

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
13. Dezember 2012 (13.12.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/168073 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 13/02 (2006.01) *A61K 8/11* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/059563
- (22) Internationales Anmeldedatum:
23. Mai 2012 (23.05.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2011 077 298.7 9. Juni 2011 (09.06.2011) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RIEDEMANN, Heike** [DE/DE]; Im Geiersrainweg 2c, 63776 Mömbris (DE). **MÜNZENBERG, Jörg** [DE/DE]; Odenwaldstr. 6a, 63456 Hanau (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: CORE-SHEATH PARTICLES HAVING A HIGH CONTENT OF GLYCEROL, PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : KERN-HÜLLE-PARTIKEL MIT EINEM HOHEN GEHALT AN GLYCERIN, IHRE HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to core-sheath particles, the sheath of which contains aggregated hydrophobized silicon dioxide particles and the core of which contains a liquid phase, and in which the ratio of aggregated, hydrophobized silicon dioxide particles to the liquid phase, based on the total weight of the particles, is 2:98 to 40:60, wherein 60-100% by weight of glycerol are present in the liquid phase. The invention further comprises the production of these core-sheath particles and also use thereof for cosmetic purposes.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Kern-Hülle-Partikel, deren Hülle aggregierte, hydrophobisierte Siliciumdioxid-Partikel und deren Kern eine flüssige Phase enthalten, und bei denen das Verhältnis von aggregierten, hydrophobierten Siliciumdioxid-Partikeln zur flüssigen Phase bezogen auf das Gesamtgewicht der Partikel 2:98 bis 40:60 beträgt, wobei in der flüssigen Phase 60-100 Gew.-% Glycerin enthalten sind. Die Erfindung umfasst weiterhin die Herstellung dieser Kern-Hülle-Partikel sowie ihre Verwendung zu kosmetischen Zwecken.



WO 2012/168073 A1

Kern-Hülle-Partikel mit einem hohen Gehalt an Glycerin, ihre Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft Kern-Hülle-Partikel, deren Hülle aggregierte, hydrophobierte Siliciumdioxid-Partikel und deren Kern eine flüssige Phase enthalten. Den
5 Hauptbestandteil der flüssigen Phase bildet Glycerin. Die Erfindung umfasst weiterhin die Herstellung dieser Kern-Hülle-Partikel sowie ihre Verwendung zu kosmetischen Zwecken.

Das Verfahren zur Herstellung von so genanntem „trockenen Wasser“ („Dry Water“), bei dem Flüssigkeitströpfchen von hydrophobierten, pyrogen hergestellten
10 Siliciumdioxid-Partikeln umhüllt werden, ist aus DE 1467023 bekannt. Durch die Hülle aus Siliciumdioxid-Partikeln werden die Flüssigkeitströpfchen an der Koaleszenz gehindert, und es entsteht ein pulverförmiges Gemisch. Durch Verreiben lässt sich das Wasser wieder freisetzen.

EP 0855177 A2 offenbart einen aufhellenden Puder, der unter anderem
15 0,1 - 7 Gew.-% hydrophobierte Kieselsäure, 5 - 40 Gew.-% mehrwertige Alkohole und 50 - 94 Gew.-% Wasser enthält. Ein höherer Anteil an mehrwertigen Alkoholen wird als unvorteilhaft für das Hautgefühl beschrieben. Für eine Mischung mit einem Wassergehalt von weniger als 50 % wird eine unvollständige Verflüssigung vorausgesagt.

20 Der Stand der Technik beschreibt die Einkapselung einer flüssigen Phase durch hydrophobierte Kieselsäurepartikel, wobei die flüssige Phase als Hauptbestandteil Wasser enthält. Diesen Formulierungen können nur Stoffe zugesetzt werden, die in der Wasserphase löslich bzw. mit der Wasserphase mischbar sind. Darüber hinaus ist bekannt, dass „Dry-Water“-Formulierungen sensibel auf die Zugabe von
25 Zusatzstoffen reagieren, so dass unter Umständen keine Kern-Hülle-Struktur entsteht. Daraus folgt, dass „Dry Water“-Formulierungen sowohl in Bezug auf die verwendbaren Zusatzstoffe als auch deren Konzentration Einschränkungen unterliegen.

2

“Dry Water“-Formulierungen weisen zudem häufig eine eingeschränkte Stabilität auf. Bei längerer Lagerung, insbesondere bei erhöhten Temperaturen, verdampft das in der Hülle eingeschlossene Wasser. Dadurch verändert sich mit der Zeit die Zusammensetzung des Produkts. Bei geschlossener Lagerung eines „Dry-Water“
5 kondensiert das verdampfte Wasser beim Abkühlen an der Behälterwand und sammelt sich am Boden des Behälters, so dass die „Dry Water“-Formulierung nicht mehr verwendbar ist.

