método de Karl Fischer.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar partículas de polímero que comprenden una cantidad efectiva de por lo menos un colorante, una matriz de polímero y partículas secundarias distribuidas dentro de la matriz de polímero, en donde la matriz de polímero se forma de una mezcla de monómeros que comprende un primer monómero, que es un monómero iónico etilénicamente insaturado, y un segundo monómero, que es un monómero hidrófobo etilénicamente insaturado y que es capaz de formar un homopolímero de temperatura de transición vítrea por encima de 50° C, en donde las partículas secundarias comprenden un polímero hidrófobo que se forma de un monómero hidrófobo etilénicamente insaturado que es capaz de formar un polímero de temperatura de transición vítrea por encima de 50° C como se determina mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC) y opcionalmente otros monómeros, y en donde el polímero hidrófobo es diferente de la matriz polimérica, cuyo proceso consiste esencialmente de las etapas:
- 5
- 10
- A) Preparar una emulsión de un polímero formado de una mezcla de monómero en una fase acuosa que comprende el primer y segundo monómeros, que forman las partículas secundarias en la fase acuosa o combinar las partículas secundarias con la fase acuosa;
- 15
- B) Agregar a la fase acuosa una cantidad efectiva de color de por lo menos un colorante;
- C) Dispersar o disolver el colorante en la fase acuosa; y
- D) Someter la emulsión para deshidratación en una unidad de secado por rociado.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la matriz de polímero se forma de la sal de amonio de un copolímero acrílico de estireno de bajo peso molecular.
- 20
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las partículas secundarias se forman de un copolímero de metacrilato de metil estireno.
4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende dispersar el colorante seleccionado del grupo que consiste de por lo menos un colorante seleccionado del grupo que consiste de pigmentos, tintes o lacas.
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que consiste esencialmente de las etapas:
- 25
- A) Preparar una emulsión de la sal de amonio de un copolímero acrílico de estireno de bajo peso molecular, que forma en la fase acuosa las partículas secundarias de un copolímero de metacrilato de metil estireno;
- B) Agregar a la fase acuosa una cantidad efectiva de color de por lo menos un colorante;
- C) Dispersar o disolver el colorante en la fase acuosa; y
- D) Someter la emulsión para deshidratación en una unidad de secado por rociado.
- 30
6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las partículas de polímero tienen un tamaño de partícula promedio por debajo de 100 nm.
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las partículas secundarias tienen un tamaño de partícula promedio por debajo de 750 nm.
- 35
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se dispersan dos colorantes diferentes en la fase acuosa.
9. Un proceso para la preparación de composiciones cosméticas o de cuidado personal, que comprende procesar adicionalmente en las composiciones cosméticas o de cuidado personal las partículas de polímero que se pueden obtener mediante el proceso de acuerdo con la reivindicación 1.