



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 19 794 T2 2005.09.01

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 981 573 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 19 794.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/FR99/00586

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 907 719.1

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/047589

(86) PCT-Anmeldetag: 16.03.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 23.09.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 01.03.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 01.09.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 01.09.2005

(51) Int Cl.⁷: C08J 3/215

A61L 31/00

(30) Unionspriorität:

9803234 17.03.1998 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, IT, LI, MC, NL, SE

(73) Patentinhaber:

Hutchinson, Paris, FR

(72) Erfinder:

CREPEAU, Colette, F-60180 Nogent sur Oise, FR;

HOERNER, Pierre, F-68180 Horbourg-Wihr, FR;

RIESS, Gerard, F-68200 Mulhouse, FR

(74) Vertreter:

Kuhnen & Wacker Patent- und
Rechtsanwaltsbüro, 85354 Freising

(54) Bezeichnung: STABILE EMULSIONEN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND IHRE ANWENDUNGEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft stabile Emulsionen mit einer kontinuierlichen Phase, die aus einer Elastomerlösung in einem organischen Lösungsmittel besteht, und einer dispergierten Phase in Form von Tröpfchen mit einem Durchmesser von gleich oder mehr als 10 µm, wobei diese Tröpfchen eine aktive chemische Substanz in einem mit der Elastomerlösung nicht mischbaren Lösungsmittel enthalten und dazu geeignet sind, in Elastomerfilme umgewandelt zu werden.

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren das Verfahren zur Herstellung dieser Emulsionen sowie die sie enthaltenden Elastomerfilme: diese Emulsionen können nach dem Verdampfen des Lösungsmittels des Elastomers zu einem elastischen Film führen, welcher stabile Flüssigkeitströpfchen mit einem Durchmesser von gleich oder mehr als 10 µm umfaßt.

[0003] Die Internationale Patentanmeldung WO 95/17453 der gleichen Anmelderin beschreibt die Verwirklichung eines festen zweiphasigen Materials, das eine Dispersion von Flüssigkeitströpfchen einer aktiven chemischen Substanz enthält, die mit Hilfe eines Block- oder Ppropfcopolymers stabilisiert sind, welches zumindest PolyB-Sequenzen umfaßt, die mit diesen Tröpfchen kompatibel sind, sowie PolyA-Sequenzen, die mit diesen Tröpfchen nicht mischbar sind, in einem Elastomer. Die Tröpfchen haben einen Durchmesser von im wesentlichen weniger als 10 µm. Unter diesen Bedingungen stabilisiert das Block- oder Ppropfcopolymer wirkungsvoll die Emulsion, die somit homogen in diesem Film verteilt ist.

[0004] Die Internationale Anmeldung WO 95/17453 beschreibt des weiteren das Verfahren zur Herstellung des Elastomermaterials; wobei dieses Verfahren im wesentlichen zwei Etappen umfaßt:

(1) die Bereitung einer Emulsion, welche umfaßt:

- Herstellung einer Phase A durch Lösen des Elastomeren in einem organischen Lösungsmittel a (Phase A: Elastomerlösung in dem organischen Lösungsmittel a)
- Herstellung einer Phase B, durch Mischen einer chemisch aktiven Substanz x in einem nicht mit der Phase A mischbaren organischen Lösungsmittel b (Phase B: Lösung oder Dispersion der aktiven Substanz in einem nicht mit der Phase A mischbaren organischen Lösungsmittel b)
- Zugabe zu der Phase A oder zu der Phase B in Anteilen von 0,1 bis 50%, bevorzugt 0,1 bis 25%, eines Block- oder Ppropfcopolymers, welches zumindest PolyA-Sequenzen, die mit der Phase A mischbar sind, und PolyB-Sequenzen, die mit der Phase B mischbar sind, gemäß der obenstehenden Definition umfaßt
- Dispergieren der Phase B in der Phase A zum Erhalt einer Emulsion, in welcher die Phase A die kontinuierliche Phase bildet und die Phase B die dispergierte Phase, gemäß der Darstellung in [Fig. 1](#), und
- (2) Verdampfen des organischen Lösungsmittels a für den Erhalt eines Elastomerfilms, welcher in Form einer stabilen Dispersion Tröpfchen des Lösungsmittels b mit einem Durchmesser von im wesentlichen weniger als 10 µm enthält, die mit chemisch aktiver Substanz beladen sind.

[0005] Im Zuge ihrer Untersuchungen konzentrierte sich die Anmelderin insbesondere darauf, die Stabilität der Emulsionen B in A in der Etappe (1) zu verbessern, insbesondere derjenigen mit Tröpfchen mit einem Durchmesser von wenigstens gleich 10 µm und bevorzugt von zwischen 10 und 50 µm.

[0006] Die verschiedenen Elastomermaterialien, die gewöhnlich auf dem Gebiet der Medizin oder Gesundheitsvorsorge (insbesondere Hygiene) verwendet werden, können modifiziert werden, indem sie mit aktiven chemischen Substanzen assoziiert werden, die bei der Verwendung dieser Materialien eine Schutzwirkung haben (Handschuhe, Fingersätze, Kondome, Pflaster und verschiedene Verbandsstoffe). Sowohl bei einer Untersuchung oder bei einem chirurgischen Eingriff oder in der Zahnheilkunde, wie auch beim Schutz gegen Krankheitserreger wie etwa Bakterien, Viren und Pilzsporen können ein Bruch oder zuweilen einfach auch die Poren oder ein Riß in der Elastomermembran zu einer Kontaminierung des Trägers dieses Materials infolge von Stichen mit Kanülen, Nähnadeln, Trokaren, Knochensplittern usw. führen.

[0007] Wenn die Tröpfchen, welche die aktive chemische Substanz enthalten, die im Falle eines Bruches des Schutzmaterials aus Elastomer freigesetzt werden kann, nicht genügend aktive Substanz freisetzen, ist die Schutzwirkung ungenügend.

[0008] Vergrößert man des weiteren den Durchmesser der Tröpfchen, um die Freisetzung einer ausreichenden Menge an aktiver Substanz zu ermöglichen, um den Krankheitserreger schnell zu neutralisieren, der unbeabsichtigt in den Träger eingeführt werden kann, kann sich das Problem der Stabilität der Emulsion auf kritische Weise auftreten.

[0009] Nach der Literatur (P. BECHER, Emulsion: Theory and Practice, ACS Monogr., 162, 1965) läßt sich eine Emulsion definieren als "ein heterogenes System, bestehend aus mindestens einer nicht vermischtbaren Flüssigkeit, die in Form von Tröpfchen innig in einer anderen dispergiert ist". Diese Systeme enthalten im allgemeinen ein oder mehrere Tenside wie die in der Internationalen Anmeldung WO 95/17453 beschriebenen Block- oder Ppropfcopolymere. In einem solchen Fall unterliegen die Teilchen Van der Waals-Anziehungskräften und elektrostatischen oder sterischen Abstoßungskräften, die mit dem Vorhandensein eines Copolymers in Verbindung stehen, sowie den Schwerkräften, falls die Dichten der vorhandenen Phasen unterschiedlich sind.