Die technische Aufgabe der Erfindung ist es daher, Kern-Hülle-Partikel bereitzustellen, die diese Nachteile nicht aufweisen.

10 Ein Gegenstand der Erfindung sind Kern-Hülle-Partikel, deren Hülle aggregierte, hydrophobierte Siliciumdioxid-Partikel und deren Kern eine flüssige Phase enthalten, und bei denen das Verhältnis von aggregierten, hydrophobierten Siliciumdioxid-Partikeln zur flüssigen Phase, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kern-Hülle-Partikel, 2:98 bis 40:60 beträgt, wobei in der flüssigen Phase
15 60 - 100 Gew.-% Glycerin enthalten sind.

Kern-Hülle-Partikel bedeutet hierbei, dass Flüssigkeitströpfchen von den aggregierten, hydrophobierten Siliciumdioxid-Partikeln umgeben werden, so dass Partikel mit einer Teilchengröße von 0,1 - 50 µm, in der Regel von 1 - 10 µm, gebildet werden. Die Flüssigkeit im Kern kann sowohl eine Lösung,
20 eine Emulsion oder Bestandteil einer Dispersion sein. Bevorzugt ist sie eine Lösung. Durch Reibung, Druck oder auch Wärme kann die Hülle aufgebrochen werden, so dass die Flüssigkeit freigesetzt wird und für den gewünschten Verwendungszweck zur Verfügung steht.

Unter Aggregaten sind fest, beispielsweise über Sinterhalse, miteinander
25 verbundene Primärpartikel zu verstehen. Die Aggregate ihrerseits können sich zu Agglomeraten zusammenlagern, in denen die Aggregate nur lose miteinander verbunden sind. Agglomerate können durch Einbringen von geringen Scherenergien wieder gespalten werden.

3

Die Art der aggregierten, hydrophobierten Siliciumdioxid-Partikel ist nicht beschränkt solange sichergestellt ist, dass bei ihrer Zugabe zu der flüssigen Phase Kern-Hülle-Partikel entstehen. Die aggregierten, hydrophobierten Siliciumdioxid-Partikel können bevorzugt silanisiert sein. Zur Silanisierung
 5 können Halogensilane, Alkoxysilane, Silazane und/oder Siloxane eingesetzt werden.

Insbesondere können als Halogensilane die folgenden Stoffe eingesetzt werden:

- 10 – Halogenorganosilane des Typs $X_3Si(C_nH_{2n+1})$ mit $X = Cl, Br$ und $n = 1 - 20$,
- Halogenorganosilane des Typs $X_2(R')Si(C_nH_{2n+1})$ mit $X = Cl, Br$ und $R' = Alkyl$, $n = 1 - 20$
- Halogenorganosilane des Typs $X(R')_2Si(C_nH_{2n+1})$ mit $X = Cl, Br$, $R' = Alkyl$, $n = 1 - 20$
- 15 – Halogenorganosilane des Typs $X_3Si(CH_2)_m-R'$ mit $X = Cl, Br$, $m = 0 - 20$, $R' = Alkyl$, Aryl (zum Beispiel $-C_6H_5$), $-C_4F_9$, $-OCF_2-CHF-CF_3$, $-C_6F_{13}$, $-O-CF_2-CHF_2$, $-NH_2$, $-N_3$, $-SCN$, $-CH=CH_2$, $-OOC(CH_3)C=CH_2$, $-OCH_2-CH(O)CH_2$, $-NH-COO-CH_3$, $-NH-COO-CH_2-CH_3$, $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$, $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$,
- 20 – Halogenorganosilane des Typs $(R)X_2Si(CH_2)_m-R'$ mit $X = Cl, Br$, $R = Alkyl$, $m = 0 - 20$, $R' = Alkyl$, Aryl (zum Beispiel $-C_6H_5$), $-C_4F_9$, $-OCF_2-CHF-CF_3$, $-C_6F_{13}$, $-O-CF_2-CHF_2$, $-NH_2$, $-N_3$, $-SCN$, $-CH=CH_2$, $-OOC(CH_3)C=CH_2$, $-OCH_2-CH(O)CH_2$, $-NH-COO-CH_3$, $-NH-COO-CH_2-CH_3$, $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$, $-NH-COO-CH_3$, $-NH-COO-CH_2-CH_3$, $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$, $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$
- 25 – Halogenorganosilane des Typs $(R)_2X Si(CH_2)_m-R'$ mit $X = Cl, Br$, $R = Alkyl$, $m = 0 - 20$, $R' = Alkyl$, Aryl (zum Beispiel $-C_6H_5$), $-C_4F_9$, $-OCF_2-CHF-CF_3$, $-C_6F_{13}$, $-O-CF_2-CHF_2$, $-NH_2$, $-N_3$, $-SCN$, $-CH=CH_2$, $-OOC(CH_3)C=CH_2$, $-OCH_2-CH(O)CH_2$, $-NH-COO-CH_3$, $-NH-COO-CH_2-CH_3$, $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$, $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$
- 30 – Halogenorganosilane des Typs $(R)_2X Si(CH_2)_m-R'$ mit $X = Cl, Br$, $R = Alkyl$, $m = 0 - 20$, $R' = Alkyl$, Aryl (zum Beispiel $-C_6H_5$), $-C_4F_9$, $-OCF_2-CHF-CF_3$, $-C_6F_{13}$, $-O-CF_2-CHF_2$, $-NH_2$, $-N_3$, $-SCN$, $-CH=CH_2$, $-OOC(CH_3)C=CH_2$, $-OCH_2-CH(O)CH_2$, $-NH-COO-CH_3$, $-NH-COO-CH_2-CH_3$, $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$, $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$

