



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 356 857 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
29.10.2003 Patentblatt 2003/44

(51) Int Cl.7: **B01F 3/08**, C10M 173/00,
B28B 7/38

(21) Anmeldenummer: **02008174.1**

(22) Anmeldetag: **16.04.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder: **Herrmann, Albert, Dr.**
66625 Lohfelden (DE)

(74) Vertreter: **KEIL & SCHAAFHAUSEN**
Patentanwälte,
Cronstettenstrasse 66
60322 Frankfurt am Main (DE)

(71) Anmelder: **FUCHS LUBRITECH GMBH**
67685 Weilerbach (DE)

(54) **Verfahren zum Herstellen dispergiertem ÖI-in-Wasser-Dispersionen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer dispergiertem ÖI-in-Wasser-Dispersion, insbesondere zum Herstellen eines Trennmittels, eines Kühlschmierstoffs oder eines Pflanzenschutzmittels, mit einer Viskosität von weniger als 10.000 mPa.s, bestehend aus wenigstens einer ersten im Wesentlichen wässrigen Phase und wenigstens einer weiteren mit der ersten nicht mischbaren Phase, wo-

bei die wenigstens zwei Phasen zusammengeführt und ohne Zugabe eines Dispergiertem durch Eintrag von Energie derart intensiv vermischt werden, dass eine für wenigstens 5 Sekunden stabile Dispersion erhalten wird. Des weiteren bezieht sich die vorliegende Erfindung auf mit einem solchen Verfahren erhältliche ÖI-in-Wasser-Dispersionen sowie deren Verwendung.

EP 1 356 857 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen dispergiermittelfreier mittel- und niedrigviskoser Öl-in-Wasser-Dispersionen, mit einem solchen Verfahren erhältliche Öl-in-Wasser-Dispersionen sowie deren Verwendung.

[0002] Mittel- und niedrigviskose Öl-in-Wasser-Dispersionen finden in vielen industriellen Bereichen Anwendung, z. B. als Trennmittel in der Bauindustrie z.B. zum Entschalen von gegossenem Beton, in der Metallindustrie beim Druckgussverfahren, beim Schmieden oder der pharmazeutischen Industrie bei der Herstellung von Tabletten und Dragees, als Kühlschmierstoff bei der spanenden Metallbearbeitung, d.h. beim Bohren, Drehen, Fräsen oder dergl., oder als Pflanzenschutzmittel. Während Trennmittel und Kühlschmierstoffe vorwiegend in Form von Öl-in-Wasser-Emulsionen formuliert sind, werden Pflanzenschutzmittel in Abhängigkeit von den Wirkstoffen überwiegend als fest-flüssig-Dispersionen oder Emulsionen angewendet.

[0003] Zur Stabilisierung werden den Dispersionen Dispergiermittel zugesetzt, welche die Grenzflächenspannung zwischen den einzelnen Phasen herabsetzen, um eine Entmischung der Phasen über einen längeren Zeitraum zu vermeiden und so eine mikroskopische Feinstverteilung der dispergierten Phase(n) in der kontinuierlichen Phase auch über einen längeren Zeitraum aufrecht zu erhalten. Der Anteil an Dispergiermittel hängt von der speziellen Anwendung ab und beträgt in herkömmlichen Pflanzenschutzmitteln bis zu 20 Gew.-%. Handelsübliche Betontrennmittel und Kühlschmierstoffen enthalten bis zu 30 Gew.-% an Emulgatoren.

[0004] Die bisher für erforderlich gehaltenen Dispergiermittel bzw. Emulgatoren weisen anwendungstechnische Nachteile auf, welche selbst durch den Zusatz geeigneter Hilfsstoffe oftmals lediglich teilweise kompensiert werden können. Bei der Anwendung von Betontrennmitteln bspw. können Emulgatoren aufgrund deren hohen Grenzflächenaffinität und Grenzflächenaktivität eine zumindest partielle Emulgierung der Grenzfläche Trennmittel/Betonkörper bewirken, wodurch ein Teil des Trennmittels in die Betonoberfläche eindringt und nach Aushärtung zu einer entsprechend verminderten Oberflächenqualität des Betonkörpers führt. Um diese anwendungstechnischen Nachteile zumindest teilweise zu kompensieren ist ein erheblicher Entwicklungsaufwand für die Auswahl und Testung geeigneter Hilfsstoffe notwendig.