[0010] Das Gleichgewicht zwischen den Anziehungs- und Abstoßungskräften liegt der Stabilisierung bzw. Destabilisierung von Emulsionen zugrunde.

[0011] Zwei hauptsächliche Mechanismen der Destabilisierung müssen bei diesen Systemen ins Auge gefaßt werden:

- eine Ausflockung, die sich als Ansammlung von Teilchen in Form von Klumpen auswirkt, und
- ein Zusammenwachsen, bei dem es sich um das Ergebnis des Dünnerwerdens des die Teilchen voneinander trennenden Flüssigkeitsfilms handelt, und das sich als ein Verschmelzen der Teilchen auswirkt, so daß sich ein einzelnes Teilchen mit einer größeren Abmessung bildet.

[0012] Die Block- oder Ppropfcopolymere gemäß der Beschreibung in der Internationalen Anmeldung WO 95/17453 sind insbesondere für die Stabilisierung von Emulsionen angepaßt, welche Tröpfchen mit einem Durchmesser von weniger als oder gleich 10 µm enthalten, indem sie die Phänomene des Zusammenwachsens und/oder des Ausflockens verringern.

[0013] Die Anmelderin hat nunmehr festgestellt, daß zum Stabilisieren der Tröpfchen einer Phase B (welche eine aktive chemische Substanz x und ein Lösungsmittel b enthält) mit einem Durchmesser $\geq 10 \mu\text{m}$, die in einer organischen Phase A (Elastomer + Lösungsmittel a) dispergiert sind, die Block- oder Ppropfcopolymere in Mischung mit weiteren Verbindungen vom Typ partikulärer Stabilisator verwendet werden müssen, um eine wirksame Stabilisierung der Emulsion zu erzielen.

[0014] Die Anmelderin hat des weiteren festgestellt, daß, wenn die Emulsion bestimmte chemische Substanzen x mit oberflächenaktiven Eigenschaften umfaßt, es möglich ist, den Gehalt an Block- oder Ppropfcopolymer zu verringern oder diese sogar wegzulassen. In einem solchen Fall ermöglicht diese chemische Substanz, die in der Phase B eingeschlossen und mit dem partikulären Stabilisator assoziiert ist, des weiteren den Erhalt einer stabilen Emulsion.

[0015] Die vorliegende Erfindung hat eine stabile Emulsion von wenigstens einer chemischen Substanz x in einer Elastomerlösung zum Gegenstand, die zur Verwendung zur Herstellung eines Elastomerfilms geeignet ist, umfassend (1) eine Phase A, die ein in einem apolaren oder wenig polaren organischen Lösungsmittel a gelöstes Elastomer umfaßt, in der dispergiert ist (2) eine Phase B, die wenigstens die genannte chemische Substanz x in Lösung oder in einem polaren Lösungsmittel b dispergiert umfaßt, wobei die Phase B nicht mit der Phase A mischbar ist, und (3) wenigstens ein Dispergiermittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Block- oder Ppropfcopolymeren, wobei die Emulsion dadurch gekennzeichnet ist:

- daß die Tröpfchen der dispergierten Phase B einen Durchmesser von $\geq 10 \mu\text{m}$ besitzen,
- daß die genannte Emulsion zur Stabilisierung der genannten Phase B neben wenigstens einem Block- oder Ppropfcopolymer (auch als dispergierendes Copolymer bezeichnet) PolyA-Sequenzen aufweist, die mit der Phase A kompatibel sind, und PolyB-Sequenzen, die mit der Phase B kompatibel sind, wenigstens einen partikulären Stabilisator, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus festen organischen Verbindungen von einer Größe im Bereich zwischen 30 nm und 10 µm oder festen mineralischen Verbindungen von einer Größe im Bereich zwischen 5 nm und 10 µm, mit einer beliebigen Geometrie (Kugel, Quader, fein aufgeteilter Feststoff usw.), deren Oberflächenzustand organophil ist,
- daß der Massenanteil ϕ_B der dispergierten Phase (Phase B) in der Emulsion, ausgedrückt durch:

$$\phi_B = \frac{m_B}{m_B + m_A + m_{\text{Elastomer}}}$$

im Bereich zwischen 0,01 und 0,2 enthalten ist,

mit m_B = Masse der Phase B (Lösungsmittel b + aktive chemische Substanz x)

m_A = Masse des Lösungsmittels a

$m_{\text{Elastomer}}$ = Masse des in a gelösten Elastomers;

– daß der Massenanteil des Block- oder Ppropfcopolymers, (dispergierendes Copolymer, CD), ϕ_{CD} , bezogen

auf die dispergierte Phase B ausgedrückt, nämlich:

$$\phi_{CD} = \frac{m_{CD}}{m_{CD} + m_B}$$

im Bereich zwischen 0,001 und 0,3 enthalten ist, bevorzugt im Bereich zwischen 0,01 und 0,2, mit m_B = Masse der Phase B (Lösungsmittel b + aktive chemische Substanz x)

m_{CD} = Masse des dispergierten Copolymers; und

– daß der Massenanteil des partikulären Stabilisators (SP), ϕ_{SP} , der in situ gebildet oder als Adjuvans zugegeben wurde, bezogen auf die Phase B ausgedrückt als:

$$\phi_{SP} = \frac{m_{SP}}{m_{SP} + m_B}$$

im Bereich zwischen 0,001 und 0,5 enthalten ist,

mit m_{SP} = Masse des partikulären Stabilisators

m_B = Masse der Phase B (Lösungsmittel b + aktive chemische Substanz x).

[0016] Aus Gründen der Vereinfachung sind die Proportionen der verschiedenen Bestandteile der Emulsion als Massenanteile und nicht als Volumenanteile ausgedrückt.

[0017] Bevorzugt ist die genannte Massenanteil des Block- oder Ppropfcopolymers, ϕ_{CD} , im Bereich zwischen 0,001 und 0,2 enthalten, vorzugsweise zwischen 0,01 und 0,1.

[0018] Unter einem partikulären Stabilisator mit einem organophilen Oberflächenzustand ist eine feste organische Verbindung zu verstehen, insbesondere eine vom polymeren oder mineralischen Typ, die fein aufgeteilt und in der kontinuierlichen Phase (Phase A) dispergierbar ist; der Oberflächenzustand kann durch ein Oberflächenbehandlungsmittel modifiziert werden, um diesen partikulären Stabilisator organophil zu machen.