4

Insbesondere können als Alkoxysilane die folgenden Stoffe eingesetzt werden:

- Organosilane des Typs $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ mit $\text{R} = \text{Alkyl}$, $n=1 - 20$
- Organosilane des Typs $\text{R}'_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ mit $\text{R} = \text{Alkyl}$, $\text{R}' = \text{Alkyl}$,
 $n = 1 - 20$, $x+y = 3$, $x = 1,2$, $y = 1,2$
- 5 – Organosilane des Typs $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$ mit $\text{R} = \text{Alkyl}$, $m = 0 - 20$, $\text{R}' =$
 Alkyl, Aryl (zum Beispiel $-\text{C}_6\text{H}_5$), $-\text{C}_4\text{F}_9$, $\text{OCF}_2\text{-CHF-CF}_3$, $-\text{C}_6\text{F}_{13}$, $-\text{O-CF}_2\text{-}$
 CHF_2 , $-\text{NH}_2$, $-\text{N}_3$, $-\text{SCN}$, $-\text{CH=CH}_2$, $-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2$, $-\text{OCH}_2\text{-}$
 $\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$, $-\text{NH-COO-CH}_3$, $-\text{NH-COO-CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{NH-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$, $-\text{S}_x\text{-}$
 $(\text{CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$
- 10 – Organosilane des Typs $(\text{R}'')_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$ mit $\text{R}'' = \text{Alkyl}$, $x+y = 2$, $x =$
 $1,2$, $y = 1,2$, $m = 0 - 20$, $\text{R}' = \text{Alkyl}$, Aryl (zum Beispiel $-\text{C}_6\text{H}_5$), $-\text{C}_4\text{F}_9$, $-\text{O-CF}_2\text{-CHF-CF}_3$, $-\text{C}_6\text{F}_{13}$, $-\text{O-CF}_2\text{-CHF}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}_3$, $-\text{SCN}$, $-\text{CH=CH}_2$, $-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2$, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{O})\text{CH}_2$, NH-COO-CH_3 , $-\text{NH-COO-CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{NH-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$, $-\text{S}_x\text{-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$
- 15

Bevorzugt kann man als Silanisierungsmittel Trimethoxyoctylsilan $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-C}_8\text{H}_{17}]$ (zum Beispiel Dynasytan® OCTMO, Evonik Degussa) einsetzen.

Insbesondere können als Silazane die folgenden Stoffe eingesetzt werden:

- Silazane des Typs $\text{R}'\text{R}_2\text{Si-NH-SiR}_2\text{R}'$ mit R , $\text{R}' = \text{Alkyl}$, Vinyl, Aryl sowie
 20 zum Beispiel Hexamethyldisilazan (zum Beispiel Dynasytan® HMDS,
 Evonik Degussa).

Insbesondere können als Siloxane die folgenden Stoffe eingesetzt werden:

- Cyclische Polysiloxane des Typs D 3, D 4, D 5 und ihre Homologen,
 wobei unter D 3, D 4, D 5 cyclische Polysiloxane mit 3, 4 oder 5
 25 Einheiten des Typs $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2$ verstanden wird, zum Beispiel
 Octamethylcyclotetrasiloxan = D 4.

