



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 28 540 T2** 2005.12.29

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 863 161 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 28 540.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 301 452.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **27.02.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.09.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **12.01.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.12.2005**

(51) Int Cl.7: **C08F 2/18**

**C08F 220/20, B01J 20/26, C02F 1/28,**

**B01D 15/00, C08F 2/16, C08F 222/10**

(30) Unionspriorität:

**810268                      03.03.1997              US**

**954020                      20.10.1997              US**

(73) Patentinhaber:

**Amcol International Corp., Arlington Heights, Ill.,  
US**

(74) Vertreter:

**v. Fünser Ebbinghaus Finck Hano, 81541 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**BE, DE, FR, GB, IT, NL**

(72) Erfinder:

**Sojka, Milan F., Algonquin, Illinois 60102, US**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines öl- und wasseradsorbierenden Polymers, das zum Einschließen von Festpartikeln und Flüssigkeiten geeignet ist, und durch Verfahren hergestellte Produkte**

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 eingelegt, 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**

## A. Gebiet der Erfindung

**[0001]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines öl- und wasseradsorbierenden Polymers in der Form zerbrochener Mikropartikel, die zum Einschließen jedweder erwünschter fester und/oder flüssiger oleophiler und/oder hydrophiler Verbindung und Zusammensetzung (organisch und/oder wässrig) zur Abgabe fähig sind. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines hoch porösen und hoch vernetzten hydrophilen/oleophilen Polymers in der Form offener (zerbrochener) Kügelchen und Teile von Kügelchen, gekennzeichnet durch eine mittlere Einheitspartikelgröße von ca. 0,5 bis ca. 3000 Mikron, bevorzugt ca. 1 bis ca. 300 Mikron, bevorzugter ca. 0,5 bis ca. 100 Mikron und am bevorzugtesten, für kosmetische Zwecke, ca. 0,5 bis ca. 80 Mikron. Die Mikropartikel weisen eine Ölsorption von mindestens ca. 72 Gew.-%, bevorzugt mindestens ca. 60 Gew.-% (berechnet als Gewicht des sorbierten Materials dividiert durch das Gesamtgewicht des sorbierten Materials plus dem Trockengewicht des Polymer-Sorbens) auf. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die öl- und wasseradsorbierenden Mikropartikel, die durch das Verfahren mit einer extrem niedrigen Schüttdichte im Bereich von ca. 0,008 g/ml bis 0,1 g/ml, bevorzugt ca. 0,009 g/ml bis ca. 0,07 g/ml, bevorzugter ca. 0,0095 g/ml bis ca. 0,04 – 0,05 g/ml hergestellt werden. Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Mikropartikel sind zum Halten und zur Freisetzung oleophiler Öle, Cremes, Reinigungsmittel, Medikamente und anderer organischer aktiver Verbindungen und Zusammensetzungen wie auch hydrophiler aktiver Verbindungen und wässriger Zusammensetzungen, individuell oder sowohl oleophiler als auch hydrophiler Materialien gleichzeitig zur Verwendung in den Kosmetik-, Reinigungs-, chemischen Verfahrens- und Pharmaindustrien fähig.

## B. Hintergrund

**[0002]** Frühe Offenbarungen von Polymer-Partikeln erscheinen in den US-Patenten 3,493,500 und 3,658,772. Diese Patente offenbaren die Herstellung wässriger Suspensionen von Polymer-Partikeln aus Acrylsäure-Monomer und/oder Acrylamid-Monomer in einem wässrigen Reaktionsmedium bei einem pH von 1 – 4. Beide Patente lehren, dass das Ergebnis in Polymer-Suspensionen, die hinsichtlich der Partikelgröße oder Struktur nicht charakterisiert waren, zur Verwendung als Flockungsmittel zur Abwasserbehandlung geeignet waren.

**[0003]** Es wurde in der Folge entdeckt, dass Polymere in einer porösen partikulären Form mittels vieler verschiedener Verfahren hergestellt werden können. Im Stand der Technik ist angegeben, dass „der verwendete Polymerisationsverfahrenstyp einen wichtigen Faktor bei der Bestimmung des resultierenden Produktes darstellt“. Siehe US-Patent Nr. 4,962,170, Spalte 2, Zeile 4. Wie in US-Patent Nr. 4,962,170, in Spalte 2, Zeilen 7 – 11, angegeben, „gibt es im Rahmen eines jeden Polymerisationstyps verfahrensmäßige Alternativen, die eine signifikante Auswirkung auf das resultierende Produkt haben können“ „wobei die Unterschiede in den Polymerisationsverfahren genug sind, dass ein Verfahren in einem Polymerisationstyp verwendet wird, das nicht unbedingt die gleiche Wirkung aufweist, wenn es in einem anderen Polymerisationsverfahren verwendet würde“. Folglich besteht im Stand der Technik ein signifikanter Grad der Unberechenbarkeit.

**[0004]** Poröse Polymer-Partikel können anhand von einem von zwei Verfahren, d. h. der Präzipitationspolymerisation in einem einfachen Lösungsmittelsystem oder Suspensionspolymerisation in einem Zweiphasen-Flüssigkeitssystem hergestellt werden. Das Präzipitationspolymerisationsverfahren wird in US-Patenten Nr. 4,962,170 und 4,962,133 offenbart. US-Patent Nr. 4,962,170 offenbart ein Präzipitationspolymerisationsverfahren, worin die offenbarten Monomere im einfachen Lösungsmittelsystem löslich sind und das resultierende Polymer, das unlöslich ist, präzipitiert aus der Lösung aus, sobald eine kritische Größe erhalten wird. Im offenbarten Verfahren besteht die Lösung des Monomers ausschließlich aus einem oder mehr Typen) des mehrfach ungesättigten Monomers. Da jedes Monomer mehrfach ungesättigt ist, funktioniert jedes Monomer auch als ein Vernetzer, wobei es in einem hoch vernetzten Polymer-Partikel resultiert.

**[0005]** US-Patent Nr. 4,962,133 macht sich das Präzipitationspolymerisationsverfahren auch zur Herstellung eines porösen Polymer-Partikels zunutze. Im Gegensatz zum vorstehend beschriebenen Verfahren, worin die Monomer-Lösung ausschließlich aus mehrfach ungesättigten Monomeren besteht, offenbart jedoch das Verfahren von US-Patent Nr. 4,962,133, dass die Monomer-Lösung ein einfach gesättigtes Monomer in Kombination mit einem mehrfach ungesättigten Monomer einschließen kann, worin das mehrfach ungesättigte Monomer bis zu 90 Gew.-% des Monomer-Gesamtgewichtes umfassen kann. Da sich das Präzipitationspolymerisationsverfahren auf die Bildung von Polymer-Aggregaten aus präzipitierten Polymer-Partikeln verlässt, wird die Monomer-Lösung während der Polymerisation nicht kräftig gerührt, um die Trennung der aggregierten Poly-

mer-Partikel zu vermeiden.

**[0006]** US-Patent Nr. 5,316,774 betrifft ein Suspensionspolymerisationsverfahren, wiederum begrenzt auf maximal 90 Gew.-% mehrfach ungesättigter Monomere, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere. Demgemäß ist es eine erfindungsgemäße Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Sorbens-Mikropartikeln aus einer Monomer-Lösung bereitzustellen, die mehr als 90 Gew.-%, bevorzugt ca. 92 Gew.-% bis 100 Gew.-% mehrfach ungesättigte Monomere, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere in der Monomer-Lösung, enthält.

**[0007]** Das Verfahren von US-Patent Nr. 4,962,133 ist auf ein Lösungsmittelsystem beschränkt, bei dem es sich um ein wässriges/organisches Azeotrop handelt. Da das organische Lösungsmittel nicht vom Wasser in einem Azeotrop getrennt werden kann, stellen azeotrope Lösungen spezielle Abfallentsorgungsprobleme dar. Es ist demgemäß eine erfindungsgemäße Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von öl- und wasseradsorbierenden Mikropartikeln bereitzustellen, die keine azeotrope Lösung erforderlich machen. Die mithilfe des Verfahrens von US-Patent Nr. 4,962,133 hergestellten Partikel liegen weiter in einem breiten Größenbereich von weniger als ca. 1 Mikron bezogen auf den durchschnittlichen Durchmesser für Einheitspartikel bis ca. 1200 Mikron bezogen auf den durchschnittlichen Durchmesser für Cluster kondensierter Aggregate. Die große Variabilität der Größen schränkt die Nutzbarkeit und die Eigenschaften der Polymer-Partikel ein.

**[0008]** Es ist demgemäß auch eine erfindungsgemäße Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Polymer-Mikropartikeln einer weniger diversen Größenverteilung bereitzustellen.

**[0009]** Ein anderes im Stand der Technik offenbartes Verfahren zur Herstellung mikroskopischer Polymer-Partikel stellt die Suspensionspolymerisation in situ dar, worin ein in das Monomer-Gemisch eingeschlossener Wirkstoff nach Abschluss der Polymerisation im gebildeten Polymer zurückgehalten wird. Beispiele einer Suspensionspolymerisation in situ schließt US-Patent Nr. 4,724,240 ein, worin die Polymerisation eines einfach ungesättigten Monomers und eines mehrfach ungesättigten Monomers in einem wässrigen/Polyvinylpyrrolidon-System, enthaltend ein Emolliens als den Wirkstoff, relativ große Mikropartikel mit einem mittleren Durchmesser "zwischen 0,25 bis 0,5 mm" (d. h. 250 bis 500 Mikron) produzierte, die nach Abschluss der Polymerisation das Emolliens darin enthalten. Ein Problem mit einem Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 250 – 500 Mikron besteht darin, dass der Partikel dazu fähig ist, durch Berührung gefühlt zu werden. Hierbei handelt es sich um eine unerwünschte Eigenschaft, wenn der Partikel in einer Lotion, Creme oder in anderen kosmetischen Formulierungen verwendet werden soll. Demgemäß ist es auch eine erfindungsgemäße Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, das zur Herstellung von Polymer-Partikeln mit einem kleineren mittleren Durchmesser, z. B. ca. 0,5 µm bis ca. 120 µm, bevorzugt ca. 1 µm bis ca. 100 µm zur Verleihung des Gefühls einer glatteren Haut fähig ist.

**[0010]** Ein zweites Problem mit dem Verfahren von US-Patent Nr. 4,724,240 besteht darin, dass es auf die Wirkstoffe beschränkt ist, die zum Auflösen im organischen Lösungsmittel fähig sind. Der/Die Wirkstoff(e), der/die weiter patentrechtlich geschützt sein könnte(n), werden dem Polymer-Hersteller in großen Mengen bereitgestellt, so dass sie während des Polymerisationsverfahrens in die Partikel eingeschlossen werden können. Um diesen Problemen zu begegnen, besteht eine weitere erfindungsgemäße Aufgabe darin, Polymer-Mikropartikel mit evakuierten internen Poren in zerbrochenen (offenen) Mikropartikel-Kügelchen und Anteilen von Kügelchen bereitzustellen, die zum Adsorbieren von sowohl oleophilen als auch hydrophilen Feststoffen und Flüssigkeiten in größeren Mengen als Mikropartikel aus dem Stand der Technik fähig sind. Es wird theoretisiert, dass die oleophilen Feststoffe und Flüssigkeiten im inneren porösen Oberflächenbereich von jedem offenen Kügelchen oder einem Teil eines Kügelchens in großen Mengen adsorbiert werden, damit sie im Inneren der Kügelchen mit adsorbiertem/adsorbierten oleophilem/n organischem/n Wirkstoff(en) in fester oder mit einem Lösungsmittel aufgelöster Form beladen werden können, und es wird theoretisiert, dass der äußere poröse Oberflächenbereich der zerbrochenen Kügelchen, sowohl hydrophile als auch oleophile Feststoffe und Flüssigkeiten über kapillare Adsorption in der porösen Außenfläche (oleophile Materialien) oder durch Anziehung der hydrophilen Materialien an die Oberfläche adsorbieren.

