

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) **Ausschließungspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **235 833 A5**

4(51) **B 01 F 3/06**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP B 01 F / 224 480 8	(22)	10.10.80	(44)	21.05.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) siehe (73)

(72) Prussin, Samuel B.; Hintz, Warren J.; Levine, Ralph, US

(73) AE Development Corporation (Minnesota Corporation), 8810 Tenth Avenue N, Minneapolis, Minnesota, US

(54) Druckloses Verteilungssystem und Zusammensetzung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verteilen eines Materials an einer Oberfläche und eine Mischung hierfür. Die Mischung ist eine Wasser-in-Luft-Emulsion oder Suspension, die ein verteilbares Material enthält und durch Stabilisieren kleiner Tröpfchen einer wäßrigen Flüssigkeit mit einer Grenzflächenschutzwand von sehr feinen hydrophoben Metalloxydteilchen erhalten wird, wie mit Silan modifizierte Kieselsäure. Die Tröpfchen werden einer Scherwirkung so unterworfen, daß bei ihrem Durchgang durch eine Öffnung und/oder auf der Oberfläche des Zielobjektes die Scherkraft mindestens teilweise die Schutzschicht bzw. -wand entstabilisiert und die Tröpfchen zu größeren Teilchen gesteuerter Dichte und erhöhter Größe verschmelzen, wobei die Masse eventuelle vollständig zu einer eleganten Creme oder Lotion entstabilisiert wird. Mindestens 10% der Tröpfchen können zu Teilchen verschmelzen, nachdem sie die Öffnung verlassen haben. Aktive Bestandteile, wie schweißhemmende Mittel, können entweder zur wäßrigen flüssigen Phase oder zur Pulverphase zugegeben werden, solange sie nicht die Suspension entstabilisieren

ISSN 0433-6461

24 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zum Verteilen eines Materials an einer Oberfläche, **gekennzeichnet dadurch**, daß man auf der Oberfläche eine Wasser-in-Luft-Suspension verteilt, die eine flüssige Phase kleiner Tropfen einer wäßrigen Flüssigkeit enthält, die mit einer Grenzflächenschutzwand von sehr feinen, hydrophoben Metalloxydteilchen stabilisiert ist, und eine äußere Luftphase, in der diese Tropfen suspendiert sind, und die Tropfen einer Scherbewegung unterzieht, wobei die Schutzwand mindestens teilweise entstabilisiert wird und mindestens ein Teil der Tropfen zu größeren Teilchen verschmilzt.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man genügend Scherkraft auf die Tropfen einwirken läßt, um eine kontinuierliche Creme- oder Lotionsphase zu bilden.
3. Verfahren nach Punkt 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß man auf die Tropfen auf der Oberfläche eine Scherkraft einwirken läßt, um die besagte Creme oder Lotion zu bilden.
4. Verfahren nach Punkt 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Suspension aus einem Behälter verteilt wird, der einen Mehrfach-Öffnungen-Schüttelausgang aufweist.
5. Verfahren nach Punkt 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Suspension aus einem Aufwalscontainer (Behälter) verteilt wird.
6. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Tröpfchen durch eine Düse mit einer so bemessenen Öffnung verteilt werden, daß eine vorausbestimmte Scherkraft vermittelt wird, um die Schutzwand teilweise zu entstabilisieren, wobei ein vorausbestimmter Teil der Tropfen zu größeren Teilchen verschmilzt.
7. Verfahren nach Punkt 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß mindestens 10% der Tropfen zu größeren Teilchen fusionieren.
8. Verfahren nach Punkt 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Öffnung einen Durchmesser von 0,5 bis 3,17 mm (0,02 bis 0,125 Inches) besitzt.
9. Verfahren nach Punkt 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß mindestens 80% der Teilchen einen Durchmesser von nicht weniger als 10 µm besitzen.
10. Verfahren nach Punkt 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß das zu verteilende Material ein schweißhemmendes Pulver darstellt, das in der äußeren Luftphase vorliegt, und das schweißhemmende Mittel in einer Menge von 5 bis 45 Gew.-% vorliegt, das hydrophobe Metalloxyd in einer Menge von 3 bis 10 Gew.-%, Wasser in einer Menge 3 bis 80 Gew.-% vorliegt, und weiterhin von 0 bis 5 Gew.-% eines Stearates und 0 bis 5% eines Schersteuerungsmittels vorliegen.
11. Verfahren nach Punkt 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß das schweißhemmende Pulver eine Aluminiumhalogenverbindung mit mindestens einer Aluminiumhalogenbindung darstellt.
12. Mischung für das Verfahren nach Punkt 1 bis 11, enthaltend ein Wasser-in-Luft-Suspension enthaltendes verteilbares Material, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Suspension eine flüssige Phase kleiner Tropfen einer wäßrigen Flüssigkeit enthält, die mit einer Grenzflächenschutzwand von sehr feinen, hydrophoben Metalloxydteilchen stabilisiert ist, und eine äußere Luftphase, in der diese Tropfen suspendiert sind.
13. Mischung nach Punkt 12, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Suspension in Gew.-Teilen 25 bis 98,9% einer wäßrigen Flüssigkeit, 1 bis 15% hydrophobes Metalloxyd und 0,1 bis 60% verteilbares Material enthält.
14. Mischung nach Punkt 13, **gekennzeichnet dadurch**, daß das verteilbare Material in der flüssigen Phase und/oder äußeren Luftphase enthalten ist.
15. Mischung nach Punkt 13, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Dichte der Suspension 0,3 bis 1,5 g/cm³ beträgt.
16. Mischung nach Punkt 13, **gekennzeichnet dadurch**, daß das hydrophobe Metalloxyd ausgewählt ist aus der Gruppe Silizium-Titan, Aluminium, Zirkonium, Vanadium, Eisen und deren Mischungen und mindestens 0,5 Gew.-% organische Gruppen enthält.
17. Mischung nach Punkt 16, **gekennzeichnet dadurch**, daß das hydrophobe Oxid mit Silan behandelt worden ist.
18. Mischung nach Punkt 17, **gekennzeichnet dadurch**, daß das mit Silan behandelte hydrophobe Metalloxyd aus der Gruppe von Verbindungen der Formel



ausgewählt ist, wobei e die Oxidoberfläche, O Sauerstoff, M Metall, R ausgewählt aus Alkyl, Aryl, Arylalkyl, Alkoxy oder Aryloxy, X Halogen oder Hydroxyl, a eine Zahl von 1 bis 3, b 0 oder eine Zahl von 1 bis 2 und die Summe von a + b 3 ist.

19. Mischung nach Punkt 18, **gekennzeichnet dadurch**, daß M Silizium ist.
20. Mischung nach Punkt 16, **gekennzeichnet dadurch**, daß das hydrophobe Metalloxyd pyrogene Kieselerde ist.
21. Mischung nach Punkt 13, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Verhältnis von hydrophobem Metalloxyd zu wäßriger Flüssigkeit von 1 bis 50:1 beträgt.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

wendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verteilung von Stoffen aus einem Behälter an einer Oberfläche und einer Mischung für, die eine neue Wassertropfen-in-Luft-Suspension enthält.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Druck arbeitende Verteilungssysteme — allgemein als Aerosole bezeichnet — erfuhren erstmals in den frühen 50er Jahren eine starke Verbreitung. Die meisten mit Druck arbeitenden Systeme bestehen aus folgenden Elementen:

aus einem Behälter, der geeignet ist, dem Druck des Systems standzuhalten;
einem Treibstoff (verflüssigtes oder komprimiertes Gas);
Ventilvorrichtungen mit Druckgefälle gegenüber dem Außendruck, über die das Produkt in Spray- oder Schaumform auf die zu besprühende Fläche gelangt.

Obwohl diese Aerosolprodukte teuer waren, fanden sie doch bald Anklang beim Verbraucher, und zwar in erster Linie aufgrund ihrer bequemen Handhabung.

Aerosole werden typischerweise durch Feinverteilung der Komposition durch ein Ventil erzeugt. Den dafür erforderlichen Druck liefert das gasförmige oder verflüssigte Treibmittel, gewöhnlich niedermolekulare flüssige Kohlenwasserstoffe oder Halogenkohlenwasserstoffe oder komprimierte Gase, wie Stickoxydul, CO₂ oder Stickstoff.

Verwirrung auf dem Aerosolmarkt hat vor kurzem die Theorie von Rowland-Mollina hervorgerufen, wonach ein gewisser Anteil an Halogenkohlenwasserstoff-Treibmittel in die Stratosphäre gelangt und dort eine Verringerung des Ozongehaltes hervorruft. Dies wiederum bedingt, daß ein stärkerer Anteil an UV-Strahlen in die Atmosphäre eindringt, was seinerseits die Entstehung von Hautkrebs begünstigt.

Als Alternativen für Aerosole mit Halogenkohlenwasserstoff-Treibmitteln bieten sich solche mit verflüssigten Kohlenwasserstoffen, wie Butan, Isobutan und Propan oder Gemischen davon an. Da die Gase der verflüssigten Kohlenwasserstoffe jedoch eine hohe Entzündbarkeit aufweisen, ist zur Erzielung einer entsprechenden Tränkwirkung für die Formulierung eine erhebliche Wassermenge erforderlich. In Kohlenwasserstoff-Treibmitteln emulgierte wäßrige Phasen (Wasser-in-Öl) ergeben Sprays mit feiner Verteilung finden in der Regel als Raumdeodorants, Insektensprays usw. Anwendung. Produkte mit komprimierten Gasen als Treibmittel, wie Stickstoff oder dem löslicheren Stickoxyd und CO₂ sind gewöhnlich ganz leicht und verhindern so das Entstehen der Aufbrechkraft aufgrund ihrer geringen Löslichkeit und Konzentration (verglichen mit den Kohlenwasserstoff- und Halogenkohlenwasserstoff-Treibmitteln).

Kombinationen von verflüssigten Treibmitteln und solchen aus komprimierten Gasen ergeben keinen Synergismuseffekt im Sinne einer Erzielung eines trockenen Sprays.

Es bestehen nach wie vor die für Aerosole typischen Gefahren, d. h. die hohe Entzündbarkeit (im Falle von Produkten mit Kohlenwasserstoff-Treibmitteln), die Explosionsgefahr, die mögliche Inhalationstoxizität, die Gefahr des ungewollten Mißbrauches des Produktes, nicht einwandfreies Funktionieren des Ventils usw.

Pumpensprays sind andererseits ein kostspieliger und wenig wirksamer Ersatz für komprimierte Produkte, Haarfixiermittel und Körperdeodorants als Pumpensprays sind gegenwärtig als Pendant gegenüber den entsprechenden Aerosolprodukten auf dem Markt anzutreffen. Allerdings haben sie, insbesondere die entsprechenden Deodorants, aufgrund ihrer nassen Anwendung bisher nur beschränkte Verbreitung gefunden.

Andere Verpackungsformen sehen Trennvorrichtungen vor, elastomere Membranen mit einem Speicher, unter Federspannung stehende Vorrichtungen usw. Derartige Verpackungsformen haben jedoch geringen kommerziellen Wert, da sie zu teuer sind, eine „hardware“ zu ungewöhnlich ist und überdies eine grundsätzliche Verbesserung gegenüber den bisherigen billigen Systemen fehlt.

Neben den Sprays sind Pulver bzw. Puder eine wichtige Anwendungsform. Zu diesen Produkten zählen Bademittel, Körperpuder, Make-ups, Fußpuder, Deodorants jeglicher Art, Puder mit einer bestimmten Duftnote, Zahnpulver, Antiseptika, Antibiotika und Steroidpulver, Fußpilzmittel, Reinigungsmittel, Insektizide usw. Die Hauptnachteile dieser Produkte sind das Stäuben, die mangelnde Haftung und die beschränkte Formulierbarkeit.

Vor ca. 10 Jahren wurden hydrophobe Metalloxide, insbesondere Silan-behandelte Kieselerden entwickelt. Diese Oxide sind wasserabstoßend und können zur Verhinderung von Wasserbenetzung in Sachen, Böden und anderen körnigen Stoffen oder zur Oberflächenbehandlung von Mauerwerk, Holz, Gewebe, Papier, Kunststoff u. a. sowie als frei fließende, das Backen verhindernde Zusätze in pulverförmigen Feuerlöschmitteln, Polymeren, Metallen usw. sowie als Verdickungsmittel, das ersetzen verhindernde Mittel mit wasserfesten Eigenschaften in Farben, Klebern, Schmiermitteln, Tinten und ähnlichen Systemen sowie als Polymerverstärker verwendet werden. Praktische Verwendung finden diese Oxide als kolloidale Tenside in Wasser-in-Öl-Emulsionen von hoher Viskosität mit außerordentlich hoher Phasenbeständigkeit zwecks Verwendung in Insektiziden, Cremes und Salben. Starkes Mischen des Oxids mit Wasser führt zu einer Wasser-in-Luft-Emulsion bzw. -Suspension, in der die feinen Wassertropfen als erste Phase in Luft durch eine Grenzschicht aus äußerst kleinen Oxidteilchen stabilisiert werden. Die US-PS 3393 155 (Spalte 5, Zeile 2 bis 3) lehrt, daß wäßrige Lösungen von Stoffen wie Glycerin, in der wäßrigen dispersen Phase Pharmazeutika und Kosmetika zugesetzt werden können. Die einzige kommerzielle Verwendung von Wasser-in-Luft-Emulsionen beruht auf der hydrophoben Kieselerde als frei fließendem Pulver als lockeres Bett für die Keimung von Samen, die schwer zum Auskeimen zu bringen sind (US-PS 3710510).

