

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 350 556 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

08.10.2003 Patentblatt 2003/41

(51) Int Cl.7: **B01F 3/08**

(21) Anmeldenummer: **03004297.2**

(22) Anmeldetag: **27.02.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO

(30) Priorität: **14.03.2002 DE 10211313**

(71) Anmelder: **Wacker-Chemie GmbH
81737 München (DE)**

(72) Erfinder:

- **Barthel, Herbert, Dr.
84547 Emmerting (DE)**

• **Binks, Bernard Paul, Dr.**

Walkington HU17 8XX (GB)

• **Dyab, Amro**

Hull HU6 8DR (GB)

• **Fletcher, Paul, Prof.**

Hull HU5 3JR (GB)

(74) Vertreter: **Gössmann, Christoph et al**

Wacker-Chemie GmbH,

Zentralbereich PML,

Hanns-Seidel-Platz 4

81737 München (DE)

(54) **Mehrfachemulsionen**

(57) Mehrfachemulsion, die aus einer polaren Phase A1, einer unpolaren Phase B und einer polaren Phase A2 oder einer unpolaren Phase B1, einer polaren Phase A und einer unpolaren Phase B2 besteht, dadurch gekennzeichnet, dass sie Partikelförmige Feststoffe, die kleiner 1 µm sind, enthält, mit der Maßgabe,

dass oberflächenaktive Substanzen nur bis zu einer maximalen Konzentration von kleiner als 0,1 mal der kritischen Micellkonzentration der oberflächenaktiven Substanzen in Phase A, A1, A2 enthalten sind.

EP 1 350 556 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Mehrfachemulsionen, ihre Herstellung und Verwendung.

[0002] Emulsionen setzen die Nichtmischbarkeit zweier Phasen voraus. Emulsionen können daher gebildet werden, wenn zwei nicht vollständig miteinander mischbare Phasen, Phase A und Phase B, vorliegen.

[0003] Typischerweise ist Phase A eine wässrige Phase und Phase B eine ölige Phase.

[0004] Entsprechend können Wasser-in-Öl (w/o) und Öl-in-Wasser (o/w) Emulsionen hergestellt werden.

[0005] Herkömmliche Emulsionen bestehen aus einer Wasserphase und einer Ölphase und einem oder mehreren Oberflächen-aktiven Stoffen. Typischerweise sind oberflächenaktive Stoffe niedermolekulare Substanzen, die zugleich eine oder mehrere polare Gruppen enthalten und zugleich eine oder mehrere unpolare Gruppen enthalten.

[0006] Emulsionen, die mittels Partikel stabilisiert sind, wurden erstmals von Pickering beschrieben: J. Chem. Soc., 1907, **91**, 2001.

[0007] Erste Versuche zur Herstellung von Mehrfachemulsionen wurden beschrieben von Matsumoto et al., J. Coll. Interf. Sci, 1976, 57, 353.

Problem dieser Mehrfachemulsionen ist ihre Instabilität gegenüber Koaleszenz.

[0008] Mehrfachemulsionen unter Einsatz von polymeren Tensiden wurden in DE 41 36699 A1 und DE 33 39 056 C2 beschrieben. Die beschriebenen Verfahren sind jedoch komplex, aufwendig und störungsempfindlich und führen zu hochviskosen Systemen.

[0009] Mehrfachemulsionen unter Einsatz von Gelbildnern in der inneren Phase wurden in DE 196 38 729 A1 beschrieben. Das beschriebene Verfahren beruht auf der Thixotropierung und Verdickung der inneren wässrigen Phase und schränkt deren Einsetzbarkeit deutlich ein.

[0010] Mehrfachemulsionen bestehen aus

- (1) einer Phase X, die als Emulsion in einer
- (2) Phase Y vorliegt, diese PhaseX-in-PhaseY Emulsion (X/Y) liegt
- (3) wiederum als Tröpfchen in einer weiteren Phase Z als Emulsion vor: ,
PhaseX-in-PhaseY-in-PhaseZ (PhaseX/PhaseY/PhaseZ).

[0011] In der Praxis ergeben sich hieraus 2 prinzipielle Möglichkeiten für Mehrfachemulsionen:

Möglichkeit I: (A/B/A').

Mehrfachemulsionen bestehend aus (1) einer Phase A, die emulgiert in einer (2) Phase B vorliegt, diese Phase A-in-Phase B Emulsion (A/B) liegt (3) wiederum als Tröpfchen in einer weiteren Phase A' emulgiert vor: Phase A-in-Phase B-in-Phase A' (A/B/A').

Möglichkeit II: (B/A/B').

Mehrfachemulsionen bestehend aus (1) einer Phase B, die emulgiert in einer (2) Phase A vorliegt, diese Phase B-in-Phase A Emulsion (B/A) liegt (3) wiederum als Tröpfchen in einer weiteren Phase B' emulgiert vor: Phase B-in-Phase A-in-Phase B' (B/A/B').

[0012] In der Praxis, mit Phase A als wässrige Phase und Phase B als ölige Phase, können Mehrfachemulsionen hergestellt werden als

- (I) Wasser-in-Öl-in-Wasser Emulsion (w/o/w) oder als
- (II) Öl-in-Wasser-in-Öl Emulsion (o/w/o).

[0013] Die Stabilisierung bislang bekannter Mehrfachemulsionen erfordert den Einsatz von niedermolekularen, oligomeren oder polymeren Emulgatoren oder oberflächenaktiven Substanzen, die die verschiedenen Grenzflächen w/o und o/w stabilisieren. Bislang bekannte Mehrfachemulsionen leiden jedoch unter Koaleszenz und Sedimentation, mangelnder Scherstabilität und unzureichender Lagerstabilität.

[0014] Dies führt zum Verlust ihrer Eigenschaften, insbesondere ihrer Anwendungstauglichkeit.

[0015] Langzeitstabile Mehrfachemulsionen konnten bislang nicht mit vertretbarem Aufwand hergestellt werden. Bis heute ist kein einfaches und universelles Verfahren beschrieben, das die Herstellung langzeitstabiler und scherstabiler Mehrfachemulsionen beschreibt.

[0016] Mehrfachemulsionen haben hohes technisches Interesse.

Sie sind zum Beispiel ein wichtiger technischer Schlüssel in Anwendungen, die eine "controlled release" Funktion erfordern. Controlled Release, gezielte und kontrollierte Abgabe, bedeutet die kontrollierte und langsame Abgabe von

- (I) in polarer wässriger Phase gelösten Wirkstoffen oder
- (II) in unpolare ölige Phase gelösten Wirkstoffen und ist von großem Interesse in vielfachen Anwendungen,

- in der Pharmazie,
- der Medizin,
- der Agrochemie,
- der Lebensmittel- und
- Tiernahrungsindustrie,
- in der Kosmetik und
- in der chemischen Katalyse.

[0017] Aufgabe der Erfindung ist es, den Stand der Technik zu verbessern und insbesondere langzeitstabile und scherstabile Mehrfachemulsionen herzustellen.

[0018] Aufgabe der Erfindung ist es weiterhin hierfür ein einfaches und universell einsetzbares Verfahren zu beschreiben.

[0019] Die Aufgabe wird mit der Erfindung gelöst.

[0020] Gegenstand der Erfindung ist eine Mehrfachemulsion, die aus einer polaren Phase A1, einer unpolaren Phase B und einer polaren Phase A2 oder einer unpolaren Phase B1, einer polaren Phase A und einer unpolaren Phase B2 besteht, dadurch gekennzeichnet, dass sie Partikel-förmige Feststoffe, die kleiner 1 µm sind, enthält, mit der Maßgabe, dass oberflächenaktive Substanzen nur bis zu einer maximalen Konzentration von kleiner als 0,1 mal der kritischen Micellkonzentration, dieser oberflächenaktiven Stoffe in Phase A, A1, oder A2 enthalten sind.

Mehrfachemulsionen,

Variante 1

[0021] A1-in-B-in-A2, (A1/B/A2) bestehend aus einer Phase A1, dispergiert in einer zweiten Phase B, die wiederum in einer dritten Phase A2 dispergiert ist.

Phasen A1 und A2 können gleich oder verschieden sein; sie sind ausgewählt aus den Stoffen der Phase A.

Phase A1 kann aus Phase A2 bestehen und weitere lösliche Stoffe enthalten.

Bevorzugt bestehen Phase A1 und Phase A2 aus den gleichen Stoffen der Phase A und enthalten eine oder mehrere weitere gleiche oder verschiedene lösliche Substanzen.

Variante 2

[0022] B1-in-A-in-B2, (B1/A/B2) bestehend aus einer Phase B1, dispergiert in einer zweiten Phase A, die wiederum in einer dritten Phase B2 dispergiert ist.

Phasen B1 und B2 können gleich oder verschieden sein; sie sind ausgewählt aus den Stoffen der Phase B.

Phase B1 kann aus Phase B2 bestehen und weitere lösliche Stoffe enthalten.

Bevorzugt bestehen Phase B1 und Phase B2 aus den gleichen Stoffen der Phase B und enthalten eine oder mehrere weitere gleiche oder verschiedene lösliche Substanzen.

[0023] Phasen A und B sind bevorzugt Flüssigkeiten. Flüssigkeiten sind solche Stoffe oder Stoffgemische, die bei Temperaturen und Drücken der Anwendung der Emulsionen in flüssiger oder fließfähiger oder durch Scherung fließfähig-machbarer Form vorliegen.

[0024] Bevorzugt wird bei Normaldruck gearbeitet.

[0025] Bevorzugt sind die Temperaturen größer 0°C und kleiner 100°C, besonders bevorzugt größer 5°C und kleiner 70°C, besonders bevorzugt größer 20°C und kleiner 40°C.

[0026] Phasen A und B sind nicht vollständig miteinander mischbar. Nicht vollständig mischbar bedeutet, dass Phase A mit der Phase B eine Emulsion unter Einsatz geeigneter herkömmlicher oberflächenaktiver Stoffe (Emulgatoren) in geeigneten Mengen bilden kann. Beispielsweise entspricht dies, dass A in B und umgekehrt weniger als 50 Gew.%, bevorzugt weniger als 10 Gew.%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.% löslich ist.

[0027] Phase A ist Wasser oder eine wässrige Lösung oder eine hochpolare Phase, zum Beispiel bestehend aus Amiden, wie Formamid oder Dimethylformid, Glykolen wie Ethylenglykole, Polyalkoholen wie Glycerin, niederen Alkohole wie Methanol, alkylierten Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Acetonitril, oder hierauf basierenden Lösungen.

[0028] Bevorzugt für Phase A ist ein wässriges System.

[0029] Phase B, die auch als Öl-Phase bezeichnet werden kann, kann aus allen in Wasser bzw. in Phase A genannten, nicht vollständig löslichen unpolaren Stoffe bestehen wie Kohlenwasserstoffe, wie Aromaten, wie Benzol, Toluol und Xylol, Aliphaten, Alkane, wie Pentane, Hexane, wie n-Hexan und Cyclo-Hexan, Heptane, Octane, wie n-Octan und iso-Octane, Nonane, Decane, Undecane, Dodecane, wie Alkene, wie Ester, Ether, wie Polyether, wie Ketone, wie langkettige Alkohole, z.B. n-Octanol, Organosiliciumverbindungen, wie Silicone, z.B. lineare oder cyclische Polydialkylsiloxane wie Polydimethylsiloxane mit 0 - 10 Gew.% Methylsilox- und/oder Trimethylsilox- neben 90-100 Gew.%

Dimethylsiloxyeinheiten, oder deren beliebigen Gemische.

[0030] Als Partikel-förmige Feststoffe sind alle Partikel-förmigen Feststoffe geeignet, insbesondere feinteilige Partikel-förmige Feststoffe, die weder in Phase A noch in Phase B vollständig löslich sind, und somit in der fertigen Mehrfachemulsion als Partikel vorliegen; wie Schichtsilikate, z.B. Tone (clay), wie Laponite, wie Bentonite, z.B. Montmorillonite; wie feste Polymere, z.B. Polystyrol; wie Carbonate z.B. Calciumcarbonate, z.B. natürliche Calciumcarbonate, bevorzugt gemahlen und klassifiziert, auch gefällte synthetische Calciumcarbonate; wie Sulfate, wie Bariumsulfat, z.B. natürliche, gemahlene und klassifizierte Bariumsulfate oder auch gefällte; wie Nitride, z.B. Bornitrid, Siliciumnitrid; wie Carbide, z.B. Borcarbid, Siliciumcarbid; und wie Metalloxide, z.B. Titandioxide, Aluminiumdioxide, Zirkondioxide und Siliciumdioxide; unter den Siliciumdioxiden z.B. natürliche gemahlene oder durch andere Prozesse wie Dispergieren und Sedimentieren klassifizierte, Kieselgur oder Diatomeenerden; oder auch synthetische Siliciumdioxide, z.B. naß-chemisch gefällte oder pyrogen in einer Flamme hergestellte Siliciumdioxide. Bevorzugt sind pyrogene Siliciumdioxide, die in einem Flammenprozess durch Umsetzung von bis 300°C, bevorzugt bis 150°C verdampfbaren Siliciumverbindungen, z.B. SiCl_4 , CH_3SiCl_3 , HSiCl_3 , $\text{HCH}_3\text{SiCl}_2$, deren Gemischen, auch verunreinigt mit anderen Si-Verbindungen und/oder Kohlenwasserstoffen bis 20 Gew.%, bevorzugt bis 10 Gew.%, hergestellt sind, bevorzugt in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme, letztere bevorzugt in einem nahe stöchiometrischen bis stöchiometrischen Gemisch (nahe = weniger als 20% Abweichung).