[0019] In solchen Emulsionen dient das als dispergierendes Copolymer bezeichnete Block- oder Ppropfcopolymer im wesentlichen dazu, das Dispergieren einer Flüssigkeit in der anderen zum Zeitpunkt der Herstellung der Emulsion zu erleichtern, indem es die Grenzflächenspannung zwischen Phase A und Phase B verringert, und nur teilweise zur Stabilisierung der Tröpfchen, da diese im wesentlichen durch den partikulären Stabilisator zur Verfügung gestellt wird.

[0020] Überraschend gestattet es die Kombination eines dispergierenden Copolymers und eines partikulären Stabilisators, eine Emulsion, die Tröpfchen mit einem Durchmesser von $\geq 10 \mu\text{m}$ umfaßt, zu stabilisieren. In einem solchen Fall besitzt der partikuläre Stabilisator für sich nämlich keine dispergierende Wirkung und macht es nicht möglich, die Emulsion herzustellen; desgleichen stabilisiert das dispergierende Copolymer für sich die Emulsion nicht auf ausreichende Weise.

[0021] Eine synoptische Schemadarstellung eines durch eine Mischung aus dispergierendem Copolymer und einem partikulären Stabilisator stabilisierten Tröpfchens einer Emulsion ist in [Fig. 2](#) gezeigt.

[0022] Gemäß der Erfindung, wenn der partikuläre Stabilisator organischer Natur ist, ist er aus der Gruppe bestehend aus organophilen Block- oder Ppropfcopolymeren ausgewählt, die identisch oder verschieden von denen der als dispergierende Copolymere verwendeten sind, wobei diese zur Bildung von Strukturen mit einem Durchmesser von größer als 30 nm geeignet sind, und Cellulosederivaten, wie Mikrocellulose, Stärke oder bestimmte, fein verteilte Polymere; in diesem Fall ist der partikuläre Stabilisator:

- entweder natürlich organophil (Block- oder Ppropfcopolymere) aufgrund des Vorhandenseins einer Netzstruktur von PolyA-Sequenzen an seiner Oberfläche; er kann somit:
- in situ im Lösungsmittel a der Phase A gebildet werden; in diesem Fall ist er bevorzugt identisch mit dem dispergierenden Copolymer und unter den Blockcopolymeren ausgewählt, die in der Lage sind, außer den "klassischen" Micellen noch andere starre Strukturen mit einer Größe von mehr als 30 nm zu bilden, wie z.B. Strukturen vom "Viereck"-Typ (näher erläutert in Beispiel 1) oder jegliches andere Copolymer-Aggregat mit einer weniger gut definierten Geometrie. Es sind all dies assoziierte und starre Strukturen, die sich wie ein partikulärer Stabilisator verhalten können. Bevorzugt ist ein solcher partikulärer Stabilisator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Copolymeren, die eine kristallisierbare PolyB-Sequenz enthalten, wie z. B. Polyoxyethylen, Poly(ethylen), Polyamid, oder Polyester, wie Poly(caprolacton), unter der Maßgabe, daß die PolyA-Sequenz in der Phase A der Emulsion löslich sein muß, oder
- in Form von assoziierten und starren Strukturen mit einer Größe von mehr als 30 nm, die aus einem Block-

copolymer gebildet sind und vorausgehend von den weiteren Strukturen mit einer geringen Größe wie den Micellen isoliert wurden, zugegeben werden. In diesem Fall kann der partikuläre Stabilisator gegebenenfalls chemisch von anderer Art als das dispergierende Copolymer sein, ist jedoch unter den partikulären Stabilisatoren gemäß der obenstehenden Definition ausgewählt.

– organophil gemacht und vor, während oder nach der Bildung der Emulsion als Adjuvans zugegeben werden; er ist ausgewählt unter Cellulosederivaten wie Mikrocellulose, Stärke oder bestimmte, fein verteilte Polymere; er wird organophil gemacht durch Behandeln seiner Oberfläche mit einem Oberflächenbehandlungsmittel, das geeignet ist, ihn organophil und damit in der Phase A der Emulsion dispergierbar zu machen, und ihm auf sterischem Wege stabilisierende Eigenschaften zu verleihen; der Massenanteil des Oberflächenbehandlungsmittels, das verwendet wird, um die Oberfläche der Teilchen organophil zu machen, nämlich ϕ_{ATS} , bezogen auf den partikulären Stabilisator ausgedrückt als:

$$\phi_{ATS} = \frac{m_{ATS}}{m_{SP} + m_{ATS}}$$

ist im Bereich zwischen 0,001 und 0,5 enthalten,
mit m_{ATS} = Masse des Oberflächenbehandlungsmittels
 m_{SP} = Masse des partikulären Stabilisators.

[0023] Bevorzugt ist der genannte Massenanteil des Oberflächenbehandlungsmittels, ϕ_{ATS} , im Bereich zwischen 0,001 und 0,1 enthalten.

[0024] Ebenfalls gemäß der Erfindung, wenn der partikuläre Stabilisator vom mineralischen Typ ist, wird dieser aus der Gruppe umfassend Tone, Kieselsäuren, Talk, Kaolin oder Derivate dieser Produkte ausgewählt, und ist mit einem Oberflächenbehandlungsmittel oberflächenbehandelt, das dazu geeignet ist, ihn organophil und somit in der kontinuierlichen Phase (Phase A) der Emulsion dispergierbar zu machen, und ihm auf sterischem Wege stabilisierende Eigenschaften zu verleihen, und wird als Adjuvans der Phase A zugegeben, welche die Elastomerlösung in dem Lösungsmittel a und das dispergierende Copolymer enthält; der Massenanteil von Oberflächenbehandlungsmittel bezogen auf partikulären Stabilisator in der Emulsion liegt gemäß den obenstehenden Angaben in einem Bereich zwischen 0,001 und 0,5.

[0025] Auf bevorzugte Weise ist der Massenanteil des Oberflächenbehandlungsmittels, ϕ_{ATS} , im Bereich zwischen 0,001 und 0,1 enthalten.

[0026] Als Variante kann der mineralische partikuläre Stabilisator unter den im Handel verfügbaren "organophilen" Produkten ausgewählt sein, wie z.B. bestimmten organophilen Kieselsäuren oder Tonen (Bentone 38, Bentone SD-1 RHEOX INC., usw.), und aus diesem Grund kein weiteres Oberflächenbehandlungsmittel erfordern. Diese verschiedenen Möglichkeiten sind in [Fig. 4](#) zusammengefaßt.

[0027] Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsweise der Emulsion weist sie mehrere partikuläre Stabilisatoren auf, wie z.B. die Kombination aus einem partikulären Stabilisator, der in situ gebildet wurde beim Lösen des dispergierenden Copolymers mit einem zweiten partikulären Stabilisator in Form eines Adjuvans.