**[0011]** Die erfindungsgemäßen Polymer-Mikropartikel sind dazu fähig, sowohl (a) organische Verbindungen als auch organische Zusammensetzungen, enthaltend in einem Lösungsmittel aufgelöste oleophile Verbindungen wie auch feste organische Verbindungen, die im Inneren der offenen (zerbrochenen) Poren der Mikropartikel-Kügelchen eingeschlossen sind; als auch (b) flüssige hydrophile Verbindungen und hydrophile wässrige Zusammensetzungen, enthaltend in Wasser aufgelöste wasserlösliche Verbindungen wie auch feste hydrophile feste Verbindungen, zu adsorbieren, die auf einem äußeren, porösen Oberflächenbereich der zerbrochenen Kügelchen adsorbiert sind.

**[0012]** Ein drittes Problem mit dem Verfahren des US-Patentes Nr. 4,724,240 besteht darin, dass es nicht zum Gebrauch geeignet ist, wenn der Wirkstoff ein Gemisch aus Komponenten darstellt, die sich hinsichtlich der Oleophilie signifikant voneinander unterscheiden. In einer derartigen Situation würde der oleophilere der Wirkstoffe selektiv in den Poren des Polymers isoliert, das mithilfe des Verfahrens von US-Patent Nr. 4,724,240 hergestellt wird. Um diesem Problem zu begegnen, müsste das Verfahren von US-Patent Nr. 4,724,240 getrennt auf jeden der Wirkstoffe appliziert werden, und die resultierenden Produkte würden daran anschließend gemischt werden. Eine derartige) zusätzliche) Verarbeitung und Mischen ist kostspielig. Demgemäß besteht eine weitere erfindungsgemäße Aufgabe darin, ein Verfahren zur Herstellung eines Mikropartikels bereitzustellen, worin der Mikropartikel zur Aufnahme einer Vielzahl von oleophilen Wirkstoffen und/oder einer Vielzahl von hydrophilen Wirkstoffen fähig ist.

**[0013]** WO 96140809 beschreibt die Herstellung eines Terpolymers aus Butylmethacrylat, Allylmethacrylat und einem Ethylenglycoldimethacrylat in einem Molverhältnis von ca. 1 : 3 bis 5 : 5 bis 7. Es liegt jedoch keine Offenbarung oder ein Vorschlag zum Eliminieren des einfach ungesättigten Monomers aus dem Reaktionsgemisch vor.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0014]** Es wurde unerwartet entdeckt, dass das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Mikropartikeln in einer gleichmäßigeren und engeren Partikelgrößenverteilung, die nicht nur eine hohe Öladsorption, sondern auch eine hohe Wasseradsorption, hydrophile Verbindungen und wässrige Zusammensetzungen aufweisen, fähig ist. Die oleophilen Materialien und hydrophilen Materialien können allein oder zusammen adsorbiert werden, um Materialien getrennt oder gleichzeitig abzugeben. Beide Materialien können gleichzeitig in den erfindungsgemäßen Mikropartikeln gehalten werden. Materialien im Stand der Technik, wie zum Beispiel Dow DC-5640, können oleophile oder hydrophile Materialien halten, aber nicht beide gleichzeitig.

**[0015]** Gemäß einem erfindungsgemäßen Aspekt ist ein Verfahren zur Herstellung eines mikroporösen öl- und wassersorbierenden Polymers bereitgestellt, umfassend die Schritte von:

Auflösen von mindestens einem mehrfach ungesättigten Monomer in einem weitgehend nicht mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel zur Bereitstellung eines Monomer-Gemischs enthaltend mehr als 60 Gew.-% mehrfach ungesättigte Monomere, bezogen auf ein Gewicht der Monomere; wobei genanntes Monomer-Gemisch kein einfach ungesättigtes Monomer enthält;

Kombinieren des Monomer-Gemischs mit einer wässrigen Lösung zur Bildung eines zweiphasigen flüssigen Systems;

Scherung des zweiphasigen flüssigen Systems in einer Menge, die zum Suspendieren der nicht mit Wasser mischbaren organischen Phase, enthaltend die aufgelösten Monomere, als Mikrotröpfchen in der wässrigen Phase ausreichend ist;

Polymerisieren der Monomere in den suspendierten Mikrotröpfchen während des Scherens zum Herstellen eines mikroporösen Copolymer-Mikropartikels darin; und

Trennen der mikroporösen Polymer-Mikropartikel aus dem weitgehend nicht mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel zur Herstellung eines mikroporösen öl- und wassersorbierenden Polymer-Mikropartikels in der Form zerbrochener Kügelchen, die einen mittleren Einheitsdurchmesser von weniger als ca. 50 Mikron aufweisen und eine Schüttdichte von ca. 0,008 bis ca. 0,1 g/ml aufweisen.

**[0016]** Die zweiphasige flüssige Zusammensetzung wird bevorzugt bei einer ausreichenden Rate kräftig gerührt, um zu veranlassen, dass die nicht mit Wasser mischbare organische Phase als Mikrotröpfchen in der wässrigen Phase suspendiert wird, und das kräftige Rühren wird während der Polymerisation der Monomere in den suspendierten Mikrotröpfchen zur Herstellung mikroporöser Polymer-Mikropartikel in der Form zerbrochener (d. h. offener) Kügelchen fortgesetzt. Der hergestellte Mikropartikel weist bevorzugt einen mittleren Einheitsdurchmesser von weniger als ca. 25 Mikron, bevorzugter weniger als ca. 20 Mikron auf.

**[0017]** Der Mikropartikel weist eine neue und unerwartete Adsorptionskapazität für sowohl hydrophobe als auch hydrophile Verbindungen, in festen wie auch flüssigen (organischen Lösungsmittel- und wässrigen) Formen auf.

**[0018]** Gemäß einem zweiten erfindungsgemäßen Aspekt ist ein mikroporöser öl- und wassersorbierender Mikropartikel, umfassend ein Copolymer aus einem ersten zweifach ungesättigten Monomer und einem zweiten zweifach ungesättigten Monomer in einem Molverhältnis von ca. 1 : 1 bis ca. 1 : 2 bereitgestellt, worin der Mikropartikel einen mittleren Einheitsdurchmesser von weniger als ca. 50 Mikron, eine Schüttdichte von ca. 0,008 bis ca. 0,1 g/ml und eine Gesamtadsorptionskapazität für Mineralöl aufweist, die bei 72 Gew.-% oder grö-

ber liegt, wobei das genannte Copolymer frei von einfach ungesättigtem Monomer ist.

**[0019]** Gemäß einem dritten erfindungsgemäßen Aspekt ist ein mikroporöser öl- und wassersorbierender Mikropartikel bereitgestellt, umfassend ein Terpolymer von Butylmethacrylat, Allylmethacrylat und einem Ethylen-glycoldimethacrylat in einem Molverhältnis von ca. 1 : 3 bis 5 : 5 bis 4, wobei genannter Mikropartikel einen mittleren Einheitsdurchmesser von weniger als ca. 50 Mikron, eine Schüttdichte von ca. 0,008 bis ca. 0,1 g/ml und eine Gesamtsorptionskapazität für Mineralöl, die 72 Gew.-% oder größer ist, aufweist, wobei genanntes Terpolymer frei von einfach ungesättigtem Monomer ist.

**[0020]** Gemäß einem vierten erfindungsgemäßen Aspekt wird ein mikroporöser öl- und wassersorbierender Mikropartikel bereitgestellt, umfassend ein Polymer von mindestens einem mehrfach ungesättigten Monomer, worin der Mikropartikel einen mittleren Einheitsdurchmesser von weniger als ca. 50 Mikron und eine Schüttdichte von ca. 0,008 bis ca. 0,1 g/ml aufweist, wobei genanntes Polymer frei von einfach ungesättigtem Monomer ist.

**[0021]** Gegenstand der Erfindung sind weiter mikroporöse öl- und wasseradsorbierende Mikropartikel, umfassend ein Polymer, das mindestens zwei mehrfach ungesättigte Monomere einschließt, wobei die Mikropartikel dadurch gekennzeichnet sind, dass sie aufgrund einer Partikelfraktur nach Entfernen des Porogens nach der Polymerisation oder aufgrund von sich anschließendem Mahlen zum Inneren hin offen sind und einen mittleren Einheitsdurchmesser von weniger als ca. 50 Mikron, bevorzugt weniger als ca. 25 Mikron aufweisen, die eine Gesamtadsorptionskapazität für organische Flüssigkeiten z. B. Mineralöl, in den Poren des inneren, porösen Oberflächenbereichs der Partikel, das heißt mindestens ca. 72 Gew.-%, bevorzugt mindestens ca. 80 Gew.-% betragen und eine Adsorptionskapazität für hydrophile Verbindungen und wässrige Lösungen von ca.

**[0022]** 70 Gew.-% bis ca. 93 Gew.-%, bevorzugt ca. 75 Gew.-% bis ca. 93 Gew.-% aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Mikropartikel der zerbrochenen Kügelchen durch einen mittleren Einheitsdurchmesser von ca. 1 bis 50 Mikron, bevorzugter von ca. 1 bis ca. 25 Mikron, am bevorzugtesten von ca. 1 bis ca. 20 Mikron charakterisiert.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER FIGUREN

**[0023]** [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) stellen grafische Darstellungen dar, welche die Zeit der Freisetzung von Silikonflüssigkeit (DC 244) bzw. Vitamin-E-Acetat aus PolyPore E von Beispiel 1, (getestet unter einer Luftgeschwindigkeit von 10 Liter/min), im Vergleich zur Verdampfung dieser Materialien aus einer nichtsorbindenden offenen Schale (Leerwert) zeigen;

**[0024]** [Fig. 3](#) bis [Fig. 5](#) stellen Fotografien der Mikropartikel von Beispiel 1 in einer 100-, 1500- bzw. 10000fachen Vergrößerung dar;

**[0025]** [Fig. 6](#) und [Fig. 7](#) stellen grafische Darstellungen dar, die die Öladsorption vs. Schüttdichte bzw. die Öladsorption versus Monomerkonzentration zeigen; und

**[0026]** [Fig. 8](#) stellt eine grafische Darstellung dar, die die Schüttdichte vs. Monomerkonzentration zeigt.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0027]** Die vorliegende Erfindung weist zwei Aspekte auf. In ihrem ersten Aspekt betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers in einer porösen Mikropartikelform, die zum Sorbieren hoher Volumina von einer oder beiden oleophilen (hydrophoben) und hydrophilen Verbindungen) in festen und/oder flüssigen Formen fähig ist. Oleophile Verbindungen werden im Inneren der zerbrochenen Kügelchen adsorbiert und durch kapillare Adsorption in Poren im äußeren Oberflächenbereich adsorbiert, und hydrophile Verbindungen werden an den Außenflächen der Kügelchen, theoretisch durch elektrostatische Anziehung mit den Außenflächen der Kügelchen aufgrund der umgebenden Wassermoleküle, die während des Polymerisationsverfahrens vorliegen, adsorbiert. Das bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren umfasst die Schritte von:

Auflösen von mindestens einem und bevorzugt mindestens zwei mehrfach ungesättigten Monomer(en) zusammen mit einer wirksamen Menge eines organischen Polymerisationsinitiators in einem nicht mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel zur Bereitstellung eines Monomer-Gemischs;

Zufügen des Monomer-Gemischs zu einer wässrigen Lösung, die bevorzugt eine wirksame Menge eines Suspensionsstabilisators darin aufgelöst aufweist, um ein organisches/wässriges zweiphasiges flüssiges System, einschließlich einer organischen Phase und einer wässrigen Phase zu bilden;

kräftiges Rühren oder anderweitige Scherung des zweiphasigen flüssigen Systems bei einer Rate, die ausreicht, um zu veranlassen, dass die nicht mit Wasser mischbare organische Phase als Mikrotröpfchen in der wässrigen Phase, z. B. durch Rotieren einer Rührschaufel bei einer Geschwindigkeit der Spitzen von ca. 1 bis 15 Meter pro Sekunde, bevorzugt mindestens ca. 5 Meter pro Sekunde, am bevorzugtesten ca. 8 Meter pro Sekunde suspendiert wird;

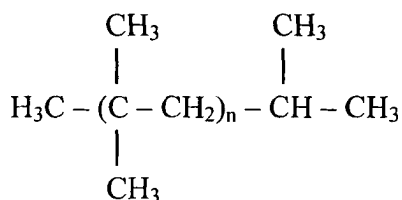
Fortsetzen der genannten kräftigen Rührung oder anderer Scherungsmittel während der Polymerisation der Monomere in den suspendierten Mikrotröpfchen zur Herstellung eines mikroporösen Polymer-Mikropartikels; und

Trennen des mikroporösen Polymer-Mikropartikels vom organischen Lösungsmittel zur Herstellung mikroporöser, öl- und wasseradsorbierender Polymer-Mikropartikel in der Form von zerbrochenen Kügelchen mit einem mittleren Einheitsdurchmesser von weniger als ca. 50 Mikron und einer neuen und unerwarteten Adsorptionskapazität für oleophile ebenso wie hydrophile Verbindungen, in sowohl festen als auch flüssigen (organischen Lösungsmittel- und wässrigen) Formen.