Die hydrophoben Metalloxide können auf die Oberflächen durch Mischen oder durch Stäuben aufgebracht werden. Überzüge können mit Harzbindemitteln in flüssigem oder trockenem Zustand formuliert werden, wonach sie durch Aufsprühen, als Wirbelschichtbett oder durch elektrostatisches Beschichten oder durch ein in einen Behälter eingeschlossenes Treibmittel zur Anwendung gelangen. Diese Anwendungsformen sehen jedoch weder Flüssigkeit-in-Luft-Emulsionen vor, noch die Verwendung von derartigen Emulsionen zum Aufbringen der Komponenten auf ein bestimmtes Objekt oder als Aerosol. Aerosole werden durch feinste Verteilung von Teilchen in Luft hergestellt. Transpiration verhindernde Sprays, die Teilchen liefern mit einer Größe von unter 10 µm, können eingeatmet werden und sollten auf lange Zeit auf ihre Toxizität hin geprüft werden, um das Risiko, das sich aus der Verwendung dieser Produkte für die Gesundheit ergibt, gegenüber ihrem Vorteil abzuwägen. Teilchen mit einer Größe von über 10 µm werden andererseits über den Nasen-Rachen- bzw. Kehlkopf-Weg entfernt und bedeuten kein erhebliches Risiko für die Gesundheit. Die aus den üblichen Treibmittel- oder Pumpenspray-Packungen frei werdenden Teilchen verringern während sie auf das zu besprühende Objekt gelangen, ihre Teilchengröße bis in einen Bereich, in dem sie eingeatmet werden können.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung war die Beseitigung der oben genannten Nachteile.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß wurde entdeckt, daß wäßrige Tröpfchen, die mit mikrokapsuliertem, Luft enthaltendem, hydrophobem Metalloxydpulver stabilisiert wurden, als pulverförmige, trockene scherkraftempfindliche Suspension formuliert werden können. Wird diese Suspension infolge der Passage durch eine schmale Öffnung oder durch Reiben, Kämmen usw. Scherkräften ausgesetzt, vereinigen sich die Tröpfchen unter Bildung einer glatten feinen Creme oder Lotion von hohem Haftvermögen. Die Teilchengröße kann dabei so kontrolliert werden, daß ein Stäuben einerseits verhindert wird, und andererseits eine Teilchengröße gewährleistet ist, die über dem Minimum der Teilchengröße liegt, die eingeatmet werden kann.

Das erfindungsgemäße Verteilungssystem sieht sehr flexible Formulierungsmöglichkeiten vor. Außerdem wurde festgestellt, daß derartige biologisch wirksamen Stoffe wie die Transpiration verhindernde Mittel, Antibiotika und Steroide, Kosmetika wie Deodorants, Duftstoffe, Haarfärbemittel, Make-ups und andere Behandlungsmittel, ferner im Haushalt verwendete Mittel, wie Insektizide, Polituren, Fleckenputzmittel und Reinigungsmittel sowie andere auf Substrate einwirkende Mittel dem Pulver oder der wäßrigen Phase der Flüssigkeit-in-Luft-Emulsion oder -Suspension zugesetzt werden können, ohne die Fähigkeit zur Bildung einer beständigen, gegenüber Scherkräften empfindlichen, in einen Behälter eingeschlossenen flüssigen Luftsuspension bzw. deren Verteilung zu beeinträchtigen.

Die Anwendung der Scherkräfte verwandelt die pulverförmige Substanz in ein gut haftendes Wasser (Lotion), das je nach der gewünschten Wirkung nach Aufbringen der pulverförmigen Substanz auf das Substrat und nach Anwendung von Scherkräften, wie z. B. beim Einreiben des Körpers, Kämmen des Haars oder Aufbringen auf Möbel mit Hilfe eines Lappens rasch oder langsam trocknet. Wäßrige Luft enthaltende Mikrokapsulierungen von gewöhnlich unverträglichen Stoffen können zusammen in demselben System und in derselben Packung enthalten sein, wobei die unverträglichen Stoffe beim Reiben, Kämmen oder Wischen zur Erzielung der gewünschten Wirkung miteinander zur Reaktion gebracht werden. Unter gewöhnlichen Umständen flüssige Substanzen, wie Wasserstoffperoxid- oder Calciumhypochloritlösungen können in wäßrige Lösungen verwandelt werden; Luft enthaltende Mikrokapsulierungen in fester Form können in flüssige Form, Wasser oder Cremes überführt werden, sobald Scherkräfte wirksam sind. Die Freisetzung der lokal angewandten bioaktiven Stoffe, die in den Luft enthaltenden wäßrigen Mikrokapsulierungen enthalten sind, kann nach Anwendung der Scherkräfte verzögert werden.

Die pulverförmige Substanz, die eine wäßrige, Luft enthaltende Mikrokapsulierung des bioaktiven Stoffes, Duftstoffes, Reinigungsmittels oder einer anderen Mittels darstellt, das auf das Substrat aufgebracht werden soll, kann entsprechend der jeweiligen Anwendungsweise auf eine bestimmte Scherempfindlichkeit eingestellt werden. So z. B. kann ein Oxydation-Haarfärbemittel, enthaltend den eigentlichen Farbstoff und ein in einer einzigen Packung verträgliches Oxydationsmittel, mit einer derartigen Scherempfindlichkeit formuliert werden, daß bei Anwendung auf das Haar die Luftermulsion gebrochen wird, wodurch die wäßrigen Mikrokapsulierungen des Färbemittels und das Oxydationsmittel miteinander verschmelzen und reagieren. Auch solche Produkte wie Möbelpulver und Polituren können erfindungsgemäß formuliert werden. Das Produkt wird auf das jeweilige Möbelstück aufgestäubt und verwandelt so infolge des Wischens in ein creme- oder lotionartiges Reinigungsmittel bzw. in eine entsprechende Politur. Als Kosmetika in Frage kommende Pulver verwandeln sich auf den Körper aufgebracht in angenehme, haftende, jedoch nicht klebrige Lotionen, die ausgezeichnet kühlen. Dabei kann es sich um Duftstoffe oder Deodorants handeln. Eine andere Art von Produkten sind Analgetika, die äußerlich angewandt werden, d. h. eingerieben werden und aus einem wärmeerzeugenden System, kombiniert mit Gegenmitteln, bestehen, was bei Arthritis und Rheumatismus eine vorübergehende Befreiung von den Schmerzen bringt. Wird das betreffende Produkt eingerieben, setzen die wäßrigen Mikrokapseln die thermogenen Stoffe frei, d. h. sie erzeugen Wärme, und die Gegenreizmittel produzieren ihrerseits den typischen heiß-kalt-Effekt. Kennzeichnend für die vorliegende Erfindung ist auch die Anwendbarkeit als Fleckenentferner, welche die wäßrigen Mikrokapseln aus einem Pulver in ein Wasser verwandeln, das in den betreffenden Fleck eingerieben wird. Während des Trocknens geht der Schmutz in den getrockneten Rückstand über, der dann abgeburstet werden kann.

Das Verteilungssystem besteht im allgemeinen aus einem Behälter, der eine Kammer zur Aufnahme der Flüssigkeit-in-Luft-Suspension und eine Austrittsöffnung für die Verteilung der Zusammensetzung umfaßt. Im Falle der Verwendung von Pulver kann der Behälter aus Kunststoff oder Glas bestehen und eine perforierte Spitze aufweisen. Die pulverförmige Suspension kann durch Schütteln verteilt werden. Der Durchmesser der Öffnung kann so bemessen sein, daß die Pulverteilchen ohne oder mit Scherbeanspruchung hindurchtreten, wobei gewöhnlich die Teilchen beim Durchtritt durch die Öffnung destabilisiert werden. Die vollständige oder teilweise Destabilisierung zu einer kontinuierlichen oder lotionähnlichen Dispersion des Pulvers in der wäßrigen Phase kann nach Aufbringen der Suspension auf die Oberfläche durch Reiben erfolgen.

Das bevorzugte Verteilungssystem besteht darin, daß die Suspension während ihres Transports durch die Öffnung teilweise stabilisiert wird. Der Transport der Flüssigkeit-in-Luft-Suspension der Flüssigkeitströpfchen, die durch das hydrophobe Metalloxid stabilisiert sind, durch eine Öffnung führt zu einer teilweisen Destabilisierung der Grenzschicht und zum Verschmelzen der Teilchen von größerem Durchmesser infolge der Scherkräfte beim Durchtritt durch die Öffnung. Die Zunahme der Teilchengröße infolge des Verschmelzens kann so kontrolliert werden, daß sie die minimale Teilchengröße, die eingeatmet werden kann, übersteigt, vorzugsweise so, daß die Inhalationsgefahr auf ein Minimum reduziert ist.

Die bioaktiven Mittel bzw. Kosmetika, wie Deodorants, können dem Pulver bzw. der wäßrigen Phase der Flüssigkeit-Luftemulsion der -Suspension zugesetzt werden ohne die Fähigkeit zur Bildung der in einem Behälter eingeschlossenen Flüssigkeit-Suspension bzw. die Verteilung der miteinander verschmelzenden Teilchen zu beeinträchtigen.

Während Treibmittel, Aerosole oder Pumpsprays eine kleine Teilchengröße und nur wenig oder gar kein Wasser oder Alkohol zur Bildung einer trockenen Anwendungsform aufweisen müssen, kann das erfindungsgemäße System eine hohe Teilchengröße aufweisen und erhebliche Mengen an Wasser (60–70%) enthalten und dabei noch rasch trocknen.

Es überrascht, daß das die erhebliche Wassermenge ein rasches Trocknen des verteilten Materials nicht verhindert. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen dem druckbeaufschlagten Aerosol und Pumpsprays einerseits und dem erfindungsgemäßen System andererseits besteht darin, daß bei den zuerst genannten Produkten die Teilchengröße während des Transports aus dem Behälter auf das Objekt abnimmt, während erfindungsgemäß die Teilchengröße zunimmt.

Das erfindungsgemäße drucklose Verteilungssystem besteht aus einem Behälter mit einer Kammer zur Aufnahme der mit einem hydrophoben Metalloxid stabilisierten Suspension aus wäßrigen Tröpfchen und einem Ventil mit einer Austrittsöffnung, die so bemessen ist, daß eine vorgegebene Scherkraft und eine entsprechende Destabilisierung der Suspension eingestellt werden können. Der Behälter ist so bemessen, daß die Suspension durch die Öffnung, ggf. durch einen Gasstrom getrieben wird. Der Behälter kann Mittel enthalten, die es ermöglichen, zur Ergänzung des Gasstromes zwecks Verteilung der Suspension durch die Öffnung Außenluft zuzuführen.

Eine Ausführungsform des Verteilungssystems kann aus einem elastischen, flexiblen Behälter bestehen mit einer Kammer zur Aufnahme der Flüssigkeit-Luftsuspension, einem Ventil mit einer Mischkammer und einer Dampföffnung, Mittel zur Zufuhr der Suspension zur Mischkammer und einer Austrittsöffnung, wobei bei Zusammendrücken des Behälters der Dampf und die Suspension in die Mischkammer eintreten, sich miteinander vermischen und durch die Austrittsöffnung ausgestoßen werden, wodurch eine Suspension der pulverkapsulierten Tröpfchen gebildet wird, die zumindest teilweise während des Transports auf dem Objekt miteinander verschmelzen. Andere mögliche Verteilungssysteme, welche die erforderliche Scherbeanspruchung wahrnehmen, bestehen aus Pumpsprays, Druckverteilern vom Taschen- oder Kolbentyp usw.

Das neue System der Verteilung von Produkten in Aerosolform bedient sich eines einfachen, billigen und hochwirksamen drucklosen Systems. Dieses ist in der Lage, kleine Teilchen im Aerosolbereich frei zu setzen, wobei die einzige Stoßkraft der Überdruck auf den elastischen Kunststoffbehälter darstellt. Überdies fühlt sich der Spray trocken an, obwohl die Formulierung, in der üblicherweise erhebliche Wassermengen enthalten kann. Dank diesem Wasser kann der Spray in Form einer feinen Creme oder eines Wassers eingetrieben werden.

Während die druckbeaufschlagten Produkte, wie transpirationverhindernde Mittel und Deodorants, Haarsprays, Rasierschäume, Insektizide, Duftstoffe, Mittel zum Inhalieren, usw. von 0,25% Treibmittel im Falle von unlöslichen komprimierten Gasen wie Stickstoff, bis zu 90% im Falle von verflüssigten Treibmitteln, gewöhnlich im Bereich von 1,4–5,6 kg/cm² enthalten, ist bei der drucklosen Verteilung die Luft das Vehikel. Die am weitesten verbreitete Aerosolkategorie, nämlich die der transpirationverhindernden Sprays, sind im allgemeinen Suspensionen von entsprechenden Pulvern, überwiegend in einem Treibmittel. Demgegenüber sind die die Transpiration verhindernden Salze erfindungsgemäß in Luft suspendiert (Luftemulsion). Diese Produkte liefern zwar einen trockenen Spray, das Aerosol jedoch zeigt neben anderen Nachteilen auch eine unangenehme klebende Wirkung. Von Bedeutung ist, daß die erfindungsgemäßen Produkte keine Pulver sind. Obwohl sie in „Pulverform“ vorliegen, unterscheiden sie sich von Pulvern in jeder Hinsicht. In Tabelle I wird das wäßrige kapsulierte Vehikel des Systems näher beschrieben.

Tabelle I

Bestandteile	Pulver In den meisten Fällen Feststoffe, keine nennenswerte Absorption von Flüssigkeiten, verbleibt als Teilchen und frei fließfähig	Wäßrige Mikrokapseln Bis zu 90 % H ₂ O, verbleibt als Teilchen und frei fließfähig (Wasser-in-Luft-Emulsion)
PHYSIKALISCHER ZUSTAND	Pulver	„pulverförmige Substanz“; mit Flüssigkeitseigenschaften
TEILCHENGROSSE	festgelegt	Während der Verteilung und Anwendung in der Bewegung kontrollierbar
DICHTE	Festgelegt	In einem weiten Bereich einstellbar; Dichte kann während der Verteilung und der Anwendung verändert werden.
FORMULIERUNGS- MÖGLICHKEITEN	Sehr beschränkt	Sehr groß
PRAKTISCHE ANWENDUNG	Bestenfalls Gleiten und Gefühl von Talk	Kann als trockener Spray (ähnlich einem Antitranspirationsaerosol) verteilt oder als Creme oder Lotion je nach dem Produkt eingerieben werden.
FORM DER VERTEILUNG	Als Pulver	Als Aerosol oder als Pulver

Der Wirkstoff kann in der wäßrigen Phase gelöst, darin als Emulsion oder Suspension dispergiert oder der pulverförmigen Phase zugesetzt werden. Antitranspiratorisch wirksame Salze, wie Aluminiumchlorhydrat können jeder der beiden Phasen zugesetzt werden. Das erfindungsgemäße System kann auch zur Verteilung anderer Produkte wie Kosmetika, Deodorants, Haarfärbemittel, Pharmazeutika, Haushaltsmittel wie Ofenputzmittel, Insektizide, Fleckenputzmittel und andere, verwendet werden.