[0028] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsweise der Emulsion ist das dispergierende Blockcopolymere ausgewählt aus Diblockcopolymeren des Typs PolyA-Block-PolyB, Triblockcopolymeren des Typs PolyB-Block-PolyA-Block-PolyB (BAB), des Typs PolyA-Block-PolyB-Block-PolyA (ABA), des Typs PolyA-Block-PolyB-BlockPolyC (ABC), oder PolyA-Block-PolyC-Block-PolyB (ACB), oder allgemeiner aus Multi-blockverbindungen, die die PolyA-Sequenzen, PolyB und PolyC enthalten, und das dispergierende Ppropfcopolymer ist aus den Verbindungen des Typs PolyA-Ppropf-PolyB, PolyB-Ppropf-PolyA, des Typs PolyA-Propf-PolyB und PolyC, oder des Typs PolyC-Ppropf-PolyA und PolyB ausgewählt.

[0029] Die Anteile der PolyA-Sequenz, ausgedrückt als auf die Summe der PolyA+PolyB-Sequenzen bezogene Masse, liegen in einem Bereich zwischen 10 und 90%, und die Anteile der PolyB-Sequenzen liegen in einem Bereich zwischen 90 und 10%, und die Massenanteile der PolyC-Sequenzen liegen bezogen auf die Gesamtheit der Sequenzen in einem Bereich zwischen 0 und 50%.

[0030] Die Molmassen der PolyA-, PolyB- und PolyC-Sequenzen liegen in einem Bereich zwischen 1 000 und 500 000 Dalton.

[0031] Gemäß der Erfindung sind die PolyA-Sequenzen, die mit dem apolaren oder wenig polaren Lösungsmittel a kompatibel sind, aus der aus Polydienen, Polyolefinen, Polyethern oder Silikonen bestehenden Gruppe

ausgewählt, wie Polyisopren, Polybutadien, Polyisobuten, hydriertes Polybutadien oder hydriertes Polyisopren, Poly(4-tert.-butylstyrol), Polyoxypropylen, Polyoxybutylen, Polydimethylsiloxan, 2-Ethylhexylpoly(meth)acrylat, Poly-Laurylmethacrylat, die mit einer Elastomerlösung in einem Lösungsmittel a mischbar sind, wobei die PolyB-Sequenzen, die mit dem Lösungsmittel b kompatibel sind, aus der Gruppe bestehend aus Polyoxyethylen, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäuren, Polyvinylalkohol und quaternisiertem oder nicht quaternisiertem Polyvinylpyridin ausgewählt sind.

[0032] Die PolyC-Sequenzen können aus der Gruppe ausgewählt sein, welche Polymere umfaßt, die mit dem Lösungsmittel a oder dem Lösungsmittel b kompatibel, oder mit den Lösungsmitteln a und b nicht kompatibel sein können. Die PolyC-Sequenz ist auf nicht-einschränkende Weise aus der Gruppe bestehend aus Acryl- oder Vinylpolymeren wie Polymethylmethacrylat oder Polystyrol ausgewählt.

[0033] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsweise der Emulsion ist das Oberflächenbehandlungsmittel, das in der Lage ist, den partikulären Stabilisator organophil zu machen, aus der Gruppe bestehend aus Block- oder Ppropfcopolymeren ausgewählt, die wenigstens eine in dem Lösungsmittel a lösliche PolyA'-Sequenz und eine zum Adsorbieren oder Verankern auf der Oberfläche des partikulären Stabilisators fähige PolyB-Sequenz' enthalten, wobei die PolyA'- und PolyB'-Sequenzen mit den PolyA- und PolyB-Sequenzen identische oder unterschiedliche PolyA- und PolyB-Sequenzen und funktionalisierte Oligomere des Typs PolyA'-F sein können, in denen F eine chemische Funktion ist, die zur Adsorption auf dem partikulären Stabilisator fähig ist.

[0034] Erfindungsgemäß sind die PolyA'-Sequenzen unter den in dem apolaren oder wenig polaren Lösungsmittel a löslichen Polymeren ausgewählt, wie beispielsweise aus der Gruppe, welche Polydiene, Polyolefine, Polyether oder Silikone umfaßt, wie Polyisopren, Polybutadien, Polyisobuten, hydriertes Polybutadien oder hydriertes Polyisopren, Poly(4-tert.-butylstyrol), Polyoxypropylen, Polyoxybutylen, Polydimethylsiloxan, 2-Ethylhexylpoly(meth)acrylat, Poly-Laurylmethacrylat, mischbar mit einer Elastomerlösung in einem Lösungsmittel a, und die PolyB'-Sequenzen sind unter den Polymeren, die zur Absorption auf der Oberfläche des partikulären Stabilisators fähig sind, und aus der Gruppe bestehend aus Polyoxyethylen, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäuren, Polyvinylalkohol und quaternisiertem oder nicht quaternisiertem Polyvinylpyridin ausgewählt.

[0035] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsweise der Emulsion sind die Anteile der PolyA'-Sequenz, ausgedrückt als Masse in Bezug auf die Summe der PolyA' + PolyB'-Sequenzen, in einer Menge von 10 bis 90% enthalten, bevorzugt in einer Menge von 20 bis 80%, und die Anteile der PolyB-Sequenzen' in einer Menge von 90 bis 10%.

[0036] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsweise der Emulsion sind die Molmassen der PolyA'- und PolyB'-Sequenzen in einem Bereich zwischen 150 und 200 000 Dalton enthalten.

[0037] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsweise der Emulsion ist F ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Säure-, Amin- oder Alkoholfunktionen, und Gruppierungen, die in der Lage sind, mit der Oberfläche des partikulären Stabilisators zu reagieren, wie z. B. Epoxy-, Isocyanat- oder Aziridingruppen.

[0038] Solche Emulsionen einer aktiven chemischen Substanz x in einer Elastomerlösung weisen Tröpfchen mit einem Durchmesser von gleich oder größer als 10 µm auf, sowie eine sehr gute Stabilität, die ihnen von dem Block- oder Ppropfcopolymer und dem partikulären Stabilisator, der durch ein Oberflächenbehandlungsmittel gemäß der obenstehenden Definition organophil gemacht wurde, gemeinsam verliehen wird.

[0039] Die Stabilität dieser Emulsionen kann durch Erfassen der Phänomene des Zusammenwachsens und Ausflockens sowie durch Verfolgen des Durchmessers der Tröpfchen über den Zeitverlauf bewertet werden.

[0040] Das Elastomer, das Lösungsmittel a, die aktive chemische Substanz x und das Lösungsmittel b sind insbesondere die in der Internationalen Anmeldung WO 95/17453 beschriebenen.