**[0028]** Unter dem Begriff „sorbitiv“ (oder „Sorption“) versteht man hierin die Fähigkeit oder Kapazität der erfindungsgemäßen Mikropartikel, die lipophilen und hydrophilen Materialien sowohl zu adsorbieren als auch zu absorbieren. Die Flüssigkeitsmenge, die absorbiert wird, ist jedoch im Vergleich zur Menge oleophiler und hydrophiler Feststoffe und/oder Flüssigkeiten, die sowohl im Inneren als auch Äußeren der zerbrochenen Kügelchen adsorbiert werden, vernachlässigbar. Bei der Besprechung der Mikropartikel verwendet der Stand der Technik in großen Zügen den Begriff „adsorptiv/Adsorption“, wie zum Beispiel in „Gesamtadsorptionskapazität“ oder in „freifließender Adsorptionskapazität“. Es ist jedoch zur Kenntnis zu nehmen, dass Verweise im Stand der Technik auf „Gesamtadsorptionskapazität“ inhärent die Gesamtadsorptionskapazität eines Partikels ebenso wie seine Adsorptionskapazität einschließen, sofern dies nicht anderweitig definiert wird. Auf ähnliche Weise schließen Verweise im Stand der Technik auf „freifließende Adsorptionskapazität“ auch inhärent sowohl die Adsorptions- als auch Adsorptionskapazitäten ein.

**[0029]** Das erfindungsgemäße Verfahren copolymerisiert bevorzugt mindestens zwei mehrfach ungesättigte (polyethylenisch ungesättigte) Monomere, bevorzugt Allylmethacrylat und ein Ethylenglycoldimethacrylat. Sowohl das Allylmethacrylat als auch das Ethylenglycoldimethacrylat sind zweifach ungesättigte Monomere. Die zweifach ungesättigten Monomere funktionieren auch als Vernetzungsmittel.

**[0030]** Das nicht mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel umfasst einen aliphatischen Kohlenwasserstoff, der aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus einem C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkan, einem C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkan, einem flüchtigen Kohlenwasserstoff mit der Struktur



worin n für 2 bis 5 steht.

**[0031]** Der aliphatische Kohlenwasserstoff umfasst bevorzugt ein Heptan, ein Cyclohexan oder ein Gemisch davon.

**[0032]** Der aromatische Kohlenwasserstoff umfasst bevorzugt Benzen, Toluol, Xylen und Gemische davon.

**[0033]** Das Verfahren umfasst bevorzugt weiter das Zufügen eines Suspensionsstabilisators zum Monomer-Gemisch, worin der Suspensionsstabilisator aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Stärke, Gummi arabicum, Polyvinylalkohol, Natriumpolymethacrylat, Magnesiumsilikat, Natriumbentonit, Magnesiumhydroxid, Methylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Lignit und Gemische davon.

**[0034]** Ein bevorzugter Suspensionsstabilisator stellt Methylcellulose dar.

**[0035]** Es sind erfindungsgemäß auch die durch die erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mikropartikel eingeschlossen.

**[0036]** Die erfindungsgemäßen hoch vernetzten Polymer-Mikropartikel werden durch Polymerisieren von mindestens einem Monomer und bevorzugt mindestens zwei Monomeren mit mindestens zwei ungesättigten

Bindungen (hierin nachstehend als auf „mehrfach ungesättigte“ Monomere verwiesen) hergestellt, wobei die genannten Monomere einschließlich nicht mehr als 40 Gew.-%, bevorzugt weniger als ca. 9 Gew.-% bezogen auf das Gesamtmonomergewicht einfach ungesättigter Comonomere polymerisiert werden. Als Beispiele mehrfach ungesättigter Monomere können Polyacrylate (wobei man unter „poly“ zwei oder mehr versteht), -methacrylate oder -itaconate darstellen von: Ethylenglycol, Propylenglycol; Di-, Tri-, Tetra- oder Polyethylenglycol und Propylenglycol; Trimethylolpropan, Glycerin, Erythritol, Xylitol, Pentaerythritol, Dipentaerythritol, Sorbitol, Mannitol, Glucose, Saccharose, Cellulose, Hydroxylcellulose, Methylcellulose, 1,2- oder 1,3-Propan-diol, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Cyclohexandiol oder Cyclohexantriol genannt werden. Auf ähnliche Weise können Bis(acrylamido- oder -methacrylamido)-Verbindungen verwendet werden. Diese Verbindungen stellen zum Beispiel Methylen-bis(acryl- oder -methacryl)amid, 1,2-Dihydroxyethyl-bis(acryl- oder -methacryl)amid, Hexamethylen-bis(acryl- oder -methacryl)amid dar.

**[0037]** Eine andere Gruppe nützlicher Monomere könnte durch Di- oder Polyvinylester, wie zum Beispiel Divinylpropylen-Harnstoff, Divinyloxalat, -malonat, -succinat, -glutamat, -adipat, -sebacat, -maleat, -fumarat, -citrat und -mesaconat dargestellt sein.

**[0038]** Andere geeignete mehrfach ungesättigte Monomere schließen folgende ein: Divinylbenzen, Divinyltoluen, Diallyltartrat, Allylpyruvat, Allylmaleat, Divinyltartrat, Triallylmelamin, N,N'-Methylen-bisacrylamid, Glycerindimethacrylat, Glycerintrimethacrylat, Diallylmaleat, Divinylether, Diallylmonoethylenglycolcitrat, Ethylenglycol-Vinylallylcitrat, Allylvinylmaleat, Diallylitaconat, Ethylenglycoldiester der Itaconsäure, Divinylsulfon, Hexahydro-1,3,5-triacryltriazin, Triallylphosphit, Diallylether der Benzenphosphonsäure, Maleinsäureanhydrid Triethylenglycol-Polyester, Polyallylsaccharose, Polyallylglucose, Saccharose-Diacrylat, Glucose-Dimethacrylat, Pentaerythritoldi-, -tri- und -tetraacrylat oder -methacrylat, Trimethylolpropandi- und -triacrylat oder -methacrylat, Sorbitol-Dimethacrylat, 2-(1-Aziridinyl)-ethylmethacrylat, Triethanolamindiacrylat oder -dimethacrylat, Triethanolamintriacrylat oder -trimethacrylat, Weinsäure-Dimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, das Dimethacrylat von Bishydroxyethylacetamid und dergleichen.

**[0039]** Andere geeignete polyethylenisch ungesättigte Vernetzungsmonomere schließen folgende ein: Ethylenglycoldiacrylat, Diallylphthalat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Polyvinyl- und Polyallylether von Ethylenglycol, von Glycerol, von Pentaerythritol, von Diethylenglycol, von Monothio- und Dithio-Derivaten von Glycolen und von Resorcinol; Divinylketon, Divinylsulfid, Allylacrylat, Diallylfumarat, Diallylsuccinat, Diallylcarbonat, Diallylmalonat, Diallyloxalat, Diallyladipat, Diallylsebacat, Diallyltartrat, Diallylsilicat, Triallyltricarballylat, Triallylaconitrat, Triallylcitrat, Triallylphosphat, Divinylnaphthalen, Divinylbenzen, Trivinylbenzen; Alkyldivinylbenzene mit von 1 bis 4 Alkylgruppe(n) aus 1 bis 2 Kohlenstoffatom(en) substituiert am Benzinkern; Alkyltrivinylbenzene mit 1 bis 3 Alkylgruppe(n) aus 1 bis 2 Kohlenstoffatom(en), substituiert am Benzenkern; Trivinylnaphthalene und Polyvinylanthracene. Außerdem sind auch Acryl- oder Methacryl-verkappte Siloxane und Polysiloxane, Methacryloyl-endverkappte Urethane, Urethanacrylate von Polysiloxan-Alkoholen und Bisphenol A-Bismethacrylat und ethoxyliertes Bisphenol A-Bismethacrylat als mehrfach ungesättigte Monomere geeignet.

**[0040]** Eine noch andere Gruppe von Monomeren ist durch Di- oder Polyvinylether von Ethylen, Propylen, Butylen und dergleichen, Glycole, Glycerin, Pentaerythritol, Sorbitol, Di- oder Polyallyl-Verbindungen, wie zum Beispiel die, die auf Glycolen, Glycerin und dergleichen basieren oder Kombinationen von Vinylallyl- oder Vinylacryloyl-Verbindungen, wie zum Beispiel Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Methallylmethacrylat oder Methallylacrylat dargestellt. Außerdem sind erfindungsgemäß aromatische, cycloaliphatische und heterocyclische Verbindungen geeignet. Diese Verbindungen schließen folgende ein: Divinylbenzen, Divinyltoluen, Divinyldiphenyl, Divinylcyclohexan, Trivinylbenzen, Divinylpyridin und Divinylpiperidin. Es können überdies auch Divinylethylen- oder Divinylpropylen-Harnstoff und ähnliche Verbindungen verwendet werden, z. B. wie in US-Patenten Nr. 3,759,880, 3,992,562 und 4,013,825, beschrieben, hierdurch unter Bezugnahme inkorporiert. Acryloyl- oder Methacryloyl-endverkapptes Siloxan und Polysiloxane, wie zum Beispiel die in den US-Patenten Nr. 4,276,402, 4,341,889, dem Französischen Patent Nr. 2,465,236 und der Deutschen Patentveröffentlichung Nr. DE 30 34 505 beschriebenen, die hierdurch unter Bezugnahme inkorporiert sind, sind für diese Erfindung geeignet. Methacryloyl-endverkappte Urethane, wie zum Beispiel die, die in US-Patenten Nr. 4,224,427, 4,250,322 und 4,423,099, in den Deutschen Patentveröffentlichungen Nr. DE 23 65 631 und DE 25 42 314, den Japanischen Patentanmeldungen Nr. 60-233,110, 61-09,424 und 61-30,566 und dem Britischen Patent Nr. 1,443,715 beschrieben sind, sind für diese Erfindung geeignet. Urethanacrylate von Polysiloxan-Alkoholen, wie in den US-Patenten Nr. 4,543,398 und 4,136,250 beschrieben, und Bisphenol A, Bismethacrylat und ethoxyliertes Bisphenol A-Bismethacrylat sind auch geeignete Monomere für diese Erfindung.

**[0041]** Monoethylenisch ungesättigte Monomere, die in einer Menge bis zu ca. 40 Gew.-% und bevorzugt weniger als ca. 9 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere zur Herstellung von Polymer-Mikrop-

artikeln geeignet sind, schließen folgende ein: Ethylen, Propylen, Isobutylen, Diisobutylen, Styrol, Vinylpyridin, Ethylvinylbenzen, Vinyltoluen und Dicyclopentadien; Ester von Acryl- und Methacrylsäure, einschließlich Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Amyl, Hexyl, Octyl, Ethylhexyl, Decyl, Dodecyl, Cyclohexyl, Isobornyl, Phenyl, Benzyl, Alkylphenyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, Propoxymethyl, Propoxyethyl, Propoxypropyl, Ethoxyphenyl, Ethoxybenzyl, und Ethoxycyclohexylester; Vinylester, einschließlich Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat und Vinylaurat, Vinylketone, einschließlich Vinylmethylketon, Vinylthylketon, Vinylisopropylketon und Methylisopropenylketon, Vinylether, einschließlich Vinylmethylether, Vinyl-ethylether, Vinylpropylether und Vinylisobutylether; und dergleichen.