[0031] Es können beliebige Gemische von oben genannten Partikeln eingesetzt werden. Bevorzugt sind Gemische aus hydrophilen, wasserbenetzbaren, und hydrophoben, wasserunbenetzbaren Partikeln. Bevorzugt ist ein Mischungsverhältnis der Partikel von 1:4 bis 4:1, besonders bevorzugt von 1:2 bis 2:1, von hydrophilen zu hydrophoben Partikeln.

[0032] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mehrfachemulsionen Partikel-förmige Feststoffe, die zumindest Metalloxide enthalten, besonders bevorzugt Partikel-förmige Feststoffe, die zumindest Siliciumdioxid enthalten, ganz besonders bevorzugt Partikel-förmige Feststoffe, die zumindest hydrophobes Siliciumdioxid oder zumindest teilsilyliertes Siliciumdioxid enthalten. Weiter besonders bevorzugt sind Partikel-förmige Feststoffe, die zumindest Mischungen von hydrophilen und hydrophoben Siliciumdioxid enthalten und weiter besonders bevorzugt sind Partikel-förmige Feststoffe, die zumindest pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid enthalten.

[0033] Die Partikelgröße ist bevorzugt kleiner 1 Mikrometer, besonders bevorzugt kleiner 100 nm und ganz besonders bevorzugt kleiner 30 nm, bezogen auf den mittleren Durchmesser der Primärpartikel.

[0034] Die Spezifische Oberfläche der Partikel ist bevorzugt größer als 1 m²/g, besonders bevorzugt größer 10 m²/g, insbesondere besonders bevorzugt größer 50 m²/g, ganz besonders bevorzugt größer 150 m²/g.

[0035] Die Spezifische Oberfläche kann zum Beispiel durch BET folgend DIN 66131 / 66132 bestimmt werden oder zum Beispiel durch eine andere geeignete Methode wie CTAB Adsorption nach ASTM D3765-85 oder zum Beispiel durch Bildanalyse von Bildern erhalten über Transmissionselektronenmikroskopie und Auszählen der Durchmesser der Primärpartikel, und nachfolgender Berechnung der Volumenverteilung der Partikelgröße und daraus resultierender spezifischer Oberfläche.

[0036] Für die erfindungsgemäßen Partikel sind alle Partikelformen möglich, wie kugelförmig, Scheiben-förmig, Stabförmig, verzweigt, z.B. fraktal mit fraktalen Dimensionen der Masse D_m von $1 < D_m < 3$; In einer bevorzugten Ausführung sind die Partikel kugelförmig; in einer anderen besonders bevorzugten Ausführung sind die Partikel verzweigt und/oder fraktal aufgebaut.

[0037] Für die erfindungsgemäßen Partikel sind alle typischen Materialdichten möglich

- bevorzugt 0,5 bis 5 kg/l für die Primärpartikel
- bevorzugt 0,05 bis 1 kg/l für verzweigte, gegebenenfalls fraktale, Aggregate bestehend aus Primärpartikeln
- bevorzugt 0,01 bis 0,5 kg/l für verzweigte, gegebenenfalls fraktale, Agglomerate bestehend aus Aggregaten

[0038] Hierbei folgt die Definition der Primärpartikel, Aggregate und Agglomeraten der DIN 53206.

[0039] Besonders bevorzugt wird pyrogenes Siliciumdioxid eingesetzt. Das Siliciumdioxid hat vorzugsweise eine mittlere Primärteilchen-Partikelgröße kleiner als 100 nm, bevorzugt mit einer mittleren Primärteilchen-Partikelgröße von 5 bis 50 nm. Diese Primärteilchen existieren nicht isoliert im Siliciumdioxid, sondern sind Bestandteile größerer Aggregate und Agglomerate.

[0040] Vorzugsweise weist das Siliciumdioxid eine spezifische Oberfläche von 25 bis 500 m²/g (gemessen nach der BET Methode nach DIN 66131 und 66132) auf.

[0041] Das Siliciumdioxid weist vorzugsweise Aggregate (Definition nach DIN 53206) im Bereich von Durchmessern 50 bis 1000 nm auf, wobei das Siliciumdioxid aus Aggregaten aufgebaute Agglomerate (Definition nach DIN 53206) aufweist, die in Abhängigkeit von der äußeren Scherbelastung (z.B. Meßbedingungen) Größen von 1 bis 500 µm aufweisen.

[0042] Vorzugsweise weist das Siliciumdioxid eine fraktale Dimension der Oberfläche von vorzugsweise kleiner oder gleich 2,3 auf, bevorzugt von kleiner oder gleich 2,1, besonders bevorzugt von 1,95 bis 2,05, wobei die fraktale Di-

mension der Oberfläche D_s hierbei definiert ist als:

Partikel-Oberfläche A ist proportional zum Partikel-Radius R hoch D_s

[0043] Vorzugsweise weist das Siliciumdioxid eine fraktale Dimension der Masse D_m von vorzugsweise kleiner als oder gleich 2,8, bevorzugt gleich oder größer 2,7, besonders bevorzugt von 2,4 bis 2,6 auf. Die fraktale Dimension der Masse D_m ist hierbei definiert als:

Partikel-Masse M ist proportional zum Partikel-Radius R hoch D_m .

[0044] Vorzugsweise weist das Siliciumdioxid eine Dichte an Oberflächen-Silanolgruppen SiOH von kleiner als 2,5 $\text{SiOH} / \text{nm}^2$, vorzugsweise kleiner 2,1 $\text{SiOH} / \text{nm}^2$, bevorzugt von kleiner als 2 $\text{SiOH} / \text{nm}^2$, besonders bevorzugt von 1,7 bis 1,9 $\text{SiOH} / \text{nm}^2$ auf.

[0045] Es können bei hoher Temperatur ($>1000^\circ\text{C}$) hergestellte Siliciumdioxide eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind pyrogen hergestellte Siliciumdioxide. Es können auch hydrophile Siliciumdioxide eingesetzt werden, die frisch hergestellt direkt aus dem Brenner kommen, zwischengelagert oder bereits handelsüblich verpackt sind. Es können auch hydrophobisierte Siliciumdioxide z.B. handelsübliche, eingesetzt werden.

[0046] Es können unverdichtete, mit Schüttdichten kleiner 60 g/l, aber auch verdichtete, mit Schüttdichten größer 60 g/l, Siliciumdioxide eingesetzt werden.

[0047] Es können Gemische aus verschiedenen Siliciumdioxiden eingesetzt werden, so z.B. Mischungen aus Siliciumdioxiden unterschiedlicher BET-Oberfläche, oder Mischungen aus Siliciumdioxiden mit unterschiedlichem Hydrophobier- oder Silyliergrad.

[0048] Die Hydrophobierung, und insbesondere die Silylierung von Partikeln, insbesondere von Metalloxiden, und im besonderen von Siliciumdioxid kann erfolgen nach DE 2344388, DE 1163784, DE 1916360, EP 579 049, EP 686676, EP 926210 oder DE-Akz-10150274, oder vergleichbaren Verfahren. Die Analyse der Bedeckung von Partikeln, insbesondere Metalloxiden, und im besonderen Siliciumdioxid, mit Hydrophobiermittel oder Silyliermitteln kann erfolgen über die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes als Elementaranalyse, über IR Methoden wie DRIFT und ATIR, über Adsorptionsmethoden die auf der BET Methodik aufbauen, wie in S. Brunauer, P.H. Emmett und E.Teller, Journal of the American Chemical Society (JACS), 1938, Band 60, Seite 309., oder im Buch S.J. Gregg und K.S.W. Sing "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2. Auflage, Academic Press, New York, 1982, Seiten 41 und ff, oder in H. Barthel in "Proceedings of the Fourth Symposium on Chemically Modified Surfaces, Philadelphia, 1991", in "Chemically Modified Surfaces", H.A. Mottola und J.R. Steinmetz, eds., Elsevier, New York, 1992, Seiten 243 und die darin zitierten Dokumente, insbesondere Dokumente 4 - 6, werden diese Effekte detaillierter beschrieben, oder in Osaheni et al, 27. Feb 2001, US 6,193,412 beschrieben. Andere mögliche Methoden sind die Inverse Gaschromatographie, wie beschrieben in Organosilicon Chemistry IV "From Molecules to Materials", N. Auner und J. Weis, eds., Wiley, Weinheim, H. Balard, E. Papirer, A.Khalfi, H. Barthel, J. Weis, Seiten 773 ff, 2000 oder die Statisch Volumetrische Gasadsorption, wie beschrieben in H. Barthel, L. Roesch und J. Weis, Surface Review und Letters, Band 4, Nr. 5 (1997), Seiten 873 ff. Die Bestimmung der sauren OH Gruppen auf Metalloxidoberflächen, im Besonderen der restlichen Siliciumdioxid-Silanolgruppen auf der Oberfläche von Siliciumdioxiden kann beispielsweise erfolgen durch Säure-Base Titrationsen folgend dem Verfahren nach G.W. Sears, Anal. Chem., 28 (12) (1956) 510.

[0049] Bevorzugt sind die Partikel dadurch gekennzeichnet, dass sie von Phase A nicht vollständig benetzt werden, also einen Kontaktwinkel θ in Luft gegen Phase A von größer 0° aufweisen; zum anderen und zugleich dadurch, dass sie gegenüber Phase A, A1 oder A2 auch keine völlige Unbenetzbarkeit aufweisen, also einen Kontaktwinkel θ in Luft gegen Phase A, A1 oder A2 von kleiner 180° aufweisen.

[0050] Bevorzugt liegt der Kontaktwinkel θ der Partikel gegen Phase A, A1 oder A2 zwischen 60° und 120° .

Bevorzugt liegt der Kontaktwinkel θ der Partikel gegen Wasser zwischen 60° und 120° .

[0051] Die Partikel sind feinteilige Feststoffe, die vorzugsweise nicht völlig Wasser-benetzbar sind, das heißt solche, die keine vollständige Wasserbenetzung aufweisen, also solche die eine Oberflächenenergie γ von kleiner als 72,5 mJ/m^2 aufweisen und gegen Wasser in Luft einen Kontaktwinkel θ größer 0° aufweisen.

[0052] Die Partikel sind im weiteren bevorzugt dadurch gekennzeichnet, dass sie von Phase B vollständig benetzt werden, also einen Kontaktwinkel θ an Luft von 0° gegen Phase B aufweisen.

[0053] Beispiele zu Messverfahren für Kontaktwinkeln an Pulvern

1) Der Kontaktwinkel der Partikel kann durch sorgfältiges Herstellen mit üblichen Methoden eines Presslings des pulverförmigen Feststoffes bestehend aus Partikeln, und anschließender Bestimmung des Kontaktwinkels gegen eine bekannte und definierte Flüssigkeit, bevorzugt eines Reinstoffes, mit bekannter Oberflächenspannung an Luft mit herkömmlichen Methoden, z.B. Goniometer oder durch digitale Bildauswertung, erhalten werden.

Der Kontaktwinkel θ definiert das Verhältnis der Oberflächenspannungen und -energien γ von Flüssigkeiten (1) und Feststoffen (s) in einem Gasraum (g) wie folgt.

$$\cos(\theta) = (\gamma(\text{sl}) - \gamma(\text{sg})) / \gamma(\text{lg})$$

Die Oberflächenenergie (mJ/m^2) eines Feststoffes ist dimensionsgleich mit der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit (mN/m), da gilt $[\text{J}] = [\text{N} \cdot \text{m}]$.

2) Der Kontaktwinkel kann durch Imbibitionsmethoden unter Verwendung der Lucas-Washburn-Gleichung ermittelt werden. Diese beruht auf dem Einsaugen einer bekannten und definierten Flüssigkeit, bevorzugt eines Reinstoffes, mit bekannter Oberflächenspannung, in ein definiertes Haufwerk, oder einen schwach verdichteten Pressling, mit einer offenen Porosität und Porenradius r , bevorzugt Porosität größer 0,25, des Partikelpresslings. Die Aufsauggeschwindigkeit dh/dt , bzw. die Höhe der aufgesaugten Flüssigkeitsäule h , berechnet aus der Massenaufnahme m an Flüssigkeit durch das Partikelhaufwerk gegen die Zeit t , sowie die Viskosität der aufgesaugten Flüssigkeit η sowie die Oberflächenspannung γ der aufgesaugten Flüssigkeit lassen bei bekanntem Partikelradius r mittels der Gleichung nach Lucas-Washburn (Washburn, E.W., Phys. Rev. 17, 273 (1921) und R. Lucas Kolloid Z. 23, 15 (1918) den Wert Cosinus von θ ($\cos(\theta)$) und damit den Kontakt- oder Randwinkel θ der Flüssigkeit gegen die Partikeloberfläche ermitteln:

$$dh/dt = r \cdot \gamma \cdot \cos(\theta) / (4 \cdot \eta)$$

oder

$$h^2 = r \cdot \gamma \cdot t \cdot \cos(\theta) / (2 \cdot \eta)$$

Weitere Details zur Methodenbeschreibung sind zu finden bei J. Schoelkopf et al, J. Colloid. Interf. Sci. 227, 119-131 (2000).

$$t = A \cdot m^2 \quad \text{Washburn-Gleichung}$$

mit t : Zeit

m : Masse der angesaugten Flüssigkeit

$$A = \frac{\eta}{\{C \cdot \rho^2 \cdot \gamma \cdot \cos \vartheta\}}$$

η : Viskosität der Flüssigkeit

ρ : Dichte der Flüssigkeit

γ : Oberflächenspannung der Flüssigkeit

ϑ : Randwinkel Flüssigkeit-Pulver

C : Faktor, nur abhängig von den geometrischen Eigenschaften des Pulvers und Probenrohrs

Eine Illustration des Verfahrens ist in Figur 5 abgebildet.