Das erfindungsgemäße System gewährleistet eine gute Haftung auf dem Objekt, Atmungsfähigkeit, gute Abdeckung, verhindert jedoch Verschuß, Anhäufung, Backen im Behälter und an der Haut, gewährleistet hohe Gleiteigenschaften, kontrollierte Kühlung, ist kosmetisch hochwertig, sicher und wirksam und stellt ein wirtschaftliches Produkt dar.

Diese und viele andere Eigenschaften und zusätzlichen Vorteile der Erfindung gehen aus der nachfolgenden Beschreibung im Zusammenhang mit den beigefügten Zeichnungen hervor.

Fig. 1 zeigt eine schematische Ansicht des erfindungsgemäßen Behälters vor der Verteilung;

Fig. 2 zeigt eine schematische Darstellung des Behälters während der Verteilung;

Fig. 3 zeigt eine schematische Darstellung der mikroverkapselten wäßrigen Phase; und

Fig. 4 zeigt die Abhängigkeit zwischen Mischdauer und Dichte für ein typisches Beispiel der erfindungsgemäßen Massensuspension.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Entsprechend Fig. 1 kann eine Ausführung des drucklosen Verteilungssystems eine Spritzflasche 10 sein, die im allgemeinen aus einem biegsamen Behälter 12 besteht, der zweckmäßigerweise aus einem elastischen synthetischen organischen Harz, wie Polyäthylen von mittlerer Dichte, geformt ist, enthaltend eine untere Kammer 14, die eine Ladung 16 der Wasser-in-Luft-Emulsion oder -Suspension mit dem Wirkstoff aufnimmt. Ein Ventil 18 verschließt das obere Ende des Behälters 12. Es wird von den Wänden der Mischkammer 20 gebildet. Von der Mischkammer 20 in das Beschickungsmaterial 16 reicht das Tauchrohr 22. Die Dampföffnung 24 steht mit der Luft im oberen Raum 26 in Verbindung, und die Austrittsöffnung 28 mit der Umgebung. Wird entsprechend Fig. 2 der Behälter manuell durch Fingerdruck verdichtet, gelangt Luft aus dem Raum 26 durch die Dampföffnung 24 in die Kammer 20, wobei das Beschickungsmaterial 16 gleichzeitig durch die untere Öffnung 29 hindurchtritt und über das Tauchrohr 22 in die Kammer 20 gelangt. Nach Aufhören des Fingerdruckes füllt der Behälter seine Speicher erneut auf und Luft gelangt in den Raum 26 durch die Austrittsöffnung 28 und die Dampföffnung 24. Sind der Durchmesser der Dampföffnung 24 und des Tauchrohres 22 aufeinander abgestimmt, kann das Produkt im wesentlichen unter den selben Bedingungen wie bei Aufrechtstellung, wenn der Behälter 12 gekippt ist, verteilt werden. Im allgemeinen werden bei jedem Druck des Behälters 40 bis 400 mg, gewöhnlich 75 bis 250 mg verteilt, je nach der Dichte der Wasser-in-Luft-Suspension oder -Emulsion und dem Grad der gewünschten Scherkraft.

Die Scherbeanspruchung der das Beschickungsmaterial ausgesetzt ist, ist eine direkte Funktion der Geschwindigkeit des Materials mit der es durch die Austrittsöffnung austritt und eine umgekehrte Funktion zum Durchmesser der Austrittsöffnung. Fig. 3 zeigt die mikroverkapselte wäßrige Phase 40. Bei der Durchführung des Prozesses vereinigen sich die primären hydrophoben Metalloxydteilchen 42 miteinander unter Bildung kettenförmiger Teilchen 44, die die starke Tendenz zeigen, miteinander unter Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes oder einer Gitterstruktur 46 zu reagieren, und dabei die diskreten Wasserkügelchen 48 mit ca. 70 Teilen Luft, die im Hohlraum festgehalten ist, zu verkapseln. Werden die wäßrige Phase und das hydrophobe Metalloxyd einer hohen Scherbeanspruchung durch Mischen ausgesetzt, werden die Wassertröpfchen 48 in der dreidimensionalen Gitterstruktur gefangen, wobei die Luft die kontinuierliche Phase der Dispersion darstellt. Die luftgepolsterten hydrophoben Aggregate umgeben dann die kleinen Wassertröpfchen und verhindern so ein Zusammenfließen und stabilisieren auf diese Weise das System. Wird die Scherbeanspruchung zu stark, was beim Transport durch die Austrittsöffnung 28 der Fall ist, verschmilzt die wäßrige Phase gänzlich oder teilweise. Zu einem totalen Verschmelzen kann es auf der Objektoberfläche durch Reiben des Materials am Körper oder durch Kämme des Produktes durch das Haar kommen.

Der optimale Einsatz des Systems und die optimale Spraywirkung hängen ab von der verteilten Teilchengröße und ihrer Dichte, von der Größenänderung und von der Dichte der Teilchen während des Transportes auf das Objekt, der Transportgeschwindigkeit, dem Grad der Hydrophobizität und der Art der Anwendung (trocken, feucht oder cremig). Der optimale Einsatz des Systems hängt außerdem von der Scherfestigkeit der Suspension ab, die ihrerseits von folgenden Faktoren beeinflusst wird:

1. Verhältnis des hydrophoben Metalloxyds zur wäßrigen Phase;
2. Art des hydrophoben Metalloxyds;
3. Menge und Art der aktiven Komponenten;
4. Menge und Art des Systems an Zusätzen;
5. Verfahrenstechnik;
6. Parameter des Transportsystems.

Die Synthese des hydrophoben Metalloxyds durch Umsetzung von Metalloxyden und Nichtmetalloxyden, insbesondere von kolloidalen Kieselerden, mit verschiedenen siliziumorganischen Verbindungen, ist bereits weit entwickelt worden. Die verschiedenen siliziumorganischen Verbindungen, die zumindest eine funktionelle Gruppe pro Molekül aufweisen, können, an dieser Gruppe mit den OH-Gruppen auf der Oberfläche des Metalls bzw. der Nichtmetalloxide umgesetzt werden. Das resultierende Reaktionsprodukt ist ein Metall- oder Nichtmetalloxid, das auf seiner Oberfläche chemisch gebundene siliziumorganische Gruppen aufweist, die durch die allgemeine Formel



dargestellt werden können, wobei e die Oxidfläche darstellt, O Sauerstoff, M ein Metall oder Nichtmetall wie Si, R ein Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkoxy oder eine Aryloxygruppe, a eine Zahl von 1 bis 3, X eine Halogen oder Hydroxylgruppe, b eine Zahl von 0 bis 2, und $a + b = 3$ bedeuten.

Die siliziumorganischen Gruppen werden in einer solchen Menge auf die Oberfläche des Metalloxyds aufgebracht, daß diese hydrophob wird. Im allgemeinen werden 50% der Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche wie die Silanolgruppen umgesetzt, ein anderer Fall ist ca. 70%. Entsprechend US-Patent Nr. 3393 155 oder andere PS'en wie US-Patent Nr. 2510 661, 2589 705, 2 052 06, 2705 222 und 3023 181, kann hydrophobe, pyrogene Kieselerde hergestellt werden.

Bei der Bereitung der Dispersion der wäßrigen Flüssigkeit in den feinen Feststoffteilchen können erfindungsgemäß zusätzlich auch anstelle der hydrophoben, pyrogenen Kieselerden der US-PS 3393 155 hydrophobe Metalloxide mit einem durchschnittlichen sphärischen Durchmesser von unter ca. 100 nm, typischerweise 1 bis 20 nm, verwendet werden. Zum Beispiel können auch andere feinverteilte Oxide wie Aluminiumoxid, Titanoxid, Zirkoniumoxid, Vanadiumoxide, Eisenoxide oder Oxidgemische mit oder ohne Kieselerde die Oxidteilchen bilden, ob sie nun auf pyrogenem Wege hergestellt werden oder auf andere Weise, wie z. B. durch Naßausfällung. Naß ausgefällte Kieselerden, wie solche, die durch Ansäuerung oder Neutralisation von wäßrigen Alkalimetallsilikatlösungen hergestellt werden, bilden ein ideales Ausgangsmaterial, sofern sie in Kugelform der gewünschten Feinheit vorliegen. So z. B. beschrieben die US-PSen 2865 777, 2900 348, 2913 419, 2995 422, 3 107 91, 3034 913, 3 172 726, 3 208 823 und 3 250 595 einige der verschiedenen Techniken zur Ausfällung von feinverteilten Kieselerden aus wäßrigem Medium in einer Form, die nicht klebt und kein leimartiges Aussehen hat, wonach gewaschen, getrocknet und zu einem kolloidalen Pulver weiterverteilt wird.

Spezifische Beispiele für Si-organische Verbindungen, die oft mit kolloidalen Metalloxyden zur Bindung von Oberflächenstrukturen wie den beschriebenen umgesetzt werden, sind:

organohalogensilane, wie $(CH_3)_3SiCl$, $(CH_3)_2SiBr_2$, $(CH_3)_2SiCl_2$ und $(C_4H_9)_3SiCl$; Organosilylamine wie $H_3O_3Si(CH_2)_3-NH(CH_2)_2NH_2$ und $(CH_3O)_2Si(CH_3)SiCH_2CH(CH_3)-CH_2NHCH_2CH_2NH_2$;

organodisilazane wie $(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$ und $(C_4H_9)_3-SiNHSi(C_4H_9)_3$, etc.

In den meisten Fällen wird die Oberflächenbehandlung so geartet sein, daß insgesamt mindestens 0,5%, vorzugsweise mindestens 1%, bezogen auf das Trockengewicht der behandelten Metalloxydteilchen, Organogruppen gebunden werden. In vielen Fällen, insbesondere bei den am bevorzugtesten verwendeten Oxiden mit hoher Oberflächenentwicklung, hat die Organogruppenkonzentration 2 Gew.-% oder darüber zu betragen.

Beispiele für im Handel erhältliche hydrophobe Kieselerden sind:

Abbildung 2

KIESELERDE	TYP	HERSTELLER
QUSO WR50	Naßausfällung	Philadelphia Quartz
QUSO WR82	Naßausfällung	Philadelphia Quartz
Aerosil R 972	Pyrogene Kieselerde	Degussa
Tullanox 500	Pyrogene Kieselerde	Tulco Inc.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Metalloxyd enthält erhebliche Mengen an eingeschlossener Luft in konstanter Form. Die Luft wird bei der Hydrophobisierungsreaktion zurückgehalten, was eine sehr geringe Schüttdichte (nur 0,06 g/cb) bedingt. Die Schüttdichte der hydrophoben Metalloxide beträgt ca. 2 g/cc. Die Dichte der Wasser-in-Luft-Emulsion kann ca. 0,30 bis 1,5, gewöhnlich ca. 0,45 bis 0,90 betragen.

Die pyrogen hergestellten Metalloxide haben mehr Luft eingeschlossen als ihre ausgefällten Entsprechungen, was eine Masse von geringerer Dichte bewirkt. Bei jedem System verleiht das pyrogene Material der Masse erheblich mehr Scherfestigkeit als die ausgefällten Metalloxide. Ist eine größere Scherfestigkeit und somit feuchte bis cremige Anwendungsart erwünscht, kann das ausgefällte Metalloxyd zweckmäßiger sein als die pyrogene Entsprechung. Umgekehrt kann letztere eher bei einer schärferen, trockenen Anwendungsart angewandt werden. Aufgrund der Zahlen kontrollierbarer Variablen kann jedoch jede Art von Metalloxyd zu einem ganzen Spektrum von Anwendungsmöglichkeiten formuliert werden.

Das Verhältnis des hydrophoben Metalloxyds zur wäßrigen Flüssigkeit kann 1/1 bis 50/1, im allgemeinen 5/1 bis 20/1, betragen. Ist das Verhältnis zwischen Oxid und Wasser hoch, bei gleichbleibenden sonstigen Faktoren, erweist sich die mikrokapsulierte, wäßrige Masse als schärfer infolge der mechanischen Verdichtung des Oxids an der Grenzfläche zwischen Wasser und Luft, was einen zusätzlichen Reibaufwand erforderlich macht, wenn die Masse die Düse passiert, um ein entsprechendes Scheren zu bewirken, sofern dies erwünscht ist, was zu einem totalen oder teilweisen Zusammenfließen der wäßrigen Phase unter Ansteigen der Teilchengröße und der Dichte führt. Ist umgekehrt das Verhältnis zwischen Oxid und wäßriger Phase niedrig, ist die Scherfestigkeit der Masse geringer, wenn diese die Düse passiert. Bei jedem System werden die physikalischen Eigenschaften zumindest beeinflußt, wenn die Düse ausreichend groß ist, um einen minimalen Einfluß auf das Scheren der Masse auszuüben. Das Scheren und damit das Zusammenfließen führen zu einem Ansteigen der Teilchengröße und der Dichte beim Transport auf das Objekt und auf diesem selbst.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten gewöhnlich 1–15 Gew.-% hydrophobes Metalloxyd, 25 bis 98,9 Gew.-% Wasser und 0,1 bis 60 Gew.-% zu verteilendes Material.

Ein minimales Mischen zur Bildung der Wasser-in-Luft-Dispersion gewährleistet den größten Grad an Scherfestigkeit bei der Passage der Masse durch die gegebene Ventildüse. Bei fortgesetztem Mischen verliert die Masse die Scherfestigkeit, was schließlich bei einem genau definierten Punkt ein Kollapieren der Suspension bewirkt, wobei unter völligem Zusammenfließen cremiges Material erhalten wird. Die Durchführung des Prozesses ist also eine Funktion der Art des hydrophoben Metalloxyds. Die pyrogenen hydrophoben Metalloxyde halten einem wesentlich stärkeren Scheren stand als die entsprechenden Systeme mit gefällten hydrophoben Metalloxyden. Im allgemeinen werden die vorgemischten Feststoffe dem Flüssigkeitsstrudel in einem bei hoher Geschwindigkeit arbeitenden Mischer zugesetzt und während 2 bis 600 Sekunden, gewöhnlich 5 bis 300 Sekunden gerührt. Die vorgemischten Pulver und die wäßrige flüssige Phase können aber auch schon vorkombiniert und dann wie oben beschrieben gemischt werden.

Ausführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße System wird durch die nachfolgenden Beispiele näher beschrieben und illustriert, sind jedoch nicht als Einschränkung der Erfindung aufzufassen.

Beispiel 1

Bestandteile	Gew.-%
Aluminiumchlorhydrat	25
nicht greifbares Pulver	
hydrophobe Kieselerde	4-6
Zinkstearat	4
Wasser	67-65

Zur Herstellung von schweißhemmenden Mischungen wurden in einem mit 14 verschiedenen Geschwindigkeiten arbeitenden Mischer unterschiedliche hydrophobe Metalloxyde eingesetzt.

Nach Untersuchung der Ergebnisse wurden folgende Schlüsse gezogen bzw. Erfahrungen gesammelt:

(1) Tullanox 500, 4 %, 5 % und 6 %

- durch Erhöhen der Konzentration an Tullanox 500 (wobei sämtliche übrigen Faktoren unverändert bleiben) wird es möglich, ungeachtet der Pulvermischgeschwindigkeiten länger zu mischen. Mit ansteigenden Konzentrationen an Tullanox 500 entstehen in der Wasser-Luft-Grenzflächenschicht mehr stabilisierende Teilchen, was entsprechend mehr an zusätzlicher Energie zum Zerreißen des Systems und Koaleszenz der wäßrigen Phase mit dem Ergebnis einer größeren Dichte erfordert.
- Die Dichte ist eine Umkehrfunktion der Konzentration an Tullanox 500. Eine höhere Konzentration Tullanox 500 ergibt nicht nur eine luftbeständigere Konfiguration, sondern beeinflusst aufgrund der niedrigen Schüttdichte von $0,6\text{g/cm}^3$ die Dichte des Systems direkt. Dies ist aus den unten angeführten Beispielen ersichtlich:

1) 10%iges Tullanox 500

	Gew.-%	Dichte	$\text{cm}^3/100\text{g}$
Tullanox 500	10	0,06	167
Wasser	90	1,00	90

Die theoretische Dichte des 10%igen Tullanox 500-Systems ist:

2) 5%iges Tullanox 500

	Gew.-%	Dichte	$\text{cm}^3/100\text{g}$
Tullanox 500	5	0,06	83
Wasser	95	1,00	95

Die theoretische Dichte des 5%igen Tullanox 500-Systems ist:

Somit verringert sich die Dichte des Systems mit dem Anstieg der Tullanox-Konzentration von 5% auf 10% ungefähr um ein Drittel.

- Höhere Mischgeschwindigkeiten der Masse, ungeachtet der Pulvermischgeschwindigkeiten, erfordern eine kürzere Mischdauer vor der Wäßrigphasenkoaleszenz, was zu einer erhöhten Dichte führt. Demgegenüber sind bei niedrigeren Mischgeschwindigkeiten für die Masse, ungeachtet der Pulvermischgeschwindigkeiten, längere Mischdauer vor der Koaleszenz notwendig, was eine höhere Dichte ergibt.
- Von Interesse ist die Mischgeschwindigkeit für die Pulverphase. Bei 5%igem Tullanox 500 ist die Mischzeit vor der Koaleszenz eine Funktion der Mischgeschwindigkeit für die Masse, ungeachtet der Mischgeschwindigkeit der Pulverphase. Bei 4%igem Tullanox 500 ergibt sich aus der hohen Mischgeschwindigkeit der Pulverphase und den niedrigen Mischgeschwindigkeiten der Masse eine stabilere Konfiguration, was eine längere Mischdauer vor der Koaleszenz erfordert. Man glaubt, daß durch die höhere Pulvermischgeschwindigkeit zusätzlich Luft in die 4%ige Tullanox-Pulverphase eingeführt wird, die bei niedriger Mischgeschwindigkeit das System stabilisiert. Durch langsames Vermischen von 4%igem Tullanox 500 kann man wirksam eine Teilchenagglomeration fördern und/oder Luft entfernen, was bei niedrigen Masse-Mischgeschwindigkeiten ersichtlich wird; bei hohen Masse-Mischgeschwindigkeiten ist keinerlei Unterschied zwischen niedriger oder hoher Pulvermischgeschwindigkeit festzustellen. Bei 6%igem Tullanox 500 macht sich eine umgekehrte Tendenz bemerkbar, und zwar wie für hohe als auch niedrige Masse-Mischgeschwindigkeiten, d. h. Ausführungen aufgrund niedriger

Aerosil 972

ischen bei hoher Geschwindigkeit, ungeachtet der Mischintensität der Pulverphase, führt zu einem kürzeren Verarbeitungsvorgang als Mischen bei niedriger Geschwindigkeit in der Masse, wobei die Intensität des Pulvermischens innerlei Wirkung auf die Verarbeitungszeit ausübt. Die erhaltenen Angaben zeigen an, daß für eine gegebene Konzentration an hydrophober Kieselerde die stabilsten Systeme, nach unten abnehmend, folgendermaßen angeordnet sind:

Tullanox50
Aerosil R972
QUSO WR50
QUSO WR82.

ist ersichtlich, daß die Bedingungen beim Mischen einen Faktor bei der Feststellung des Scherkraftpotentials für ein beliebiges System darstellen.

In der Regel sollten Verteiler- oder Tauchrohr einen ausreichenden Raum aufweisen, damit die Masse ohne Zusammenbacken oder Verdichtung ungehindert durch das Ventil hindurchfließen kann. Das Gleichgewicht zwischen der End- und der Dampfaustrittsöffnung sowohl als deren absolute Ausmaße (wobei sämtliche anderen Faktoren gleich bleiben) regeln die Herstellungsgeschwindigkeit, die Teilchengröße und die Dichte beim Austritt des Produktes aus dem Ventil und somit die Anwendungseigenschaften. Das ganze Phänomen gründet sich auf der Scherkraft bzw. -wirkung.

Es scheint, daß wenn die Dampfaustrittsöffnung verhältnismäßig größer im Vergleich zur Endöffnung gehalten wird, die Menge an sich mit der Masse vermischenden Luft im Ventilgehäuse proportional groß ist, was eine geringe Ablieferungsgeschwindigkeit ergibt.

Es scheint auch, daß man das Scherpotential oder den Scherwiderstand der Masse sowie die tatsächliche Scherkraft durch das Ventil sorgfältig zwecks Erreichen der erforderlichen Produkteigenschaften abstimmen muß. Außerdem, falls der Spray in eine Creme mittels Verreibung umgewandelt werden soll, ist dieser Faktor in die Scherkraftgleichung miteinzubeziehen. Zur Erhöhung der Zuführungsgeschwindigkeit bei gleichzeitigem Erhalten derselben Anwendungseigenschaften muß man die Endöffnung durch Einstellen der Dampfaustrittsöffnung und des Scherpotentials der Masse erweitern, damit eine Scherkraft erreicht wird, welche die erforderliche Austrittsgeschwindigkeit, Spraykonfiguration, den Trockenheitsgrad, die Geschmeidigkeit usw. bedingt.

Empirische Werte für die Durchmesser von Auslaßöffnung, Tauchrohr und Dampfaustrittsöffnungen sind:

Endöffnung	0,4–3,17 mm
Dampfaustrittsöffnung	0,39–2,0 mm
Innendurchmesser des Tauchrohrs	0,79–2,78 mm

Derartige Öffnungsdurchmesser gestattet eine Verteilung von Teilchen mit Ausmaßen von 0,5 bis 100 µm oder größer, während der Transportes oder nicht später als bei Erreichen des Objekts.

Das Scherpotential oder die Scherfestigkeit des Systems ergeben sich aus der Gesamtscherkraft, welche während der Passage an der Endöffnung wirkt und eine partielle Koaleszenz der wäßrigen Phase bewirkt, sowie einer weiteren Scherwirkung der Masse beim Verreiben auf der Haut, was eine zusätzliche Koaleszenz hervorruft. Eleganz und Wirkung der Lotions und Cremes (aus der pulverförmigen Substanz) für kosmetische und pharmazeutische Zwecke wird durch Versetzen mit dem System nicht negativ beeinflussenden Mitteln in einer im allgemeinen für die Anwendung vorgesehenen Konzentration verbessert. Zu derartigen Mitteln gehören gut verträgliche anfeuchtende Polyole wie Glycerin, Propylenglycol und Sorbitol; Sonnenschutzmittel wie Aminobenzoesäure sowie andere Benzoat- und Cinnamatderivate; desodorierende Chemikalien wie Formaldehyd bildende Verbindungen und halogeniertes Phenyl sowie andere aromatische Derivate; schweißhemmende Chemikalien wie Aluminium- und Zirkoniumsalze; therapeutische Substanzen, einschließlich Steroide und Antibiotika; Pigmente allgemein gebräuchlicher für Schminkartikel wie Gesichtspuder, Lippenstifte, Lidschatten und Rouges; (Hautreinigungsmittel oberflächenaktiv) vom kationischen, nicht ionischen und amphoterischen Typ, einschließlich äthoxylierte Phenoxyphenolderivate, Alkylsulfatsalze und Diazoliniumderivate; viskositätsändernde Reagentien, einschließlich Polyvinylpyrrolidon, wasserlösliches Acrylat und Cellulosepolymerisate, sowie Naturharze, einschließlich Guaran, Alginat und Carraghenate; schließlich aufweichende, konditionierende und modifizierende Mittel, einschließlich äthoxylierte und propoxylierte Fettsäureester, Saccharose-fettsäureester, Lanolinderivate und kationische Polymere, welche üblicherweise zur Konditionierung von Haar und Haut verwendet werden. Zur Verbesserung der Hautadhäsion finden metallische Fettsäureester wie Aluminium-, Magnesium-, Calcium- und Zinkstearate Verwendung. Für ein verbessertes Gefühl auf der Haut beim Auftragen des Produktes kann man das System mit Stärken und feinen Talken versetzen. Zu den das System beeinflussenden Zusätzen gehören Öle, Lösungsmittel und oberflächenaktive Mittel. In der Regel sind Chemikalien mit einer großen wasserstoffbindenden Fähigkeit besser systemverträglich als Zwischenprodukte mit einer geringen Wasserstoffbindefähigkeit. So sind z. B. Lösungsmittel wie Äthanol, Glycerol oder Propylenglycol verträglicher als Xylenol oder chlorierte Lösungsmittel; oberflächenaktive Mittel, wie unverzweigte Alkylsulfate sind verträglicher als äthoxylierte Fettsäuren, obwohl das oberflächenaktive Mittel weniger oleophil und systemverträglicher wird, wenn das Äthoxylat den überwiegenden Anteil des Moleküls bildet (wie FEG 2000-Stearat). Sämtliche Öle üben tatsächlich eine grundlegende Wirkung auf das System aus. Der Reaktionsmechanismus beinhaltet ein Vernetzen des hydrophoben Metalloxids, wodurch Luft verdrängt und ein Zusammenbruch des Systems bewirkt wird. Jedoch kann man das System beeinflussende Zusätze, wie Lipide, dem System durch Dispersion in der wäßrigen Phase als Öl-in-Wasser-Emulsion hinzufügen. Auf diese Weise ist ersichtlich, daß man eine gesteuerte Destabilisierung, die sich als gewünschter Schergrad beim Durchlaufen der Masse durch das Ventil bzw. der Düse auswirkt, durch vernünftige Zugabe von verhältnismäßig wenig wasserstoffbindenden Lösungsmitteln, oberflächenaktiven Mitteln und Lipiden erreichen kann; diese Mittel können zur Erhöhung des Anfeuchtungsgrades, der Geschmeidigkeit und Eleganz bei der Anwendung beitragen.

Das Grundsystem ist außerordentlich hydrophob trotz der Tatsache, daß es bis zu 90% Wasser enthalten kann. Trotz des Wassergehalts nimmt das System die Eigenschaften des hydrophoben Metalloxids an. Bei vielen Erzeugnissen ist Wasserabweichung eine äußerst wünschenswerte Eigenschaft, z. B. bei Schminkutensilien und gewissen Pharmazeutika mit topicaler Wirkung, damit eine Langzeitschutzwirkung gegen Abwaschen durch Wasser, Luft und Körperausscheidungen oder gegen Einwirkung von Feuchte auf die geschützten Stellen sowie eine kontrollierbare Schutzschicht bzw. Unterlage für die Wirkstoffe erreicht wird. Der Grad an Wasserabweisung kann durch Verändern der hydrophoben Grenzflächenschicht variiert werden. Wenn man die kohäsiven Kräfte der kontinuierlichen hydrophoben Grenze verringert oder unterbricht, wird die Masse scherkraftempfindlicher; dabei ist der Grad an Koaleszenz und des Zusammenbruchs der wäßrigen Phase eine Funktion der Scherkraftintensität beim Durchlaufen der Masse durch die Düse, dazugerechnet eine darauffolgende beliebige Reinigungswirkung auf die Haut.

Die Wasserempfindlichkeit kann man ebenfalls durch Verändern des hydrophil-lipophilen Gleichgewichts des Systems steuern, oder aber durch Zugabe von hydrophilen Komponenten, wie hydrophile Hydrokolloide oder hydrophile Metalloxide, in einer für das Zerreißen der Kontinuität der hydrophoben Metalloxydkomponente und zum Erreichen des gewünschten Grades an Wasseraufnahmefähigkeit genügenden Menge.

Ein besonderes Anwendungsgebiet des erfindungsgemäßen Systems ist die Verteilung eines schweißhemmenden Mittels. Weiter unten folgt eine entsprechende grundlegende Zusammensetzung:

Bestandteile	Menge in Gew.-%
Schweißhemmer	5-45
hydrophobe Kieselerde	3-10
Metallstearat	0-5
Wasser	30-80
Scherkraftregler, z. B. Äthanol oder ein oberflächenaktives Mittel	0-05

Die Mischung kann auch mit anderen Zusätzen, wie Talk oder unlösliche Stärke, in Mengen bis zu 25%, vorzugsweise 5-15%, versetzt werden.