**[0042]** Andere einfach ungesättigte Monomer-Materialien, die erfindungsgemäß in einer Menge bis zu ca. 40 Gew.-% und bevorzugt weniger als ca. 9 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von Monomeren in der Monomer-Lösung verwendet werden können, schließen folgende ein: Hydroxyalkylester von  $\alpha$ -,  $\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren, wie zum Beispiel 2-Hydroxyethylacrylat oder -methacrylat, Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat und dergleichen. Viele Derivate von Acryl- oder Methacrylsäure, mit Ausnahme der erwähnten Ester sind auch als einfach ungesättigte Monomer-Ausgangsmaterialien zum Gebrauch beim Bilden der erfindungsgemäßen ungesättigten Polymer-Mikropartikel geeignet. Zu diesen zählen, sind aber nicht darauf beschränkt, die folgenden Monomere: Methacrylylglycolsäure, die Monomethacrylate von Glycol, Glycerol und von anderen mehrwertigen Alkoholen, die Monomethacrylate von Dialkylenglycolen und Polyalkylenglycolen und dergleichen. Die entsprechenden Acrylate können in jedem Fall für die Methacrylate substituiert werden. Zu Beispielen zählen die folgenden: 2-Hydroxyethylacrylat oder -methacrylat, Diethylenglycolacrylat oder -methacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat, Tetraethylenglycolacrylat oder -methacrylat, Pentaethylenglycolacrylat oder -methacrylat, Dipropylenglycolacrylat oder -methacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Diacetonacrylamid, Methylolacrylamid oder Methylolmethacrylamid, jedwedes Acrylat oder Methacrylat mit einer oder mehr gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylgruppe(n) aus 1 bis 30 Kohlenstoffatom(en), bevorzugt 5 bis 18 Kohlenstoffatomen und dergleichen. Andere geeignete Beispiele schließen Isobornylmethacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, Isodecylmethacrylat, Stearyl-methacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, t-Butylaminoethylmethacrylat, 2-Acrylamidopropan-Sulfonsäure, 2-Ethylhexylmethacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat und Methoxyethylmethacrylat ein.

**[0043]** Beispiele einfach ungesättigter Monomere, enthaltend Carbonsäure-Gruppen als funktionelle Gruppen und zum Gebrauch als erfindungsgemäße Ausgangsmaterialien geeignet, schließen die folgenden ein: Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Aconitsäure, Zimtsäure, Crotonsäure, Mesaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und dergleichen.

**[0044]** Teilweise Ester der vorstehenden Säuren sind auch als einfach gesättigte Monomere zum erfindungsgemäßen Gebrauch geeignet. Beispiele dieser Ester schließen die folgenden ein: Mono-2-hydroxypropylacrylat, Mono-2-hydroxyethylmaleat, Mono-2-hydroxypropylfumarat, Monoethylitaconat, Monomethyl-Cellosolve-ester der Itaconsäure, Monoethyl-Cellosolve-ester der Maleinsäure und dergleichen.

**[0045]** Beispiele geeigneter einfach ungesättigter Monomere, enthaltend Aminogruppen als funktionelle Gruppen schließen die folgenden ein: Diethylaminoethylacrylat oder -methacrylat, Dimethylaminoethylacrylat oder -methacrylat, Monoethylaminoethylacrylat oder -methacrylat, tert.-Butylaminoethylmethacrylat, para-Aminostyrol, ortho-Aminostyrol, 2-Amino-4-vinyltoluen, Piperidinethylmethacrylat, Morpholinethylmethacrylat, 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Ethyl-5-vinylpyridin, Dimethylaminopropylacrylat und -methacrylat, Dimethylaminoethylvinylether, Dimethylaminoethylvinylsulfid, Diethylaminoethylvinylether, Aminoeethylvinylether, 2-Pyrrolidinethylmethacrylat, 3-Dimethylaminoethyl-2-hydroxypropylacrylat oder -methacrylat, 2-Aminoethylacrylat oder -methacrylat, Isopropylmethacrylamid, N-Methylacrylamid oder -methacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylamid oder -methacrylamid, 1-Methacryloyl-2-hydroxy-3-trimethylammoniumchlorid oder -sulfomethylat, 2-(1-Aziridinyl)-ethylmethacrylat und dergleichen. Polyethylenisch ungesättigte Monomere, die gewöhnlich wirken als ob sie nur eine ungesättigte Gruppe haben, wie zum Beispiel Isopropen, Butadien und Chloropren, sollten nicht als ein Teil des mehrfach ungesättigten Monomergehalts, sondern als Teil des monoethylenisch ungesättigten Monomergehalts, berechnet werden.

**[0046]** Das erfindungsgemäße Verfahren verwendet bevorzugt eine wirksame Menge eines organischen Polymerisationsinitiators, um zu veranlassen, dass die Polymerisation im Lösungsmittel der organischen Phase auftritt. Andere Verfahren zur Initiierung der Polymerisation, wie zum Beispiel UV-Licht, aktinische Strahlung oder dergleichen, können jedoch anstelle dessen verwendet werden. Anhand des Beispiels schließen geeignete organische Initiatoren die organischen Peroxid-Initiatoren, wie zum Beispiel Dibenzoylperoxid oder t-Butylperoxyoctoat oder die Azo-Initiatoren ein. Bevorzugte Initiatoren sind die Azo-Initiatoren, wie zum Beispiel



2,2'-Azobisisobutyronitril und 2,2'-Azobis(2,4-dimethylpentannitril). Ein besonders bevorzugter Azo-Initiator ist 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl-pentannitril), das im Handel unter dem Warenzeichen VAZO 52 von DuPont, Wilmington, Delaware, erhältlich ist. Es wurde festgestellt, dass eine typische wirksame Menge des organischen Initiators relativ zum trockenen Monomer bei ca. 0,5 bis ca. 2 Gew.-%, bevorzugt bei ca. 1 bis ca. 1,2 Gew.-% liegt.

**[0047]** Beispiele von Redoxsystemen schließen sekundäre oder tertiäre Amine und am bevorzugtesten Amin (bevorzugt tertiär) und Peroxid-Kombinationen ein. Das Verhältnis zwischen dem Peroxid und dem Amin können von 0,1 bis 5 Mole Amin pro Mol Peroxid variieren. Es ist nützlich, das Peroxid zuerst in einem Teil des Lösungsmittels aufzulösen und das Amin im anderen Teil des Lösungsmittels getrennt aufzulösen, dann den Peroxidteil mit der Monomer-Lösung bei Raumtemperatur zu mischen und anschließend den Aminteil zuzufügen. Das Laden des Peroxid- und Aminteils kann am Anfang der Reaktion oder in Anteilen die gesamte Reaktionsdauer über vorgenommen werden. Diese Amine weisen im Allgemeinen die Formel  $R_2NH$  oder  $R_3N$  auf, worin R eine) Alkyl oder substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Arylgruppe darstellt. Das Amin stellt bevorzugt ein tertiäres Amin dar.

**[0048]** Der Erläuterung dienende erfindungsgemäße Reduktionsmittel sind Methylbutylamin, Bis(2-hydroxyethyl)butylamin, Butyldimethylamin, Dimethylamin, Dibenzylethylamin, Diethylmethylamin, Dimethylpentylamin, Diethylamin, 2,2',2''-Trihydroxydipropylethylamin, Di-n-Propylenamin, 2,2',2''-Trimethyltributylamin, Triethylamin, Dimethylaminoacetal, Pentylhexylamin, Triethanolamin, Trihexylamin, Trimethylamin, Trioctadecylamin, Tripropylamin, Triisopropylamin, Tetramethyldiamin und Ester der Paraaminobenzoesäure, z. B. p-Dimethylamino-2-ethylhexylbenzoat, Dimethylaminoethylacetat, 2-(n-Butoxy)ethyl-4-dimethylaminobenzoat, 2-(Dimethylamino)ethylbenzoat, Ethyl-4-dimethylaminobenzoat, Methyl-diethanolamin, Dibutylamin, N,N-Dimethylbenzylamin, Methylethylamin, Dipentylamin und Peroxid- $Fe^{2+}$ .

**[0049]** Andere bevorzugte Initiatoren werden aus anorganischen Initiatoren, wie zum Beispiel Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumpersulfaten und Wasserstoffperoxid ausgewählt.

**[0050]** Im bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren werden die Monomere und der organische Initiator in einem weitgehend nicht mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel-Porogen zur Herbeiführung der organischen Phase aufgelöst. Geeignete, weitgehend nicht mit Wasser mischbare organische Porogene schließen eine weite Reihe von Substanzen, insbesondere inerte, nicht polare organische Lösungsmittel, wie zum Beispiel Kohlenwasserstoffe, Silikone, Fluorsilikone und chlorierte Kohlenwasserstoffe ein. Einige der zweckmäßigsten Beispiele stellen Alkane, Cycloalkane und aromatische Kohlenwasserstoffe dar. Spezifische Beispiele solcher Lösungsmittel stellen Alkane mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, gerad- oder verzweigt-kettige Cycloalkane mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzen und Alkyl-substituierte Benzene dar.

**[0051]** Typische dieser Lösungsmittel stellen Toluene, die Xylene, Cyclohexan, chlorierte Lösungsmittel, wie zum Beispiel Trichlorethylen, Tetrachlormethan, Dichlormethan und dergleichen und eines oder mehr der Heptane, allein oder in Kombination dar. Basierend auf der Berücksichtigung des Siedepunktes, der Flüchtigkeit, Toxizität und Löslichkeit stellt ein bevorzugtes Lösungsmittel ein Heptan, am bevorzugtesten n-Heptan dar.

**[0052]** Ein Silikon-Porogen kann zum Beispiel ein Polyalkylsiloxan, ein Polyalkylmethylsiloxan, ein Polyarylsiloxan, ein Polyalkylarylsiloxan oder ein Fluorsilikon darstellen. Gemische dieser Silikone sind auch nützlich. Bevorzugte Silikone schließen lineare und verzweigte Polydimethylsiloxane der folgenden allgemeinen Formel

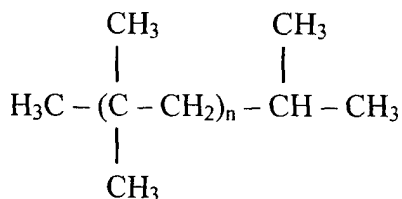


und mit einer Viskosität bis zu ca. 1 000 Centistokes ein. Diphenyldimethylsiloxane, Phenylmethylsiloxane und Polyfluoralkylmethylsiloxane stellen auch nützliche Porogene dar. In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen nützliche Silikone stammen aus vielen verschiedenen gewerblichen Quellen, einschließlich zum Beispiel von der General Electric Company, Waterford, New York und der Dow Corning Corp., Midland, Michigan.

**[0053]** Bevorzugte Silikon-Porogene sind linear oder cyclische, flüchtige Polydimethylsiloxan-Verbindungen von niedrigem Molekulargewicht, wie zum Beispiel Hexamethyldisiloxan und Cyclomethicon. Hexamethyldisiloxan weist eine Viskosität von 0,65 cs (Centistokes) auf und ist gewerblich unter dem Warenzeichen DOW CORNING 200 FLUID von der Dow Corning Corp., Midland, Michigan, erhältlich. Andere lineare Polydimethylsiloxane, wie zum Beispiel Decamethyltetrasiloxan, das einen Siedepunkt von ca. 172 °C und eine Viskosität von 2,5 Centistokes aufweist, Octamethyltrisiloxan und Dodecamethylpentasiloxan sind auch in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung nützlich.

**[0054]** Die Cyclomethicone sind wasserunlösliche cyclische Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht mit durchschnittlich ca. 3 bis ca. 6  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ -Wiederholungsgruppeneinheiten pro Molekül und siedend bei einem Atmosphärendruck im Bereich von ca. 150 °C bis ca. 250 °C. Geeignete Cyclomethicone sind im Handel unter den Warenzeichen SILICONE SF-1173 (Octamethylcyclopentasiloxan) und SILICONE SF-1202 (Decamethylcyclopentasiloxan) von General Electric, Waterford, New York, und SILICONE 334 FLUID und SILICONE 345 FLUID von der Dow Corning Corporation, Midland, Michigan, erhältlich, wobei das Tetramer in jedem Fall zuerst angegeben ist. Die cyclischen flüchtigen Silikone können als das Porogen in Kombination mit einem linearen flüchtigen Silikon verwendet werden, und ein flüchtiges Silikon kann zusammen mit einem nicht flüchtigen Silikon verwendet werden.