Beispiele für Messverfahren zur Bestimmung der Oberflächenenergie von Partikeln

3) Wiederholen des Versuches unter 1) oder 2) mit verschiedenen Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Oberflächenspannungen.

3a) Auftragung des Cosinus der ermittelten Kontaktwinkel θ in einem Zisman-Plot gegen die Oberflächenspannung γ der eingesetzten Flüssigkeiten, $\cos(\theta) = f(\gamma)$ liefert als Schnittpunkt mit der Abszisse die kritische Oberflächenenergie γ_{crit} als Maß für die Oberflächenenergie γ der Partikel.

3b) Auftragung des Ansaugparameters A in einem Zisman-Plot gegen die Oberflächenspannung γ der eingesetzten Flüssigkeiten, liefert am Scheitelpunkt der Kurve (Maximum) als zugehörigen Abszissenwert die kritische Oberflächenenergie γ_{crit} als Maß für die Oberflächenenergie γ der Partikel (siehe Diagramm Figur 6).

4) Für Partikel, die Agglomerate mit Schüttdichten $d_{\text{SD}} \ll 1 \text{ g/ml}$ bilden, bestehend aber aus Primärpartikeln mit Materialdichten $d_{\text{MD}} > 1 \text{ g/ml}$, kann Einschütteln in Flüssigkeiten verschiedener Oberflächenspannung als Methode herangezogen werden: Bei Nichtbenetzung schwimmen die Partikel-Agglomerate auf; bei Benetzung wird die Luft in den Agglomeraten verdrängt, und die Partikel-Agglomerate sinken ein.

Bei Verwendung verschiedener Flüssigkeiten mit verschiedener Oberflächenspannung kann exakt die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit ermittelt werden, bei der die Partikel-Agglomerate einsinken; diese liefert die kritische Oberflächenenergie γ_{crit} als Maß für die Oberflächenenergie γ der Partikel.

Die Methode kann auch dergestalt vereinfacht werden, dass die Oberflächenspannung von Wasser ($72,5 \text{ mN/m}$)

durch Zugabe von Methanol, Ethanol oder iso-Propanol verringert wird. 4a) Typischerweise wird dann Wasser vorgelegt, eine bestimmte Menge an Partikel-Agglomeraten auf die Wasseroberfläche aufgelegt (schwimmend) und dann der Alkohol zutitriert, unter Rühren. Das Wasser zu Alkohol-Verhältnis bei Einsinken der Partikel-Agglomerate wird notiert und genau für dieses Verhältnis Wasser : Alkohol in einem getrennten Versuch mit Standard-

methoden (Ringabreißmethode, Wilhelmy-Methode) die Oberflächenspannung bestimmt.
4b) In einer anderen Ausführung können auch definierte Mischungen von Wasser mit den o.g. niederen Alkoholen hergestellt werden, und dann die Oberflächenspannungen dieser Gemische bestimmt werden. In einem getrennten Experiment werden diese Wasser : Alkohol Mischungen mit definierten Mengen an Partikel-Agglomeraten überschichtet (beispielsweise in einem Volumenverhältnis 1:1) und unter definierten Bedingungen geschüttelt (beispielsweise schwaches Schütteln mit der Hand oder mit einem Taumelmischer für ca. 1 Minute). Bestimmt wird das Wasser: Alkohol-Gemisch, bei dem die Partikel-Agglomerate eben noch nicht einsinken und das Wasser : Alkohol-Gemisch mit höherem Alkoholgehalt, bei dem die Partikel-Agglomerate eben einsinken. Die Oberflächenspannung des letzteren Alkohol : Wasser-Gemisches liefert die kritische Oberflächenenergie γ_{crit} als Maß für die Oberflächenenergie γ der Partikel.

[0054] Methanolzahl: Wird als Alkohol Methanol verwendet, ergibt der Methanolgehalt in Wasser die Methanolzahl.

[0055] In einer bevorzugten Ausführung weisen die Partikel eine Oberflächenenergie γ kleiner als die Oberflächenspannung γ der Phase A, A1, A2 aber größer als die Oberflächenspannung γ der Phase B, B1, B2 auf.

Für erfindungsgemäße Partikel, die bevorzugt Metalloxid-Partikel sind, bedeutet dies, dass die Metalloxide bevorzugt teilweise hydrophobiert sind, bevorzugt teilweise silyliert sind.

[0056] Erfindungsgemäß teilweise silyliert bedeutet hier, dass weder die gesamte Metalloxid-Oberfläche unsilyliert ist, noch dass die gesamte Metalloxid-Oberfläche silyliert ist. Der Bedeckungsgrad τ der Oberfläche mit Silyliermittelresten ist dabei $25\% < \tau < 75\%$ bezogen auf die Gesamt-Metalloxid-Partikel-Oberfläche.

[0057] Vorzugsweise beträgt der Kontaktwinkel θ_{Partikel} gegen Phase A $0^\circ < \theta_{\text{Partikel}} < 180^\circ$.

[0058] Vorzugsweise beträgt der Kontaktwinkel θ_{Partikel} gegen Wasser $0^\circ < \theta_{\text{Partikel}} < 180^\circ$.

[0059] Die Bedeckung mit Silyliermittel kann dabei beispielsweise mittels Elementaranalyse, wie den Kohlenstoffgehalt, ermittelt werden, oder durch Bestimmung des Rest-Gehaltes an reaktiven Oberflächen OH Gruppen des Metalloxides.

[0060] Für pyrogenes Siliciumdioxid bedeutet Teilsilylierung, dass der Gehalt an nicht-silylierten Oberflächensilanolgruppen an der Siliciumdioxidoberfläche sich bewegt zwischen mindestens 20% und maximal 80% des Ausgangs-Siliciumdioxids; das Ausgangs-Siliciumdioxid (100%) weist 1,5 - 2,5 SiOH pro nm^2 spezifischer Oberfläche auf, bevorzugt 1,6 - 2,0. Dies bedeutet, daß die Dichte der Oberflächensilanolgruppen SiOH sich zwischen minimal 0,3 und maximal 1,5 SiOH pro nm^2 Partikeloberfläche bewegt.

[0061] Für ein Siliciumdioxid von 200 m^2/g spezifischer Oberfläche, das zur Silylierung herangezogen wird, bedeutet dies 0,1 mMol/g SiOH bis 0,5 mMol/g SiOH; für ein Siliciumdioxid mit geringer bzw. größerer Oberfläche bedeutet dies linear proportional mehr oder weniger Oberflächensilanolgruppen SiOH.

[0062] Vollständige Wasserbenetzung pyrogenen Siliciumdioxids tritt dann auf, wenn dieses kleiner 0,1 Gew.% Kohlenstoffgehalt bei einer spezifischen Oberfläche von 100 m^2/g aufweist. Für ein Siliciumdioxid mit geringer bzw. größerer Oberfläche bedeutet dies linear proportional mehr oder weniger Kohlenstoffgehalt.

[0063] Bevorzugt ist pyrogenes Siliciumdioxid, das nicht völlig Wasser-benetzbar ist, das heißt einen Kontaktwinkel θ gegen Wasser von größer 0° aufweist

[0064] Bevorzugt ist pyrogenes Siliciumdioxid, das nicht völlig Wasser-benetzbar ist, und einen Kohlenstoffgehalt von größer 0,1 Gew.% bei einer spezifischen Oberfläche von 100 m^2/g aufweist. Für ein Siliciumdioxid mit geringer bzw. größerer Oberfläche bedeutet dies linear proportional mehr oder weniger Kohlenstoffgehalt.

[0065] Bevorzugt ist pyrogenes Siliciumdioxid, das nicht völlige Wasser-Nichtbenetzbarkeit zeigt und gegen Wasser einen Kontaktwinkel θ von vorzugsweise kleiner 180° aufweist. Bevorzugt ist pyrogenes Siliciumdioxid, das nicht völlig Wasser-unbenetzbar ist, und einen Kohlenstoffgehalt von kleiner 1 Gew.% bei einer spezifischen Oberfläche von 100 m^2/g aufweist. Für ein Siliciumdioxid mit geringerer bzw. größerer Oberfläche bedeutet dies linear proportional mehr oder weniger Kohlenstoffgehalt.

[0066] Bevorzugt weist pyrogenes Siliciumdioxid, das nicht völlig Wasser-unbenetzbar ist, eine Methanolzahl von kleiner 20 (siehe oben) auf.

[0067] Es werden bevorzugt mindestens 2 Typen von Partikel mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften eingesetzt; bevorzugterweise unterscheiden sich diese Partikeln mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften dadurch, daß mindestens eine Art von Partikeln nicht von Phase A benetzt wird, d.h. in Phase A nicht suspendierbar ist.

[0068] Es können beliebige Gemische von o.g. erfindungsgemäßer Partikel eingesetzt werden.

[0069] Die erfindungsgemäßen Eigenschaften der Partikel können durch eine Partikelart, aber auch durch geeignete Mischung von Partikel unterschiedlicher Eigenschaften erzielt werden.

[0070] Ein weiterer Gegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung einer (A1/B/A2) Mehrfachemulsion, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel-förmigen Feststoffe in der B Phase dispergiert werden und diese Suspension in der A1 Phase dispergiert wird und die so gebildete Emulsion in der A2 Phase, die Partikel-förmige Feststoffe enthält, dispergiert wird.

[0071] Ein weiterer Gegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung einer (A1/B/A2) Mehrfachemulsion, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel-förmigen Feststoffe in der A1 Phase dispergiert werden und diese Suspension in der B Phase dispergiert wird und die so gebildete Emulsion in der A2 Phase, die Partikel-förmige Feststoffe enthält, dispergiert wird.

Herstellung einer Phase A1-in-Phase B-in Phase A2 (A1/B/A2) oder Wasser- in-Öl-in-Wasser (w/o/w) Mehrfachemulsion

Schritt (I)

Herstellung einer A1/B Emulsion oder w/o Emulsion.

[0072] Zur Herstellung der A1/B oder w/o Emulsion können alle erfindungsgemäßen Partikel eingesetzt werden.

[0073] Bevorzugt werden Partikel eingesetzt, die von Phase A, A1, A2 nicht benetzt werden. Bevorzugt werden Partikel eingesetzt, die von Phase B benetzt werden.

[0074] Bevorzugt werden Partikel eingesetzt, die von Wasser nicht benetzt werden. Bevorzugt werden Partikel eingesetzt, die von der Öl-Phase benetzt werden.

[0075] Werden als Partikel Metalloxide eingesetzt, so sind bevorzugt solche, deren Oberfläche zu mindestens 40% und zu maximal 60% von Hydrophobiermittel, bevorzugt Silyliermittel, bedeckt sind, d.h. der Bedeckungsgrad τ an Hydrophobiermittel, oder Silyliermittel, zwischen 40% und 60% liegt, und der Gehalt an unbedeckter Oberfläche zwischen maximal 60% und 40% der gesamten Oberfläche liegt.

Werden als Partikel pyrogene Kieselsäuren eingesetzt, so sind bevorzugt solche, deren Oberfläche zu mindestens 40% und zu maximal 60% von Hydrophobiermittel, bevorzugt Silyliermittel, bedeckt sind, d.h. der Bedeckungsgrad τ zwischen 40% und 60% liegt, und der Gehalt an nichtsilylierten Oberflächensilanolgruppen zwischen maximal 60% und 40% der ursprünglich vorhandenen Silanolgruppen liegt. Die Gesamtzahl der Silanolgruppen ergibt sich durch die Summe der restlichen Silanolgruppen und die Summe der Silyliermittelreste auf der Kieselsäureoberfläche.

[0076] Die Partikel können in der Phase A1 oder Phase B dispergiert werden. Vorzugsweise werden die Partikel in der Phase dispergiert, in der sie benetzt werden und so effektiver dispergiert werden.

[0077] Die Menge an erfindungsgemäßen Partikeln ist größer 0,1 Gew.%, bevorzugt größer als 0,5 Gew.%, besonders bevorzugt größer als 1 Gew.% bezogen auf die Phase A1 oder Phase B, in der sie geeigneterweise dispergiert werden. Zur Herstellung von gegen Sedimentation stabilen Mehrfachemulsionen ist im besonderen eine Menge von größer 4 Gew.% an erfindungsgemäßen Partikeln bevorzugt.

[0078] Die Obergrenze für die Menge an Partikeln wird begrenzt durch Rheologie und Viskosität der zunächst herzustellenden Partikel-in-Phase B bzw. Partikel-in-Öl oder Partikel-in-Phase A1 bzw. Partikel-in-Wasser Suspension. Die Obergrenze an der Menge an Partikel ist hierbei beliebig mit der Maßgabe, dass eine flüssige, fließfähige und verarbeitbare Suspension entsteht. Die resultierende Viskosität ist abhängig von der Partikelgröße, der Partikelstruktur und den Oberflächeneigenschaften der Partikel.

Aus rheologischen Gründen ist beispielweise die maximale Konzentration an silylierter pyrogener Kieselsäure mit spezifischer Oberfläche nach BET von 250 m²/g bei der Herstellung einer Suspension in Ölphase kleiner 25 Gew.%, bevorzugt kleiner 10 Gew.%, besonders bevorzugt kleiner 5 Gew.% in der Öl-Phase, aber die maximale Konzentration an silylierter pyrogener Kieselsäure mit spezifischer Oberfläche nach BET von 40 m²/g bei der Herstellung einer Suspension in Ölphase kleiner 75 Gew.%, bevorzugt 40 Gew.%, besonders bevorzugt kleiner 15 Gew.%.