Das Verteilen des schweißhemmenden Mittels bildet eines der wichtigsten Anwendungsgebiete des erfindungsgemäßen Systems. Das Ministerium für Gesundheitswesen, Erziehung und Fürsorge der USA hat eine Monographie über schweißhemmende, bei Menschen verwendbare Mittel veröffentlicht. Die meisten wirksamen Schweißhemmer sind Aluminiumhalogenide bzw. deren Komplexe. Zu den repräsentativen Schweißhemmern, anwendbar im erfindungsgemäßen Verteilungssystem, gehören:

- Aluminiumbromhydrat
- Aluminiumdichlorhydrat
- Aluminiumchlorhydrat PG
- Aluminiumdichlorhydrat PG
- Aluminiumsesquichlorhydrat PEG
- Aluminiumchlorid
- Aluminiumzirkoniumchlorhydrat
- Aluminiumzirkoniumtrichlorhydrat
- Aluminiumzirkoniumtrichlorhydrat
- Aluminiumzirkoniumpentachlorhydrat
- Aluminiumzirkoniumpentachlorhydrat Gly
- Aluminiumzirkoniumtetrachlorhydrat
- Aluminiumzirkoniumtetrachlorhydrat Gly
- Aluminiumzirkoniumoctachlorhydrat
- Aluminiumzirkoniumoctachlorhydrat Gly
- Aluminiumchlorhydrat
- Aluminiumsesquichlorhydrat
- Aluminiumsesquichlorhydrat PG
- Aluminiumchlorhydrat PEG
- Aluminiumdichlorhydrat PEG
- Aluminiumsulfat
- Aluminiumsulfat gepuffert
- K-Al-Sulfat
- Na-Al-chlorhydratlactat.

Das schweißhemmende Material kann man der Mischung entweder als Festprodukt oder in Lösung hinzufügen. Im ersteren Fall vermischt man das Stearat und die hydrophobe Kieselerde zusammen mit dem festen Schweißhemmer, worauf man das Gemisch in den Strudel eines Mischers einleitet, der Wasser und andere mögliche darin gelöste Stoffe enthält. Im letzteren Fall leitet man das bereits erhaltene Gemisch aus Stearat und hydrophober Kieselerde in den Strudel eines Mischers, welcher in wäßriger Phase eine Suspension oder Lösung des schweißhemmenden Mittels und möglicherweise andere in die wäßrige Phase einzubringende Stoffe enthält. Gegebenenfalls kann man das schweißhemmende Material der internen wäßrigen Phase oder der äußeren pulverförmigen Phase oder beiden Phasen hinzugeben.

Beispiel 2

Die Mischungen werden gemäß folgender Tabelle hergestellt. Jeder der Bestandteile 2, 4, 6 und 7, wenn sie jeweils enthalten sein sollten, werden vorgemischt. Auch die einzusetzenden Komponenten 1, 3 und 5 werden für die einzelnen Mischungen auf einfache Weise vorgemischt.

Nachdem man beide Vorgemische durch Einleiten des Festgemisches in den Strudel des Flüssiggemisches in einem Hochgeschwindigkeitsmischer für 5 bis 10 Sekunden.

Die Proben 142 bis 148 wurden alle mit fein- bis grobkörnigen Teilchen unter Zuhilfenahme einer Düse auf folgende Weise sprüht:

Endöffnung (Düse)	1,02 mm (0,04 inch)
Dampfaustrittsdüse	0,76 mm (0,03 inch)
Innendurchmesser des Eintauchröhrchens	1,52 mm (0,06 inch)

Tabelle 3

Probe Nr.	142	143	144	145	146	147	148
Zinkstearat	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Alkohol wasserfrei SDA 40	—	—	—	—	—	—	—
Kieselerde hydrophob*	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Glycerin	15,0	15,0	15,0	—	—	—	—
Al-Chlorhydrat, nicht fühlb. Pulver	45,0	—	15,0	—	—	18,75	45
Al-Chlorhydrat wäßr. Lösungen (50 %)	—	75,0	60,0	75,0	75,0	37,5	—
Wasser	30,0	—	—	15,0	10,0	33,75	45,0
fühlbare Dichte	0,49	0,56	0,52	0,51	0,55	0,50	0,52

Die eingesetzte hydrophobe Kieselerde wird von Degussa Inc., Tulco Inc. und der Philadelphia Quartz Company hergestellt.

Die Proben mit niedrigeren Dichten geben feinere Sprays im Vergleich zu Proben höherer Dichte. Proben 146 mit 5% wasserfreiem Alkohol zeichnen sich durch größte Teilchenabmessungen aus, wobei der Alkohol eine destabilisierende Wirkung auf das System im Zustand der Scherkraftwirkung ausübt, d.h. beim Durchlaufen der Düse. Alle Proben setzen sich als metastabile Schäume ab, die in einen cremartigen Zustand übergehen und innerhalb weniger Sekunden zu einem nicht klebrigen bzw. abtrocknenden adstringierenden Rest austrocknen.

Beispiel 3

	Gew.-%
Al-Chlorhydrat makrosphärisch TM ₉₅ (1)	25,0
Zinkstearat	4,0
Kieselerde, hydrophob (Tullanox 500) (2)	4,0
Wasser	67,0
H ₂ O/Tullanox 500	11,5/Liter

Herstellungsanleitung

- 1) Mischen (1), (2) und (3)
- 2) Zusatz von (4) zu (A) unter hochintensivem Vermischen oder
- 3) Zusatz von (4) zu (A) unter darauffolgenden hochintensivem Vermischen.

- 4) Produkt der Reheis Chemical Company, bestehend aus Hohlkugeln mit einer scheinbaren Dichte von 0,86.
- 5) Tulco, Inc. Mischdauer gegen Dichte zur Herstellung von Beispiel 3 s. Fig. 4.

Hochgeschwindigkeitsvermischen gemäß Anweisung Beispiel 3 während 65, 120 und 240 Sekunden ergibt Dichten von 0,53 bis 0,55 oder, für die Praxis betrachtet, eine gerade Linie mit demselben Grad an Koaleszenz am flachen Abschnitt der Kurve. Nach zusätzlichem Hochgeschwindigkeitsvermischen innerhalb von 32s gemäß Anleitung Beispiel 3 zerfällt die Wasser-Luft-Suspension in eine vollständig verschmolzene cremige luftige Substanz. Das ist ein außerordentlich exakter wiederholbarer Endpunkt. Zum Beweis für ein Fehlen von physikalischen Veränderungen im flachen Bereich der Kurve wurden Proben aus den drei obengenannten Mischzeiten mit folgendem Ergebnis bewertet (s. Tabelle 4, weiter unten).

Ein erhärtender, wiederholbarer, qualitativ-quantitativer Versuch wurde zum Zweck der Messung der Scherkraftwirkung auf vor- und nachverteilte Proben entwickelt. Der Test zur Bestimmung des Masse-Spray-Scherkraft-Verhältnisses umfaßt Verteilung von äquivalenten Mengen an vor- und nachverteilten Proben auf die Innenhandfläche und Zerreiben mit den Fingern dieser Proben bis zur Koaleszenz. Die Anzahl der einzelnen Reibbewegungen bei vor- und nachverteilten Proben bis zur Koaleszenz wird registriert und als Vor-Nach-Scherkraftverhältnis ausgedrückt.

Tabelle 4

Vermischungs- dauer	Dichte	Düse Endöffnung/Dampfauslaß/ Eintauchröhrchen- Innendurchmesser	austretende Menge/ Spray	Masse/Spray Vor-Nach- Verreiben	Scherverb. Vor-Nach
65 s	0,55 g/cm ³	1,3/0,76/2,28 mm	140 mg	13/9	1,4/1
120 s	0,53 g/cm ³	1,3/0,76/2,28 mm	140 mg	12/9	1,3/1
240 s	0,55 g/cm ³	1,3/0,76/2,28 mm	140 mg	12/9	1,3/1

Die drei bei 65, 120 und 240 s vermischten Proben (s. Fig. 4 und Tab. 4) lassen sich zufriedenstellend bei guter Bedeckung der Haut und ebensolcher Adhäsion versprühen. Visuell bewertet, haben die versprühten Teilchen eine mittlere Größe. Zwischen den drei Proben ist keinerlei Unterschied festzustellen: alle drei zeichnen sich durch gleiche Versprühcharakteristiken, Düsenwirksamkeit und Scherkraftkenngrößen aus.

Nächstfolgende Tabelle 5 zeigt, daß bei zusätzlichem Hochgeschwindigkeitsvermischen sich die Dichte (Koaleszenz) erhöht. Beide Proben (255 und 260 s) zeigen eine zufriedenstellende Hautdeckung und Adhäsion. Beide Proben ließen sich befriedigend versprühen.

Tabelle 5

Vermisch- dauer	Dichte	Düse Endöffnung/Dampfauslaß Eintauchröhrchen Innendurchmesser	austretende Menge Spray	Masse/Spray Vor-Nach- Verreiben	Scherverb. Vor-Nach
255 s	0,58 g/cm ³	0,13/0,08/0,23 cm	150 mg	9/3	3,0/1
		0,15/0,13/0,25 cm	160 mg	10/5	2,0/1
260 s	0,62 g/cm ³	0,13/0,08/0,23 cm	160 mg	6/3	2,0/1
330 s	0,68 g/cm ³	belüft. verschmolz. Creme, erfindungsgemäß nicht anwendbar			

Es werden Videokontrollbänder (nicht besprühte Masse) im Vergleich zu drei gesprühten Proben, jede aus einer Masse mit einer Dichte von 0,53 bzw. 0,58, hergestellt zur Darstellung von unterschiedlichen Schergraden.

Das Material wurde auf ein Dia aufgebracht und unter Verwendung von Laserlicht ein Bild auf einem TV-Monitor bei 325fachen Vergrößerung der Teilchen sichtbar gemacht. Eine Probe wurde als Feldstörung beim Betrachten der Ergebnisse auf dem Monitor verwendet. Qualitative Erstproben zeigten ein fast geradliniges Verhältnis zwischen Schergrad und Koaleszenz. Die geprüften Proben sind im einzelnen aus Tabelle 6 ersichtlich.

Tabelle 6

A. Dichte 0,53

Probe	Endöffnung	Dampfauslaß	Innendurchmesser Eintauchröhrchen	austretende Menge Preßdruck	Scherkraft
6	0,20 cm	0,13 cm	0,228 cm	200	minimal
7	0,15 cm	0,13 cm	0,228 cm	160	mittel
12	0,10 cm	0,13 cm	0,228 cm	40	hoch

B. Dichte 0,58

10	70	30	90	200	minimal
9	40	30	90	100	mittel
11	40	50	90	40	hoch

C. Kontrolle

Massen mit einer Dichte von 0,53 bzw. 0,58, keine Scherkraftwirkung

Durch ein Teströhrchen, enthaltend eine Kontrollmasse ohne Scherkraftwirkung, wird Luft durchgeleitet. Beim Kontaktieren eines Fühlers mit einem großen Agglomerat auf dem Dia entfernt sich das Agglomerat ohne irgend ein Anzeichen von Koaleszenz. Diese Reaktion ist klar auf dem TV-Monitor zu sehen. Es scheint, daß die großen Agglomerate durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten werden und fest an dem Fühler haften.

Anfängliche Tests bestätigen die Hypothese, daß im Falle von einer Scherkraft nicht ausgesetzten Proben keine sichtbare Koaleszenz stattfindet, während es den Anschein hat, daß die Koaleszenz eine geradlinige Funktion der Scherkraft ist. Anfangs erhaltene Daten zeigen einen mittleren Massendurchmesser von 18 µm bei einer Kontrollprobe (Dichte 0,58) (keiner Scherkraft ausgesetztes Material) und 190 µm bei der Probe Nr. 9 (Tabelle 6) für die Scherkraft ausgesetztes Material; dabei werden zur Messung der Teilchengröße Laser-Holographie-Verfahren angewendet.

Proben einer schweißhemmenden Mischung nach Beispiel 3 mit einer Dichte von 0,58 werden durch Düsensysteme mit unterschiedlichen Scherkraftgraden versprüht. Unter Anwendung von Laserholographie werden die versprühten Teilchen auf ihre Größe untersucht. Die Ergebnisse sind wie folgt:

belle 7

herkraft	Ma.-% 11,3 μ m
ine	22,0
ttel	0,8
ch	0,3

mit ist eine ungefähr 700%ige Verringerung der Masse von Teilchen mit einer Größe unter 11,4 μ m bei hoher Scherkraft
 sgesetzten Proben im Vergleich zu keiner Scherkraft ausgesetzten Proben festzustellen.
 der folgenden Tabelle sind Variationen der Herstellungsgeschwindigkeit für Material mit einer Dichte von 0,58 angegeben.

belle 8

döffnung (Düse) mpfaustritt/ID ntauchröhrchen)/DA/ER	austretende Menge (mg)
58/1,0/1,58 mm	160
78/1,3/2,28 mm	200
3/1,0/1,58 mm	160
)/1,0/1,58 mm	220
)/1,3/1,58 mm	40
3/1,3/2,28 mm	100

folgende zusätzliche Mischungen wurden hergestellt und bewertet:

ispiel 4

hweißhemmender Spray	Gew.-%
) Aluminiumchlorhydrat Microdri TM (1)	50,0
) Kieselerde hydrophob (Tullanox 500)	4,0
) Wasser	46,0
H ₂ O/Tullanox 500	11,5/Liter

erarbeitungsanleitung:

-) Mischen von (1) mit (2)
-) Zusatz von (3) zu (A) unter hochintensivem Mischen oder
-) Zusatz von (3) zu (A) unter darauffolgendem hochintensivem Mischen.

-
-) Produkt der Reheis Chemical mit einer Schüttdichte von 0,63 g/cm³.