**[0055]** In einer anderen Ausführungsform stellt das Porogen einen flüchtigen Kohlenwasserstoff mit ca. 12 bis ca. 24 Kohlenstoffatomen und einem Siedepunkt von ca. 100 °C bis ca. 300 °C dar. Beispielhafte flüchtige Kohlenwasserstoffe sind in der folgenden allgemeinen Strukturformel erläutert, worin n im Bereich von 2 bis 5 liegt:



**[0056]** Beispiele solcher flüchtigen Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel stellen die im Handel erhältlichen Verbindungen PERMETHYL 99A und PERMETHYL 101A dar, die den Verbindungen der vorstehenden allgemeinen Strukturformel entsprechen, worin n für 2 bzw. 3 steht, von der Permethyl Corporation, Frazer, Pennsylvania.

**[0057]** Andere Porogene schließen  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{20}$ -Alkohole, Perfluorpolyether und Silikon-Verbindungen wie Amodimethicon, Trimethylsilylamodimethicon, Polysiloxan-Polyalkyl-Copolymere (wie zum Beispiel Stearyldimethicon und Cetyldimethicon), Dialkoxymethylpolysiloxane (wie zum Beispiel Stearoxymethylpolysiloxan), Dimethicon-copolyol und Cetyldimethicon-copolyol ein.

**[0058]** Das Porogen ist bevorzugt relativ flüchtig, wobei es einen Siedepunkt von weniger als ca. 204 °C, bevorzugter weniger als ca. 180 °C bei 1 Atmosphäre aufweist und nicht mit Wasser mischbar ist. Die Entfernung des Porogens kann durch Extraktion, Filtration oder Verdampfung z. B. durch Hitze und/oder Vakuum erreicht werden, oder das Porogen kann durch die Polymer-Kügelchen, auf den Innenflächen der Kügelchen, wenn sie lipophil sind, oder auf den Außenflächen der Kügelchen, wenn sie hydrophil sind, adsorbiert zurückgelassen werden. Das Polymer kann, bevor es getrocknet wird, mit einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Isopropylalkohol, Aceton, Silikonflüssigkeiten und Gemischen davon gewaschen werden.

**[0059]** Die Polymerisation wird durch Auflösen der Monomere oder ihrer Gemische in einem inerten Porogen, das nicht mit den Monomeren oder dem resultierenden Polymer reagiert, erreicht werden. Basierend auf den Gewichtsteilen des Monomers und dem Lösungsmittel von insgesamt 100 Gewichtsteilen, werden die Monomere von 0,1 bis weniger als ca. 40 Gewichtsteile, bevorzugt von ca. 2 bis weniger als ca. 40 Gewichtsteile und bevorzugter von ca. 5 bis ca. 25 Gewichtsteile verwendet. Das Lösungsmittel-Porogen liegt dementsprechend von größer als ca. 60 Gewichtsteilen, bevorzugt größer als ca. 70 Gewichtsteile, bevorzugter größer als ca. 75 – 80 Gewichtsteile bis 99,9 Gewichtsteile, bevorzugt von größer als ca. 75 Gewichtsteilen bis ca. 98 Gewichtsteile und am bevorzugtesten von ca. 80 Gewichtsteilen bis ca. 95 Gewichtsteile vor. Es ist kein Tensid oder Dispergierhilfsmittel erforderlich.

**[0060]** Das erfindungsgemäße Verfahren verwendet auch eine wässrige Phase. Die wässrige Phase umfasst eine wässrige Lösung, bevorzugt mit einer wirksamen Menge eines darin aufgelösten Suspensionsstabilisators. Suspensionsstabilisatoren sind im Fach überall bekannt. Geeignete Suspensionsstabilisatoren schließen Stärke, Gummi arabicum, Natriumpolymethacrylat, Magnesiumsilikat, Natriumbentonit, Methylcellulose, Magnesiumhydroxid ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylalkohol (PVOH), Calciumphosphat, Magnesiumphosphat und Lignite ein. Ein bevorzugter Suspensionsstabilisator ist Methylcellulose, so wie er zum Beispiel gewerblich von der Dow Chemical Company, Midland, MI, unter dem Warenzeichen METHOCEL A4C Premium erhältlich ist.

**[0061]** Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die organische Phase unter einer inerten Atmosphäre (z. B. einer Argon- oder Stickstoffatmosphäre) mit der wässrigen Phase kombiniert. Die Kombination wird in der Regel bei ca. Raumtemperatur (z. B. ca. 23 °C) und bei einem Verhältnis von organischer

Phase zu Wasserphase von 10 Gew.-% bis 90 Gew.-% organischer Phase mit 90 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserphase durchgeführt. Es werden bevorzugt ca. 50 Gew.-% bis ca. 90 Gew.-% Wasserphase eingeschlossen, um zu gewährleisten, dass jedes suspendierte Tröpfchen in der organischen Phase während der Polymerisation des Monomers/der Monomere in der organischen Phase vollkommen von Wasser umgeben ist. Die kombinierten Phasen sollten kräftig gerührt oder andernfalls einer ausreichenden Scherung unterzogen werden, um die organische Phase in Mikrotröpfchen (d. h. mit einem Durchmesser von ca. 1 µm bis 120 µm), umgeben von der wässrigen Phase, zu trennen. Das Rühren oder Scheren kann während oder nach der Kombination der beiden Phasen beginnen. Das kräftige Rühren wird bevorzugt während der Kombination der beiden Phasen eingesetzt. Die organische Phase wird bevorzugter unter kräftigem Schütteln oder kräftigem Rühren der wässrigen Phase langsam zugefügt.

**[0062]** Unter dem Begriff „kräftiges Rühren“, wie hierin verwendet, versteht man, dass die Rührschaufel oder der Impeller bei einer Geschwindigkeit der Spitzen von ca. 1 Meter pro Sekunde bis ca. 15 Meter pro Sekunde, bevorzugt mindestens ca. 5 Meter pro Sekunde, bevorzugter ca. 5 – 10 Meter pro Sekunde, am bevorzugtesten ca. 8 Meter pro Sekunde rotiert wird. So wird zum Beispiel ein Schaufelrührer bei einer Geschwindigkeit zwischen ca. 800 – 2000 Umdrehungen pro Minute („U/min“), bevorzugt bei ca. 1400 – 1600 U/min rotiert. Die Funktion des kräftigen Rührens besteht darin, die Trennung der organischen Phase in Mikrotröpfchen, die als diskrete, von Wasser umgebene Minireaktionsgefäße voneinander isoliert werden, zu erleichtern. Im erfindungsgemäßen Verfahren funktioniert das Wasser nicht nur zur Trennung der Mikrotröpfchen, sondern auch als ein Wärmeübertragungsvehikel zur Übertragung von Wärme an die Mikrotröpfchen von Monomeren zur Initiierung der exothermen Polymerisationsreaktionen, die in jedem Mikrotröpfchen auftreten und um die Außenflächen der Mikropartikel zur Adsorption hydrophiler Verbindungen und wässriger Zusammensetzungen hydrophil zu machen.

**[0063]** Die Polymerisationsreaktion wird im kräftig gerührten Reaktionsgemisch durch Anheben der Reaktionstemperatur ablaufen lassen. Wie in Beispiel 1 offenbart, wurde bei ca. 46 °C im gerührten Reaktionsgemisch etwas Polymerisation beobachtet. Bei ca. 53 °C wurde eine massive Polymerisation beobachtet. Das Gemisch wurde dann bevorzugt auf ca. 60 °C bis ca. 65 °C erhitzt, um die Polymerisationsreaktion bis zum Abschluss voranzutreiben. Sobald die Monomere durch Gelierung und Vernetzung polymerisiert wurden, kann das kräftige Rühren gestoppt werden, während langsames Rühren zur Wärmeübertragung und Homogenität während des sich anschließenden Härtens des Polymers aufrechterhalten wird; oder das kräftige Rühren kann fortgesetzt werden.

**[0064]** Sobald die Polymerisation abgeschlossen ist, werden die resultierenden mikroporösen Polymer-Mikropartikel vom Reaktionsgemisch, wie zum Beispiel durch Filtrieren oder durch Sieben getrennt. An diesem Punkt werden die getrennten Partikel jedoch mit dem nicht mit Wasser mischbaren Porogen des Reaktionsgemischs gefüllt. Durch Auswahl eines Porogens, das auch flüchtig ist, kann das Porogen ohne weiteres aus den inneren Poren der Polymer-Partikel, bevorzugt durch Dampfdestillation, entfernt werden. Die meisten der Mikropartikel-Kügelchen werden über Entweichen von Porogen aus dem Inneren der Mikropartikel-Kügelchen an diesem Punkt im Verfahren zerbrochen. Wenn das Porogen als ein Wirkstoff des Polymer-Produkts an Ort und Stelle gelassen wird, können die Kügelchen durch Zermahlen zerbrochen werden. Sobald die mikroporösen Polymer-Mikropartikel vom nicht mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel dergestalt getrennt wurden, dass die oleophilen Innenflächen der zerbrochenen Kügelchen nun evakuiert werden, werden sie zur erfindungsgemäßen bevorzugten Ausführungsform der mikroporösen öl- und wasseradsorbierenden Polymer-Mikropartikel. Theoretisch adsorbiert das Innere der Kügelchen oleophile Verbindungen und das äußere der Kügelchen adsorbiert sowohl oleophile als auch hydrophile Verbindungen. Als Alternative kann das Porogen/können die Porogene als aktives Material an Ort und Stelle bleiben (Suspensionspolymerisation in situ).

**[0065]** Folglich betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Substanzzusammensetzung, d. h. einen mikroporösen und öl- und wasseradsorbierenden Mikropartikel in der Form zerbrochener Kügelchen, umfassend ein durch Polymerisation von mindestens einem und bevorzugt mindestens zwei mehrfach ungesättigten Monomer(en) (wobei jedes mindestens zwei Kohlenstoff-an-Kohlenstoff-Doppelbindungen enthält) gebildetes Polymer, das optional ein oder mehr einfach ungesättigtes Monomer(e) in einer Menge bis zu ca. 40 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als ca. 9 Gew.-% und am bevorzugtesten 0 bis ca. 5 Gew.-% einfach ungesättigte Monomere bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere einschließt. Es wurde gefunden, dass die Adsorptionskapazität dramatisch zunimmt, wenn sich der prozentuale Anteil der einfach ungesättigten Monomere null annähert.

**[0066]** Die resultierenden Mikropartikel in der Form zerbrochener Hohlkügelchen, die nicht glatte, unregelmäßige poröse Innenflächen aufweisen, die mehr Oberfläche als die Außenfläche der Kügelchen mit einem mitt-

leren Einheitsdurchmesser von weniger als ca. 50 Mikron, bevorzugt weniger als ca. 25 Mikron bereitstellen, weisen eine Gesamtadsorptionskapazität für Mineralöl, das heißt 72 Gew.-% oder größer bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers plus dem adsorbierten Öl, bevorzugt mindestens ca. 80 Gew.-%, am bevorzugtesten ca. 80 Gew.-% bis ca. 93 Gew.-% Adsorptionskapazität für oleophile Verbindungen und Zusammensetzungen, z. B. organische Stoffe, wie zum Beispiel Mineralöl, und eine Adsorptionskapazität für hydrophile Verbindungen und wässrige Lösungen davon von mindestens ca. 70 Gew.-% und bevorzugt ca. 75 Gew.-% bis ca. 90 Gew.-% Adsorptionskapazität für wässrige Lösungen/Dispersionen und hydrophile Feststoffe bezogen auf das Gesamtgewicht von Polymer plus dem adsorbierten wässrigen/hydrophilen Material auf. Der Begriff „mittlerer Einheitsdurchmesser“ verweist auf den mittleren Durchmesser des individuellen Partikels und nicht auf den Durchmesser von Agglomeraten, die sich von Zeit zu Zeit aufgrund der statischen Ladung oder anderweitig bilden können. Der mittlere Einheitsdurchmesser des Mikropartikels beträgt bevorzugter von ca. 1 bis ca. 25 Mikron, am bevorzugtesten von ca. 1 bis ca. 20 Mikron.