[0079] Aus Gründen der einfacheren technischen Handhabbarkeit wird die Phase B oder Öl-Phase vorgelegt, und Partikel zugefügt. Anschließend wird mittels geeigneter Verfahren dispergiert, besonders bevorzugt sind Verfahren, die eine vollständige oder nahezu vollständige Dispergierung der Partikel, Flocken, Haufwerke oder Agglomerate erzielen, wie Ultraschall Homogenisatoren, Ultraschallspitzen oder -geber mit Frequenzen von 1 bis 100 kHz, typischerweise 20 kHz, Leistungen von 10 bis 1000 W/cm², typischerweise 100 bis 500 W/cm², wie Sonolatoren, schnelllaufende Rotor-Stator Einheiten, mit Umdrehungszahlen von 5000 bis 20000 Umdrehungen pro Minute, vorzugsweise 10000-15000 Umdrehungen pro Minute. Dies geschieht während 1 bis 60 Min, vorzugsweise bei 1,5 bis 5 Min.

[0080] 0,1 bis 0,5 Gewichtsteile, bevorzugt 0,15 bis 0,25 Gewichtsteile der Phase A1 oder Wasser Phase werden zu der Suspension Partikel-in-Phase B zugefügt, sodass sich eine Gesamtmenge von 1,0 Gewichtsteile ergibt, und mit für die Herstellung von Emulsionen geeigneten Verfahren emulgiert; typischerweise sind hierfür geeignet schnelllaufende Rotor-Stator Einheiten, mit Umdrehungszahlen von 5000 bis 20000 Umdrehungen pro Minute, vorzugsweise 10000-15000 Umdrehungen pro Minute. Dies geschieht während 1 bis 60 Min, vorzugsweise bei 1,5 bis 5 Min.

Schritt (II)

Herstellung (A1/B/A2) bzw. (w/o/w) Mehrfachemulsion

- 5 **[0081]** Zur Herstellung der A1/B/A2 bzw. w/o/w Mehrfachemulsion können alle erfindungsgemäßen Partikel eingesetzt werden.
- [0082]** Bevorzugt werden Partikel eingesetzt, die von Phase A, A2 benetzt werden.
Bevorzugt werden Partikel eingesetzt, die von Phase B benetzt werden.
- 10 **[0083]** Bevorzugt werden Partikel eingesetzt, die von Wasser benetzt werden.
Bevorzugt werden Partikel eingesetzt, die von der Öl-Phase benetzt werden.
- [0084]** Werden als Partikel Metalloxide eingesetzt, so sind solche bevorzugt, deren Oberfläche zu mindestens 20% und zu maximal 40% von Hydrophobiermittel, bevorzugt Silyliermittel, bedeckt sind, d.h. der Bedeckungsgrad τ an Hydrophobiermittel, oder Silyliermittel, zwischen 20% und 40% liegt, und der Gehalt an unbedeckter Oberfläche zwischen maximal 80% und minimal 60% der gesamten Oberfläche liegt.
- 15 **[0085]** Werden als Partikel pyrogene Kieselsäuren eingesetzt, so sind bevorzugt solche, deren Oberfläche zu mindestens 20% und zu maximal 40% von Hydrophobiermittel, bevorzugt Silyliermittel, bedeckt sind, d.h. der Bedeckungsgrad τ zwischen 20% und 40% liegt, und der Gehalt an nichtsilylierten Oberflächensilanolgruppen zwischen maximal 80% und minimal 60% der ursprünglich vorhandenen Silanolgruppen liegt.
- [0086]** Die Gesamtzahl der Silanolgruppen ergibt sich durch die Summe der restlichen Silanolgruppen und die Summe der Silyliermittelreste auf der Kieselsäureoberfläche.
- 20 **[0087]** Die Menge an erfindungsgemäßen Partikeln ist größer 1 Gew.%, bevorzugt größer als 3 Gew.%, besonders bevorzugt größer als 4 Gew.% bezogen auf die Phase A2.
- [0088]** Die Obergrenze für die Menge an Partikeln wird begrenzt durch Rheologie und Viskosität der zunächst herzustellenden Partikel-in-Phase A2 bzw. Partikel-in-Wasser Suspension. Die Obergrenze an Menge Partikel in Phase A, A2 ist beliebig mit der Maßgabe, dass eine flüssige, fließfähige und verarbeitbare Suspension entsteht. Die resultierende Viskosität ist abhängig von der Partikelgröße, der Partikelstruktur und den Oberflächeneigenschaften der Partikel.
- 25 Aus rheologischen Gründen ist beispielweise die maximale Konzentration an pyrogener Kieselsäure mit spezifischer Oberfläche nach BET von 275 m²/g bei der Herstellung einer wässrigen Suspension kleiner 15 Gew.%, bevorzugt kleiner 10 Gew.%, besonders bevorzugt kleiner 5 Gew.% in der Wasser-Phase, aber die maximale Konzentration an pyrogener Kieselsäure mit spezifischer Oberfläche nach BET von 45 m²/g bei der Herstellung einer wässrigen Suspension kleiner 50 Gew.%, bevorzugt 25 Gew.%, besonders bevorzugt kleiner 10 Gew.%.
- 30 **[0089]** Mittels der Menge in Gew.% an Partikeln bezogen auf Phase A2 kann der mittlere Durchmesser der äußeren Emulsionströpfchen w/o/w, typischerweise im Bereich 1 µm bis 500 µm, für eine stabile Mehrfachemulsion bevorzugt kleiner 100 µm, besonders bevorzugt kleiner 30 µm, gezielt gesteuert werden; je größer die Menge Partikel, desto kleiner ist der mittlere Durchmesser der Emulsionströpfchen.
- 35 **[0090]** Aus Gründen der einfacheren technischen Handhabbarkeit wird die Phase A2 oder wässrige Phase vorgelegt, und Partikel werden zugefügt. Anschließend wird mittels geeigneten Verfahren dispergiert, besonders bevorzugt sind Verfahren, die eine vollständige oder nahezu vollständige Dispergierung der Partikel, Flocken, Haufwerke oder Agglomerate erzielen, wie Ultraschall Homogenisatoren, Ultraschallspitzen oder -geber mit Frequenzen von 1 bis 100 kHz, typischerweise 20 kHz, Leistungen von 10 bis 1000 W/cm², typischerweise 100 bis 500 W/cm², wie Sonolatoren, schnelllaufende Rotor-Stator Einheiten, mit Umdrehungszahlen von 5000 bis 20000 Umdrehungen pro Minute, vorzugsweise 10000-15000 Umdrehungen pro Minute. Dies geschieht während 1 bis 60 Min, vorzugsweise bei 1,5 bis 5
- 40 Min.
- [0091]** 0,1 bis 0,5 Teile, bevorzugt 0,15 bis 0,25 Teile Emulsion Phase A1-in-Phase B (A1/B), bzw. Wasser-in-Öl (w/o) werden der Suspension Partikel-in-Phase A2 zugefügt, sodass sich eine Gesamtmenge von 1,0 Gewichtsteile ergibt und mit für die Herstellung von Emulsionen geeigneten Verfahren schonend emulgiert; schonend heißt hierbei, dass die in das System eingebrachte Scherenergie bei weniger 10%, bevorzugt weniger 5%, besonders bevorzugt weniger
- 50 1% der Energie in der Herstellung der A1/B oder w/o Emulsion, liegt, typischerweise sind hierfür schnelllaufende Rotor-Stator Einheiten, mit Umdrehungszahlen von 5000 bis 15000 Umdrehungen pro Minute, vorzugsweise 8000 bis 13000, besonders bevorzugt bei 13000 Umdrehungen pro Minute geeignet. Dies geschieht während 1 bis 120 Sekunden, vorzugsweise bei 5 bis 25 Sekunden.
- [0092]** Ein weiterer Gegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung einer (B1/A/B2) Mehrfachemulsion, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel-förmigen Feststoffe in der B1 Phase dispergiert werden und diese Suspension in der A Phase dispergiert wird und die so gebildete Emulsion in der B2 Phase, die Partikel-förmige Feststoffe enthält, dispergiert wird.
- 55 **[0093]** Ein weiterer Gegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung einer (B1/A/B2) Mehrfachemulsion, dadurch ge-

kennzeichnet, das die Partikel-förmigen Feststoffe in der A Phase dispergiert werden und diese Suspension in der B1 Phase dispergiert wird und die so gebildete Emulsion in der B2 Phase, die Partikel-förmige Feststoffe enthält, dispergiert wird.

Herstellung einer Phase B1-in-Phase A-in-Phase B2 (B1/A/B2) oder Öl-in-Wasser-in-Öl (o/w/o) Mehrfachemulsion

Schritt (I)

Herstellung B1/A Emulsion bzw. o/w Emulsion.

[0094] Die Partikel können in der Phase A oder Phase B1 dispergiert werden. Vorzugsweise werden die Partikel in der Phase dispergiert, in der sie benetzt werden und so effektiver dispergiert werden.

[0095] Die Menge an erfindungsgemäßen Partikeln

[0096] ist größer als 1 Gew.%, bevorzugt größer als 2 Gew.%, besonders bevorzugt größer als 4 Gew.% bezogen auf die Phase B1 oder Phase A, in der sie geeigneterweise dispergiert werden.

[0097] Die Obergrenze für die Menge an Partikeln wird begrenzt durch Rheologie und Viskosität der zunächst herzustellenden Partikel-in-Phase A bzw. Partikel-in-Wasser oder Partikel-in-Phase B1 Suspension.

Die Obergrenze an Menge Partikel ist hierbei beliebig groß mit der Maßgabe, dass eine flüssige, fließfähige und verarbeitbare Suspension entsteht. Die resultierende Viskosität ist abhängig von der Partikelgröße, der Partikelstruktur und den Oberflächeneigenschaften der Partikel.

Aus rheologischen Gründen ist beispielweise die maximale Konzentration an pyrogener Kieselsäure mit spezifischer Oberfläche nach BET von 275 m²/g bei der Herstellung einer wässrigen Suspension kleiner 15 Gew.%, bevorzugt kleiner 10 Gew.%, besonders bevorzugt kleiner 5 Gew.% in der Wasser-Phase, aber die maximale Konzentration an pyrogener Kieselsäure mit spezifischer Oberfläche nach BET von 45 m²/g bei der Herstellung einer wässrigen Suspension kleiner 50 Gew.%, bevorzugt 25 Gew.%, besonders bevorzugt kleiner 10 Gew.%.

[0098] Zur Herstellung der B1/A bzw. o/w Emulsion können alle erfindungsgemäßen Partikel eingesetzt werden.

[0099] Bevorzugt werden Partikel eingesetzt, die von Phase A benetzt werden.

Bevorzugt werden Partikel eingesetzt, die von Phase B benetzt werden.

[0100] Bevorzugt werden Partikel eingesetzt, die von Wasser benetzt werden.

Bevorzugt werden Partikel eingesetzt, die von der Öl-Phase benetzt werden.

[0101] Werden als Partikel Metalloxide eingesetzt, so sind bevorzugt solche, deren Oberfläche zu mindestens 20% und zu maximal 40% von Hydrophobiermittel, bevorzugt Silyliermittel, bedeckt sind, d.h. der Bedeckungsgrad τ an Hydrophobiermittel, oder Silyliermittel, zwischen 20% und 40% liegt, und der Gehalt an unbedeckter Oberfläche zwischen maximal 80% und minimal 60% der gesamten Oberfläche liegt.

[0102] Werden als Partikel pyrogene Kieselsäuren eingesetzt, so sind bevorzugt solche, deren Oberfläche zu mindestens 20% und zu maximal 40% von Hydrophobiermittel, bevorzugt Silyliermittel, bedeckt sind, d.h. der Bedeckungsgrad τ zwischen 20% und 40% liegt, und der Gehalt an nichtsilylierten Oberflächensilanolgruppen zwischen maximal 80% und 60% der ursprünglich vorhandenen Silanolgruppen liegt.

Die Gesamtzahl der Silanolgruppen ergibt sich durch die Summe der restlichen Silanolgruppen und die Summe der Silyliermittelreste auf der Kieselsäureoberfläche.

[0103] Aus Gründen der einfacheren technischen Handhabbarkeit wird die Phase A oder wässrige Phase vorgelegt, und Partikel zugefügt. Anschließend wird mittels geeigneter Verfahren dispergiert, besonders bevorzugt sind Verfahren, die eine vollständige oder nahezu vollständige Dispergierung der Partikel, Flocken, Haufwerke oder Agglomerate erzielen, wie Ultraschall Homogenisatoren, Ultraschallspitzen oder -geber mit Frequenzen von 1 bis 100 kHz, typischerweise 20 kHz, Leistungen von 10 bis 1000 W/cm², typischerweise 100 bis 500 W/cm², wie Sonotroden, schnelllaufende Rotor-Stator Einheiten, mit Umdrehungszahlen von 5000 bis 20000 Umdrehungen pro Minute, vorzugsweise 10000-15000 Umdrehungen pro Minute. Dies geschieht während 1 bis 60 Min, vorzugsweise bei 1,5 bis 5 Min.

[0104] 0,1 bis 0,5 Teile, bevorzugt 0,15 bis 0,25 Teile, Phase B1 bzw. Öl-Phase werden der Suspension Partikel-in-Phase A zugefügt und mit für die Herstellung von Emulsionen geeigneten Verfahren emulgiert; typischerweise sind hierfür schnelllaufende Rotor-Stator Einheiten, mit Umdrehungszahlen von 5000 bis 20000 Umdrehungen pro Minute, vorzugsweise 10000-15000 Umdrehungen pro Minute geeignet. Dies geschieht während 1 bis 60 Min, vorzugsweise bei 1,5 bis 5 Min.

Schritt (II)

Herstellung einer (B1/A/B2) bzw. (o/w/o) Mehrfachemulsion

[0105] Zur Herstellung der B1/A/B2 bzw. o/w/o Mehrfachemulsion können alle erfindungsgemäßen Partikel einge-

setzt werden.