Die Dichte der Masse gerade vor Einsetzen des Zusammenbruchs nach 497 s ununterbrochenem
 hochgeschwindigkeitsvermischen betrug 0,74. Der Liefergrad bei Verwendung einer 1,52/1,27/2,28 m EÖ/BA/ER-Düse betrug
 10 mg/Spray und Vor-Nach-Scherkraft-Verreiben sowie das Verhältnis betrug 3/2 bzw. 1,5/1. Der Spray haftet gleichmäßig und
 vertrocknet zu einem nicht klebrigen Rest innerhalb von ca. 15 s. Das Produkt lässt sich unter sichtbarer Koaleszenz versprühen.
 Zum Vergleichszwecken wird eine 25%-ige Lösung eines Al-Chloroxids aufgesprüht; nach analoger Anwendung an der Haut wird
 der Spray innerhalb von etwa 90 s klebrig und vertrocknet in etwa 160 s.

Beispiel 5

Schweißhemmender Spray	Gew.-%
Al-Chlorhydrat	
(mikronis. nicht fühlbares Pulver)	50
Kieselerde hydrophob (QUSO 50)	3
Wasser	47
H ₂ O/QUSO 50	15,66/Liter

Verarbeitungsanleitung/ wie für Beispiel 4, jedoch betrug die hochintensive Vermischungsdauer 5 s, was eine Dichte von 0,93 ergab. Der Liefergrad betrug 300 mg/Spray unter Verwendung einer 1,5/1,0/2,3 mm Düse. Das Vor-Nach-Scherkraft-Verreiben und das Verhältnis betrugen 3/2 bzw. 1,5/1. Die Probe bildet auf der Haut eine Creme.

Beispiel 6

Mischung auf Pigmentbasis	Gew.-%
(1) Titandioxid	
wasserlöslich,	
Schüttdichte 0,96 g/cm ³	50
(2) Kieselerde hydrophob	
(Tullanox 500)	4
(3) Wasser	46
H ₂ O/Tullanox 500	11,5/l.

Verarbeitungsanleitung:

- (A) Mischen von (1) mit (2)
- (B) Zusatz von (3) zu (A) unter hochintensivem Vermischen oder
- (C) Zusatz von (3) zu (A) unter nachfolgendem hochintensivem Vermischen.

Nach 60 Sekunden hochintensivem Vermischen mit Unterbrechungen beträgt die Dichte der Masse 1,05. Die Dichte nach 37 Minuten hochintensivem Vermischen mit Unterbrechungen war 0,77.

Beispiel 7

Mischung auf Pigmentbasis	Gew.-%
(1) Titandioxid wasserdispergier-	
bar, Schüttdichte 0,96	50
(2) Kieselerde hydrophob	
(Tullanox 500)	3
(3) Wasser	47
H ₂ O/Tullanox 500	11,7/l.

Verarbeitungsanleitung: analog Beispiel 6.

Nach 5 s hochintensivem Mischen betrug die Dichte 0,86. Der Liefergrad war 220 mg/Spray unter Verwendung einer 0,060/0,050/0,090-Düse. Vor-Nach-Scherkraft-Verreiben sowie Verhältnis betrugen 6/3 bzw. 2/1.

Beispiel 8

Mischung auf Pigmentbasis	Gew.-%
(1) Titandioxid	
wasserdispergierbar,	
Schüttdichte 0,96	50
(2) QUSO 50	4
(3) Wasser	46
H ₂ O/QUSO 50	11,5/l.

Verarbeitungsanleitung: analog Beispiel 6.

Nach 30 s hochintensiven Vermischens betrug die Dichte 1,00, der Liefergrad 240 mg/Spray unter Verwendung einer 0,15/0,13/0,23 cm Düse. Vor-Nach-Scherkraft-Verreiben sowie Verhältnis betrugen beide 3/1.

Beispiel 9

Mischung auf Pigmentbasis	Gew.-%
1) Titandioxid	50
2) QUSO 50	5
3) Wasser	45
H ₂ O/QUSO 50	9/1

Verarbeitungsanleitung: wie in Beispiel 6.

Nach 10 s hochintensiven Vermischens betrug die Dichte 0,99, der Liefergrad 230 mg/Spray unter Verwendung einer 0,15/0,13/0,23 cm Düse. Vor-Nach-Scherkraft-Verreiben sowie Verhältnis betrugen beide 2/1.

Ein erfindungsgemäß günstiger Dichtebereich von ca. 0,3 bis 1,5 ist zu empfehlen. Bei Verwendung von Stoffen, wie Bariumsulfat in hohen Konzentrationen beträgt die Dichte der Luftermulsion auf jeden Fall um 1,5 oder mehr.

Die obigen Beispiele 6 bis 9 veranschaulichen Systeme mit relativ hohen Dichtwerten aufgrund von enthaltenen Komponenten, wie Titandioxid, die eine hohe Dichte aufweisen. Man kann auch Mischungen mit höherer Dichte herstellen, wenn man Zusätze mit höherer Dichte, wie Bariumsulfat, verwendet.

Hergestellt wurde eine schweißhemmende Mischung mit erhöhter Scherkraftempfindlichkeit durch Versetzen mit einer eingestellten Menge an nichtlöslicher hydrophober Stärke als Scherkraft beeinflussender Zusatz.

Beispiel 10

Komponenten	Gew.-%
Al-Chlorhydroxid (Macrospherical 95)	25
Tullanox 500	4,0
Stärke unlöslich hydrophob	10
Wasser	61

Die innerhalb von 10 s vermischte Mischung besitzt eine Dichte von 0,61 bei einem Liefergrad von 140 mg/Spray durch ein Düsensystem mit folgenden Öffnungen:

EÖ/DA/ER = 0,13/0,10/0,23 cm. Vor-Nach-Scherkraft-Verreiben sowie Verhältnis betragen beide 15/1.

Menge an Wirkstoffen pro Anwendung

Die Wirkstoffe verschiedener Mischungen, deren Liefergrade, Mengen an eingesetzten Wirkstoffen usw. sind im einzelnen aus Tabelle 9 ersichtlich.

Tabelle 9

Probe Nr.	Al-Chlorhydroxid in % gemäß Vorschrift	austretende Menge Spray in mg	Menge an Al-Chlorhydroxid Liefergrad/Spray in mg
6	25	280	70,0
7	25	160	42,5
12	25	40	10,0
13	25	150	37,5

Die übliche für jede Achselhöhle verwendete Menge an Aluminiumchlorhydroxid bewegt sich im allgemeinen in einem Bereich von ungefähr 60–80 mg. So liefert Probe 6 (Tabelle 9) eine wirksame Menge an schweißhemmendem Salz bei einem Sprühgang. Proben 7 und 13 ergeben wirksame Mengen in zwei Sprühgängen. Es ist eine ausreichende Flexibilität des Systems dafür gegeben, daß man Konzentration und Art des schweißhemmenden Salzes so variieren kann, daß die gewünschte Wirksamkeit der Mengen-Reaktionskurve erreicht.

Es folgen andere Wirkstoffbeispiele zur Verteilung im erfindungsgemäßen System.

Beispiel 11

Insektizid-Spray	Gew.-%
(1) Trichlorfon ⁽¹⁾	0,5–1,0
(2) Kieselerde hydrophob (Aerosil R 972)	3,0–7,0
(3) Wasser	bis zu 100

Verarbeitungsanleitung:

- (A) Vermischen von (1) mit (2)
 (B) Zusatz von (3) zu (A) unter hochintensivem Vermischen oder
 (C) Zusatz von (3) zu (A) unter darauffolgenden hochintensivem Vermischen.

(1) 0,0-Dimethyl(2,2,2-trichlor-1-hydroxyäthyl)phosphonat.

Beispiel 12

Oberflächenaktives Desinfektionsmittel hart

	Allgemein Gew.-%	Beispiel
(1) Diisobutylphenoxyäthoxyäthyl- dimethylbenzylammoniumchlorid- monohydrat (Hyamine 1622)	0,10–0,25	0,1
(2) Alkylphenoxypolyäthoxyäthanol (Triton X 100)	1,0–5,0	1,0
(3) Kieselerde hydrophob (Tullanox 500)	3,0–5,0	1,0
(4) Glycerin	0–15	—
(5) Wasser	bis 100	— bis 100
H ₂ O/Tullanox 500		8,89/1

Verarbeitungsanleitung:

- (A) Vermischen von (1) mit (3)
 (B) Vermischen von (2), (4) und (5)
 (C) Zusatz von (A) und (B) unter langsamem Vermischen.

Nach 5 s langsamen Vermischens beträgt die Dichte 0,37 und der Liefergrad 210 mg/Spray unter Verwendung einer 1,27/1,02/2,28 mm Düse. Vor-Nach-Scherkraft-Verreiben und Verhältnis betragen 50⁺/1. Das Produkt läßt sich als Flüssigkeitstropfen versprühen.

Beispiel 13

Zimmer-Deodorant — Veranschaulichung eines Zusatzes an Wirkstoff zur bereits hergestellten Luft-Emulsion

	Allgemein Gew.-%	Beispiel
(1) Spray getrockneter Duftstoff (In-Cap Powder Bqt, DPR 267-145 Polak's Frutal Works)	0,1–1,0	1
(2) Kieselerde hydrophob (Tullanox 500)	3,0–10,0	7
(3) Wasser	bis 100	92
H ₂ O/Tullanox 500		13,14/1.

Verarbeitungsanleitung:

- (A) Vermischen von (2) und (3) unter hochintensivem Verrühren innerhalb von 50 s
 (B) Zusatz von (1) und langsames Vermischen während 2 s

Die Dichte der oben hergestellten Masse betrug 0,40, die austretende Menge 144 mg/Spray unter Verwendung einer 0,15/0,13/0,23 cm Düse. Vor-Nach-Scherkraft-Verreiben und Verhältnis betragen beide 4/1.

Beispiel 14

Schweißhemmendes Mittel mit hydrophobem Titandioxid⁽¹⁾

	Gew.-%
(1) Al-Chlorhydroxid (Macrospherical 95) (2)	25,0
(2) Zinkstearat	4,0
(3) Titandioxid hydrophob	4,0
(4) Wasser	67,0
H ₂ O/TiO ₂ hydrophob	16,8/1.

- (1) Degussa Inc.
 (2) Nicht greifbare Kleinstkugeln, 95 % > 10 mk.

Verarbeitungsanleitung: wie obenerwähnte Massen.

Die Masse kollabiert nach 5 s hochintensiven Vermischens. Nach 3 s langsamen Vermischens betrug die Dichte 0,73, die streitende Menge 210 mg/Spray unter Verwendung einer 1,52/1,27/2,28 mm-Düse. Vor-Nach-Scherkraft-Verreiben und Verhältnis betragen 6/1.
Scher mit 14 Geschwindigkeiten: Hochgeschwindigkeit beträgt 13, langsames Vermischen 2.

Beispiel 15

Al-Weißhemmer mit hydrophober Kieselerde,
Aerosil R 927 (Degussa)

	Gew.-%
) Al-Chlorhydroxid (Macrospherical 95)	25,0
) Zinkoxid	4,0
) Kieselerde hydrophob (Aerosil R 927)	4,0
) Wasser	67,0
H ₂ O/Aerosil R 927	16,8/1.

Verarbeitungsanleitung: wie oben.

ach 5 s hochintensiven Mischens beträgt die Dichte 0,49, der Liefergrad 280 mg/Spray unter Verwendung einer 0,15/0,10/23 cm-Düse. Vor-Nach-Scherkraft-Verreiben sowie Verhältnis betragen 15/12 bzw. 1,3/1.

Beispiel 16

Mischung zur Veranschaulichung des Unterschieds beim Vor- und Nach-Scherkraft-Verreiben (s. auch Beispiel 10 dieses Teils).

	Gew.-%
) Tullanox T 500	10
) Wasser	90
H ₂ O/Tullanox T 500	9/1.

Verarbeitungsanleitung: Die Komponenten werden innerhalb von 10 s miteinander unter hochintensivem Verrühren vermischt. Die Dichte der Masse beträgt 0,34, der Liefergrad des Systems 240 mg/Spray unter Verwendung einer 0,10/L,0,25/0,23 cm-Düse. Vor- und Nach-Scherkraft-Verreiben sowie Verhältnis betragen beide 50⁺/1.

Das erfindungsgemäße System sieht auch ein herkömmliches Verfahren zur Verteilung von Wasser und luftempfindlichem bioaktivem Material vor. So kann man z. B. H₂O₂ auf einfache Weise zu Pulverform reduzieren und durch das erfindungsgemäße System wie gewünscht verteilen. Zu anderen bioaktiven Stoffen, anwendbar zum Stabilisieren auf erfindungsgemäße Art, gehören bestimmte Pestizide Antibiotika, lichtempfindliches Material, Oxydations- und Reduktionsmittel u. ä.

Beispiel 17

6 Gew.-Teile 35%igen H₂O₂ vermischt man mit 81,4 Gew.-Teilen Wasser. Danach versetzt man mit 10,0 Gew.-Teilen hydrophober Kieselerde den Strudel des wäßrigen Gemisches unter hochintensivem Vermischen und Erhalt eines Produktes mit einer Dichte von 0,33.

Das 3% H₂O₂ enthaltende Produkt verteilt man als Spray unter Verwendung der in Beispiel 2 beschriebenen Düse. Wenn man in einer Glasflasche eine kleine Portion des Produktes von Beispiel 3 mit alkoholischem Kaliumperoxid und Isopropylmyrisat (zum Zerschlagen des Systems) versetzt, ist nach einigen Sekunden Druckanstieg zu beobachten. Das System entwickelt weiterhin Sauerstoff über eine Stunde hinaus.

Jedes in den oben beschriebenen Beispielen erhaltene Produkt kann man auf der Haut oder einem Substrat als Puder aus einem Schüttler oder einer Sprayvorrichtung verteilen. Der Durchmesser der Öffnungen derartiger Behälter oder Dosen ist nicht kritisch, da beim langsamen Heraustreten der Masse durch diese Öffnungen bzw. Düsen nur eine geringe Scherkraft zur Wirkung kommt. In der Regel bewegt sich der Durchmesser der Öffnungen bzw. Düsen im Betrieb zwischen 0,05 und 0,32 cm, vorzugsweise 0,10–0,20 cm.