- Polysiloxane bzw. Silikonöle des Typs $Y-O-[(R^1R^2SiO)_m-(R^3R^4SiO)_n]_u-Y$,
mit R^1, R^2, R^3, R^4 = unabhängig voneinander Alkyl, wie C_nH_{2n+1} ,
 $n = 1-20$; Aryl, wie Phenylradikale und substituierte Phenylradikale,
 $(CH_2)_n-NH_2$, H
- 5 $Y = CH_3, H, C_nH_{2n+1}, n = 2 - 20; Si(CH_3)_3, Si(CH_3)_2H, Si(CH_3)_2OH,$
 $Si(CH_3)_2(OCH_3), Si(CH_3)_2(C_nH_{2n+1}), n = 2-20$
- $m = 0,1,2,3,..., 100000,$
- $n = 0,1,2,3,..., 100000,$
- $u = 0,1,2,3,..., 100000.$
- 10 Die Silanisierung kann man durchführen, indem man hydrophile Siliciumdioxid-Partikel mit dem Silanisierungsmittel, das gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel, wie zum Beispiel Ethanol, gelöst sein kann, besprüht und das Gemisch anschließend bei einer Temperatur von 105 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 h thermisch behandelt.
- 15 Bevorzugt können Siliciumdioxid-Partikel pyrogener Herkunft eingesetzt werden. Pyrogen umfasst dabei solche Partikel, die durch Flammenoxidation oder Flammenhydrolyse aus geeigneten Siliciumverbindungen erhältlich sind. In der Regel wird Siliciumtetrachlorid in einer Flamme aus Wasserstoff und Sauerstoff zu Siliciumdioxid hydrolysiert.
- 20 Als Maß für die Hydrophobie wird in der Regel die Methanolbenetzbarkeit bestimmt. Bevorzugt weisen die aggregierten, hydrophobierten Siliciumdioxid-Partikel eine Methanolbenetzbarkeit von mindestens 35 Vol.-% Methanol auf, bevorzugt sind Werte von 38 bis 75 Vol.-% Methanol. Bei der Bestimmung der Methanolbenetzbarkeit werden in transparente Zentrifugenröhrchen jeweils
- 25 0,2 g $\pm$ 0,005 g aggregierte, hydrophobierte Siliciumdioxid-Partikel eingewogen. Es werden zu jeder Einwaage 8,0 ml eines Methanol/Wasser Gemisches mit jeweils 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 und 80 Vol.-% Methanol zugegeben. Die verschlossenen Röhrchen werden 30 Sekunden geschüttelt und anschließend 5 Minuten bei 2500 U/min zentrifugiert. Die Sedimentvolumina werden abgelesen,

in Prozent umgerechnet und graphisch gegen den Methanolgehalt in Vol.-% aufgetragen. Der Wendepunkt der Kurve entspricht der Methanolbenetzbarkeit.

Bevorzugt können die mit Octamethylcyclotetrasiloxan, Polydimethylsiloxan, Octylsilan und/oder Hexamethyldisilazan hydrophobierten Siliciumdioxid-

- 5 Partikel eingesetzt werden, wobei Hexamethyldisilazan besonders bevorzugt ist.

- Die spezifische Oberfläche der aggregierten, hydrophobierten Siliciumdioxid-Partikel ist nicht beschränkt. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Partikel solche Siliciumdioxid-Partikel mit einer spezifischen Oberfläche von 80 bis 300 m²/g und besonders bevorzugt solche von 100 bis 250 m²/g, ganz besonders bevorzugt beträgt die spezifische Oberfläche 220 ± 25 m²/g. Die BET-Oberfläche wird nach DIN 66131 bestimmt.
- 10

- Beispiele für kommerziell erhältliche aggregierte, hydrophobierte Siliciumdioxidpartikel sind AEROSIL® R 202, AEROSIL® R 805, AEROSIL® R 812, AEROSIL® R 812 S, AEROSIL® R 972, alle von Evonik Degussa. Die Eigenschaften dieser Siliciumdioxidpartikel sind in Tabelle 1 zu finden.
- 15

- Bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Partikel beträgt der Gehalt an aggregierten, hydrophobierten Siliciumdioxid-Partikeln 2 - 40 Gew.-%, bevorzugt sind 2 - 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt sind 2 - 15 Gew.-%.
- 20

- Die erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Partikel enthalten aggregierte, hydrophobierte Siliciumdioxid-Partikel und Glycerin, wobei Glycerin mit einem Anteil von 60 - 100 Gew.-% in der flüssigen Phase enthalten ist. Vorzugsweise ist Glycerin mit einem Gewichtsanteil von 75 - 99,5 % in der flüssigen Phase enthalten, besonders bevorzugt ist ein Anteil von 85 - 95 Gew.-%. In einer besonderen Ausführungsform besteht die flüssige Phase vollständig aus Glycerin.
- 25

Die erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Partikel können neben Glycerin bis zu 40 Gew.-% Wasser in der flüssigen Phase enthalten, bevorzugt sind bis zu 20 Gew.-%, besonders

bevorzugt sind bis zu 10 Gew.-%. In einer besonderen Ausführungsform enthält die flüssige Phase kein Wasser.