[0005] Ein weiterer Nachteil der Dispergiermittel bzw. Emulgatoren besteht darin, dass diese eine zuverlässige und ausreichend lange Stabilisierung nur innerhalb eines sehr engen Konzentrations- und Temperaturbereichs gewährleisten. Ein Über- oder Unterschreiten der kritischen Konzentrationsgrenzwerte bspw. durch Verdunsten oder durch Aufnahme von Fremdstoffen infolge unsachgemäßer Lagerung, wie etwa Verdünnung der Dispersion mit Kondens- oder Regenwasser, führt ebenso wie entsprechende Temperatursprünge, insbesondere solche unterhalb des Gefrierpunkts (Frost-Tau-Wechsel), zu einer irreversiblen Instabilisierung der Dispersion bzw. Emulsion. Sofern die Instabilität nicht erkannt und die Dispersion in dieser Form verwendet wird, führt dies zwangsläufig zum Verlust der damit bearbeiteten Produkte.

[0006] Ferner stellen die Dispergiermittel bzw. Emulgatoren aufgrund des hohen Mengenanteils in den Dispersionen und nicht zuletzt auch deshalb, weil für die jeweiligen Anwendungen nur ausgewählte, häufig speziell für die Anwendung synthetisierte Dispergiermittel bzw. Emulgatoren eingesetzt werden können, einen erheblichen Kostenfaktor dar.

[0007] Es hat daher in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, den Anteil an Dispergiermitteln bzw. Emulgatoren in Dispersionen bzw. Emulsionen zu reduzieren.

[0008] Aus der DE 44 00 272 A1 ist ein Formtrennmittel für Beton bekannt, welches als Ölkomponente, ggf. neben andern Substanzen, eine mit Wasser nicht mischbare und bei Temperaturen zwischen 5 und 15°C flüssige, monofunktionelle C₆-C₃₀-Alkoholkomponente, vorzugsweise einen ungesättigten C₁₂-C₂₂-Fettalkohol, C₁₆-C₂₈-Guebertalkohol, C₈-C₁₅-Oxo-Alkohol oder einen gesättigten C₆-C₁₀-Alkohol, enthält. Als Emulgatoren werden vorzugsweise Fettsäuremonoglycerinester oder Ethoxylate von Fettalkoholen, von Alkylphenolen oder von Fettsäuren, und besonders bevorzugt Natrium- oder Kaliumseifen von gesättigten und ungesättigten C₁₂-C₂₂-Fettsäuren, eingesetzt. Aufgrund der stark emulgierenden Wirkung dieser Alkohole sollen schon durch den Zusatz vergleichsweise geringer Emulgatormengen stabile Emulsionen erhalten werden. Allerdings weisen auch diese Betontrennmittel wegen der Verwendung von Emulgatoren die oben beschriebenen Nachteile auf.

[0009] In der DE 19911777 A1 ist ein Verfahren zum Herstellen von hochviskosen kosmetischen oder pharmazeutischen Formulierungen offenbart, bei dem zwei oder mehrere flüssige Komponenten unmittelbar vor der Verwendung der Formulierung aus getrennten Vorratskammern miteinander vermischt werden, indem sie durch einen Mikromischer geführt werden. Durch die Verwendung des Mikromischers soll eine homogene Verteilung aller Inhaltsstoffe bei extrem hochviskosen Formulierungen mit einer Viskosität von 67.000 mPa.s ohne Zusatz von Emulgatoren erreicht werden können. Allerdings sieht auch dieses Verfahren vor, Zusammensetzungen mit einer Viskosität von weniger als 50.000 mPa.s in Abhängigkeit von der Viskosität 2 bis 50 Gew.-% an Emulgatoren zuzusetzen, wobei, im Einklang mit dem physikalischen Prinzip, wonach die Entmischung nichtmischbarer Phasen mit abnehmender Viskosität schneller vonstatten geht, mit abnehmender Viskosität mehr Emulgator zugesetzt werden muss.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem Öl-in-Wasser-

Dispersionen mittlerer bis niedriger Viskosität, insbesondere Trennmittel, Kühlschmierstoffe und/oder Pflanzenschutzmittel, ohne Zusatz an Dispergiermittel hergestellt werden können, welche, verglichen mit den bekannten Dispersionen gleichen Typs, zumindest vergleichbare, vorzugsweise bessere anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen.

[0011] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß z. B. ein Verfahren gemäß Patentanspruch 1 gelöst.