**[0067]** Es können Partikel mit Partikelgrößen bis zu ca. 3000 µm, insbesondere ca. 1000 µm bis ca. 2000 µm hergestellt werden. Eine bevorzugte Partikelgrößenverteilung überspannt ca. 1 – 100 Mikron, bevorzugter ca. 1 bis ca. 80 Mikron, wobei die Partikel im Allgemeinen nicht weniger als ca. 0,5 Mikron groß sind, wobei die meisten Partikel ca. 1 Mikron oder größer sind.

**[0068]** Die erfindungsgemäßen Mikropartikel weisen bevorzugt eine Gesamtadsorptionskapazität für Mineralöl von ca. 74 Gew.-% oder größer, bevorzugter ca. 76 Gew.-% oder größer, am bevorzugtesten ca. 78 – 80 Gew.-% oder größer auf. Die bevorzugtesten Partikel weisen eine Adsorptionskapazität für Mineralöl von mindestens ca. 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von Partikeln plus dem adsorbierten Öl auf. Es wird nicht erwartet, dass die Sorptionskapazität der erfindungsgemäßen Polymere für leichtes Mineralöl über ca. 95 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von Polymer plus dem adsorbierten Mineralöl hinausgehen würde.

**[0069]** Die erfindungsgemäßen Mikropartikel haben das Aussehen eines weißen Pulvers und konstituieren freifließende diskrete feste Partikel, selbst wenn sie mit einem hydrophilen und/oder oleophilen Material bis zu ihrer „freifließenden“ Sorptionskapazität, z. B. ca. 85 Gew.-% für die Partikel von Beispiel 1 (POLYPORE™ E 200), beladen werden, wenn sie mit Mineralöl beladen werden. In einem bevorzugten erfindungsgemäßen mikroporösen, öl- und wasseradsorbierenden Mikropartikel sind zwei zweifach ungesättigte Monomere copolymerisiert, wobei eines der mehrfach ungesättigten Monomere ein Ethylenglycoldimethacrylat, bevorzugt Monoethylenglycoldimethacrylat darstellt. Die Herstellung eines derartigen Mikropartikels wird in Beispiel 1 hierin beschrieben, worin das andere zweifach ungesättigte Monomer Allylmethacrylat ist und das Molverhältnis von Allylmethacrylat : Monoethylenglycoldimethacrylat innerhalb von einem bevorzugten Molverhältnis von Allylmethacrylat : Ethylenglycoldimethacrylat von 1 : 1 bis 1 : 2, spezifisch von 1 : 1,22 lag.

**[0070]** Die erfindungsgemäßen Polymere, enthaltend mindestens ein und bevorzugt mindestens zwei mehrfach ungesättigtes Monomer(e), weisen eine überlegene Gesamtadsorptionskapazität für Mineralöl im Vergleich zu den (BMA/EGDM)-Copolymeren und einem im Handel erhältlichen Copolymer (MMA/EGDM) auf. Das Polymer von Beispiel 1 wies insbesondere eine Gesamtsorptionskapazität für Mineralöl von 91,7 Gew.-% im Vergleich zu 72,2 Gew.-% für das am besten berichtete BMA/EGDM-Copolymer im Stand der Technik und 64 Gew.-% für das gewerblich erhältliche Produkt (Dow Corning Produkt Nr. 5640) auf.

**[0071]** Die hierin verwendeten Abkürzungen werden wie folgt kenntlich gemacht:

BMA	Butylmethacrylat
EGDMA	Monoethylenglycoldimethacrylat
AMA	Allylmethacrylat
MMA	Methylmethacrylat

#### BEISPIEL 1 (2 zweifach ungesättigte Monomere – PolyPore™ E 200)

**[0072]** METHOCEL A4C Premium (5,25 g) wurde in 573,3 g Wasser in einem 2000 ml fassenden Dreihalsrührer, das mit einem Rührer, Thermometer, Kondensator und einer Argonspülung ausgerüstet ist, aufgelöst. Eine Lösung aus 40,92 g Allylmethacrylat, 76,48 g Ethylenglycoldimethacrylat, 765,20 g n-Heptan und 2,33 g VAZO 52 wurde 10 Minuten mit Argon durchperlt. Das resultierende Gemisch wurde der bei 1 500 U/min gerührten wässrigen Lösung des METHOCELS bei 23 °C unter Argon langsam zugefügt. Die Temperatur wurde, als die Präzipitation begann, unter konstantem Rühren auf 46 °C angehoben. Bei 53 °C wurde eine massive Polymerisation beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 60 °C bis 65 °C erhitzt und diese Temperatur wurde weitere sechs Stunden aufrechterhalten. Danach wurde das Reaktionsgemisch zur Entfernung des

Heptans und der rückständigen Monomere der Dampfdestillation unterzogen. Das Copolymer wurde durch Filtration vom Reaktionsgemisch getrennt. Das getrennte Copolymer wurde mit deionisiertem Wasser gewaschen und in einem Ofen bei 80 °C getrocknet. Das getrocknete Polymer war ein geruchloses, weißes, weiches Pulver mit einer Gesamtadsorptionskapazität für leichtes Mineralöl von 11,1 g/l g und einer scheinbaren Dichte von 0,032 g/ml, einem Molverhältnis von Allylmethacrylat : Ethylenglycoldimethacrylat von 1 : 1,22 und einem entsprechenden Verhältnis (in Mol %) von 46 : 54. Die Partikelgrößenverteilung wurde analysiert und war wie folgt:

Hohe Größe	Unter (%)	Hohe Größe	Unter (%)	Hohe Größe	Unter (%)	Hohe Größe	Unter (%)	Hohe Größe	Unter (%)	Hohe Größe	Unter (%)
80,0	100	24,9	67,5	7,75	11,0	2,41	2,2	0,75	0,3	0,23	0,0
71,9	99,8	22,4	58,6	6,97	9,5	2,17	1,9	0,68	0,2	0,21	0,0
64,7	99,5	20,1	49,7	6,27	8,2	1,95	1,7	0,61	0,2	0,19	0,0
58,2	99,0	18,1	41,4	5,64	7,1	1,75	1,5	0,55	0,1	0,17	0,0
52,3	98,2	16,3	34,3	5,07	6,1	1,58	1,3	0,49	0,1	0,15	0,0
47,1	97,1	14,6	28,6	4,56	5,3	1,42	1,1	0,44	0,1	0,14	0,0
42,3	95,1	13,2	23,9	4,10	4,5	1,28	1,0	0,40	0,0	0,12	0,0
38,1	92,0	11,8	20,1	3,69	3,9	1,15	0,9	0,36	0,0	0,11	0,0
34,2	88,2	10,7	17,1	3,32	3,4	1,03	0,7	0,32	0,0	0,10	0,0
30,8	82,8	9,58	14,8	2,98	2,9	0,93	0,6	0,29	0,0		
27,7	75,7	8,62	12,7	2,68	2,5	0,83	0,4	0,26	0,0		

## BEISPIEL 2

**[0073]** Das Copolymer-Pulver von Beispiel 1 wurde mit Zinkpyrithion (Feststoffe mit einer Partikelgröße von 3 bis 5 Mikron aufgeschlämmt in Wasser) zu einem Gehalt von 12 g Aufschlämmung pro 1 g des Polymers gemischt und in einem Ofen bei 80 °C zum Verdampfen des Wassers getrocknet. Das trockene Polymer-Pulver war ein weißes, feines Pulver mit 85 % eingeschlossenem Zinkpyrithion, d. h. 5,76 g pro Gramm. Zinkpyrithion ist von der Ruetger Nease Company als Gemisch aus 48 % Zinkpyrithion, 51 % Wasser und 1 % Zinkchlorid erhältlich und wird als eine Antischuppenkomponente in Haarpflegeprodukten, z. B. Antischuppen-Shampoos verwendet.

## BEISPIEL 3

**[0074]** Das Copolymer von Beispiel 1 wurde mit Methanol/Salicylsäure-Lösung zu einem Gehalt von 12 g pro Gramm beladen und in einem Ofen bei 80 °C zum Verdampfen von Methanol getrocknet. Das trockene Polymer-Pulver war ein weißes, feines Pulver mit 74 % eingeschlossener Salicylsäure, d. h. 2,8 g pro Gramm. Eingeschlossene Salicylsäure ist weder lichtempfindlich noch explosiv. Salicylsäure ist ein Antiseptikum und antifungales Mittel.

## BEISPIEL 4

**[0075]** Es wurde durch Auflösen von 1 g Dibenzoylperoxid in 8 g Chloroform eine Lösung hergestellt. Die Lösung wurde in 1 g Polymer von Beispiel 1 adsorbiert, danach wurde Chloroform evakuiert und das eingeschlossene Dibenzoylperoxid-Polymersystem wurde zu sehr feinem weißem Pulver pulverisiert. Dibenzoylperoxid ist im Allgemeinen schockempfindlich und neigt bei Kontakt mit Metallen zur Explosion. Das eingeschlossene Dibenzoylperoxid-Polymersystem war gegenüber Reibung, Schock und Kontakt mit Metallen inaktiv. Die Ladungskapazität von Dibenzoylperoxid betrug 50 %, d. h. 1 g pro Gramm.

## BEISPIEL 5

**[0076]** Retinol wurde in der gleichen Ethermenge aufgelöst. Die Lösung (5,5 g) wurde in 1 g des Polymer-Pulvers von Beispiel 1 adsorbiert. Danach wurde der Ether mittels Vakuum evakuiert, und es wurde ein freifließendes hellgelbes Pulver erhalten. Die Retinol-Kapazität betrug 2,5 g pro Gramm, d. h. 71 %. Retinol liegt gewöhn-

lich in der Form klebriger Kristalle vor, es ist lichtempfindlich und ein Hautirritans. Retinol wird in kosmetischen Formulierungen und als ein Vitamin verwendet.

## BEISPIEL 6

**[0077]** Das Verfahren zur Herstellung des Polymers in Beispiel 1 wurde wiederholt, außer dass 46 Mol-% Allylmethacrylat-Monomer (Vernetzer Nr. 1) mit 54 Mol-% Ethylenglycoldimethacrylat (Vernetzer Nr. 2), Mol-Verhältnis 1 : 1,22, copolymerisiert wurden. Der Porogen-Gehalt (n-Heptan-Gehalt) betrug 69 Gew.-% bezogen auf das Monomer-Gewicht.

**[0078]** Die Gesamtadsorptionskapazität für leichtes Mineralöl des resultierenden Polymers betrug 81 %, d. h. 4,3 g Mineralöl pro 1 g des Polymers.

## BEISPIELE 7 – 11

**[0079]** Die gleichen Monomere mit dem gleichen Molverhältnis wurden wie in Beispiel 6 eingesetzt, die Porogen-Konzentration (n-Heptan-Konzentration) wurde jedoch in jeder der Syntheserien erhöht. Aufgrund der augmentierten Porogen-Konzentration wurden die Adsorptionskapazitäten verbessert und die scheinbaren Dichten wurden vermindert. In jedem Fall wurden Copolymer-Pulver in Submikrongröße in der Form zerbrochener Mikrokügelchen hergestellt. Die Adsorptionskapazitäten der verschiedenen Copolymer-Pulver für leichtes Mineralöl wurden bestimmt und sind in Tabelle 1 ersichtlich.

Beispiel Nr.	Porogen (%)	Adsorptionskapazität g/1 g	Scheinbare Dichte g/ ml 25
7	69	4,3	0,084
8	80	5,9	0,069
9	82,5	6,5	0,049
10	86	9,7	0,036
11	87,7	11,1	0,032

**[0080]** Gemäß einem anderen wichtigen erfindungsgemäßen Merkmal weisen die Mikropartikel folglich eine Schüttdichte von ca. 0,008 bis ca. 0,1 g/ml und bevorzugt ca. 0,009 g/ml bis ca. 0,07 g/ml auf. Zum Erreichen des vollen erfindungsgemäßen Vorteils weisen die Mikropartikel eine Schüttdichte von ca. 0,0095 g/ml bis ca. 0,05 g/ml auf.