[0041] Zum Beispiel:

- ist das Elastomer auf nicht-einschränkende Weise aus der Gruppe bestehend aus Polybutadien, Polyisopren, Polychloropren, SBR (Styrolbutadienkautschuk)-, NBR (Nitrilbutadienkautschuk)-, SBS (Styrolbutadienstyrol)-, SIS (Styrolisoprenstyrol)-, SEBS (Styrolethylencobutylenestyrol)-Copolymeren ausgewählt, entweder für sich oder in Mischung mit einem oder mehreren Weichmachern oder Plastifizierungsmitteln.
- ist das apolare oder wenig polare Lösungsmittel a insbesondere unter aliphatischen, aromatischen und alicyklischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Methylcyclohexan, Toluol, Heptan oder einer Mischung derselben

ausgewählt.

– ist die aktive chemische Substanz x unter Verbindungen ausgewählt, die in der Lage sind, eine quasi sofortige Denaturierung von Proteinen durch einfachen Kontakt hervorzurufen, sei es durch chemische Reaktion, sei es durch einen physiko-chemischen Effekt wie eine Veränderung der Oberflächenspannung. Diese Familie von Verbindungen umfaßt u.a. Biocide wie die quaternären Ammoniumverbindungen, bevorzugt Dimethyldidecylammoniumchlorid, Biguanide, Phthalaldehyd, Phenol- oder Benzolderivate, Formalin, nicht-ionische Tenside, die wenigstens eine Polyoxyethylensequenz tragen, Hexamidin, Jodverbindungen von Polyvinylpyrrolidon, nicht-ionische Tenside mit Virucidwirkung, Bichromate und Hypochloritverbindungen von Natrium und Kalium, die allein oder in Mischung verwendet werden.

– ist das Lösungsmittel b nicht mischbar mit dem Lösungsmittel a wie obenstehend definiert. b ist z.B. ausgewählt unter den Polyolen, und bevorzugt aus Glyzerin, Ethylenglycol und den bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglycolen, wobei deren Molmasse in dem Bereich zwischen 62 (Ethylenglycol) und 750 Dalton (PEG 750) enthalten ist, kann jedoch jegliche andere Verbindung sein, die mit dem Lösungsmittel a nicht mischbar ist, wie z.B. Wasser, Dimethylsulfoxid, Formamid oder Ethanolamin oder Mischungen dieser Lösungsmittel.

[0042] Vorzugsweise liegt der Massenanteil der aktiven chemischen Substanz x, ϕ_x , in der obenstehend beschriebenen Emulsion, ausgedrückt als

$$\phi_x = \frac{m_x}{m_x + m_b} = \frac{m_x}{m_B}$$

zwischen 0,01 und 0,7, bevorzugt zwischen 0,1 und 0,4,

mit m_x = Masse der aktiven chemischen Substanz x

m_b = Masse des Lösungsmittels b

m_B = Masse der dispergierten Phase B.

[0043] Als Variante, falls die aktive chemische Substanz x grenzflächenaktive Eigenschaften besitzt, d.h. wenn sie es ermöglicht, die Grenzflächenspannung zwischen der Phase A und der Phase B zu verringern, was insbesondere bei den quaternären Ammoniumverbindungen, nicht-ionischen Tensiden mit mindestens einer Polyoxyethylensequenz, und nicht-ionischen Tensiden mit Virucidwirkung der Fall ist, kann diese aktive chemische Substanz x die Rolle des Dispergiermittels erfüllen. Als Ergebnis ist es unter solchen Umständen möglich, den Gehalt an Block- oder Ppropfcopolymer in der obenstehend beschriebenen Emulsion zu verringern oder es gar wegzulassen, wodurch die Formulierung der erfundungsgemäß Emulsion vereinfacht wird, und dennoch eine angemessene Stabilisierung der Tröpfchen mit einem Durchmesser von $\geq 10 \mu\text{m}$ gewährleistet ist.

[0044] Die vorliegende Erfindung hat somit auch eine stabile Emulsion von mindestens einer chemischen Substanz x in einer Elastomerlösung zum Gegenstand, die zur Verwendung zur Herstellung eines Elastomerfilms verwendbar ist, umfassend (1) eine Phase A, die ein in einem apolaren oder wenig polaren organischen Lösungsmittel a gelöstes Elastomer umfaßt, in der dispergiert ist (2) eine Phase B, die wenigstens die genannte chemische Substanz x, in Lösung oder dispergiert in einem polaren, nicht mit der Phase A mischbaren Lösungsmittel b umfaßt, wobei die Emulsion dadurch gekennzeichnet ist:

- daß die Tröpfchen der dispergierten Phase B einen Durchmesser von $\geq 10 \mu\text{m}$ besitzen,
- daß die genannte Emulsion zur Stabilisierung der genannten dispergierten Phase B umfaßt (1) wenigstens eine chemische Substanz x, wobei letztere grenzflächenaktive Eigenschaften besitzt und die Rolle eines Dispergiermittels erfüllt, wobei die genannte chemische Substanz x ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus quaternären Ammoniumverbindungen, nicht-ionischen Tensiden, die wenigstens eine Polyoxyethylensequenz tragen, und nicht-ionischen Tensiden mit Virucidwirkung, und (2) wenigstens einen partikulären Stabilisator, wie er vorausgehend definiert ist, der bevorzugt ausgehend von einem Block- oder Ppropfcopolymer gebildet ist,
- daß der Massenanteil ϕ_B der dispergierten Phase (Phase B) in der Emulsion, ausgedrückt durch

$$\phi_B = \frac{m_B}{m_B + m_A + m_{Elastomer}}$$

in dem Bereich zwischen 0,01 und 0,2 enthalten ist,

mit m_B = Masse der Phase B (Lösungsmittel b + aktive chemische Substanz x)

M_A = Masse des Lösungsmittels a

$m_{Elastomer}$ = Masse des in a gelösten Elastomers;

– daß der Massenanteil der aktiven chemischen Substanz x, ϕ_x , ausgedrückt durch

$$\phi_x = \frac{m_x}{m_x + m_b} = \frac{m_x}{m_B}$$

in dem Bereich zwischen 0,01 und 0,7 enthalten ist, bevorzugt zwischen 0,1 und 0,4,

mit m_x = Masse der aktiven chemischen Substanz

m_b = Masse des Lösungsmittels b

m_B = Masse der dispergierten Phase B,

– daß der Massenanteil des partikulären Stabilisators (SP), ϕ_{SP} , in situ gebildet oder als Adjuvans zugegeben, bezogen auf die dispergierte Phase B ausgedrückt als:

$$\phi_{SP} = \frac{m_{SP}}{m_{SP} + m_B}$$

in dem Bereich zwischen 0,001 und 0,5 enthalten ist,

mit m_{SP} = Masse des partikulären Stabilisators

m_B = Masse der Phase B.