[0012] Überraschenderweise wurde gefunden, dass allein durch eine entsprechend intensive Vermischung der Phasen dispergiermittelfreie mittel- und niedrigviskose Öl-in-Wasser-Dispersionen erhalten werden können, welche selbst bei - abgesehen von dem Dispergiermittel - gleicher Zusammensetzung wie die bisher für die einzelnen Anwendungen bekannten Dispersionen eine für die jeweilige Anwendung ausreichende Homogenität und zudem hinreichende Stabilität aufweisen. Die Stabilitätsdauer der erfindungsgemäßen semistabilen Dispersion hängt im Wesentlichen von der Qualität und dem Grad des Energieeintrags bei der Durchmischung ab und muss für die jeweilige Anwendung optimiert werden. Sowohl für Kühlschmierstoffe bei der spanenden Bearbeitung als auch für die Herstellung von Betontrennmitteln müssen die entsprechenden Energieeintragparameter bei der Durchmischung so eingestellt werden, dass die Öl-in-Wasser-Emulsion eine Stabilität von < 10 Sekunden, entsprechend der benötigten Zeitspanne für das Verteilen des und Verlaufen Trennmittels in der Form, aufweist.

[0013] Vorzugsweise werden die Dispersionen unmittelbar vor der Verwendung hergestellt. So wird gewährleistet, dass die Dispersion bei der Anwendung die größtmögliche Homogenität aufweist.

[0014] Da mit dem erfindungsgemäßen Verfahren dispergiermittelfreie Dispersionen erhalten werden, kann auf den Zusatz der den bisher bekannten Öl-in-Wasser-Dispersionen üblicherweise zur Kompensation der anwendungstechnisch nachteiligen Nebeneffekte der Dispergiermittel zugefügten Hilfsstoffe verzichtet werden. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass nur noch die organische Phase vor der Anwendung gelagert werden muss, da in der Regel am Verwendungsort Wasser aus Wasserleitungen zur Verfügung steht. Da ferner die Wasser- und Ölphasen unmittelbar vor der Verwendung in definierten Volumenverhältnissen zusammengeführt werden, kann ein Über- oder Unterschreiten der kritischen Konzentrationsgrenzwerte infolge unsachgemäßer Lagerung, bspw. durch Aufnahme von Fremdstoffen oder durch ungleichmäßige Verdunstung einzelner Phasen, nicht mehr auftreten. Ferner kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auf den bisher bei Öl-in-Wasser-Dispersionen zur Vermeidung des Wachstums von Mikroorganismen zwingend erforderlichen Zusatz von Bioziden oder sonstigen Konservierungstoffen größtenteils oder sogar ganz verzichtet werden kann, weil nur noch eine etwaig vor der Anwendung gelagerte wässrige Phase oder ein wässriges Konzentrat, welches unmittelbar vor der Herstellung mit Leitungswasser verdünnt wird, nicht jedoch organische Phase, in der eine Vermehrung von Mikroorganismen ohnehin nicht stattfindet, entsprechend zu behandeln sind. Schließlich erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren, das Verhältnis der Öl- und Wasserphase unmittelbar vor der Verwendung den speziellen Gegebenheiten vor Ort flexibel anzupassen, wohingegen bei den bisher bekannten Dispersionen das entsprechende Verhältnis durch die Emulsion zwangsläufig vorgegeben ist.

[0015] Die Durchmischung der wenigstens zwei Phasen kann auf jede dem Fachmann zu diesem Zweck bekannte Weise durchgeführt werden, bspw. durch Einspritzen einer Phase in die wenigstens andere Phase, durch turbulentes Mischen, durch Anwendung von Schwingungen und Kavitation, wie etwa Ultraschall, mittels Homogenisatoren oder anderer handelsüblicher Mischeinrichtungen.

[0016] Als besonders geeignet für diesen Zweck, insbesondere zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen, haben sich statische Mikromischer erwiesen, wie sie z.B. in der DE 199 28 123 A1 beschrieben sind, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt. Bei diesen statischen Mikromischern werden die einzelnen Phasen durch einzelne Führungskanäle definierter Ausmaße geführt und in eine Vielzahl von Flüssigkeitslamellen aufgeteilt, bevor die einzelnen Flüssigkeitslamellen unter Fragmentation wenigstens einer der Phasen zusammengeführt werden. Diese statischen Mikromischer ermöglichen einen sehr hohen Energieeintrag während der Vermischung, wodurch semistabile Öl-in-Wasser-Emulsionen vergleichsweise langer Stabilität erhalten werden können. Zum anderen gewährleisten diese Mischer einen gleichmäßigen Energieeintrag, was zu einer hohen Reproduzierbarkeit hinsichtlich der Homogenität, der Teilchengrößenverteilung und der Stabilität der so hergestellten Dispersionen führt. Die Größenverteilung der die emulgierte Phase bildenden Tröpfchen kann durch die Strömungsgeschwindigkeit der einzelnen Phasen gezielt auf einen für die spezielle Anwendung geeigneten Wert eingestellt werden.