**[0081]** Wie in Beispielen 7 – 11 beschrieben, ist eine geringe Schüttdichte bevorzugt, weil die Öladsorption mit der abnehmenden Schüttdichte zunimmt. Die folgende Tabelle 2 erläutert, dass mit abnehmender Monomer-Konzentration im Porogen die Schüttdichte der Mikropartikel abnimmt und die Öladsorption zunimmt. In jeder der Proben 1 – 4 von Tabelle 2 betrug das Monomer-Verhältnis von Ethylenglycoldimethacrylat zu Allylmethacrylat 1,87 : 1,00.

Probe	Monomer-Konz. g/g Heptan <sup>2)</sup>	Schüttdichte (g/ml)	Öladsorption <sup>3)</sup>
Probe 1 <sup>1)</sup>	0,1533	0,03	10,5
Probe 2	0,0713	0,0154	17
Probe 3	0,0344	0,0148	21
Probe 4	0,0169	0,0095	23

- 1) Mikropartikel von Beispiel 1;
- 2) Gramm Monomer pro Gramm Hexan und
- 3) Gramm Öl adsorbiert pro Gramm Mikropartikel

**[0082]** Die in Tabelle 2 zusammengefassten Ergebnisse sind in [Fig. 6](#) – [Fig. 8](#) dargelegt, die zeigen, dass die Öladsorption mit abnehmender Schüttdichte ([Fig. 6](#)) und mit abnehmender Monomer-Konzentration ([Fig. 7](#)) zunimmt und dass die Schüttdichte mit der Monomer-Konzentration ([Fig. 8](#)) zunimmt.

## BEISPIELE 12 – 14

**[0083]** Es wurden nach dem Verfahren von Beispielen 7 – 11 Adsorptionspolymere erhalten, außer dass verschiedene Monomer-Kombinationen eingesetzt wurden, alle mit 87,7 % n-Heptan als ein Porogen. Die Adsorptionskapazitäten der verschiedenen Polymer-Pulver wurden bestimmt und sind in Tabelle 3 ersichtlich.

Beispiel Nr.	Porogen (%)	Adsorptionskapazität g/g Mineralöl	Scheinbare Schüttdichte g/ml
12	85	9,1	0,038 DMAEMA/EGDM
13	85	8,7	0,049 VAC/ST/EGDM
14	85	10	0,036 1,4 - BDDMA

**[0084]** Die in Tabelle 2 verwendeten Abkürzungen sind wie folgt:

DMAEMA	Dimethylaminoethylmethacrylat
EGDM	Ethylenglycoldimethacrylat
VAC	Vinylacetat
ST	Styrol
1,4-BDDMA	1,4-Butandioldimethacrylat

**[0085]** Die Mikropartikel von Beispiel 1 (POLYPORE™ E 200) wurden auf Adsorption verschiedener fester und flüssiger hydrophiler und oleophiler Materialien auf Adsorption und freifließende Kapazitäten mit den in Tabelle 4 gezeigten Ergebnissen getestet:

Tabelle 4		
	Insgesamt (g/g)	Freifließend (g/g)
Wasser	7,8	6,0
Mineralöl	10,4	8,1
Künstliches Sebum	10,8	8,1
Glycerin	8,0	6,0
Cyclomethicon (DC 244)	12,0	9,6
Isopropylmyristat	10,7	8,0
Vitamin E-Acetat	7,2	5,6
Benzophenon-3	12,3	9,2
PEG 200	11,2	8,8
Benzylacetat	12,3	10,2
Duftstoff/Lavendelblüten (Q-12512)	11,1	8,1
Dimethicon (DCC 10)	10,6	8,5
Dimethicon (DCC 200)	10,2	7,1
Dimethicon (DCC 350)	10,0	6,9
Dimethicon (DCC 1000)	10,0	6,9
Motorenöl (10 W 40)	10,1	
Heptan	8,0	
Toluen	10,0	
Xylen	9,6	
Methylenchlorid	18,8	
Irgasan DP 300 5-Chlor-2-(2,4-dichlor- phenoxy)phenol	10,0	

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines mikroporösen öl- und wassersorbierenden Polymers umfassend die Schritte von:

Auflösen von mindestens einem mehrfach ungesättigten Monomer in einem weitgehend nicht mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel zur Bereitstellung eines Monomer-Gemischs enthaltend mehr als 60 Gew.-% mehrfach ungesättigte Monomere, bezogen auf ein Gewicht der Monomere; wobei genanntes Monomer-Gemisch kein einfach ungesättigtes Monomer enthält;

Kombinieren des Monomer-Gemischs mit einer wässrigen Lösung zur Bildung eines zweiphasigen flüssigen Systems;

Scherung des zweiphasigen flüssigen Systems in einer Menge, die zum Suspendieren der nicht mit Wasser mischbaren organischen Phase, enthaltend die aufgelösten Monomere, als Mikrotröpfchen in der wässrigen Phase ausreichend ist;

Polymerisieren der Monomere in den suspendierten Mikrotröpfchen während des Scherens zum Herstellen eines mikroporösen Copolymer-Mikropartikels darin; und

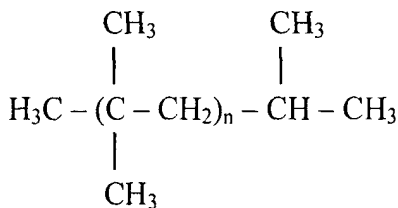
Trennen der mikroporösen Polymer-Mikropartikel aus dem weitgehend mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel zur Herstellung eines mikroporösen öl- und wasseradsorbierenden Polymer-Mikropartikels in der Form zerbrochener Kügelchen, die einen mittleren Einheitsdurchmesser von weniger als ca. 50 Mikron aufweisen und eine Schüttdichte von ca. 0,008 bis ca. 0,1 g/ml aufweisen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das mehrfach ungesättigte Monomer-Gemisch ein Ethylenglycoldimethacrylat umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Monoethylenglycoldimethacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat und Gemischen



davon.

3. Verfahren nach Anspruch 2, worin genanntes Dimethacrylat Monoethylenglycoldimethacrylat darstellt.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin zwei mehrfach ungesättigte Monomere in dem nicht mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel aufgelöst sind.
5. Verfahren nach Anspruch 4, worin ein mehrfach ungesättigtes Monomer ein Ethylenglycoldimethacrylat darstellt und das zweite Monomer Allylmethacrylat in einem Molverhältnis von Allylmethacrylat : Ethylenglycoldimethacrylat von 4 : 6 darstellt.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin das Gewichtsverhältnis von Monomeren zu organischem Lösungsmittel bei ca. 40 : 60 bis ca. 0,1 : 99,9 liegt.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin das Gewichtsverhältnis von Monomeren zu organischem Lösungsmittel bei ca. 20 : 80 bis ca. 0,1 : 99,9 liegt.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin das weitgehend nicht mit Wasser mischbare Lösungsmittel einen aromatischen Kohlenwasserstoff, einen aliphatischen Kohlenwasserstoff, einen chlorierten Kohlenwasserstoff, ein Silikon oder Gemische davon umfasst.
9. Verfahren nach Anspruch 8, worin das weitgehend nicht mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel einen aliphatischen Kohlenwasserstoff umfasst, der aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus einem C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkan, einem C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkan, einem flüchtigen Kohlenwasserstoff mit der Struktur



worin n für 2 bis 5 steht.

10. Verfahren nach Anspruch 8, worin das Silikon aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus einem Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität bis zu 1 000 Centistokes, einem Dimethicon, einem Cyclomethicon, einem Polyarylsiloxan, einem Polyarylsiloxan, einem Polyarylsiloxan, einem Polyarylsiloxan, einem Polyarylsiloxan, einem Polyarylsiloxan, einem Fluorsilicon, einem Diphenyldimethylsiloxan, einem Phenylmethylsiloxan, einem Perfluoralkylmethylsiloxan und Gemischen davon.
11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, weiter einschließend das Zufügen eines Polymerisationsinitiators zum Monomergemisch.
12. Verfahren nach Anspruch 11, worin der Polymerisationsinitiator einen Initiator des Azonitriltyps umfasst.
13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin der mittlere Einheitspartikeldurchmesser bei ca. 1 bis ca. 25 Mikron liegt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, worin der mittlere Einheitspartikeldurchmesser bei ca. 1 bis ca. 20 Mikron liegt.
15. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin die Mikropartikel eine Partikelgrößenverteilung aufweisen, worin eine Mehrzahl der Mikropartikel eine Partikelgröße zwischen ca. 6,2 und ca. 32,7 Mikron aufweist.
16. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin die Mikropartikel eine Schüttdichte von ca. 0,009 bis ca. 0,07 g/ml aufweisen.
17. Verfahren nach Anspruch 16, worin die Mikropartikel eine Schüttdichte von ca. 0,0095 bis ca. 0,05 g/ml aufweisen.

18. Mikroporöser öl- und wassersorbierender Mikropartikel umfassend ein Copolymer aus einem ersten zweifach ungesättigten Monomer und einem zweiten zweifach ungesättigten Monomer in einem Molverhältnis von ca. 1 : 1 bis ca. 1 : 2, worin der Mikropartikel einen mittleren Einheitsdurchmesser von weniger als ca. 50 Mikron, eine Schüttdichte von ca. 0,008 bis ca. 0,1 g/ml und eine Gesamtsorptionskapazität für Mineralöl aufweist, die bei 72 Gew.-% oder größer liegt, wobei genanntes Copolymer frei von einfach ungesättigtem Monomer ist.
19. Mikropartikel nach Anspruch 18, worin das erste zweifach ungesättigte Monomer Allylmethacrylat darstellt.
20. Mikropartikel nach Anspruch 18 oder 19, worin das zweite zweifach ungesättigte Monomer ein Ethylenglycoldimethacrylat umfasst.
21. Mikropartikel nach Anspruch 20, worin das Ethylenglycoldimethacrylat aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Monoethylenglycoldimethacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat und Gemischen davon.
22. Mikropartikel nach Anspruch 21, worin das Ethylenglycoldimethacrylat Monoethylenglycoldimethacrylat darstellt.
23. Mikropartikel nach einem der Ansprüche 18 bis 22, worin die Gesamtadsorptionskapazität für Mineralöl bei 74 Gew.-% oder größer liegt.
24. Mikropartikel nach einem der Ansprüche 18 bis 23, worin die Gesamtadsorptionskapazität für Mineralöl bei 80 Gew.-% oder größer liegt.
25. Mikropartikel nach einem der Ansprüche 18 bis 24, mit einer Gesamtadsorptionskapazität für hydrophile Verbindungen und wässrige Lösungen von ca. 70 Gew.-% bis ca. 93 Gew.-%.
26. Mikropartikel nach einem der Ansprüche 18 bis 25, der zum Adsorbieren von Öl und Wasser gleichzeitig fähig ist.
27. Mikropartikel nach einem der Ansprüche 18 bis 26, worin der mittlere Einheitsdurchmesser bei mindestens 1 Mikron liegt.
28. Mikropartikel nach einem der Ansprüche 18 bis 27, worin das Molverhältnis von erstem zweifach ungesättigten Monomer : zweitem zweifach ungesättigten Monomer bei ca. 1 : 1,87 liegt.
29. Mikropartikel nach einem der Ansprüche 18 bis 28, worin das erste zweifach ungesättigte Monomer Allylmethacrylat und das zweite zweifach ungesättigte Monomer ein Ethylenglycoldimethacrylat in einem Molverhältnis von erstem zu zweitem zweifach ungesättigten Monomer von ca. 1 : 1,2 bis ca. 1 : 1,25 darstellt.
30. Mikropartikel nach einem der Ansprüche 18 bis 29, worin der mittlere Einheitspartikeldurchmesser bei von ca. 1 bis ca. 25 Mikron liegt.
31. Mikropartikel nach einem der Ansprüche 18 bis 30, der eine Partikelgrößenverteilung aufweist, die innerhalb von ca. 120 Mikron liegt.
32. Mikropartikel nach einem der Ansprüche 18 bis 31, der eine Schüttdichte von ca. 0,009 bis ca. 0,07 g/ml aufweist.
33. Mikroporöser öl- und wassersorbierender Mikropartikel umfassend ein Terpolymer von Butylmethacrylat, Allylmethacrylat und ein Ethylenglycoldimethacrylat in einem Molverhältnis von ca. 1 : 3 bis 5 : 5 bis 4, wobei genannter Mikropartikel einen mittleren Einheitsdurchmesser von weniger als ca. 50 Mikron, eine Schüttdichte von ca. 0,008 bis ca. 0,1 g/ml und eine Gesamtsorptionskapazität für Mineralöl aufweist, die bei 72 Gew.-% oder höher liegt, wobei genanntes Terpolymer frei von einfach ungesättigtem Monomer ist.
34. Mikroporöses öl- und wassersorbierender Mikropartikel umfassend ein Polymer aus mindestens einem mehrfach ungesättigten Monomer, worin der Mikropartikel einen mittleren Einheitsdurchmesser von weniger als ca. 50 Mikron und eine Schüttdichte von ca. 0,008 bis ca. 0,1 g/ml aufweist, wobei genanntes Polymer frei

von einfach ungesättigtem Monomer ist.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