- Darüber hinaus können zusätzlich kosmetische Hilfsstoffe und/oder Wirkstoffe in der flüssigen Phase enthalten sein, die der Fachmann auf dem Gebiet „Dry Water“ aus dem Stand der Technik kennt. Diese Stoffe können den folgenden Gruppen angehören: UV-Lichtschutzfilter, Farbstoffe und Pigmente, Deo- und Antitranspirant-Wirkstoffe, Biogene Stoffe, Insektenrepellent-Wirkstoffe, Hydrotrope, Antischuppenwirkstoffe, Bleich- oder Hautaufhellungsmittel sowie Selbstbräuner, Konservierungsmittel, Tenside/Emulgatoren, Parfümöle und Pflanzenextrakte, Wirkstoffe, Filmbildner, Öle, Emollients und anorganische Salze.

Der Anteil an kosmetisch relevanten Hilfsstoffen und Wirkstoffen kann zusammen bis zu 25 Gew.-%, bezogen auf die flüssige Phase, betragen. Bevorzugt sind Gewichtsanteile von unter 15 Gew.-%, besonders bevorzugt sind 0,1 - 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die flüssige Phase.

- An anorganischen Salzen können insbesondere die Halogenide, Carbonate, Hydrogencarbonate, Borate, Sulfate, Phosphate, Hydrogenphosphate, Nitrate, Nitrite, Silikate oder Ammoniumsalze der Alkali- und Erdalkalitionen verwendet werden. Ganz besonders bevorzugt ist wenigstens eines der folgenden Salze: NaCl, KCl, MgSO₄, MgCl₂, CaCl₂, NaHCO₃. Salze werden mit einer Gesamtkonzentration von bis zu 5 Gew.-% in wässriger Lösung, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, eingesetzt, besonders bevorzugt ist eine Gesamtkonzentration von 0,1 - 3,5 Gew.-%.

- Besonders geeignet sind darüber hinaus folgende Stoffe: Aluminiumchlorohydrat (Locron[®] P), Vitamin E-acetat, Parfümöle, Pigmente, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer (Kollidon[®], VP/VA-Copolymer), Aloe Vera, sowie als Emollient TEGOSOFT[®] GMC 6, ABIL[®] B 8843 oder ABIL[®] B 8852, alle drei Evonik Goldschmidt.

Die Zugabe von Hilfsstoffen und/ oder Wirkstoffen kann die Oberflächenspannung der flüssigen Phase beeinflussen. Der Wert der Oberflächenspannung der flüssigen Phase der erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Partikel sollte bei 25 °C in der Regel 55 - 75 mN/m betragen. Bevorzugt beträgt die Oberflächenspannung 60 - 67 mN/m, besonders

bevorzugt sind Werte von 62 - 65 mN/m, jeweils bei 25 °C. Die Oberflächenspannung wird nach der Ringmethode (ISO 304) bestimmt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Kern-Hülle-Partikel, bei dem die Bestandteile der flüssigen Phase zunächst
5 vorgelegt und gegebenenfalls homogenisiert werden, anschließend die aggregierten, hydrophobierten Siliciumdioxid-Partikel zugegeben werden und die Mischung geschert wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein die Kern-Hülle-Partikel enthaltendes Haarstylingpulver. Unter einem Haarstylingpulver ist davei ein
10 Pulver zur zeitweiligen Verformung menschlichen Haares zu verstehen.

Die Erfindung umfasst weiterhin die Verwendung der Kern-Hülle-Partikel zu kosmetischen Zwecken.

Beispiele und Formulierungen:

15 Die Versuche wurden alle mit DAB-Glycerin mit einem Glycerin-Gehalt von 99,5 % durchgeführt. Die eingesetzten aggregierten, hydrophobierten Siliciumdioxid-Partikel stammen alle von Evonik Degussa.

Allgemeine Durchführung:

Die erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Partikel werden erhalten, indem man die
20 Bestandteile der flüssigen Phase zunächst vorlegt und gegebenenfalls homogenisiert, anschließend die aggregierten, hydrophobierten Siliciumdioxid-Partikel zugibt und die Mischung schert. Das erhaltene Produkt wird in Kunststoffbehälter abgefüllt. Die Konsistenz des Produktes wird visuell beurteilt.

Die eingesetzten Mengenangaben und Scherparameter können Tabelle 2
25 entnommen werden.