[0106] Bevorzugt werden Partikel eingesetzt, die von Phase A nicht benetzt werden.

Bevorzugt werden Partikel eingesetzt, die von Phase B benetzt werden.

[0107] Bevorzugt werden Partikel eingesetzt, die von Wasser nicht benetzt werden.

5 Bevorzugt werden Partikel eingesetzt, die von der Öl-Phase benetzt werden.

[0108] Werden als Partikel Metalloxide eingesetzt, so sind solche bevorzugt, deren Oberfläche zu mindestens 40% und zu maximal 60% von Hydrophobiermittel, bevorzugt Silyliermittel, bedeckt sind, d.h. der Bedeckungsgrad τ an Hydrophobiermittel, oder Silyliermittel, zwischen 40% und 60% liegt, und der Gehalt an unbedeckter Oberfläche zwischen maximal 60% und minimal 40% der gesamten Oberfläche liegt.

10 **[0109]** Werden als Partikel pyrogene Kieselsäuren eingesetzt, so sind bevorzugt solche, deren Oberfläche zu mindestens 40% und zu maximal 60% von Hydrophobiermittel, bevorzugt Silyliermittel, bedeckt sind, d.h. der Bedeckungsgrad τ zwischen 40% und 60% liegt, und der Gehalt an nichtsilylierten Oberflächensilanolgruppen zwischen maximal 60% und minimal 40% der ursprünglich vorhandenen Silanolgruppen liegt.

Die Gesamtzahl der Silanolgruppen ergibt sich durch die Summe der restlichen Silanolgruppen und die Summe der Silyliermittelreste auf der Kieselsäureoberfläche.

15 **[0110]** Die Menge an erfindungsgemäßen Partikeln

ist größer als 0,1 Gew.%, bevorzugt größer als 0,5 Gew.%, besonders bevorzugt größer als 1 Gew.% bezogen auf die Phase B2. Zur Herstellung von gegen Sedimentation stabilen Mehrfachemulsion ist im besonderen eine Menge von größer 4 Gew.% an erfindungsgemäßen Partikeln bevorzugt.

20 **[0111]** Die Obergrenze für die Menge an Partikeln wird begrenzt durch Rheologie und Viskosität der zunächst herzustellenden Partikel-in-Phase B2 bzw. Partikel-in-Öl Suspension.

Die Obergrenze an Menge Partikel in Phase B2 ist beliebig mit der Maßgabe, dass eine flüssige, fließfähige und verarbeitbare Suspension entsteht. Die resultierende Viskosität ist abhängig von der Partikelgröße, der Partikelstruktur und den Oberflächeneigenschaften der Partikel.

25 Aus rheologischen Gründen ist beispielweise die maximale Konzentration an silylierter pyrogener Kieselsäure mit spezifischer Oberfläche nach BET von 250 m²/g bei der

Herstellung einer Suspension in der Ölphase kleiner 30 Gew.%, bevorzugt kleiner 15 Gew.%, besonders bevorzugt kleiner 5 Gew.% in der Wasser-Phase, aber die maximale Konzentration an silylierter pyrogener Kieselsäure mit spezifischer Oberfläche nach BET von 40 m²/g bei der Herstellung einer Suspension in der Ölphase kleiner 75 Gew.%,
30 bevorzugt 50 Gew.%, besonders bevorzugt kleiner 25 Gew.%.

[0112] Mittels der Menge in Gew.% an Partikel bezogen auf Phase B2 kann der mittlere Durchmesser der äußeren Emulsionströpfchen o/w/o, typischerweise im Bereich 1 µm bis 500 µm, für eine stabile Emulsion kleiner 100 µm, bevorzugt kleiner 30 µm, gezielt gesteuert werden; je größer die Menge Partikel, desto kleiner ist der mittlere Durchmesser der Emulsionströpfchen.

35 **[0113]** Aus Gründen der einfacheren technischen Handhabbarkeit wird die Phase B2 oder Öl-Phase vorgelegt, und Partikel zugefügt. Anschließend wird mittels geeigneten Verfahren dispergiert, besonders bevorzugt sind Verfahren, die eine vollständige oder nahezu vollständige Dispergierung der Partikel, Flocken, Haufwerke oder Agglomerate erzielen, wie Ultraschall Homogenisatoren, Ultraschallspitzen oder -geber mit Frequenzen von 1 bis 100 kHz, typischerweise 20 kHz, Leistungen von 10 bis 1000 W/cm², typischerweise 100 bis 500 W/cm², wie Sonolatoren, schnelllaufende Rotor-Stator Einheiten, mit Umdrehungszahlen von 5000 bis 20000 Umdrehungen pro Minute, vorzugsweise 10000-15000 Umdrehungen pro Minute. Dies geschieht während 1 bis 60 Min, vorzugsweise bei 1,5 bis 5 Min.

[0114] Öl-in-Wasser (o/w) in der Öl-Phase

0,1 bis 0,5 Teile, bevorzugt 0,15 bis 0,25 Teile, Emulsion Phase B1-in-Phase A (B1/A) bzw. Öl-in-Wasser (o/w) werden der Suspension Partikel-in-Phase B2 zugefügt, sodass sich eine Gesamtmenge von 1,0 Gewichtsteile ergibt und mit
45 für die Herstellung von Emulsionen geeigneten Verfahren schonend emulgiert; schonend heißt hierbei, dass die in das System eingebrachte Scherenergie bei kleiner 10%, bevorzugt kleiner 5%, besonders bevorzugt kleiner 1%, der Energie der Herstellung der B1/A oder o/w Emulsion, liegt, typischerweise sind hierfür schnelllaufende Rotor-Stator Einheiten, mit Umdrehungszahlen von 5000 bis 15000 Umdrehungen pro Minute, vorzugsweise 8000 bis 13000, besonders bevorzugt bei 13000 Umdrehungen pro Minute geeignet. Dies geschieht während 1 bis 120 Sekunden, vorzugsweise bei 5 bis 25 Sekunden.

50 **[0115]** Phase A, A1, A2 kann gelöste Feststoffe enthalten. Beispiele sind lösliche anorganische oder organische Verbindungen, die keine oder nur sehr geringe oberflächenaktive Eigenschaften aufweisen und die Leitfähigkeit und den pH der Phasen A, A1, A2 und B, B1, B2 nicht über die unten genannten zulässigen Grenzen hinaus verändert.

[0116] Falls bevorzugt A Wasser ist, dann sind Beispiele für in Wasser lösliche anorganische Verbindungen Mineralsalze wie Natriumchlorid, Calciumchlorid, Natriumsulfat, Kupfernitrat, Kupfersulfat, Kaliumcyanid oder mineralische Säure wie Chlorwasserstoffsäure. Beispiele für in Wasser lösliche organische Verbindungen sind Zucker, Saccharide, Polysaccharide, Glycerine, organische Säuren, wie Ameisensäure, Citronensäure, oder deren Salze wie Formiate, z. B. Natriumformiat, oder Acetate wie Kupferacetat oder wasserlösliche Polymere wie Gummi Arabicum (guagum), Zel-

lulose, etc.,

[0117] Phase B, B1, B2 kann gelöste Feststoffe enthalten. Beispiele sind lösliche anorganische oder organische Verbindungen, Polymere, Wachse, Harze, die keine oberflächenaktiven Eigenschaften aufweisen und die Leitfähigkeit und den pH der Phase A oder B nicht über die u.g. zulässigen Grenzen hinaus verändert, z.B. flüssige Lösungen von Paraffin-Wachsen in einem niederen Alkan z.B. Dekan.

[0118] Zusätzliche unlösliche Partikel aller Art sind zulässig.

[0119] Oberflächenaktive Substanzen (surfactants) sind zulässig bis zu einer maximalen Konzentration die kleiner als 0,1 mal der kritischen Micellenkonzentration (in Phase A, A1, A2 oder in Wasser) (cmc = critical micell concentration) ist, bevorzugt kleiner 0,01 mal cmc.

[0120] Der pH kann ohne Einschränkungen, mit der Maßgabe, dass sich die Phasen A, A1, A2 oder/und B, B1, B2 nicht chemisch verändern, und dass die Partikel nicht aufgelöst oder zersetzt werden, variiert werden.

[0121] Sind Partikel bevorzugt pyrogene Kieselsäure z.B. bedeutet dies $2 < \text{pH} < 10$ für ein wässriges System.

[0122] Die Ionenstärke der beiden Phasen, A, A1, A2 und B, B1, B2, insbesondere von Phase A, A1, A2, ist bevorzugt kleiner als 1 Mol, bevorzugt kleiner als 0,1 Mol, besonders bevorzugt kleiner als 0,01 Mol, insbesondere bevorzugt kleiner als 0,001 Mol; für das Beispiel Salz Natriumchlorid, NaCl, bedeutet dies kleiner als 1 Mol, bevorzugt kleiner als 0,1 Mol, besonders bevorzugt kleiner als 0,01 Mol, insbesondere bevorzugt kleiner als 0,001 Mol.

Anwendungen

[0123] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Mehrfachemulsion in Pharmazeutika, Kosmetika, Medizinprodukten, Nahrungsmitteln, Futtermittel, agrochemischen Mitteln und Katalysatoren.

[0124] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Mehrfachemulsion zur kontrollierten und kontrollierten verzögerten Abgabe von Wirkstoffen an die Umgebung.

Mehrfachemulsionen können eingesetzt werden in

[0125] Controlled Released Anwendungen, in den ein in der Phase A1 oder Phase B1 gelöster Wirkstoff einer A1-in-B-in-A2 oder B1-in-A-in-B2 Mehrfachemulsion langsam und kontrolliert an die Umgebung abgegeben wird.

- in Pharmazie
- in Medizin
- in Agrochemie
- in Lebensmitteln
- in Tiernahrung
- in Kosmetika
- sowie in der chemischen Katalyse
- Oberflächenbeschichtungen, insbesondere für Papier, Metalle, Kunststoffe, Stein, Baumaterialien.

Beispiele

Erfindungsgemäßes Beispiel 1 einer w/o/w Mehrfachemulsion

Schritt 1

[0126] Zu 80 ml eines Triglycerids mittlerer Kettenlänge, wie es typischerweise in Lebensmitteln und Futtermitteln eingesetzt wird, Nummer 810N, werden 1 g einer hydrophoben, mit Dimethylsiloxo-Gruppen silylierten pyrogenen Kieselsäure (erhältlich unter dem Namen Wacker HDK H30 bei der Wacker-Chemie GmbH, hergestellt durch Silylierung einer pyrogenen Kieselsäure mit BET Oberfläche von 300 m²/g) mit einem Kohlenstoffgehalt von 1,8 Gew.% und einem Gehalt an Oberflächensilanolgruppen von 0,83 mMol/g (entsprechend einem Restgehalt an Oberflächensilanolgruppen von 51% relativ zu Ausgangskieselsäure) hinzugefügt und anschließend mit einem Ultraschallgeber (Sonics & Material, 20 kHz bei 10 W für 2 Minuten) dispergiert. Anschließend werden 20 ml VE-Wasser hinzugefügt und mit einem Ultra-Turrax Rotor-Stator-Homogenisator (1,8 cm Durchmesser) bei 13.000 UpM für 2 Minuten emulgiert. Es resultiert eine stabile w/o Emulsion.

Tröpfchengrößen mit Lichtbeugung (Malvern MasterSizer MS20)

[0127]

1 g HDK H30	13 µm (dieses o.g. Beispiel 1)
2 g HDK H30	8 µm (unter Änderung o.g. Beispiels 1)
3 g HDK H30	5 µm (unter Änderung o.g. Beispiels 1)

Schritt 2

[0128] Zu 80 ml VE (vollentsalztes) -Wasser werden 1 g einer mit Dimethylsiloxy-Gruppen silylierten pyrogenen Kieselsäuren (erhältlich unter dem Namen Wacker HDK H30ED bei der Wacker-Chemie GmbH, hergestellt durch Silylierung einer pyrogenen Kieselsäure mit BET Oberfläche von 300 m²/g) mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,8 Gew. % und einem Gehalt an Oberflächensilanolgruppen von 0,68 mMol/g (entsprechend einem Restgehalt an Oberflächensilanolgruppen von 79% relativ zu Ausgangskieselsäure) hinzugefügt und anschließend mit einem Ultraschallgeber (Sonics & Material, 20 kHz bei 10 W für 2 Minuten) dispergiert. Anschließend werden 20 ml der oben beschriebenen w/o Emulsion hinzugefügt und mit einem Ultra-Turrax Rotor-Stator-Homogenisator (1,8 cm Durchmesser) bei 11.000 UpM für 10 Sekunden emulgiert.

Es resultiert eine für über 15 Monate und gegen Scherung stabile w/o/w Mehrfachemulsion, die keinerlei Koaleszenz zeigt.

[0129] Abbildung 1a: Lichtmikroskopische Aufnahme der w/o/w Mehrfachemulsion
Maßstab ist 50 Mikrometer

[0130] Abbildung 1a ist als Figur 1a zu finden.

[0131] Tröpfchengrößen in Mikrometern (µm) mit Lichtbeugung (Malvern Master Sizer MS20)
Abhängigkeit der Größe der äußeren (w/o) Tröpfchen in (w) von der Konzentration von Kieselsäure HDK H30 (siehe Legende in der Abbildung 1b: HDK H30 = 0,5%; 0,75%; 1%; 2%; 3%, 4%) und von der Konzentration der Kieselsäure HDK H30ED (siehe Abszisse: 1%; 2%, 3%, 4%) in Beispiel 1

[0132] Abbildung 1b ist als Figur 1b zu finden.