[0045] Auf vorteilhafte Weise sind das genannte Elastomer, das genannte Lösungsmittel a, das genannte Lösungsmittel b und der genannte Stabilisator solche, wie sie vorausgehend im Zusammenhang mit den Emulsionen definiert wurden, die ein Dispergiermittel umfassen, das aus der Gruppe bestehend aus den Block- oder Ppropfcopolymeren ausgewählt ist.

[0046] Überraschenderweise gestattet es die Kombination aus der aktiven chemischen Substanz x, die grenzflächenaktive Eigenschaften besitzt, und des bzw. der partikulären Stabilisatoren, vorzugsweise wenn es solche Block- oder Ppropfcopolymere sind, die sie vorausgehend definiert wurden, eine Emulsion zu stabilisieren, die Tröpfchen mit einem Durchmesser von $\geq 10 \mu\text{m}$ umfaßt.

[0047] Die vorliegende Erfindung hat des weiteren ein Verfahren zur Herstellung der stabilen Emulsion zum Gegenstand:

[0048] I. Falls der partikuläre Stabilisator vor der Bildung der Emulsion zugegeben wird, wird diese folgendermaßen hergestellt:

- Herstellung einer Phase A durch Lösen des Elastomeren in einem organischen Lösungsmittel a (Phase A: Elastomerlösung in dem organischen Lösungsmittel a),
- Herstellung einer Phase B durch Mischen einer chemisch aktiven Substanz x in einem nicht mit der Phase A mischbaren organischen Lösungsmittel b (Phase B: Lösung oder Dispersion der aktiven Substanz in einem nicht mit der Phase A mischbaren organischen Lösungsmittel b),
- Zugabe eines Block- oder Ppropfcopolymers zu der Phase A oder zu der Phase B in den oben definierten Anteilen, wobei dieselben im wesentlichen als dispergierendes Copolymer dienen; falls jedoch dieses Copolymer in der Lage ist, in situ in der Phase A über eine klassische Micellenorganisation hinaus weitere assoziierte und starre Strukturen mit einem Durchmesser von mehr als 30 nm zu bilden, welche die Rolle des partikulären Stabilisators erfüllen können, braucht dieser in einer späteren Etappe nicht mehr zugegeben werden; wenn dieses Copolymer eine kristallisierbare PolyB-Sequenz umfaßt, ist es effektiv in der Lage, in situ in der Phase A über eine klassische Micellenorganisation hinaus weitere assoziierte und starre Strukturen zu bilden, welche die Rolle des partikulären Stabilisators erfüllen können. Andernfalls findet die Zugabe zur Phase A des Massenanteils von partikulärem Stabilisator gemäß der obenstehenden Definition zu einem zweiten Zeitpunkt in Form eines Adjuvans statt. Diese feste organische oder mineralische Verbindung ist organophil und daher, falls nötig, vorausgehend mit einem Oberflächenbehandlungsmittel gemäß den obenstehenden Angaben behandelt, und
- Dispergieren der Phase B in der Phase A zum Erhalt einer Emulsion, in welcher die Phase A die kontinuierliche Phase bildet und die Phase B die dispergierte Phase.

[0049] Falls die aktive chemische Substanz x die Rolle eines Dispergiermittels erfüllt, läuft das Verfahren zur Herstellung der Emulsion folgendermaßen ab, falls der partikuläre Stabilisator vor der Bildung der Emulsion zugegeben wird:

- Herstellung einer Phase A durch Auflösen des Elastomeren in einem organischen Lösungsmittel a (Phase A: Elastomerlösung in dem organischen Lösungsmittel a),
- Herstellung einer Phase B durch Mischen der chemisch aktiven Substanz x mit grenzflächenaktiven Eigenschaften in einem nicht mit der Phase A mischbaren organischen Lösungsmittel b (Phase B: Lösung oder Dispersion der aktiven Substanz in einem nicht mit der Phase A mischbaren organischen Lösungsmittel b),

- Zugabe zur Phase A oder zur Phase B, in den oben definierten Anteilen, eines organophilen oder organophil gemachten partikulären Stabilisators, der bevorzugt ausgehend von einem Block- oder Ppropfcopolymer gebildet ist,
- Dispergieren der Phase B in der Phase A zum Erhalt einer Emulsion, in welcher die Phase A die kontinuierliche Phase bildet und die Phase B die dispergierte Phase.

[0050] II. Falls der partikuläre Stabilisator nach der Bildung der Emulsion zugegeben wird, wird diese folgendermaßen hergestellt:

- Herstellung einer Phase A durch Auflösen des Elastomeren in einem organischen Lösungsmittel a (Phase A: Elastomerlösung in dem organischen Lösungsmittel a),
- Herstellung einer Phase B durch Mischen einer chemisch aktiven Substanz x in einem nicht mit der Phase A mischbaren organischen Lösungsmittel b (Phase B: Lösung oder Dispersion der aktiven Substanz in einem nicht mit der Phase A mischbaren organischen Lösungsmittel b),
- Zugabe eines Block- oder Ppropfcopolymers, das im wesentlichen als dispergierendes Copolymer dient, zur Phase A oder zur Phase B in den oben definierten Anteilen,
- Dispergieren der Phase B in der Phase A zum Erhalt einer Emulsion, in welcher die Phase A die kontinuierliche Phase bildet und die Phase B die dispergierte Phase,
- Zugabe, unter Rühren, des organophilen partikulären Stabilisators gemäß der vorausgegangenen Definition.

[0051] Falls die aktive chemische Substanz x die Rolle eines Dispergiermittels erfüllt, läuft das Verfahren zur Herstellung der Emulsion folgendermaßen ab, falls der partikuläre Stabilisator während oder nach der Bildung der Emulsion zugegeben wird:

- Herstellung einer Phase A durch Auflösen des Elastomeren in einem organischen Lösungsmittel a (Phase A: Elastomerlösung in dem organischen Lösungsmittel a),
- Herstellung einer Phase B durch Mischen der chemisch aktiven Substanz x mit grenzflächenaktiver Eigenschaft in einem nicht mit der Phase A mischbaren organischen Lösungsmittel b (Phase B: Lösung oder Dispersion der aktiven Substanz in einem nicht mit der Phase A mischbaren organischen Lösungsmittel b),
- Dispergieren der Phase B in der Phase A zum Erhalt einer Emulsion, in welcher die Phase A die kontinuierliche Phase darstellt und die Phase B die dispergierte Phase, und gleichzeitige oder nicht gleichzeitige Zugabe, unter Rühren, des organophilen oder organophil gemachten partikulären Stabilisators, der bevorzugt ausgehend von einem Block- oder Ppropfcopolymer gebildet ist.

[0052] Als Variante wird der partikuläre Stabilisator während der Bildung der Emulsion zugegeben, d.h. in dem Moment, in dem die Phase B in der Phase A dispergiert wird.