[0017] Auch die Durchmischung der wenigstens zwei Phasen durch Membranemulgierung, wie sie bspw. von Vladislavljovic, Goran T.; Tesch, Sabine und Schubert, Helmar in Chemical Engineering and Processing 2002, 41 (3), S. 231-238 beschrieben wurde, die hiermit als Referenz eingeführt und somit als Teil der Offenbarung gilt, hat sich insbesondere zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen als praktikabel erwiesen. Bei der Membranemulgierung wird die wenigstens eine zu dispergierende Phase durch eine mikroporöse Membran, bspw. eine Polypropylenmembran mit einer Porengröße von 0,4 µm, in die kontinuierliche Phase gepresst. Die Tröpfchengröße der dispergierten Phase sowie die Tröpfchengrößenverteilung hängt insbesondere von der Vorbehandlung der Membran und dem Druck, mit welchem die zu dispergierende Phase durch die Membran gepresst wird, ab, wobei sogar Tropfchen mit einem geringeren Durchmesser als dem der Membranporen gebildet werden können. Erfindungsgemäß wird hierbei auf die Zugabe von Emulgatoren, wie sie bisher vorgesehen war, verzichtet.

[0018] Ebenfalls als besonders geeignet für die Durchmischung der wenigstens zwei Phasen haben sich dynamische

Mikromischer erwiesen, wie sie z.B. in der DE 199 17 148 A1 beschrieben sind, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt. Bei diesen Mikromischern wird die Fragmentation der wenigstens einen Phase beim Zusammenführen der Flüssigkeitslamellen zusätzlich durch mechanische Schwingungen unterstützt. Mit derartigen Mikromischern kann die Größenverteilung der die emulgierte Phase bildenden Tröpfchen durch die Strömungsgeschwindigkeit der einzelnen Phasen, die Frequenz sowie Intensität der mechanischen Schwingungen gezielt auf einen für die spezielle Anwendung geeigneten Wert eingestellt werden.

[0019] In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird vorgeschlagen, das erfindungsgemäße Verfahren in Form eines Kreislaufprozesses durchzuführen. Zunächst werden wie zuvor beschrieben semistabile Öl-in-Wasser-Dispersionen hergestellt und der Verwendung zugeführt. Anschließend werden die Dispersionen aufgefangen und zwecks Separation der einzelnen Phasen bspw. in einem Scheidetrichter inkubiert, bevor die wenigstens zwei Phasen ggf. nach Abtrennung von aus der Anwendung resultierenden Verunreinigungen sowie ggf. nach Ausgleich etwaiger Flüssigkeitsverluste mittels Dosierpumpen erneut der Mischvorrichtung zugeführt werden, in der die Phasen miteinander zu semistabilen Dispersionen vermischt werden.

[0020] Ein solcher Kreislaufprozess eignet sich insbesondere für die Kühlung und Schmierung bei der spanenden Metallbearbeitung, bei der die Öl-in-Wasser-Emulsion nur kurzzeitig mit dem zu bearbeitenden Produkt in Berührung kommt und die durch die Anwendung verursachten Verunreinigungen in Form von Spänen besonders einfach abgetrennt werden können. Etwaig bei der Kühlschmierung auftretende Flüssigkeitsverluste der einzelnen Phasen können dann vor der Vermischung durch entsprechende Zudosierung einfach ausgeglichen werden. Biozide oder sonstige Konservierungsstoffe müssen nur der wässrigen Phase zugefügt werden, da das Wachstum von Mikroorganismen in der organischen Phase ohnehin gehemmt ist. Im Falle einer Entsorgung ist nur die organische Phase als chemischer Sondermüll zu behandeln, da die allenfalls schwach organisch belastete Wasserphase in herkömmlichen Kläranlagen beseitigt werden kann. So können im Vergleich zu den bisher verwendeten stabilen Emulsionen erhebliche Kosteneinsparungen erzielt werden.

[0021] Ein solches kontinuierliches Verfahren lässt sich bspw. auch für Trennmittel, insbesondere im pharmazeutischen Bereich bei der Herstellung von Tabletten und Dragees, anwenden. Der Fachmann erkennt sofort, dass ein solches kontinuierliches Verfahren nicht auf Öl-in-Wasser-Dispersionen mittlerer und niedriger Viskosität beschränkt ist, sondern mit jeder Art von dispergiermittelfreier Dispersionen durchführbar ist. Weitere Beispiele sind die Herstellung von Kuchen, Bonbons, Pralinen oder Gummibären.