Die weniger verdichteten Mischungen sind in der Regel weniger cremig und ergeben ein trockneres Produkt. Mischungen mit höherer Dichte werden unter Scherkrafteinwirkung cremiger. Der günstige Dichtebereich bewegt sich zwischen 0,4 und 1,2 g/cm³. Die Streichfähigkeit kann, wie bereits erwähnt, durch Verwendung von systembeeinflussenden Zusätzen einstellen. Je größer die Wirkung des Zusatzes ist, desto scherkraftempfindlicher wird das Produkt. Andere Zusätze, wie Glycerin, sind in großen Mengen zulässig und erhöhen, wenn erwünscht, die Streichfähigkeit.

Die Mischungen der Beispiele 4, 5, 6, 7, 8, 9, 14, 15 und 17 gibt man in einem typischen Plastiksüttler, versprüht auf die eine Hand und zerreibt mit den Fingern der anderen Hand. In jedem Fall entstabilisiert sich die Suspensionsmasse und bildet eine cremartige Lotion unter schnellem Trocknen mit kühlender Wirkung.

Die folgenden weiteren Mischungen wurden zur Verteilung in Glas-, Kartonage oder Plastikbehältern mit einer Spritzdüse hergestellt. Auf das Pulver läßt man Scherkraft einwirken (auf der Hand, auf der Fingerkuppe oder auf der Kleidung), um das Pulver zu einer Creme oder einer Lotion destabilisieren zu lassen. Sämtliche Mischungen betragen 200 g. In der nachfolgenden

Tabelle 10

T 500	Tullanox 500
Zn(St) ₂	Zinkstearat
Propaloid T	Gereinigtes oder chemisch modifiziertes Hectorit zur Verbesserung der Hydroeigenschaften
Vulca 90	Vernetzte unlösliche Stärke 50%ige wäßrige Lösung von Aluminiumchlorhydroxid
Cab-0-Sil	ger. Kieselerde
Procetyl AWS	Alkoxylierter Cetylalkohol
SL-79-868	Duftspray (getr.)
Brij 30	Polyoxyäthylen(4)lauryläther
Myrj 52 S	Polyoxyl(40)stearat
Merquat 100	Quaternäres oberflächenaktives Mittel
Klucel L	Hydroxypropylcellulose
Triton X 100	Nichtionisches oberflächenaktives Mittel auf Alkylphenolbasis
Superabsorber (325 mesh)	acrylisches Absorptionsmittel
345 Fluid	flüchtiges Silicon
Rezal 366,67	Aluminium-Zirconium-Chlorhydroxide
AlCl ₃ · 6H ₂ O	Al-Chloridhexahydrat
ACH 95	Aluminiumchlorhydroxid (Macrospherical)
R 972	Kieselerde hydrophob ger.
WR 50	ausgefällte Kieselerde hydrophob
WR 82	ausgefällte Kieselerde hydrophob
RVN 6/2	Titandioxid hydrophob ger.
Al ₂ O ₃ C	Aluminiumoxid ger.

Beispiel 18

Material	Menge q
1. T 500	9,0
2. Zn(St) ₂	4,0
3. Propaloid T	8,0
4. Vulc 90	8,0
5. ACH 50 %	150,0
6. Cab-0-Sil	2,0
7. Procetyl AWS	0,1
8. H ₂ O	16,5
9. SL-70-868	2,0

Die Stoffe 1, 2 und 3 werden während 10 Sekunden bei Geschwindigkeit 13 des Mischers zu einem Pulvergemisch verarbeitet. Die Stoffe 4–8 werden während 30 Sekunden bei niedriger Geschwindigkeit bis zur Geschwindigkeit 13 verarbeitet. Das Pulvergemisch wird während 15 Sekunden zugesetzt, wonach die gesamte Masse während 50 Sekunden bei Geschwindigkeit 13 gemischt wird. Der Stoff 9 wird dann während 5 Sekunden zugesetzt.

Beispiel 19

Man arbeitet entsprechend Beispiel 18, nur daß die Menge an Procetyl AWS auf 0,2 g angehoben wird und die Wassermenge 16,8 g beträgt. Die Dichte steigt von 0,57 auf 0,63 an. Die Formulierung ist gegenüber Scherbeanspruchung empfindlicher.

Beispiel 20

Material	Menge, g
1. T 500	9,0
2. Zn(St) ₂	4,0
3. Propaloid T	8,0
4. Vulca 90	8,0
5. ACH 50 %	150,0
6. Cab-0-Sil	2,0
7. Myrj 52 S	0,2
8. H ₂ O	16,8
9. SL-79-868	2,0

Man arbeitet wie in Beispiel 18, nur daß das Myrj 52-S dem H₂O zugesetzt wird und daß mit SpinMaster bei Geschwindigkeit 3 gelöst wird.

Beispiel 21

Man arbeitet wie in Beispiel 20, nur daß die Menge an Myrj 52-S auf 0,4g erhöht wurde und die Wassermenge 16,6g betrug. Die Dichte erhöhte sich von 0,60 auf 0,74 und die Formulierung war mehr scherempfindlich.

Beispiel 22

Material	Menge, g
T 500	9,0
Zn(St) ₂	4,0
Propaloid T	8,0
Vulca 90	8,0
ACH 50 %	150,0
Cab-O-Sil	2,0
Merquat 100	0,2
H ₂ O	16,8
SL-79-868	2,0

Man arbeitet wie in Beispiel 18, nur daß dem Wasser Merquat 100 zugesetzt wird.

Beispiel 23

Man arbeitet wie in Beispiel 22, nur daß die Menge an Marquat 100, als der das System beeinflussende Zusatz, von 0,1 auf 1,5g erhöht wurde und die Wassermenge 15,5g betrug. Die Dichte erhöhte sich von 0,57 auf 0,63 und die Formulierung war scherempfindlicher.

Beispiel 24

Material	Menge, g
1. Al ₂ O ₃ C	2,0
2. T 500	8,5
3. Zn(St) ₂	2,0
4. Propaloid T	4,0
5. Vulca 90	4,0
6. ACH 50 %	100,0
7. Al ₂ O ₃ C	3,0
8. H ₂ O	75,3
9. Superabsorber (325 mesh)	0,2
10. SL 79-868	2,0

Man arbeitet wie in Beispiel 18, nur daß das Pulvergemisch die Stoffe 1-4 enthält. Die Dichte beträgt 0,60.

Beispiel 25

Man arbeitet wie in Beispiel 24, nur daß zusätzlich zum Superabsorber der wäßrigen Phase als das System beeinflussender Zusatz 0,50 der Flüssigkeit 345 zugesetzt wird. Die Wassermenge wird auf 74,8g eingestellt. Die Dichte steigt auf 0,63.

Beispiel 26

Man arbeitet nach Beispiel 25, nur daß die Menge der Flüssigkeit 345 auf 1,0g angehoben wird, die Wassermenge auf 76,3g eingestellt und kein SL 79-868 zugesetzt wird.

Beispiel 27

Material	Menge, g
1. T 500	9,0
2. Zn(St) ₂	4,0
3. Propaloid T	8,0
4. Vulca 90	8,0
5. AlCl ₃ · 6H ₂ O	30,0
6. Cab-O-Sil	2,0
7. H ₂ O	137,0
8. SL 79-868	2,0

Die Stoffe 1–3 werden bei Geschwindigkeit 13 während 10 Sekunden vorgemischt, wonach man die Stoffe 4 bis 7 zusetzt, während 15 Sekunden bei Geschwindigkeit 13 mischt und während weiterer 15 Sekunden mischt. Stoff 9 wird während 5 Sekunden zugesetzt, wonach die Gesamtmasse während 50 Sekunden gemischt wird. Man erhält eine gering-scher empfindliche Formulierung mit AlCl_3 als Adstringens und einer Dichte von 0,53.

Beispiel 28

Material	Menge, g
1. T 500	3,0
2. $\text{Zn}(\text{St})_2$	2,0
3. ACH 95	25,0
4. H_2O	70,0

Die Stoffe 1–3 werden bei Geschwindigkeit 13 während 15 Sekunden vorgemischt, wonach man den Stoff 4 zusetzt und während 20 Sekunden bei Geschwindigkeit 3 mischt. Die Dichte beträgt nach 18 Stunden 0,64 und der Rückstand besteht aus 7,2 g feuchtem Pulver.

Beispiel 29

Werden die Stoffe 1 und 2 während 10 Sekunden vorgemischt, und während 5 Sekunden vorgemischten Stoffen 1 und 2 zugesetzt und dann weitergemischt während 20 Sekunden bei Geschwindigkeit 3, beträgt die Dichte nach 18 Stunden 0,68 und der Rückstand besteht aus 17,5 g großen Wasserkügelchen und Pulver. Die Stoffe werden während 200 Sekunden bei Geschwindigkeit 14 weitergemischt. Man erhält nach 70 Sekunden eine Creme.

Beispiel 30

Material	Menge, g
1. R 972	5,5
2. ACH 95	10,0
3. $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,5
4. H_2O	82,0

Die Stoffe 1 und 2 werden während 15 Sekunden bei Geschwindigkeit 13 vorgemischt. Danach werden die Stoffe 3 und 4 zugegeben und während 150 Sekunden bei Geschwindigkeit 11 gemischt. Nach 45 Sekunden erhält man eine Creme.

Beispiele für verpackte Systeme, die eine Trennung unverträglicher Stoffe erforderlich machen, die verträglich in einem Zweiphasensystem erfindungsgemäß formuliert werden können sind:

1. Eine exotherme Reaktion infolge der Freisetzung der Redoxagentien falls die Masse durch ein Ventil transportiert wird, wie z. B. Wasserstoffperoxid, das vom Reduktionsmittel wie z. B. Natriumthiosulfat wirksam getrennt ist.
 2. Eine endotherme Reaktion auf der Basis der Hydratisierung bestimmter Salze.
 3. Oxidationshaarfärbemittel auf der Basis von Wasserstoffperoxid und Farbstoffen wie Paraphenylendiaminfarbstoffen, was in einer Stufe, ohne Mischen, ohne Überlaufen, ein Produkt ergibt. Die Reagenzien werden durch Kämmen (Schervorgang) des Produktes durch das Haar freigesetzt.
 4. Schäumende kosmetische Reinigungsmittel auf der Basis von Speisesoda und Zitronensäure. Bei der Anwendung auf die Haut und eingegeben ergeben sie ein schäumendes cremiges Produkt, das den Schmutz entfernt und der Haut den gewünschten Zustand verleiht.
 5. Enzym und Aktivierungsmittel zur Entfernung von Farben aktiviert durch Reiben der Farbe.
 6. Das erfindungsgemäße System kann außerdem zur kontrollierten Freisetzung von Stoffen wie Desinfektionsmitteln und Deodorants, wie z. B. in einer Toilette versprühten Hypochlorite, verwendet werden. Das Produkt läßt sich auch durch mehrmaliges Abspülen nicht entfernen, wobei die Wirkstoffe über längere Zeit freigesetzt werden.
- Das System kann aber auch zur Stabilisierung von Luft und UV-empfindlichen Stoffen wie Hydroperoxiden, Hypochloriten, bestimmten Antibiotika und anderen Arzneimitteln und bestimmten Pestiziden, einschließlich Pyrethrin, pH-empfindlichen Stoffen wie farbentfernenden Enzymen oder propeolytischen Enzymen wie Keratinase zur Enthaarung verwendet werden, wobei der pH-Aktivator durch die Scherbewegung freigesetzt wird.

Vor kurzem hat sich aufgrund der Enttäuschung mit den Aerosolprodukten der Markt für roll-on Produkte erweitert und damit hängt auch die Einführung neuer Produkte in roll-on Form, wie Suspensionen von die Transpiration verhindernden Salzen in einer flüchtigen Silikonflüssigkeit und von pulverförmigen roll-ons zusammen. Derartige Deodorants und die Transpiration verhindernde Mittel sind wirksamer als andere Produkte wie Aerosole und Pumpsprays bei der Verminderung von Schweißbildung.

Ein Nachteil besteht allerdings in ästhetischer Hinsicht. Wäßrige Lotions in dieser Art brauchen im Durchschnitt lange zur Trocknung und machen dabei ein unbequemes klebriges Stadium durch. Versuche zur Vermeidung dieser Nachteile blieben bisher ergebnislos. Die Lösung eines Problems hat zu anderen Problemen geführt. So hat z. B. die Verwendung von Suspensionen von die Transpiration verhindernden Salzen mit Hilfe von roll-on Mitteln zur Beseitigung der Klebrigkeit geführt, die Öligkeit des flüchtigen Silikonvehikels bleibt jedoch mehr oder weniger 15 Minuten lang erhalten. Obwohl trockene pulverförmige roll-ons die Klebrigkeit beseitigen und nicht ölig sind, ist die Haftung dieser Anwendungsart sehr gering. Das pulverförmige Material fällt auf der Kleidung und in der Umgebung der Anwendungsstelle aus. Das Pulver fließt nicht rasch genug zwischen der Kugel und dem Gehäuse und das Endergebnis ist, daß weniger als die gewünschte Menge des Produktes an

Die Klebrigkeit, Öligkeit und die lange Trocknungsdauer der üblichen Lotion roll-ons lassen sich beseitigen durch frei fließende wäßrige Mikroenkapsulierung eines die Transpiration verhindernden Agens, das eine gute Fließfähigkeit aufweist, und zwar in dem ringförmigen Raum zwischen der Kugel und der Fassung ohne dabei auf die Effizienz der übrigen roll-ons zu verzichten. Anwendungsgemäß wird ein gutes ästhetisches Resultat erzielt. Außerdem ist die Fließfähigkeit hoch, ebenso auch die Abstreifbarkeit, ohne daß es zu einem unerwünschten Ausfall des Pulvers kommt.