Beispiel 1:

Es werden 98 g Glycerin in einem 500-mL-Edelstahlbecher des Dissolvers DISPERMAT® CA-40 M1 (Firma VMA-Getzmann GmbH,

Scheibendurchmesser 5 cm) vorgelegt. Anschließend werden 2 g AEROSIL® R 812 S zugegeben. Der Mischbecher wird mit einem Deckel verschlossen. Die Scherung wird für 2 Minuten bei 3000 U/min durchgeführt. Es entstehen pulverförmige, frei fließende Kern-Hülle-Partikel.

- 5 Beispiele 2 bis 14 werden analog hergestellt.

Aus den Beispielen 2 bis 12 werden jeweils pulverförmige, frei fließende Kern-Hülle-Partikel erhalten, während aus den Vergleichsbeispielen 13 und 14 jeweils eine Creme erhalten wird.

Die Eigenschaften der Kern-Hülle-Partikel werden visuell beurteilt.

Tabelle 1: Verwendete Siliciumdioxid-Partikel

Hydrophobisiertes Siliciumdioxid	Hydrophobisierungs- mittel	Spez. Oberfläche (BET) m ² /g	Methanolbenetzbar- keit [Vol.-% Methanol]	Kohlenstoffgehalt (Gew.-%)
AEROSIL® R 812 S	Hexamethyldisilazan	220 ± 25	52-60	3,0 – 4,0
AEROSIL® R 805	Octylsilan	150 ± 25	45	4,5 – 6,5
AEROSIL® R 202	Polydimethylsiloxan	100 ± 20	70	3,5 – 5,0
AEROSIL® R 972	Dimethyldichlorsilan	110 ± 20	38	0,6 – 1,2

Tabelle 2: Zusammensetzung und Eigenschaften der beispielhaften Formulierungen

Beispiel	AEROSIL® R	[g]	Glycerin [g]	Wasser [g]	Zusatz, [g]	Verfahren [U/min]/[min]	Eigenschaft
1	812 S	2	98	-	-	3000/2	Pulver, frei fließend
2	812 S	5	95	-	-	3000/3	Pulver, frei fließend
3	972	5	95	-	-	3000/3	Pulver, frei fließend
4	805	5	95	-	-	3000/3	Pulver, frei fließend
5	202	5	95	-	-	5000/5	Pulver, frei fließend
6	812 S	5	66,5	28,5	-	6000/6	Pulver, frei fließend
7	812 S	5	90	-	Pigmentgemisch ¹ 5	3000/2	Pulver, frei fließend
8	812 S	5	76	-	Locron® P, 19	3000/3	Pulver, frei fließend
9	812 S	10	87,6	-	PEG-6, 2,7	3000/2	Pulver, frei fließend
10	812 S	5	94,05	-	VP/VA- Copolymer, 0,95	3000/2	Pulver, frei fließend
11	812 S	5	66,5	-	Salzwasser (3,5 %ig), 28,5	3000/3	Pulver, frei fließend
12	812 S	10	89	-	Bienenwachs, 1	4000/3	Pulver, frei fließend
13	812 S	5	-	-	Ethylenglykol, 95	3000/3	weiße Creme
14	812 S	5	-	-	Polyethylenglykol, 95	2500/5	klare Creme

¹ W1802 Pigment Jaune Covasil S, INCI: CI 77492, Trimethoxycaprylylsilan 45 Gew.-%, W3801 Pigment Rouge Covasil S, INCI: CI 77491, Trimethoxycaprylylsilan 15 Gew.-%, W9814 Pigment Noir Covasil S, INCI: CI 77499, Trimethoxycaprylylsilan 10 Gew.-%, Oxyde de Titane STD Covasil, INCI: CI 77891, Trimethoxycaprylylsilan 30 Gew.-%, alle von Sensient Cosmetic Technologies

Patentansprüche

1. Kern-Hülle-Partikel, deren Hülle aggregierte, hydrophobierte Siliciumdioxid-Partikel und deren Kern eine flüssige Phase enthalten,
5 und bei denen das Verhältnis von aggregierten, hydrophobierten Siliciumdioxid-Partikeln zur flüssigen Phase, bezogen auf das Gesamtgewicht der Partikel, 2:98 bis 40:60 beträgt, dadurch gekennzeichnet, dass in der flüssigen Phase 60 - 100 Gew.-% Glycerin enthalten sind.
- 10 2. Kern-Hülle-Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass neben Glycerin bis zu 40 Gew.-% Wasser in der flüssigen Phase enthalten sind.
3. Kern-Hülle-Partikel nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der flüssigen Phase zusätzlich kosmetische
15 Hilfsstoffe enthalten sind.
4. Kern-Hülle-Partikel nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der flüssigen Phase zusätzlich kosmetische Wirkstoffe enthalten sind.
5. Kern-Hülle-Partikel nach den Ansprüchen 3 oder 4, dadurch
20 gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil der kosmetischen Hilfsstoffe und Wirkstoffe zusammen bis zu 25 Gew.-%, bezogen auf die flüssige Phase, beträgt.
6. Kern-Hülle-Partikel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenspannung der flüssigen Phase bei
25 25 °C 55 - 75 mN/m beträgt.
7. Verfahren zur Herstellung von Kern-Hülle-Partikeln gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestandteile der flüssigen Phase zunächst vorgelegt und gegebenenfalls homogenisiert