[0022] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind dispergiermittelfreie Öl-in-Wasser-Dispersionen, insbesondere Trennmittel, Kühlschmierstoffe und Pflanzenschutzmittel, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind.

[0023] Abgesehen von den Dispergiermitteln können die erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Dispersionen hinsichtlich der Inhaltsstoffe und der Mengenanteile der Inhaltsstoffe dieselbe Zusammensetzung aufweisen wie die bisher bekannten stabilen Öl-in-Wasser-Dispersionen gleichen Typs. Allerdings kann auf die in vielen bekannten Öl-in-Wasser-Dispersionen zur Kompensation der negativen anwendungstechnischen Effekte der Dispergiermittel zugesetzten Hilfsstoffe verzichtet werden. Des weiteren ist ein Zusatz an Bioziden oder Konservierungsstoffen nur dann erforderlich, wenn die wässrige Phase oder ein entsprechendes Konzentrat vor der Herstellung der semistabilen Dispersion über einen längeren Zeitraum gelagert wird oder sofern die semistabile Dispersion über einen längeren Zeitraum mehrfach verwendet werden soll.

[0024] Die erfindungsgemäßen Trennmittel können als Ölphase bspw. Mineralöle, Weißöle, Wachse, Triglyceride, Ester aus aliphatischen Carbonsäuren und einoder mehrwertigen Alkoholen, Alkohole oder Ether oder eine Mischung aus zwei oder mehreren Substanzen aus einer oder mehreren der zuvor genannten Gruppen enthalten. Das Verhältnis der wässrigen zu der organischen Phase beträgt vorzugsweise zwischen 20:1 und 1:1.

[0025] Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Trennmittel als Ölphase eine Mischung aus 90 bis 98 Gew.-% eines Grundöls, 0 bis 10 Gew.-% einer trennwirksamen Komponenten, 0,2 bis 1 Gew.-% eines Korrosionsschutzadditivs sowie 0,2 bis 5 Gew.-% eines Netzmittels. Als Grundöl eignen sich insbesondere Kohlenwasserstoffe, Triglyceridgemische, Ester, ganz besonders bevorzugt Ester aus einer Carbonsäure mit mehr als 16 Kohlenstoffatomen und einer Alkoholkomponente mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen, Fettalkohole sowie eine Mischung aus zwei oder mehreren Substanzen aus einer oder mehreren der zuvor genannten Gruppen. Beispiele für trennwirksame Komponenten sind Mischungen aus Fett und Harzsäuren, Triglyceridgemische, Ester und Polyolalkoholderivate sowie deren Mischungen. Als Korrosionsschutzadditiv seien lediglich bspw. Bernsteinsäureester, Aminphosphate, Sulfonat/Carboxylat-Mischungen, Imidazol-Derivate, N-Oleylsarkosin sowie Phosphorsäureester genannt, die sowohl alleine als auch in Kombination miteinander eingesetzt werden können. Geeignete Netzmittel sind Fettsäurepolyethylenglycolster, Na-Diisooctylsulfosuccinat, Sorbitantrioleat, Glycerinmonooleat, Glycerindioleat, Alkoholderivate, Esterderivate und Silikonadditive, welche sowohl alleine als auch in Kombination miteinander eingesetzt werden können.

[0026] Kühlschmierstoffe gemäß der vorliegenden Erfindung können z.B. als organische Phase eine Mischung aus 5 bis 80 Gew.-% Grundöl, 5 bis 20 Gew.-% Korrosionsschutzadditiven sowie Metallinhibitoren, ggf. Konservierungsstoffe und andere gängige Additive enthalten. Als Grundöl eignen sich Esteröle, paraffinische oder naphthenische

Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ether, Polyisobutene, Polyalkylenglykole sowie Mischungen aus zwei oder mehreren Substanzen aus einer oder mehreren der vorstehend aufgeführten Gruppen. Als Korrosionsschutzadditive kommen insbesondere Phosphorsäureester, Triazole, Thiadiazole, Umsetzungsprodukte von Borsäure mit primären oder tertiären Alkanolaminen, Fettsäuren, Fettsäurealkanolamine oder Mischungen aus zwei oder mehreren Substanzen aus einer oder mehreren der vorstehend aufgeführten Gruppen in Betracht. Ferner kann die Ölphase Alkylbernsteinsäureimide, Castoroilethoxylate, Petrosulfonate, Festschmierstoffe, Toluyltriazole, Entschäumer und/oder Antinebelzusätze als weitere, gängige Additive enthalten. Der Anteil der Ölphase kann in dem erfindungsgemäßen Kühlschmierstoff zwischen 2 und 25 Gew.-% betragen.