Grundlage der Erfindung ist die wäßrige Mikroenkapsulierung, wobei die wäßrige Phase auf kleine Tröpfchen durch hohe Viskosität reduziert ist und durch ein hydrophobes Metalloxid stabilisiert ist. Bioaktive Stoffe wie Adstringenzen und antimikrobwirksame Stoffe oder andere Stoffe, wie Duftstoffe oder Pigmente, wie sie als Make-ups verwendet werden, können entweder in die wäßrige Phase oder in die Phase des hydrophoben Metalloxids oder in beide Phasen eingeführt werden. Die Scherempfindlichkeit der Masse wird so eingestellt, daß während der Passage durch die Kugel und die Anwendung auf das Substrat, die mikroenkapsulierte, pulverförmige Substanz in eine Lotion von gutem Haftvermögen verwandelt wird. Je höher die Festigkeit der Masse ist, um so trockener ist die Lotion. Die Scherempfindlichkeit beim Mischen, die Art und die Menge an hydrophobem Metalloxid, Art und Menge der das System beeinflussenden Zusätze, Art und Menge der bioaktiven Substanzen und andere Substanzen, wie Duftstoffe und andere Faktoren können aber müssen nicht eine Rolle spielen.

Eine reine Scherwirkung ist jedoch die Summe der Scherwirkungen des Produktes, das den ringförmigen Raum mit der Kugel und dem Verteilergehäuse passiert und der nachfolgenden Scherwirkung der Kugel bei der Aufbringung des Produktes auf das Substrat.

Beispiele für roll-on Systeme sind folgende:

Beispiel 32

Die Transpiration verhinderndes Roll-on Produkt

Material	% W/W
1. Tullanox 500	4,25
2. Zinkstearat	1,00
3. Propaloid T	2,00
4. Aluminiumoxid C	1,00
5. Vulca 90	2,00
6. Aluminiumchlorhydroxid 50 % wäßrige Lösung	50,00
7. Aluminiumoxid C	1,00
8. Wasser	37,50
9. Dow-Corning 345 Flüssigkeit	0,25
10. Spray-getrocknete Duftstoffe	1,00

Vorschriften:

1. 1-4 sind zu kombinieren und bei hoher Geschwindigkeit während 10 Sekunden in einem Waring Blender zu mischen.
2. 5-8 sind zu kombinieren und bei hoher Geschwindigkeit während 30 Sekunden in einem Waring Blender zu mischen.
3. Der Stoff 9 ist B zuzufügen und die Mischung bei hoher Geschwindigkeit während 5 Sekunden in einem Waring Blender zu mischen.
4. Der Stoff A ist C zuzufügen und das Gemisch bei hoher Geschwindigkeit während 50 Sekunden in einem Waring Blender zu mischen.
5. Der Stoff 10 ist D zuzufügen und das Gemisch bei hoher Geschwindigkeit während 5 Sekunden in einem Waring Blender zu mischen.

Die Dichte der Masse beträgt 0,63 g/cm³

Das Produkt enthält 25% aktives Aluminiumchlorhydroxid als Astringenssalz. Beim 10maligen Bestreichen in der Achsel beträgt die aufgewandte Menge ca. 300 mg, was 65 mg des Astringenssalzes entspricht. Die wäßrige Mikroenkapsulierung des Astringenssalzes, die eine pulverförmige Substanz darstellt, wird in eine Lotion mit ausgezeichnetem Haftvermögen und scheinbar ohne pulverförmiges Ausfallen verwandelt. Die Trocknung erfolgt innerhalb von ca. 15 Sekunden bei nur geringem Umlieben. In diesem Test werden eine 2,52 cm (0,995 Zoll) Polyäthylenkugel und ein Standardpolyäthylengehäuse verwendet.

Beispiel 33

Die Transpiration verhinderndes Roll-on Produkt

Material	% W/W
1. Tullanox 500	4,25
2. Zinkstearat	2,00
3. Propaloid T	4,00
4. Vulca 90	4,00
5. Cab-O-Sil	1,00
6. Aluminiumzirkoniumchlorhydroxid 36 % wäßrige Lösung (Rezal 36G)	83,50
7. Spray-getrocknete Duftstoffe	1,00
Dichte der Masse = 0,56 g/cm ³	

Vorschriften:
wie in Beispiel 32.

Beispiel 34

Die Transpiration verhinderndes Roll-on Produkt

Material	% W/W
1. Tullanox 500	4,5
2. Zinkstearat	2,0
3. Porpaloid T	4,0
4. Aluminiumchloridhexahydrat	15,0
5. Cab-O-Sil	1,0
6. Wasser	1,0
7. Spray-getrocknete Duftstoffe	1,0
Dichte der Masse = 0,53 g/cm ³	

Vorschriften:
wie in Beispiel 32

Viele der Formulierungen der vorangegangenen Beispiele können als roll-on Typ verwendet werden und sind für die Verteilung einer Wasser-in-Luft-Suspension sowie die Stabilisierung der Suspension auf der Haut durch Scherkräfte durch Aufdrücken der Kugel, den Transport durch den ringförmigen Raum zwischen der Kugel und dem Gehäuse und den rollenden Scherdruck der Kugel auf der Haut geeignet. Die Formulierungen der Beispiele 28 bis 31 sind insbesondere für die roll-on Anwendung geeignet.

Die Erfindung zeigt die Verwendung von Scherkräften zur Herstellung von Produkten mit verschiedenen Eigenschaften unter der Führung von pulverförmigen Teilchen in cremige Formulierungen. Durch das Mischen bei hoher Geschwindigkeit wird die Masse sehr empfindlich, so daß es bei der Passage durch die Ausgangsöffnung vom vorgegebenen Durchmesser entweder zu keiner Destabilisierung oder zu einer kontrollierten Destabilisierung bzw. zu einem Zusammenfließen kommen kann. Die Öffnung kann so bemessen sein, daß eine bestimmte Scherwirkung zumindest teilweise die Grenzfläche destabilisiert. Bei völligem Zusammenfließen wird die Grenzfläche abgebaut und die innere diskontinuierliche wäßrige Phase wird zu einer äußeren kontinuierlichen Phase. Beim Zusammenfließen scheint das hydrophobe Metalloxid der Oberfläche des Objektes, z. B. der Haut, Wasserbeständigkeit zu verleihen. Die frei gesetzte Menge schwankt in einem weiten Bereich von 40 bis 400 mg pro Anwendung, gewöhnlich 60 bis 250 mg.

Beschrieben wurden nur bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung, d. h. daß auch noch zahlreiche andere Modifikationen und Abänderungen möglich sind, ohne daß dabei von Wesen und vom Umfang der Erfindung, wie sie in den Ansprüchen definiert sind, abgewichen wird.

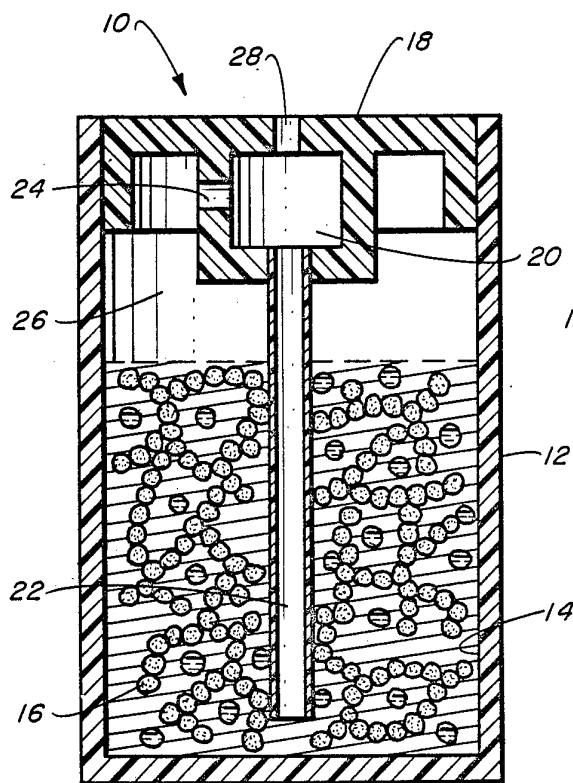


Fig. 1.

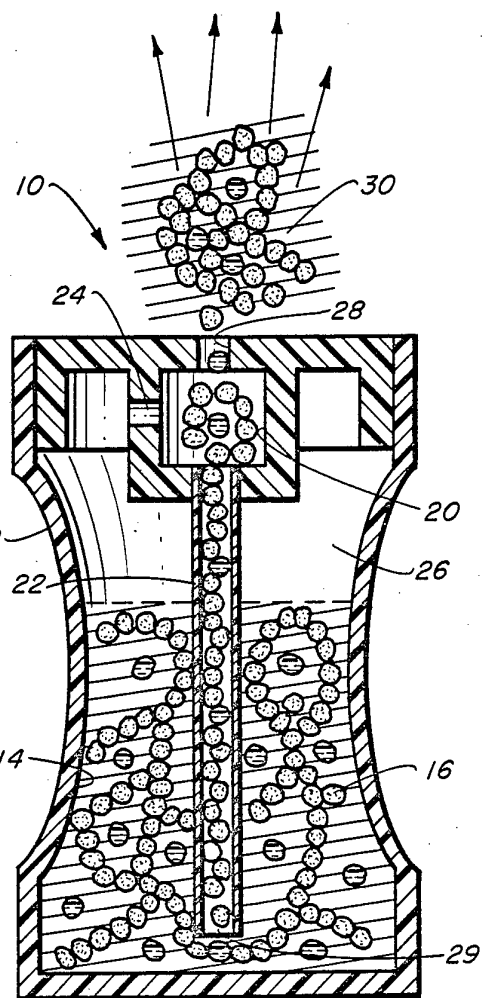


Fig. 2.

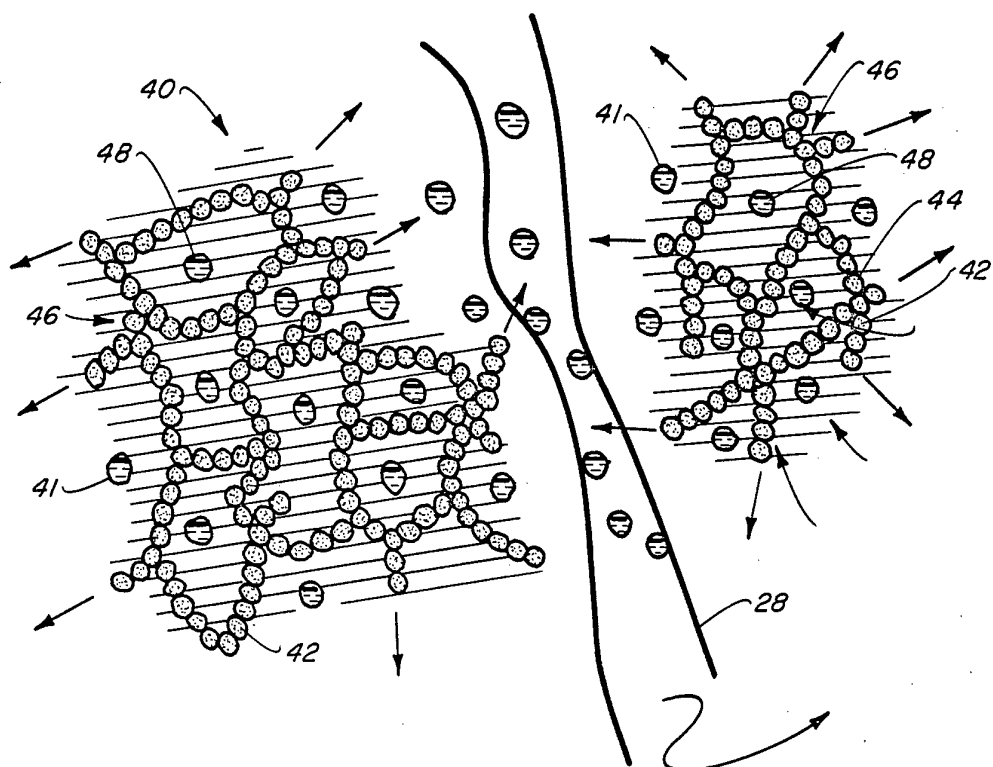


Fig. 3.

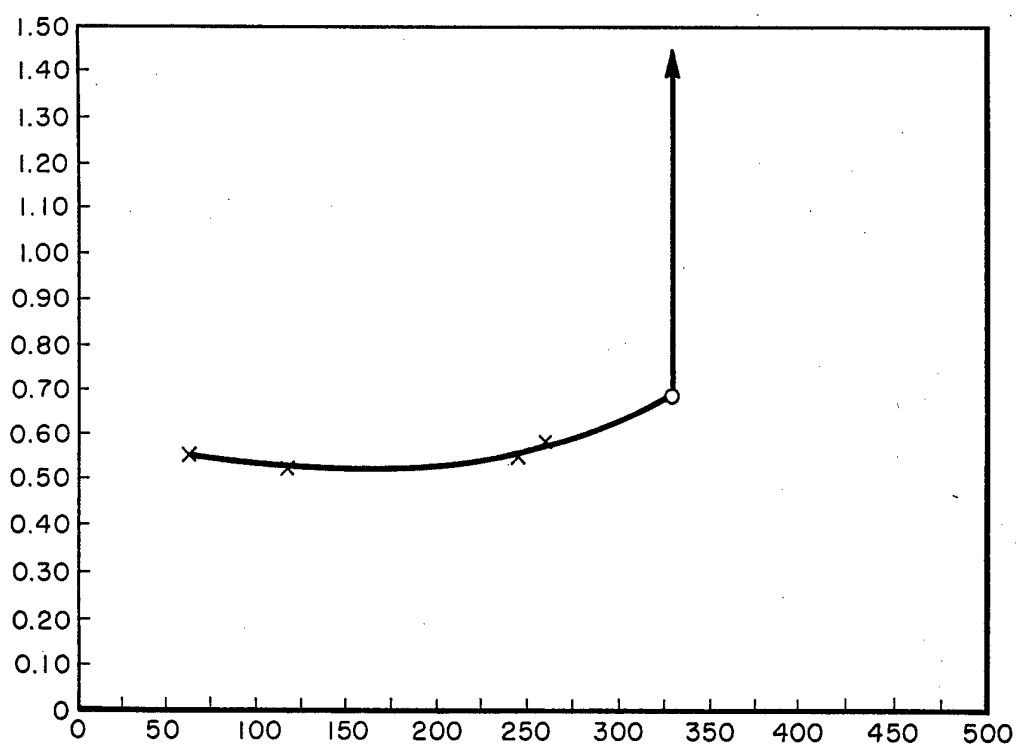


Fig. 4.