13

werden, anschließend die aggregierten, hydrophobierten Siliciumdioxid-Partikel zugegeben werden und die Mischung geschert wird.

8. Haarstylingpulver enthaltend die Kern-Hülle-Partikel nach den Ansprüchen 1 bis 6.
- 5 9. Verwendung der Kern-Hülle-Partikel nach den Ansprüchen 1 bis 6 zu kosmetischen Zwecken.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/059563

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J13/02 A61K8/11
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/120526 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]; BURDIS JOHN ALLEN [GB]; YORK DAVID WILLIAM [GB]) 1 October 2009 (2009-10-01) claims 1,5,7,10 page 1, line 29 - page 2, line 3 page 5, line 27 - page 6, line 11 page 7, line 23 - line 24 -----	1-9
A	EP 1 787 957 A1 (DEGUSSA [DE]) 23 May 2007 (2007-05-23) the whole document -----	1-9
A	EP 1 787 958 A1 (DEGUSSA [DE]) 23 May 2007 (2007-05-23) the whole document -----	1-9
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 2012

Date of mailing of the international search report

02/10/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarallo, Anthony

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/059563

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2007/202063 A1 (DIHORA JITEN O [US] ET AL) 30 August 2007 (2007-08-30) the whole document -----	1-9
A	US 2010/008870 A1 (DIHORA JITEN ODHAVJI [US] ET AL) 14 January 2010 (2010-01-14) the whole document -----	1-9
A	US 2008/118568 A1 (SMETS JOHAN [BE] ET AL) 22 May 2008 (2008-05-22) the whole document -----	1-9
A	US 2005/276831 A1 (DIHORA JITEN O [US] ET AL) 15 December 2005 (2005-12-15) the whole document -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/059563

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009120526 A1	01-10-2009	AR 071074 A1 CA 2715795 A1 CN 101980772 A EP 2254693 A1 JP 2011518654 A US 2009247449 A1 WO 2009120526 A1	26-05-2010 01-10-2009 23-02-2011 01-12-2010 30-06-2011 01-10-2009 01-10-2009
EP 1787957 A1	23-05-2007	CN 101070160 A CN 101304946 A EP 1787957 A1 EP 1948564 A1 JP 2009515801 A WO 2007057262 A1	14-11-2007 12-11-2008 23-05-2007 30-07-2008 16-04-2009 24-05-2007
EP 1787958 A1	23-05-2007	CN 101309860 A EP 1787958 A1 EP 1951621 A1 JP 2009515803 A US 2009202835 A1 WO 2007057308 A1	19-11-2008 23-05-2007 06-08-2008 16-04-2009 13-08-2009 24-05-2007
US 2007202063 A1	30-08-2007	AR 059456 A1 CA 2642954 A1 CN 101389743 A EP 1988990 A2 EP 1989283 A2 EP 2305787 A2 JP 2009524723 A JP 2009528161 A US 2007202063 A1 US 2010086575 A1 WO 2007099469 A2 WO 2007100501 A2	09-04-2008 07-09-2007 18-03-2009 12-11-2008 12-11-2008 06-04-2011 02-07-2009 06-08-2009 30-08-2007 08-04-2010 07-09-2007 07-09-2007
US 2010008870 A1	14-01-2010	NONE	
US 2008118568 A1	22-05-2008	AR 063892 A1 CA 2667946 A1 CA 2670177 A1 EP 2087089 A2 EP 2094828 A1 EP 2418267 A1 EP 2431457 A1 JP 2010509447 A JP 2010522778 A US 2008118568 A1 WO 2008063635 A1 WO 2008066773 A2	25-02-2009 29-05-2008 05-06-2008 12-08-2009 02-09-2009 15-02-2012 21-03-2012 25-03-2010 08-07-2010 22-05-2008 29-05-2008 05-06-2008
US 2005276831 A1	15-12-2005	AR 049219 A1 AU 2005254974 A1 BR PI0510771 A CA 2567647 A1 EP 1765970 A1 JP 2008501852 A JP 2011063807 A US 2005276831 A1	05-07-2006 29-12-2005 20-11-2007 29-12-2005 28-03-2007 24-01-2008 31-03-2011 15-12-2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/059563