[0027] Die erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittel können prinzipiell alle gängigen agrochemischen Wirkstoffe, wie Herbizide, Pestizide, Insektizide, Akarizide, Algizide Aphizide, Bakterizide und Viruzide, enthalten. Lediglich exemplarisch seien Wirkstoffe wie D,L- und L-Phosphinothricin-ammonium, D,L- und D-Fenoxapropethyl, Diclofopmethyl, Ethofumesat, Phenmedipham und Desmedipham genannt. Zusätzlich zu den Wirkstoffen können den Pflanzenschutzmitteln weitere übliche Zusätze, wie Inertstoffe, Füllmittel oder Antischaummittel, zugefügt sein. In Abhängigkeit von dem Wirkstoff liegen die erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittel in Form von Öl-in-Wasser-Emulsionen oder in Form von fest/flüssig Öl-in-Wasser-Dispersionen vor.

[0028] Bevorzugte Anwendungen der erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Dispersionen sind:

- a) Die Verwendung des erfindungsgemäßen Trennmittels für das Formtrennen eines hydraulischen Bindemittels, bspw. Beton,
- b) die Verwendung des erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffs bei der spanenden Bearbeitung von Metallen,
- c) die Verwendung der erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Dispersion als Trennmittel beim Schmieden,
- d) die Verwendung der erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Dispersion in der Nahrungs- und Genussmittelindustrie, bspw. zur Herstellung von Kuchen, Bonbons, Pralinen, Gummibären oder dergl.,
- e) die Verwendung der erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Dispersion bei der Herstellung von Autoreifen, von Polymeren oder polymerhaltigen Zusammensetzungen, bspw. von Gleitlacken und Gleitfilmen.

Beispiele

[0029] Im Folgenden wird die Erfindung anhand der Beispiele 1 bis 3 erläutert. Diese Erläuterungen sind lediglich beispielhaft und schränken den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht ein.

Beispiel 1

[0030] Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Betontrennmittelformulierung in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsionen wurde zunächst eine Ölphase aus den folgenden Komponenten hergestellt:

90 Gew.-%	Spindelöl
5 Gew.-%	Rapsöl
3 Gew.-%	Ölsäure
0,5 Gew.-%	Bernsteinsäureester
0,5 Gew.-%	Fettsäurepolyethylenglykolester

[0031] Anschließend wurde über einen statischen Mikromischer, wie er in Beispiel 1 der DE 199 28 123 A1 beschrieben ist, die Ölphase mit Wasser zu einer zu einer Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem Ölanteil von 5,5 Gew.-% vermischt.

[0032] Die Viskosität der Ölphase, die Viskosität der Emulsion sowie der mittlere Durchmesser der Öltröpfchen ist in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Beispiel 2

[0033] Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Betontrennmittelformulierung in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsionen wurde zunächst eine Ölphase aus den folgenden Komponenten hergestellt:

EP 1 356 857 A1

98 Gew.-%	Rapsöl
1 Gew.-%	AdditinRC 4820 (Handelsprodukt)
1 Gew.-%	Isooctylsulfosuccinat

5
[0034] Anschließend wurde die Ölphase wie in Beispiel 1 beschrieben mit Wasser zu einer zu einer Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem Ölanteil von 13,3 Gew.-% vermischt.

[0035] Die Viskosität der Ölphase, die Viskosität der Emulsion sowie der mittlere Durchmesser der Öltröpfchen ist in der Tabelle 1 wiedergegeben.

10
Beispiel 3

[0036] Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Betontrennmittelformulierung in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsionen wurde zunächst eine Ölphase aus den folgenden Komponenten hergestellt:

91,2 Gew.-%	Isooctyloleat
5 Gew.-%	Ölsäure
0,8 Gew.-%	AdditinRC 4220 (Handelsprodukt9
3 Gew.-%	Glycerinoleat

15
[0037] Anschließend wurde die Ölphase wie in Beispiel 1 beschrieben mit Wasser zu einer zu einer Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem Ölanteil von 24,4 Gew.-% vermischt.

[0038] Die Viskosität der Ölphase, die Viskosität der Emulsion sowie der mittlere Durchmesser der Öltröpfchen ist in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3
Viskosität (20°C) Ölphase (mm ² /s)	17,1	15,0	39,7
Viskosität (20°C) Emulsion (mm ² /s)	7,1	3,1	2,4
PartikelgrößenverteilungNolumenverteilung: Mittlerer Durchmesser (µm)	6,67	7,62	6,74

20
[0039] Alle vorstehenden Öl-in-Wasser-Emulsionen wurden erfolgreich als Trennmittel bei der Entschalung von Betonkörpern eingesetzt. Alle Emulsionen wiesen eine ausreichend lange Stabilitätsdauer und hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften auf.