Erfindungsgemäßes Beispiel 2 einer w/o/w Mehrfachemulsion

Schritt 1

[0133] Zu 80 ml eines Toluol werden 1 g einer hydrophoben, mit Dimethylsiloxy-Gruppen silylierten pyrogenen Kieselsäure (erhältlich unter dem Namen Wacker HDK H30 bei der Wacker-Chemie GmbH, hergestellt durch Silylierung einer pyrogenen Kieselsäure mit BET Oberfläche von 300 m²/g) mit einem Kohlenstoffgehalt von 1,8 Gew. % und einem Gehalt an Oberflächensilanolgruppen von 0,83 mMol/g (entsprechend einem Restgehalt an Oberflächensilanolgruppen von 51% relativ zu Ausgangskieselsäure) hinzugefügt und anschließend mit einem Ultraschallgeber (Sonics & Material, 20 kHz bei 10 W für 2 Minuten) dispergiert. Anschließend werden 20 ml VE-Wasser hinzugefügt und mit einem Ultra-Turrax Rotor-Stator-Homogenisator (1,8 cm Durchmesser) bei 13.000 UpM für 2 Minuten emulgiert. Es resultiert eine stabile w/o Emulsion.

Schritt 2

[0134] Zu 80 ml VE-Wasser werden 1 g einer mit Dimethylsiloxy-Gruppen silylierten pyrogenen Kieselsäure (erhältlich unter dem Namen Wacker HDK H30ED bei der Wacker-Chemie GmbH, hergestellt durch Silylierung einer pyrogenen Kieselsäure mit BET Oberfläche von 300 m²/g) mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,8 Gew. % und einem Gehalt an Oberflächensilanolgruppen von 0,68 mMol/g (entsprechend einem Restgehalt an Oberflächensilanolgruppen von 79% relativ zu Ausgangskieselsäure) hinzugefügt und anschließend mit einem Ultraschallgeber (Sonics & Material, 20 kHz bei 10 W für 2 Minuten) dispergiert. Anschließend werden 20 ml der oben beschriebenen w/o Emulsion hinzugefügt und mit einem Ultra-Turrax Rotor-Stator-Homogenisator (1,8 cm Durchmesser) bei 11.000 UpM für 10 Sekunden emulgiert.

Es resultiert eine für über 15 Monate und gegen Scherung stabile w/o/w Mehrfachemulsion, die keinerlei Koaleszenz zeigt.

Tröpfchengrößen mit Lichtbeugung (Malvern MasterSizer MS20)

[0135]

5

innere (w) Tröpfchen in (o)	0,8 µm
äußere (w/o) Tröpfchen in (w)	26 µm

Abbildung 2

10

[0136] Tröpfchengrößen in Mikrometern (µm) mit Lichtbeugung (Malvern MasterSizer MS20)

Abhängigkeit der Größe der äußeren (w/o) Tröpfchen in (w) von der Konzentration von Kieselsäure HDK H30 (siehe Legende in der Abbildung 2: HDK H30 = 0,5%; 0,75%; 1%; 2%; 3%, 4%) und von der Konzentration der Kieselsäure HDK H30ED (siehe Abszisse: 1%; 2%, 3%, 4%) in Beispiel 2

15

[0137] Abbildung 2 ist als Figur 2 zu finden.

Erfindungsgemäßes Beispiel 3 einer o/w/o Mehrfachemulsion

Schritt 1

20

[0138] Zu 80 ml VE-Wasser werden 3 g einer hydrophoben, mit Dimethylsiloxo-Gruppen silylierten pyrogenen Kieselsäure (erhältlich unter dem Namen Wacker HDK H20ED bei der Wacker-Chemie GmbH, hergestellt durch Silylierung einer pyrogenen Kieselsäure mit BET Oberfläche von 200 m²/g) mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,6 Gew.% und einem Gehalt an Oberflächensilanolgruppen von 0,44 mMol/g (entsprechend einem Restgehalt an Oberflächensilanolgruppen von 80% relativ zur Ausgangskieselsäure) hinzugefügt und anschließend mit einem Ultraschallgeber (Sonics&Material, 20 kHz bei 10 W für 2 Minuten) dispergiert. Anschließend werden 20 ml Toluol hinzugefügt und mit einem Ultra-Turrax Rotor-Stator-Homogenisator (1,8 cm Durchmesser) bei 13.000 UpM für 2 Minuten emulgiert. Es resultiert eine stabile o/w Emulsion.

25

Schritt 2

30

[0139] Zu 80 ml Toluol werden 3 g einer mit Dimethylsiloxo-Gruppen silylierten pyrogenen Kieselsäure (erhältlich unter dem Namen Wacker HDK H20 bei der Wacker-Chemie GmbH, hergestellt durch Silylierung einer pyrogenen Kieselsäure mit BET Oberfläche von 200 m²/g) mit einem Kohlenstoffgehalt von 1,1 Gew.% und einem Gehalt an Oberflächensilanolgruppen von 0,31 mMol/g (entsprechend einem Restgehalt an Oberflächensilanolgruppen von 51% relativ zu Ausgangskieselsäure) hinzugefügt und anschließend mit einem Ultraschallgeber (Sonics&Material, 20 kHz bei 10 W für 2 Minuten) dispergiert. Anschließend werden 20 ml der oben beschriebenen o/w Emulsion hinzugefügt und mit einem Ultra-Turrax Rotor-Stator-Homogenisator (1,8 cm Durchmesser) bei 11.000 UpM für 10 Sekunden emulgiert.

35

Es resultiert eine für über 15 Monate und gegen Scherung stabile Öl-in-Wasser-in-Öl (o/w/o) Mehrfachemulsion, die über keinerlei Koaleszenz aufweist

40

[0140] Abbildung 3: Lichtmikroskopische Aufnahme der w/o/w Mehrfachemulsion
Maßstab: 20 Mikrometer

[0141] Abbildung 3 ist als Figur 3 zu finden.

45

Erfindungsgemäßes Beispiel 4

Controlled Released Funktion der w/o/w Mehrfachemulsion aus

Beispiel 2

50

[0142] Es wird genauso verfahren wie in Beispiel 2 beschrieben, jedoch wird der inneren, ersten Wasserphase aus Schritt 1 zusätzlich Natriumchlorid hinzugefügt in einer gesamten Konzentration von 4a) 0,01 Mol/l, 4b) 0,02 Mol/l, 4c) 0,05 Mol/l, 4d) 0,1 Mol/l, 4e) 0,2 Mol/l und 4f) 0,5 Mol/l, und in Schritt 2 der äußeren 3. Phase, ebenfalls Wasserphase, wird Glukose hinzugefügt, in einer Menge, so dass isotonisches Gleichgewicht zwischen der inneren (Schritt 1) und äußeren Wasserphase (Schritt 2) herrscht (zum Ausgleich des osmotischen Drucks). Dies ist ein typisches Vorgehen um reale controlled release Bedingungen zu erzielen und die Mehrfachemulsion nicht unter einem herrschenden osmotischen Druck zu zerstören.

55

Die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit in der äußeren Wasserphase w/o/w, als Maß des Übergangs von Natriumchlorid von der Inneren w/o/w in die Äußere w/o/w Wasserphase wird gemessen. Es wird die typische zeitlich Zunahme auf Grund eines "Controlled Release" Vorgangs erhalten, siehe Abbildung 4

[0143] Abbildung 4 ist als Figur 4 zu finden.

Nichterfindungsgemäßes Referenzbeispiel 1, bei dem zusätzlich eine oberflächenaktive Substanz verwendet wird.

Schritt 1

[0144] Zu 80 ml an Toluol werden 1 g einer hydrophoben, mit Dimethylsiloxy-Gruppen silylierten pyrogenen Kieselsäure (erhältlich unter dem Namen Wacker HDK H30 bei der Wacker-Chemie GmbH, hergestellt durch Silylierung einer pyrogenen Kieselsäure mit BET Oberfläche von 300 m²/g) mit einem Kohlenstoffgehalt von 1,8 Gew.% und einem Gehalt an Oberflächensilanolgruppen von 0,83 mMol/g (entsprechend einem Restgehalt an Oberflächensilanolgruppen von 51% relativ zu Ausgangskieselsäure) hinzugefügt und anschließend mit einem Ultraschallgeber (Sonics&Material, 20 kHz bei 10 W für 2 Minuten) dispergiert. Anschließend werden 20 ml VE-Wasser hinzugefügt und mit einem Ultra-Turrax Rotor-Stator-Homogenisator (1,8 cm Durchmesser) bei 13.000 UpM für 2 Minuten emulgiert. Es resultiert eine stabile w/o Emulsion.

Schritt 2

[0145] Zu 80 ml VE-Wasser werden 1 g einer mit Dimethylsiloxy-Gruppen silylierten pyrogenen Kieselsäure (erhältlich unter dem Namen Wacker HDK H30ED bei der Wacker-Chemie GmbH, hergestellt durch Silylierung einer pyrogenen Kieselsäure mit BET Oberfläche von 300 m²/g) mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,8 Gew.% und einem Gehalt an Oberflächensilanolgruppen von 0,68 mMol/g (entsprechend einem Restgehalt an Oberflächensilanolgruppen von 79% relativ zu Ausgangskieselsäure) hinzugefügt und anschließend mit einem Ultraschallgeber (Sonics&Material, 20 kHz bei 10 W für 2 Minuten) dispergiert. Anschließend werden 20 ml der oben beschriebenen w/o Emulsion hinzugefügt und mit einem Ultra-Turrax Rotor-Stator-Homogenisator (1,8 cm Durchmesser) bei 11.000 UpM für 10 Sekunden emulgiert. Es resultiert eine für über 15 Monate und gegen Scherung stabile w/o/w Mehrfachemulsion, die keinerlei Koaleszenz zeigt.

Schritt 3

[0146] 15 Monate nach Schritt 2 werden zu 10 ml der stabilen w/o/w Mehrfachemulsion aus Schritt 2 0,1 ml einer 0,1 molaren Lösung der oberflächenaktiven Substanz SDS (Natriumdodecylsulfat) in Wasser zugefügt. Die Mischung wird geschüttelt, bei Raumtemperatur von T = 20 °C.

[0147] Die w/o/w Mehrfachemulsion bricht und es bildet sich ein fester Bodensatz.

Erfindungsgemäßes Beispiel 5 einer w/o/w Mehrfachemulsion

Schritt 1

[0148] Zu 80 ml Toluol werden 5 g einer hydrophoben, mit Dimethylsiloxy-Gruppen silylierten pyrogenen Kieselsäure (erhältlich unter dem Namen Wacker HDK H30 bei der Wacker-Chemie GmbH, hergestellt durch Silylierung einer pyrogenen Kieselsäure mit BET Oberfläche von 300 m²/g) mit einem Kohlenstoffgehalt von 1,8 Gew.% und einem Gehalt an Oberflächensilanolgruppen von 0,83 mMol/g (entsprechend einem Restgehalt an Oberflächensilanolgruppen von 51% relativ zu Ausgangskieselsäure) hinzugefügt und anschließend mit einem Ultraschallgeber (Sonics&Material, 20 kHz bei 10 W für 2 Minuten) dispergiert. Anschließend werden 20 ml VE-Wasser hinzugefügt und mit einem Ultra-Turrax Rotor-Stator-Homogenisator (1,8 cm Durchmesser) bei 13.000 UpM für 2 Minuten emulgiert. Es resultiert eine stabile w/o Emulsion.

Schritt 2

[0149] Zu 80 ml VE-Wasser werden 5 g einer mit Dimethylsiloxy-Gruppen silylierten pyrogenen Kieselsäuren (erhältlich unter dem Namen Wacker HDK H30ED bei der Wacker-Chemie GmbH, hergestellt durch Silylierung einer pyrogenen Kieselsäure mit BET Oberfläche von 300 m²/g) mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,8 Gew.% und einem Gehalt an Oberflächensilanolgruppen von 0,68 mMol/g (entsprechend einem Restgehalt an Oberflächensilanolgruppen

pen von 79% relativ zu Ausgangskieselsäure) hinzugefügt und anschließend mit einem Ultraschallgeber (Sonics&Material, 20 kHz bei 10 W für 2 Minuten) dispergiert. Anschließend werden 20 ml der oben beschriebenen w/o Emulsion hinzugefügt und mit einem Ultra-Turrax Rotor-Stator-Homogenisator (1,8 cm Durchmesser) bei 11.000 UpM für 10 Sekunden emulgiert.

Es resultiert eine für über 15 Monate und gegen Scherung stabile und viskose w/o/w Mehrfachemulsion, die keinerlei Koaleszenz und keinerlei Sedimentation zeigt.

Nichterfindungsgemäßes Referenzbeispiel 2, bei dem nur eine oberflächenaktive Substanz verwendet wird.

[0150] Es wird vorgegangen wie im erfindungsgemäßen Beispiel 2, mit der Ausnahme, dass statt der pyrogenen Kieselsäure 1 g Natriumdodecylsulfat verwendet wird.

[0151] Es resultiert im Schritt 1 eine stabile w/o Emulsion.

[0152] Es resultiert im Schritt 2 eine Mehrfachemulsion, die sofort bricht und koalesziert.

Patentansprüche

1. Mehrfachemulsion, die aus einer polaren Phase A1, einer unpolaren Phase B und einer polaren Phase A2 oder einer unpolaren Phase B1, einer polaren Phase A und einer unpolaren Phase B2 besteht, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Partikel-förmige Feststoffe, die kleiner 1 µm sind, enthält, mit der Maßgabe, dass oberflächenaktive Substanzen nur bis zu einer maximalen Konzentration von kleiner als 0,1 mal der kritischen Micellkonzentration der oberflächenaktiven Substanzen in Phase A, A1, A2 enthalten sind.

2. Mehrfachemulsionen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Phasen A, A1, A2 jeweils wässrige Phasen und die Phasen B, B1, B2 jeweils eine Öl-Phase sind.