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		US 2008187596 A1	07-08-2008
		WO 2005123892 A1	29-12-2005

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B01J13/02 A61K8/11
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 B01J A61K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2009/120526 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]; BURDIS JOHN ALLEN [GB]; YORK DAVID WILLIAM [GB]) 1. Oktober 2009 (2009-10-01) Ansprüche 1,5,7,10 Seite 1, Zeile 29 - Seite 2, Zeile 3 Seite 5, Zeile 27 - Seite 6, Zeile 11 Seite 7, Zeile 23 - Zeile 24 -----	1-9
A	EP 1 787 957 A1 (DEGUSSA [DE]) 23. Mai 2007 (2007-05-23) das ganze Dokument -----	1-9
A	EP 1 787 958 A1 (DEGUSSA [DE]) 23. Mai 2007 (2007-05-23) das ganze Dokument -----	1-9
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,
aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach
dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-
scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer
anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden
soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie
ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum
oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der
Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der
Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden
Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf
erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet
werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren
Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und
diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. September 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/10/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarallo, Anthony

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2007/202063 A1 (DIHORA JITEN O [US] ET AL) 30. August 2007 (2007-08-30) das ganze Dokument -----	1-9
A	US 2010/008870 A1 (DIHORA JITEN ODHAVJI [US] ET AL) 14. Januar 2010 (2010-01-14) das ganze Dokument -----	1-9
A	US 2008/118568 A1 (SMETS JOHAN [BE] ET AL) 22. Mai 2008 (2008-05-22) das ganze Dokument -----	1-9
A	US 2005/276831 A1 (DIHORA JITEN O [US] ET AL) 15. Dezember 2005 (2005-12-15) das ganze Dokument -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/059563

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2009120526	A1	01-10-2009	AR	071074 A1	26-05-2010
			CA	2715795 A1	01-10-2009
			CN	101980772 A	23-02-2011
			EP	2254693 A1	01-12-2010
			JP	2011518654 A	30-06-2011
			US	2009247449 A1	01-10-2009
			WO	2009120526 A1	01-10-2009

EP 1787957	A1	23-05-2007	CN	101070160 A	14-11-2007
			CN	101304946 A	12-11-2008
			EP	1787957 A1	23-05-2007
			EP	1948564 A1	30-07-2008
			JP	2009515801 A	16-04-2009
			WO	2007057262 A1	24-05-2007

EP 1787958	A1	23-05-2007	CN	101309860 A	19-11-2008
			EP	1787958 A1	23-05-2007
			EP	1951621 A1	06-08-2008
			JP	2009515803 A	16-04-2009
			US	2009202835 A1	13-08-2009
			WO	2007057308 A1	24-05-2007

US 2007202063	A1	30-08-2007	AR	059456 A1	09-04-2008
			CA	2642954 A1	07-09-2007
			CN	101389743 A	18-03-2009
			EP	1988990 A2	12-11-2008
			EP	1989283 A2	12-11-2008
			EP	2305787 A2	06-04-2011
			JP	2009524723 A	02-07-2009
			JP	2009528161 A	06-08-2009
			US	2007202063 A1	30-08-2007
			US	2010086575 A1	08-04-2010
			WO	2007099469 A2	07-09-2007
			WO	2007100501 A2	07-09-2007

US 2010008870	A1	14-01-2010	KEINE		

US 2008118568	A1	22-05-2008	AR	063892 A1	25-02-2009
			CA	2667946 A1	29-05-2008
			CA	2670177 A1	05-06-2008
			EP	2087089 A2	12-08-2009
			EP	2094828 A1	02-09-2009
			EP	2418267 A1	15-02-2012
			EP	2431457 A1	21-03-2012
			JP	2010509447 A	25-03-2010
			JP	2010522778 A	08-07-2010
			US	2008118568 A1	22-05-2008
			WO	2008063635 A1	29-05-2008
			WO	2008066773 A2	05-06-2008

US 2005276831	A1	15-12-2005	AR	049219 A1	05-07-2006
			AU	2005254974 A1	29-12-2005
			BR	PI0510771 A	20-11-2007
			CA	2567647 A1	29-12-2005
			EP	1765970 A1	28-03-2007
			JP	2008501852 A	24-01-2008
			JP	2011063807 A	31-03-2011
			US	2005276831 A1	15-12-2005

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2012/059563

Im Recherchenbericht
angeführtes Patentdokument

Datum der
Veröffentlichung

Mitglied(er) der Patentfamilie

Datum der
Veröffentlichung

US	2008187596	A1	07-08-2008
WO	2005123892	A1	29-12-2005