[0053] Als Variante kann der partikuläre Stabilisator direkt durch das Copolymer organophil gemacht werden, das zum Dispergieren der Emulsion verwendet wird.

[0054] Diese verschiedenen Alternativen sind in [Fig. 5](#) zusammengefaßt.

[0055] Die vorliegende Erfindung hat des weiteren einen Elastomerfilm zum Gegenstand, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß er durch Verdampfen des Lösungsmittels a aus einer Emulsion nach der obenstehenden Definition erhalten wird.

[0056] Ein solcher Elastomerfilm, der vorteilhaft als Schutzträger dienen kann, umfaßt stabile Tröpfchen eines mit dem Elastomer nicht mischbaren Lösungsmittels b, die mit mindestens einer aktiven Substanz x beladen sind, wobei diese Tröpfchen einen Durchmesser von $\geq 10 \mu\text{m}$ besitzen und gleichförmig in der Gesamtheit des elastomeren Materials verteilt sind.

[0057] Gemäß der Erfindung gestattet es die Assoziation von mindestens einem Block- oder Ppropfcopolymer und mindestens einem partikulären Stabilisator, die Stabilität der Emulsion sowohl in Gegenwart des Lösungsmittels a als auch im Verlauf des Verdampfens des Lösungsmittels a zu erhalten, d.h. bei der Bildung des Films, der wiederum stabil ist und optimale mechanische Eigenschaften aufweist.

[0058] Die vorliegende Erfindung hat des weiteren ein Verfahren zur Herstellung dieses Elastomerfilms zum Gegenstand, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es umfaßt:

- (a) Herstellung einer Emulsion gemäß der obenstehenden Definition, und
- (b) Verdampfen des organischen Lösungsmittels a zum Erhalt eines Elastomerfilms, welcher in Form einer stabilen Dispersion Tröpfchen des Lösungsmittels b enthält, die mit chemisch aktiver Substanz x mit einem

Durchmesser von $\geq 10 \mu\text{m}$ beladen sind.

[0059] Die vorliegende Erfindung hat des weiteren die verschiedenen Anwendungen des erfindungsgemäßen Elastomerfilms zum Gegenstand, insbesondere auf dem Gebiet der Medizin und Gesundheitsvorsorge: Handschuhe, Fingersätze, Kondome oder Verbandmaterial, welche einen erfindungsgemäßen Elastomerfilm aufweisen.

[0060] Abgesehen von den obenstehenden Maßnahmen umfaßt die Erfindung noch weitere Maßnahmen, die aus der nachfolgenden Beschreibung unter Bezugnahme auf praktische Beispiele des Verfahrens der vorliegenden Erfindung sowie aus der beigefügten Zeichnung hervorgehen. Es zeigt:

[0061] [Fig. 1](#) eine schematische Darstellung der Emulsion in der Etappe (1) gemäß der Beschreibung in der Internationalen Anmeldung PCT WO 95/17453;

[0062] [Fig. 2](#) eine schematische Darstellung der erfindungsgemäßen Emulsion, wobei der partikuläre Stabilisator organisch oder mineralisch ist und eine quaderförmige Geometrie besitzt, und das dispergierende Copolymer ein Diblockcopolymer PolyA-PolyB ist;

[0063] [Fig. 3](#) eine schematische Darstellung der erfindungsgemäßen Emulsion, wobei die chemische Substanz x die Rolle des Dispergiermittels erfüllt;

[0064] [Fig. 4](#) die verschiedenen Optionen des partikulären Stabilisators (SP): fein verteilter organischer oder mineralischer Feststoff;

[0065] [Fig. 5](#) ein Diagramm der verschiedenen Alternativen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Emulsionen;

[0066] [Fig. 6](#) eine schematische "Viereck"-Struktur eines Copolymers, welches eine in dem Lösungsmittel a nicht lösliche, kristalline PolyB-Sequenz und eine in a lösliche PolyA-Sequenz umfaßt;

[0067] [Fig. 7](#) die Stabilisierung einer Emulsion durch einen organischen partikulären Stabilisator (assoziierte Struktur vom Vierecktyp, die von einem PBut-POE-Copolymer gebildet wird), und durch ein dispergierendes Copolymer von einer mit dem partikulären Stabilisator identischen chemischen Art.

[0068] Es ist jedoch zu verstehen, daß diese Beispiele einzig zur Veranschaulichung des Gegenstandes der Erfindung gegeben werden und diesen keinesfalls einschränken.

Beispiel 1: Bewertung der Stabilität und des Durchmessers der erfindungsgemäß erhaltenen Emulsionen

[0069] Die Stabilität und der Durchmesser der Emulsionen werden unter den nachstehend angegebenen Bedingungen unter Berücksichtigung der folgenden Parameter bewertet.

[0070] Eine Emulsion gemäß der Definition in der vorliegenden Erfindung unterliegt mehreren Kräften, nämlich:

- den Anziehungskräften zwischen den Tröpfchen, welche eine Ausflockung und/oder ein Zusammenwachsen hervorrufen können;
- den Abstoßungskräften zwischen den Tröpfchen aufgrund des an ihrer Oberfläche adsorbierten Copolymers und aufgrund des Vorhandenseins des organophilen partikulären Stabilisators, der Kollisionen zwischen den Tröpfchen verhindert.

[0071] Das Vorhandensein der Abstoßungskräfte ermöglicht eine Verlangsamung oder sogar Vermeidung der Phänomene des Zusammenwachsens und/oder Ausflockens. Definitionsgemäß wird eine Emulsion als stabil betrachtet, wenn sie weder zusammenwächst noch ausflockt.

[0072] Die Stabilität der Emulsionen wird mittels zweier sich ergänzender Techniken bewertet:

- mittels direkter Verfolgung der Phänomene des Ausflockens und/oder des Anwachsens mit Hilfe einer Vorrichtung, welche mit Diffusion und Rückdiffusion von Licht arbeitet (von der Fa. FORMULACTION unter der Bezeichnung TURBISCAN MA 1000 vertriebene Vorrichtung). Das Auftreten von Destabilisierungsphänomenen wird mittels einer Modifikation des von der Emulsion übertragenen bzw. zurückdiffundierten Signals erfaßt.

– mittels Verfolgen des mittleren Durchmessers über den Zeitverlauf: falls die Emulsion vollkommen stabil ist, ist der Durchmesser über den Zeitverlauf konstant, und nimmt umgekehrt unter der Einwirkung des Ausflockens bzw. Zusammenwachsens der Tröpfchen zu.

[0073] Hierzu wird der Durchmesser der Emulsion mit Hilfe der Technik der Fotosedimentation an einem Aliquot der Emulsion auf einer Vorrichtung vom Typ SHIMADZU SA-CP3 gemessen.