3. Mehrfachemulsion nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel-förmigen Feststoffe sich in ihren Oberflächeneigenschaften unterscheiden.

4. Mehrfachemulsion nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel-förmigen Feststoffe einen Kontaktwinkel an der Luft gegen Phase A von größer 0° und zugleich kleiner 180 ° aufweisen.

5. Mehrfachemulsion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel-förmigen Feststoffe Mischungen verschiedener Partikel-förmiger Feststoffe sind.

6. Mehrfachemulsion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel-förmigen Feststoffe zumindest Metalloxide enthalten.

7. Mehrfachemulsion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel-förmigen Feststoffe zumindest Siliciumdioxid enthalten.

8. Mehrfachemulsion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel-förmigen Feststoffe zumindest hydrophobes Siliciumdioxid enthalten

9. Mehrfachemulsion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel-förmigen Feststoffe zumindest teilsilyliertes Siliciumdioxid enthalten.

10. Mehrfachemulsion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel-förmigen Feststoffe zumindest Mischungen von hydrophilem und hydrophobem Siliciumdioxid enthalten.

11. Mehrfachemulsionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel-förmigen Feststoffe zumindest pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid - enthalten.

12. Verfahren zur Herstellung einer (A1/B/A2) Mehrfachemulsion, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel-förmigen Feststoffe in der B Phase dispergiert werden und diese Suspension in der A1 Phase dispergiert wird und die so gebildete Emulsion in der A2 Phase, die Partikel-förmige Feststoffe enthält, dispergiert wird.

13. Verfahren zur Herstellung einer (A1/B/A2) Mehrfachemulsion, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel-för-

EP 1 350 556 A1

migen Feststoffe in der A1 Phase dispergiert werden und diese Suspension in der B Phase dispergiert wird und die so gebildete Emulsion in der A2 Phase, die Partikel-förmige Feststoffe enthält, dispergiert wird.

5 14. Verfahren zur Herstellung einer (B1/A/B2) Mehrfachemulsion, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel-förmigen Feststoffe in der B1 Phase dispergiert werden und diese Suspension in der A Phase dispergiert wird und die so gebildete Emulsion in der B2 Phase, die Partikel-förmige Feststoffe enthält, dispergiert wird.

10 15. Verfahren zur Herstellung einer (B1/A/B2) Mehrfachemulsion, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel-förmigen Feststoffe in der A Phase dispergiert werden und diese Suspension in der B1 Phase dispergiert wird und die so gebildete Emulsion in der B2 Phase, die Partikel-förmige Feststoffe enthält, dispergiert wird.

16. Verwendung der Mehrfachemulsion in Pharmazeutika, Kosmetika, Medizinprodukten, Nahrungsmitteln, Futtermitteln, agrochemischen Mitteln und Katalysatoren.

15 17. Verwendung der Mehrfachemulsion zur kontrollierten und kontrollierten verzögerten Abgabe von Wirkstoffen an die Umgebung.

20

25

30

35

40

45

50

55

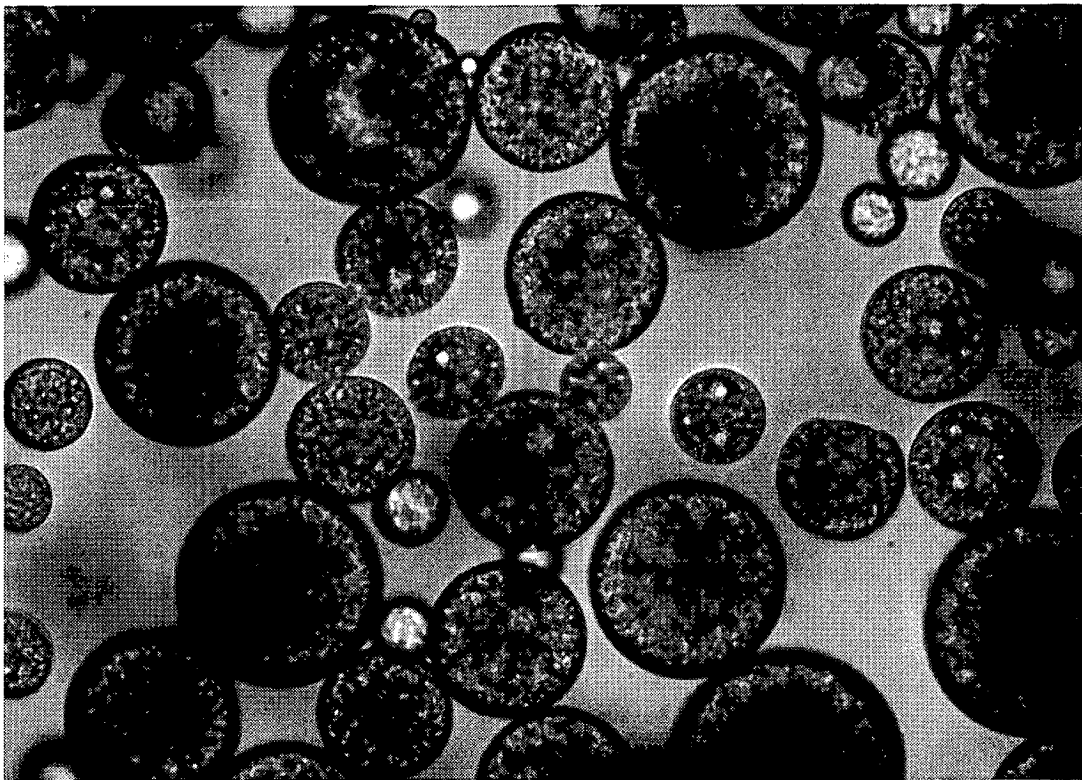


Fig. 1a

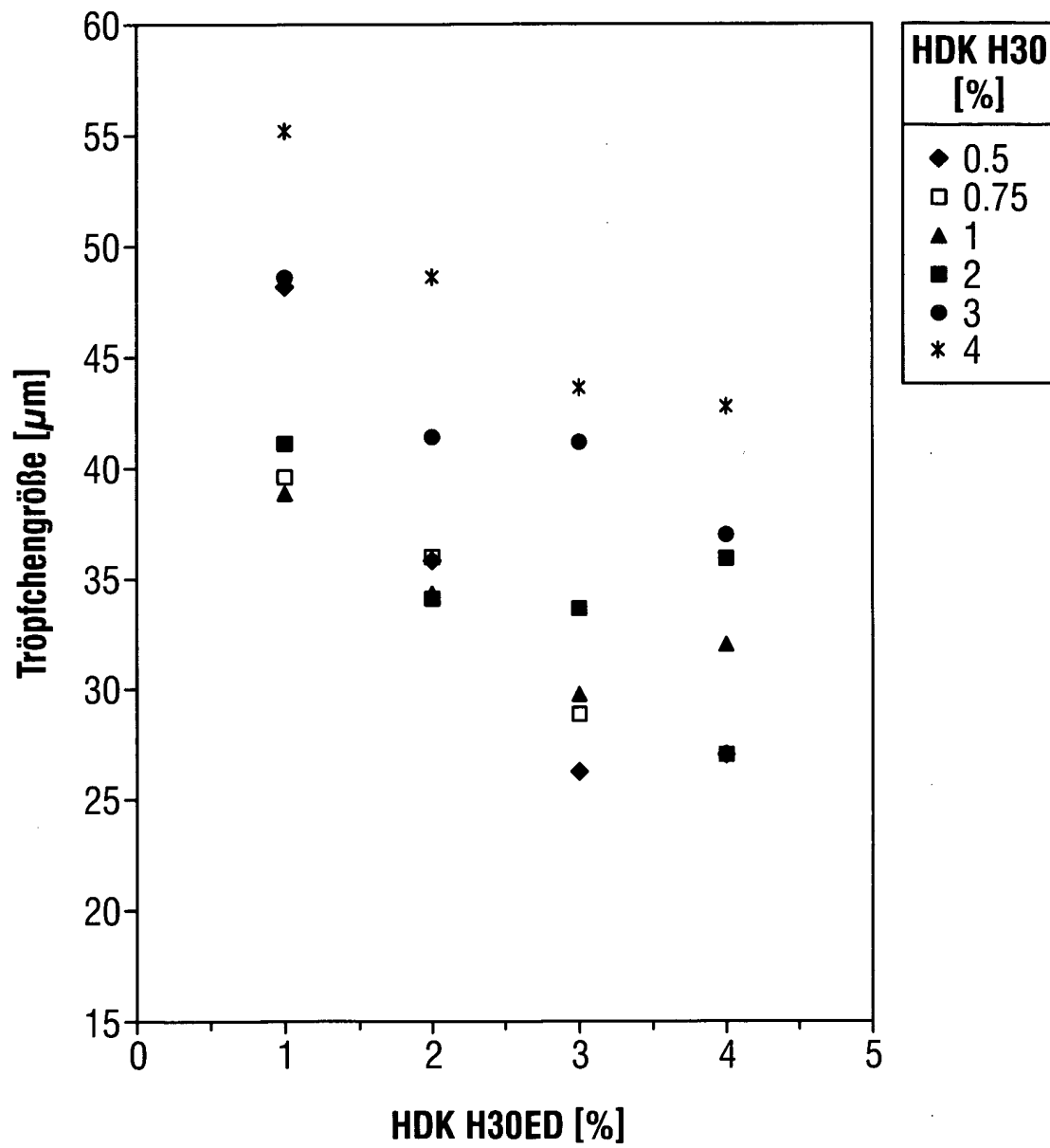
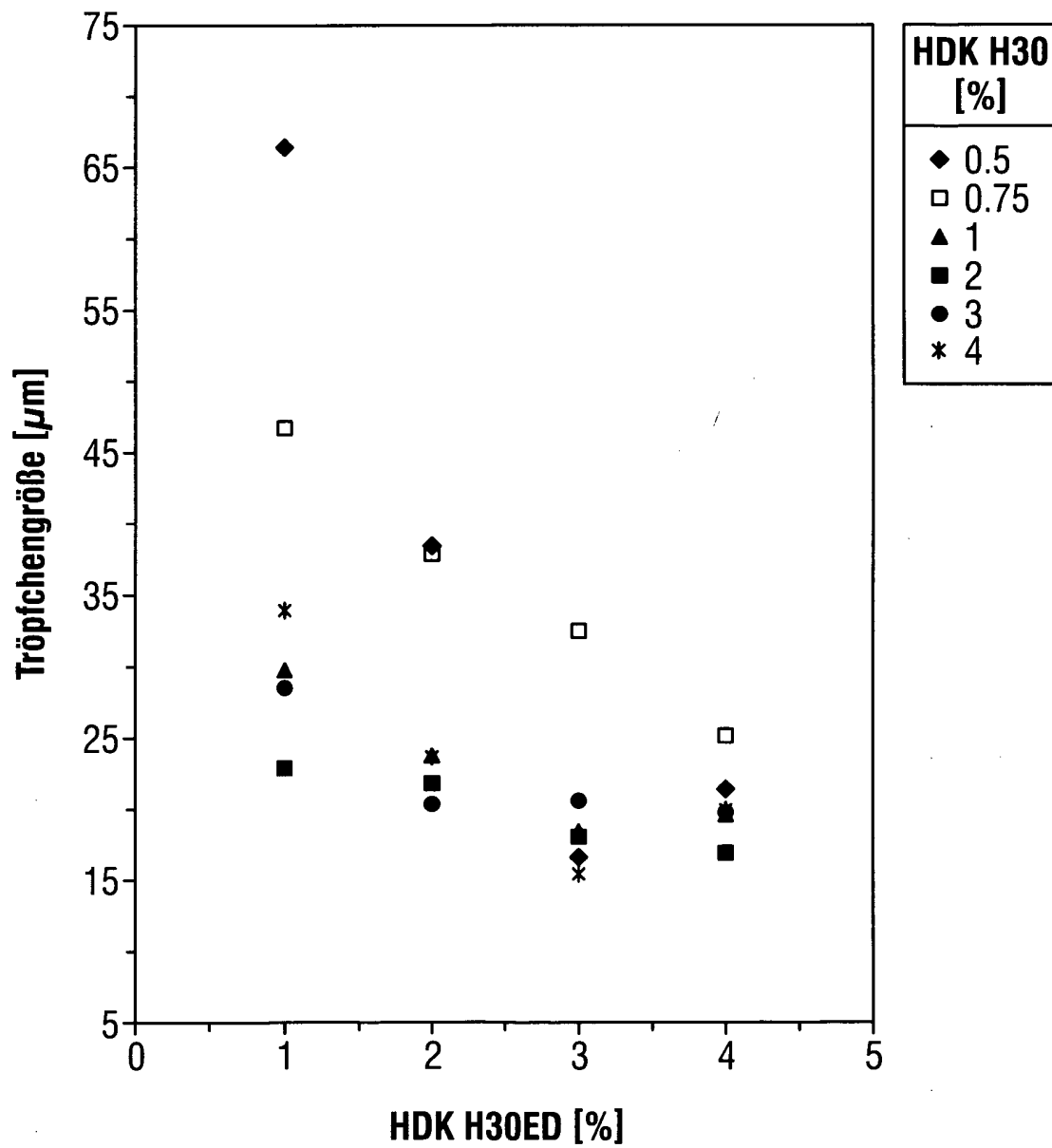
Fig. 1b