25
Patentansprüche

- 30
35
40
45
50
55
1. Verfahren zum Herstellen einer dispergiermittelfreien Öl-in-Wasser-Dispersion, insbesondere zum Herstellen eines Trennmittels, eines Kühlschmierstoffs und/oder eines Pflanzenschutzmittels, mit einer Viskosität von weniger als 10.000 mPa·s, vorzugsweise weniger als 5.000 mPa·s, besonders bevorzugt weniger als 1.000 mPa·s, bestehend aus wenigstens einer ersten im Wesentlichen wässrigen Phase und wenigstens einer weiteren mit der ersten nicht mischbaren Phase, indem man die wenigstens zwei Phasen zusammenführt und ohne Zugabe eines Dispergiermittels durch Eintrag von Energie derart intensiv vermischt, dass man eine für wenigstens 5 Sekunden stabile Dispersion erhält.
 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die wenigstens zwei Phasen erst unmittelbar vor dem Anwenden der Dispersion zusammenführt und vermischt.
 3. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die wässrige Phase durch Verdünnen eines Konzentrats mit Wasser herstellt, bevor man diese mit der wenigstens einen weiteren Phase vermischt.
 4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die wenigstens zwei Phasen durch Einspritzen einer Phase in die wenigstens andere Phase, durch turbulentes Mischen, durch Anwenden

EP 1 356 857 A1

von Schwingungen und Kavitation, wie etwa Ultraschall, oder mittels Homogenisatoren vermischt.

- 5 5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die wenigstens zwei Phasen mittels eines statischen oder eines dynamischen Mikromischers vermischt.
- 10 6. Verfahren insbesondere zur Herstellung einer dispergiermittelfreien Öl-in-Wasser-Emulsion nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die wenigstens zwei Phasen mittels eines Mikromischers vermischt, wobei die einzelnen Phasen durch einzelne Führungskanäle definierter Bemessung geführt und in eine Vielzahl von Flüssigkeitslamellen aufgeteilt werden, bevor die einzelnen Flüssigkeitslamellen unter Fragmentation wenigstens einer der Phasen zusammengeführt werden.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Fragmentation der wenigstens einen Phase beim Zusammenführen der Flüssigkeitslamellen zusätzlich durch mechanische Schwingungen unterstützt.
- 20 8. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer dispergiermittelfreien Dispersion, insbesondere zur kontinuierlichen Herstellung eines Trennmittels oder eines Kühlschmierstoffs, aus wenigstens zwei miteinander nicht mischbaren Phasen, indem man die wenigstens zwei Phasen zunächst zusammengeführt und ohne Zugabe eines Dispergiermittels durch Eintrag von Energie derart intensiv vermischt, dass man eine für wenigstens 5 Sekunden stabile Dispersion erhält, anschließend die Dispersion der Anwendung zuführt, dabei die Dispersion auffängt und zwecks Separation der einzelnen Phasen bspw. in einem Scheidetrichter inkubiert, bevor man die wenigstens zwei Phasen erneut miteinander zu semistabilen Dispersionen vermischt.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man nach dem Auffangen der Dispersion und vor dem erneuten Vermischen der wenigsten zwei Phasen aus der Anwendung resultierende Verunreinigungen von der Dispersion bzw. von den separierten Phasen der Dispersion abtrennt.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** man nach dem Auffangen der Dispersion und vor dem erneuten Vermischen der wenigsten zwei Phasen infolge der Verwendung erlittene Flüssigkeitsverluste durch Zudosierung ausgleicht.
- 35 11. Dispergiermittelfreie Öl-in-Wasser-Dispersion, insbesondere Trennmittel, Kühlschmierstoff und/oder Pflanzenschutzmittel, mit einer Viskosität von weniger als 10.000 mPa·s, vorzugsweise weniger als 5.000 mPa·s, besonders bevorzugt weniger als 1.000 mPa·s, bestehend aus wenigstens einer ersten im Wesentlichen wässrigen Phase und wenigstens einer weiteren mit der ersten nicht mischbaren Phase, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.
- 40 12. Trennmittel als Wasser-in-Öl-Emulsion, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Ölphase Mineralöle, Weißöle, Wachse, Triglyceride, Ester aus aliphatischen Carbonsäuren und ein- oder mehrwertigen Alkoholen, Alkohole oder Ether oder eine Mischung aus zwei oder mehreren Substanzen aus einer oder mehreren der zuvor genannten Gruppen enthalten.
- 45 13. Kühlschmierstoff als Wasser-in-Öl-Emulsion, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als organische Phase eine Mischung aus 5 bis 80 Gew.-% Grundöl, 5 bis 20 Gew.-% Korrosionsschutzadditiven sowie Metallinhibitoren, ggf. Konservierungsstoffe und andere gängige Additive enthalten.
- 50 14. Pflanzenschutzmittel als Öl-in-Wasser-Dispersion, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie agrochemische Wirkstoffe, wie Herbizide, Pestizide, Insektizide, Akarizide, Algizide Aphizide, Bakterizide und Viruzide, sowie weitere übliche Zusätze, wie Inertstoffe, Füllmittel oder Antischaummittel, enthalten.
- 55 15. Pflanzenschutzmittel als Öl-in-Wasser-Dispersion nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Wirkstoff D,L- und L-Phosphinothricin-ammonium, D,L- und D-Fenoxapropethyl, Diclofopmethyl, Ethofumesat, Phenmedipham und Desmedipham enthalten.
16. Verwendung einer Wasser-in-Öl-Emulsion gemäß Anspruch 12 für das Formtrennen eines hydraulischen Bindemittelmaterials, bspw. Beton.