Studie zur Silikon-Flüssigkeitsfreisetzung aus PolyPore E: Silikonmenge vs. Zeit

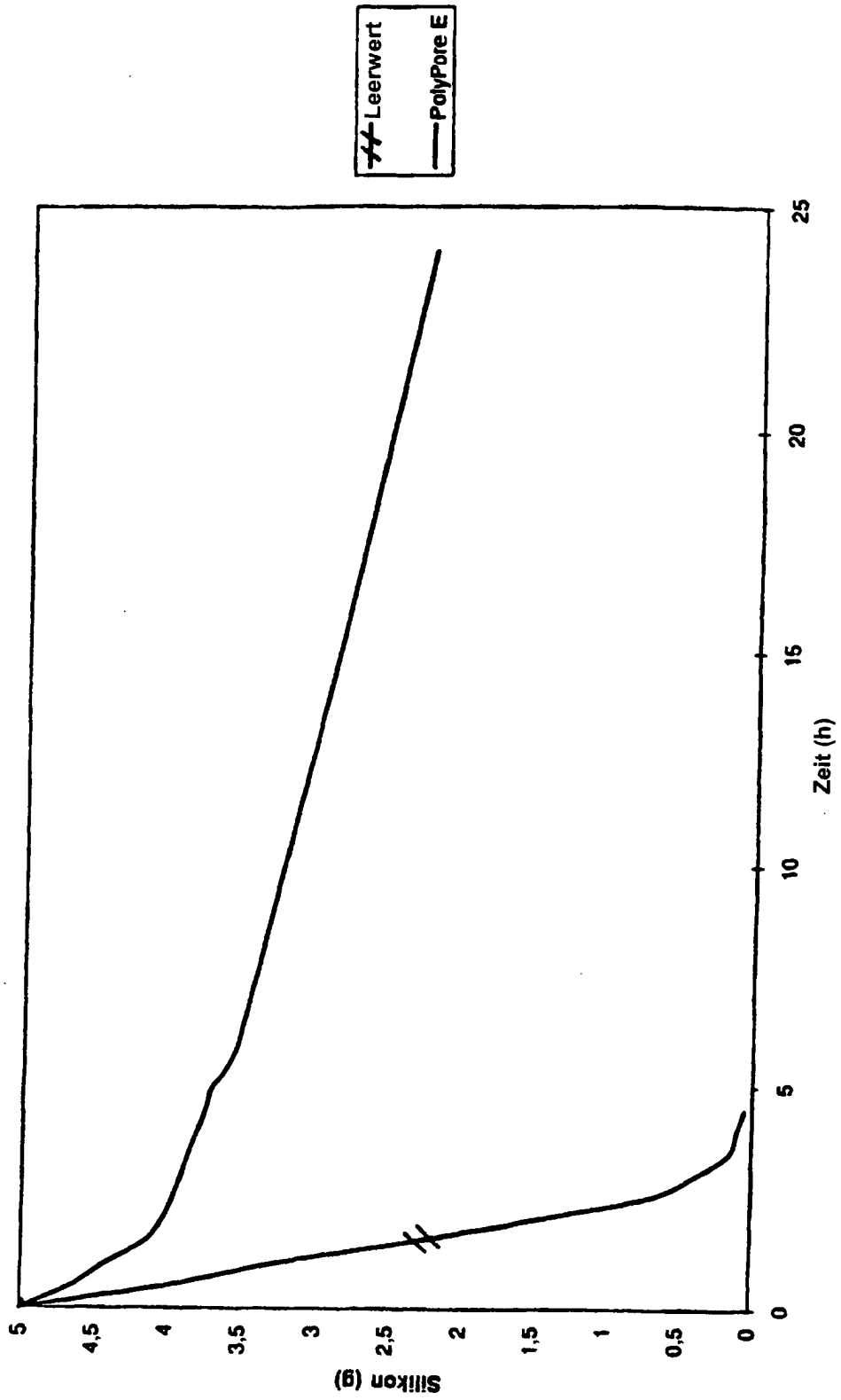


FIG. 1

Studie zum Einschluss von Vitamin E-Acetat in Heptan: HPLC-Verfahren: Konzentration vs. Zeit

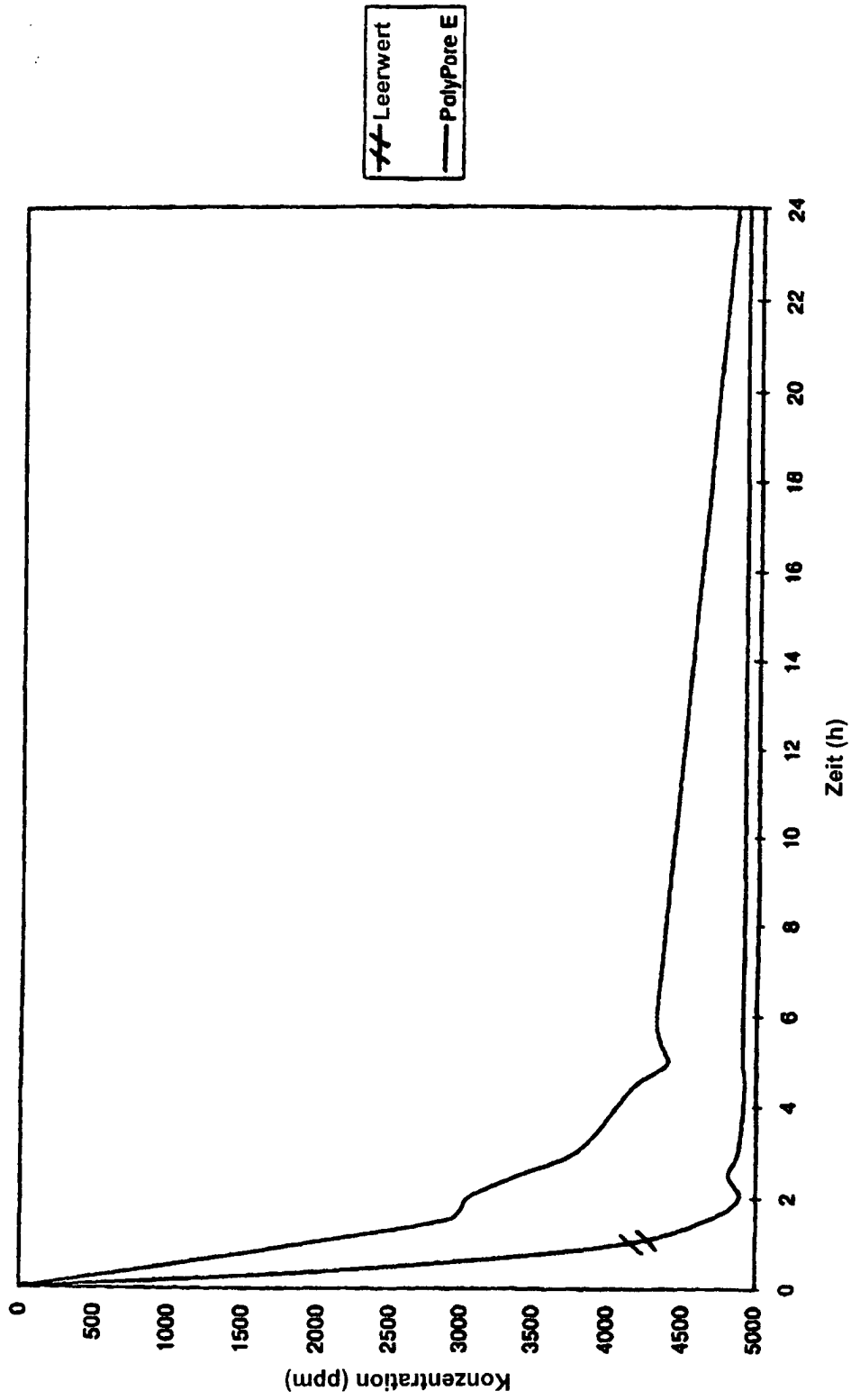


FIG .2



FIG. 3



**FIG. 4**



**FIG. 5**



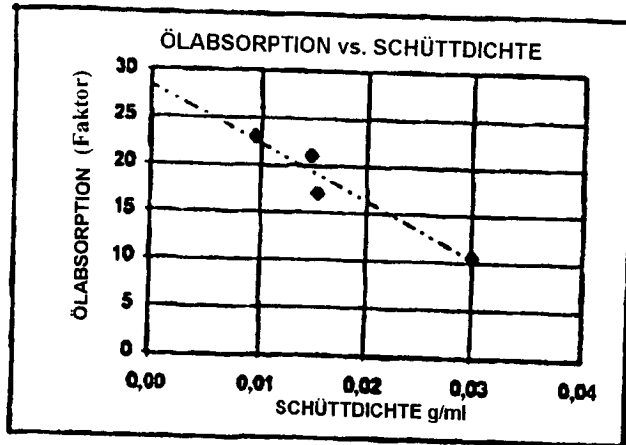


FIG. 6

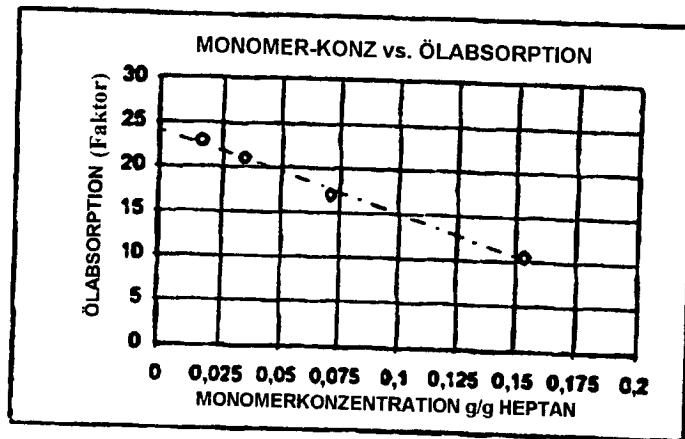


FIG. 7

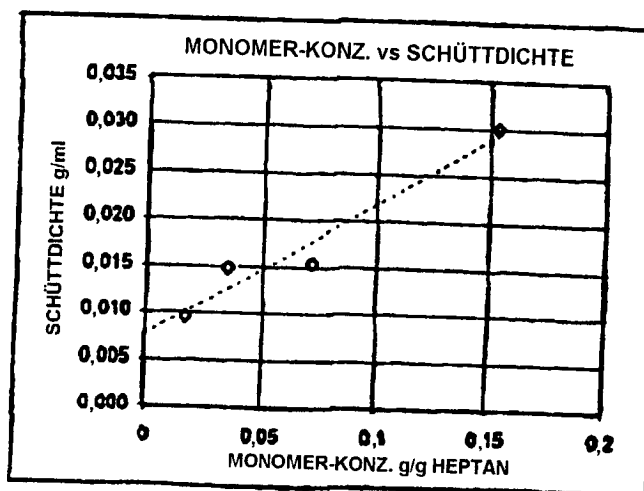


FIG. 8