Fig. 2

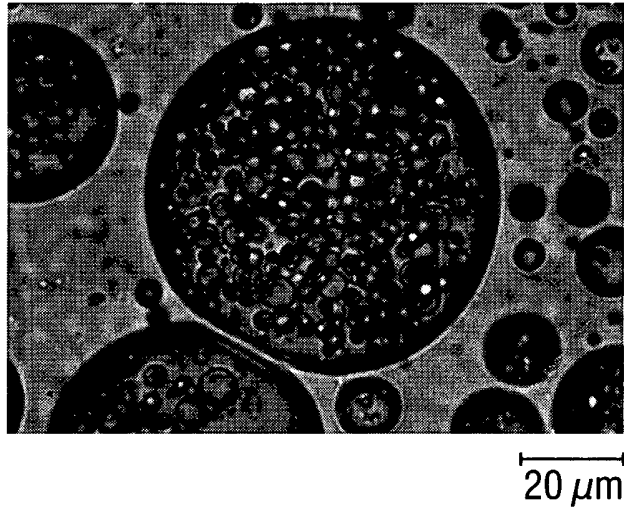
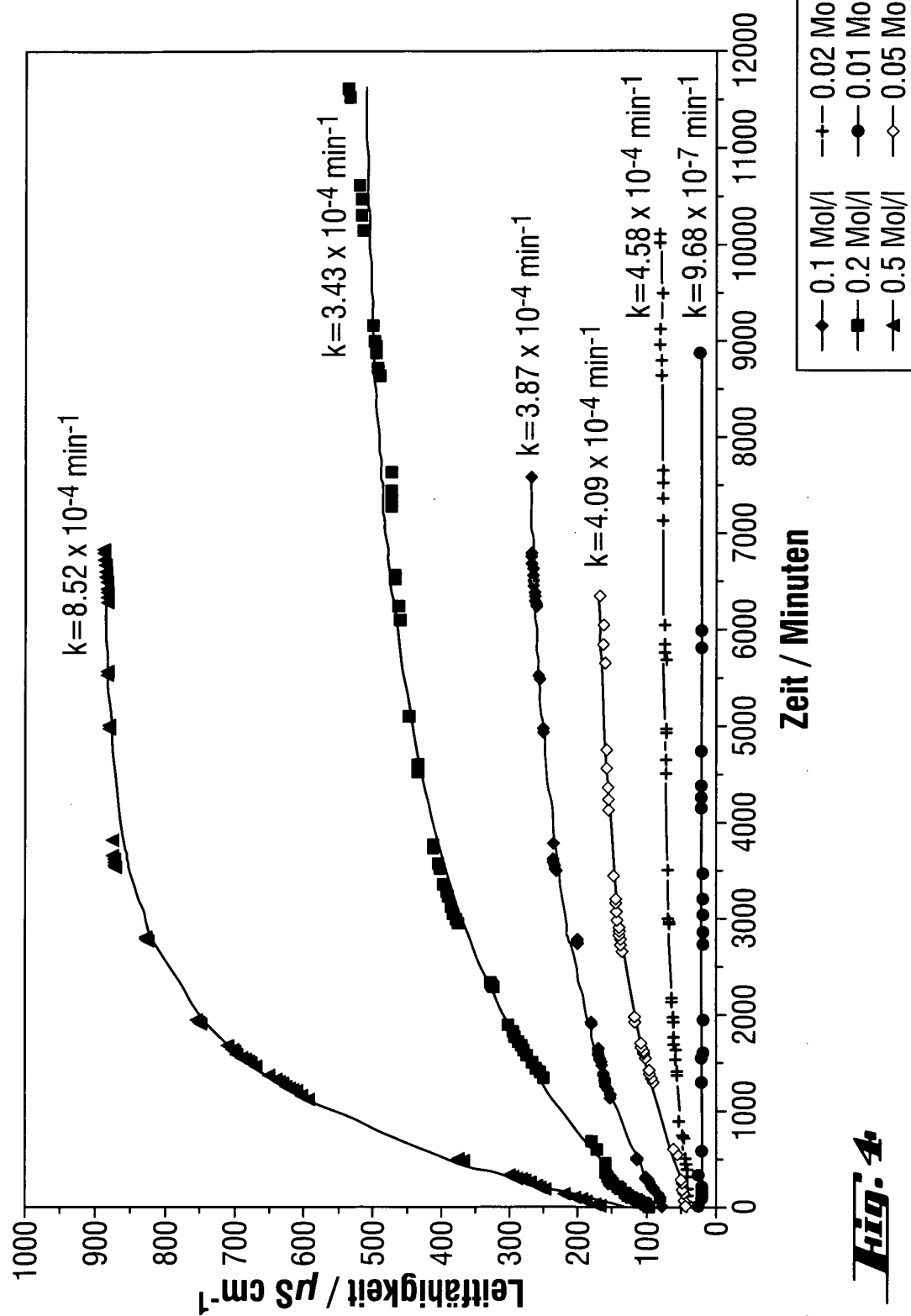


Fig. 3

**Fig. 4**

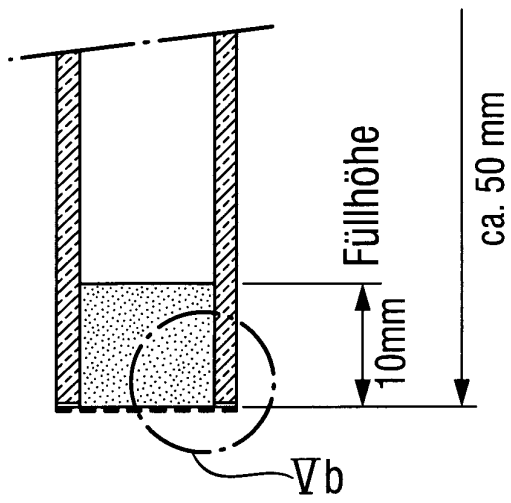


Fig. 5a

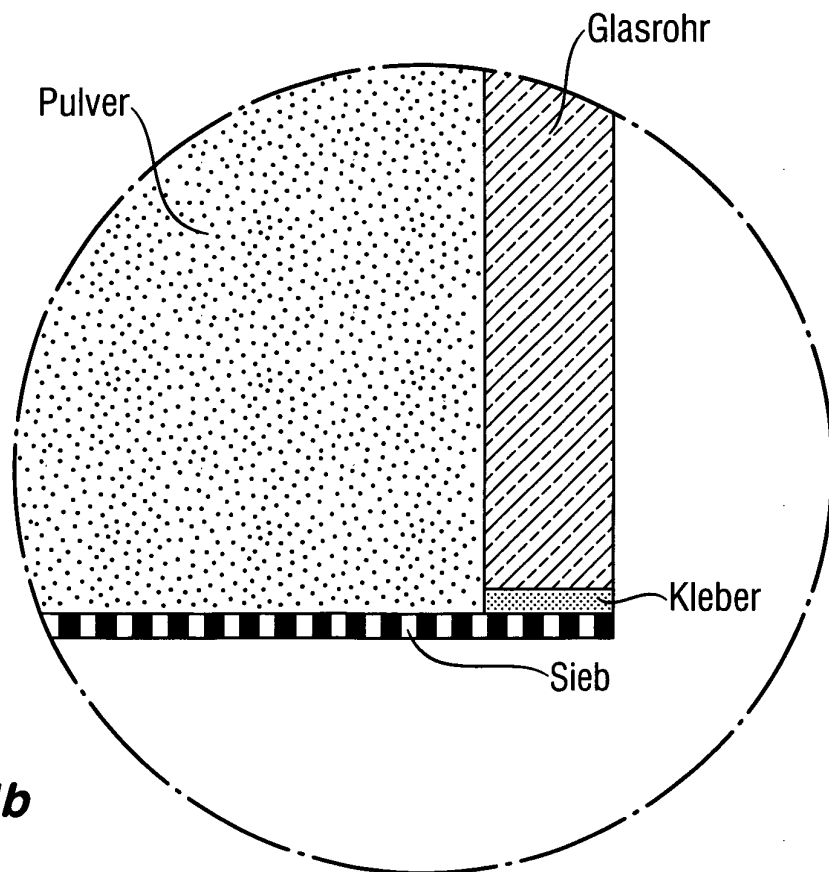
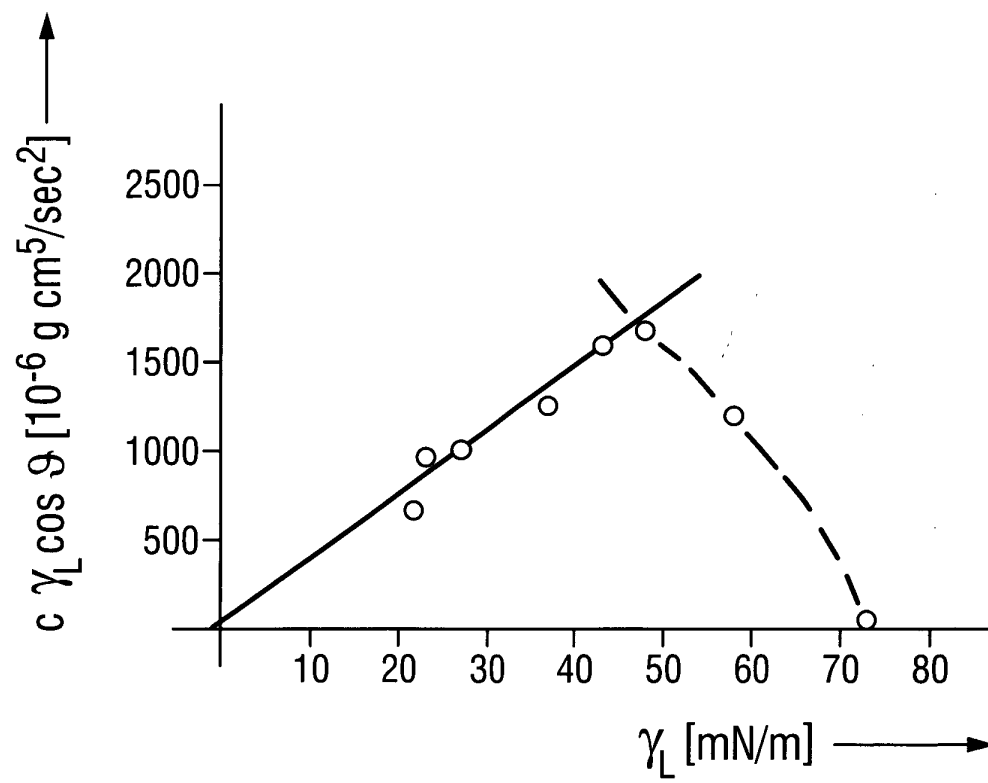


Fig. 5b

Fig. 6



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 00 4297

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	GB 1 152 607 A (PFIZER, LTD.) 21. Mai 1969 (1969-05-21)	16, 17	B01F3/08
A	* das ganze Dokument *	1, 2	
X	WO 99 07463 A (FICHEUX MARIE FRANCOISE ;BIBETTE JEROME (FR); BONNAKDAR LIDA (FR);) 18. Februar 1999 (1999-02-18)	16, 17	
X	WO 00 37045 A (MAINE BIOLOG LAB INC) 29. Juni 2000 (2000-06-29)	16, 17	
X	EP 0 782 846 A (SHISEIDO CO LTD) 9. Juli 1997 (1997-07-09)	16	
A	* das ganze Dokument *	1, 2	
X	EP 0 836 847 A (LANCASTER GROUP GMBH) 22. April 1998 (1998-04-22)	16	
A	* Ansprüche 9, 11, 13 *	1, 2, 6, 7	
X	EP 0 780 112 A (BEIERSDORF AG) 25. Juni 1997 (1997-06-25)	16	
A	* Seite 12 - Seite 13 *	1, 2, 6-9	
A	EP 0 892 035 A (INTEVEP SA) 20. Januar 1999 (1999-01-20)	1, 2, 6	B01F
A	* das ganze Dokument *	1, 2, 6	
A	EP 0 529 396 A (BEIERSDORF AG) 3. März 1993 (1993-03-03)	1, 2, 6-9	
	* Anspruch 6 *		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 8. April 2003	Prüfer de La Morinerie, B
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 00 4297

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-04-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 1152607	A	21-05-1969	KEINE		
WO 9907463	A	18-02-1999	FR	2767064 A1	12-02-1999
			AU	729461 B2	01-02-2001
			AU	8988798 A	01-03-1999
			EP	0930933 A1	28-07-1999
			WO	9907463 A1	18-02-1999
			JP	2000503685 T	28-03-2000
WO 0037045	A	29-06-2000	US	2002051748 A1	02-05-2002
			AU	2712100 A	12-07-2000
			WO	0037045 A2	29-06-2000
EP 0782846	A	09-07-1997	JP	3306286 B2	24-07-2002
			JP	8323188 A	10-12-1996
			JP	3340310 B2	05-11-2002
			JP	9255562 A	30-09-1997
			JP	9276676 A	28-10-1997
			JP	10028858 A	03-02-1998
			DE	69624212 D1	14-11-2002
			EP	0782846 A2	09-07-1997
			US	5985177 A	16-11-1999
			TW	470653 B	01-01-2002
EP 0836847	A	22-04-1998	DE	19638729 A1	26-03-1998
			EP	0836847 A2	22-04-1998
			US	6106847 A	22-08-2000
EP 0780112	A	25-06-1997	DE	19548013 A1	26-06-1997
			EP	0780112 A1	25-06-1997
			JP	9175934 A	08-07-1997
			US	2002077372 A1	20-06-2002
EP 0892035	A	20-01-1999	US	5902227 A	11-05-1999
			BR	9802491 A	25-04-2000
			CA	2243054 A1	17-01-1999
			CN	1205914 A ,B	27-01-1999
			EP	0892035 A1	20-01-1999
			JP	3042999 B2	22-05-2000
			JP	11124586 A	11-05-1999
			RU	2141996 C1	27-11-1999
			TW	429268 B	11-04-2001
EP 0529396	A	03-03-1993	DE	4127665 A1	25-02-1993
			EP	0529396 A1	03-03-1993

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82