EP 1 356 857 A1

17. Verwendung einer Kühlschmierstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 13 bei der spanenden Bearbeitung von Metallen.

18. Verwendung einer Wasser-in-Öl-Emulsion gemäß Anspruch 12 als Trennmittel beim Schmieden.

19. Verwendung einer Wasser-in-Öl-Emulsion gemäß Anspruch 12 als Trennmittel bei der Herstellung von Kuchen, Bonbons, Pralinen oder Gummibären.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 00 8174

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	DE 957 474 C (SIEMENS-SCHUCKERTWERKE AG) 7. Februar 1957 (1957-02-07) * Seite 1, Zeile 1-25; Ansprüche *	1,4,7,8	B01F3/08 C10M173/00 B28B7/38
A,D	DE 199 28 123 A (FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH) 28. Dezember 2000 (2000-12-28) * Ansprüche *	1,4-6	
A,D	DE 199 11 777 A (MERCK PATENT GMBH) 21. September 2000 (2000-09-21) * Ansprüche 1-11 *	1,4-6	
A,D	DE 199 17 148 A (INSTITUT FÜR MIKROTECHNIK MAINZ GMBH) 26. Oktober 2000 (2000-10-26) * Zusammenfassung *	1,4-6	
A,D	DE 44 00 272 A (HENKEL KGAA) 13. Juli 1995 (1995-07-13) * Ansprüche *	1,12,16	
A	DE 195 15 258 A (P.JÄRKE) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) * Ansprüche *	1,11-13	
A	AT 398 078 B (NOLZ GESELLSCHAFT M.B.H.) 26. September 1994 (1994-09-26) * Ansprüche *	12,16	
A	DE 100 31 917 A (H.HIENDL GMBH) 20. Dezember 2001 (2001-12-20) * Ansprüche *	1,12,16	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 14. November 2002	Prüfer Cordero Alvarez, M
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 (P04/C03)

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

EP 02 00 8174

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.

14-11-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 957474	C	07-02-1957	KEINE	
DE 19928123	A	28-12-2000	DE 19928123 A1	28-12-2000
			AU 5815200 A	09-01-2001
			WO 0078438 A1	28-12-2000
			EP 1187671 A1	20-03-2002
			US 2002057627 A1	16-05-2002
DE 19911777	A	21-09-2000	DE 19911777 A1	21-09-2000
			AU 3961100 A	04-10-2000
			CN 1344145 T	10-04-2002
			WO 0054735 A1	21-09-2000
			EP 1161221 A1	12-12-2001
DE 19917148	A	26-10-2000	DE 19917148 A1	26-10-2000
			WO 0062913 A1	26-10-2000
			EP 1171227 A1	16-01-2002
DE 4400272	A	13-07-1995	DE 4400272 A1	13-07-1995
			AT 163879 T	15-03-1998
			CA 2180866 A1	13-07-1995
			DE 59405440 D1	16-04-1998
			DK 738205 T3	04-01-1999
			WO 9518704 A1	13-07-1995
			EP 0738205 A1	23-10-1996
			ES 2113183 T3	16-04-1998
			GR 3026394 T3	30-06-1998
			JP 9507181 T	22-07-1997
			US 5709739 A	20-01-1998
DE 19515258	A	31-10-1996	DE 19515258 A1	31-10-1996
AT 398078	B	26-09-1994	AT 188190 A	15-01-1994
DE 10031917	A	20-12-2001	DE 10031917 A1	20-12-2001

EPO FORM P0461

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