[0074] Diese Technik ermöglicht einen Zugang zur Größenverteilung der Emulsion. Bei dieser Untersuchung wird der Durchmesser der Emulsion durch den modalen Durchmesser der Partikel ausgedrückt, der dem Maximum der Verteilungskurve entspricht.

Beispiel 2: Emulsion, hergestellt in Gegenwart eines Polybutadien-Polyoxyethylen-Diblockcopolymers, bezeichnet als PBut-POE (dispergierendes Copolymer), und eines organischen partikulären Stabilisators, der in situ ausgehend von diesem Diblockcopolymer gebildet wird: Vergleich mit den Eigenschaften der ohne den partikulären Stabilisator hergestellten Emulsion.

[0075] Bei diesem Beispiel entspricht der partikuläre Stabilisator einer starren Struktur, die in situ durch eine Fraktion des in Lösung in dem Lösungsmittel a vorliegenden dispergierenden Copolymers gebildet wird.

[0076] Die Herstellung einer stabilen Emulsion mit einer erhöhten Granulometrie gemäß der Erfindung findet folgendermaßen statt:

- Herstellung der kontinuierlichen Phase (Phase A):

[0077] Synthetisches SEBS (Triblockcopolymer von Polystyrol-Poly(ethylen/co/butylen)-Polystyrol) mit einer Molmasse von 85 000 Dalton und einem Gehalt von 29 Masse-% Polystyrol, unter der Bezeichnung KRATON G 1652 von der Fa. SHELL vertrieben, wird unter Rühren gelöst, so daß eine Lösung von 20 Gew.-% SEBS erhalten wird.

- Herstellung der dispergierten Phase (Phase B):

[0078] Bardac (Dimethylididecyldimmoniumchlorid) wird unter Rühren in Polyethylenglycol mit einer Molmasse von 400 Dalton (PEG 400) gelöst, so daß eine Lösung mit 30 Masse-% Bardac erhalten wird.

– Herstellung der Lösung, welche das dispergierende Copolymer und den partikulären Stabilisator umfaßt:

[0079] Ein Polybutadien-Polyoxyethylen-Diblockcopolymer mit der Bezeichnung PBut-POE wurde mittels anionischer Polymerisierung synthetisiert (M. Gervais et al., Makromol. Chem., 1977, 178, 1577-1593). Sein Massegehalt an POE (bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$) beträgt 60%, seine Gesamt molmasse 10 000 Dalton.

[0080] Das Lösen des Copolymers wird gemäß einem gegenwärtig in der Literatur (E. K. Lin et al., Macromolecules, 1996, 29, 4432-4441) beschriebenen Protokoll vorgenommen. Bei diesem Beispiel werden 10 g dieses Copolymers in 90 g Methylcyclohexan gelöst.

[0081] Nach dem Solubilisieren des Copolymers werden zwei Arten von Strukturen gebildet:

- Micellen, bestehend aus einem "Kern" aus POE und einer "Krone" aus PBut. Ihr Vorhandensein wurde mittels Spektroskopie mit Photonenkorrelation nachgewiesen. Diese Strukturen weisen eine grenzflächenaktive Wirkung auf und ermöglichen im nachfolgenden eine Begünstigung des Dispergierens der Phase B in A.
- starre Aggregate mit Quaderform und Abmessungen zwischen 0,5 und 2 μm , gebildet aus einem Mittelteil aus POE und "Haaren" aus PBut, wurden mit optischer Mikroskopie und Atomkraftmikroskopie nachgewiesen. Sie sind in [Fig. 6](#) zu sehen.

[0082] Die Bildung solcher Strukturen erklärt sich im wesentlichen durch den kristallinen Charakter der POE-Sequenz.

[0083] Die Aggregate stellen 60 Masse-% des anfänglichen Copolymers dar und können bei Bedarf mittels Zentrifugieren von den Micellen abgetrennt und dann in Methylcyclohexan aufgenommen werden, so daß dort eine Lösung mit einer gegebenen Konzentration gebildet wird.

– Bildung der Emulsion von B in A

[0084] Zu 100 g der SEBS-Lösung wurden 6 g der Copolymerlösung zugegeben, welche die Micellen (dispersierendes Copolymer) und die Aggregate (partikulären Stabilisator) enthielt, in Methylcyclohexan (Lösung mit 10 Masse-%) zugegeben. Diese Lösung enthält 0,24 g Copolymer in Form von dispersierendem Copolymer (Micellen) und 0,36 g in Form von partikulärem Stabilisator (Aggregate). Als Variante ist es möglich, die Micellen separat zuzugeben und daraufhin den partikulären Stabilisator, wobei dieser letztere von den Micellen getrennt und dann in Methylcyclohexan aufgenommen wurde.

[0085] Das Ganze wird homogenisiert, bevor unter Rühren 12 g Phase B zugegeben werden.

[0086] Die Massenanteile der Phase B und jedes der Inhaltsstoffe sind nachstehend aufgeführt:

$$\phi_B = 0,102$$

$$\phi_{CD} = 0,020$$

$$\phi_{SP} = 0,029$$

$$\phi_{ATS} = 0$$

[0087] Nach 15-minütigem Rühren unter wenig scherenden Bedingungen und bei 25°C wird eine Emulsion mit einem modalen Durchmesser von 20 µm erhalten.

[0088] Die schematische Struktur dieser Emulsion ist in [Fig. 7](#) dargestellt.

[0089] Die Stabilität dieser Emulsion, d.h. das Fehlen von Phänomenen des Zusammenwachsens und Ausflockens, wurde mit Hilfe des TURBISCAN MA 1000 aufgezeigt.

[0090] Als Variante kann der partikuläre Stabilisator nach dem Emulgieren der Phase B in der Phase A unter schwachem Rühren zugegeben werden, wobei das Copolymer in Micellform als Dispergiermittel dient.

[0091] Die Eigenschaften der Emulsion sind unverändert.

[0092] Ersetzt man den partikulären Stabilisator durch eine gleichwertige Menge Copolymer in Form von Micellen, besitzt die gebildete Emulsion einen modalen Durchmesser von 7 µm und ist nicht stabil, wie die Untersuchung auf dem TURBISCAN MA1000 zeigt (Abschwächung des Rückdiffusionssignals über den Zeitverlauf).

Beispiel 3: Emulsion, hergestellt in Gegenwart eines Poly-(4-tert.-butylstyrol)-Polyoxyethylen-Diblockcopolymer, bezeichnet als P^tBuSt-POE (dispersierendes Copolymer), und eines organischen partikulären Stabilisators, der *in situ* ausgehend von diesem Diblockcopolymer gebildet wird

[0093] Bei diesem Beispiel wird das PBut-POE-Copolymer durch einen Poly(4-tert.-butylstyrol)-Polyoxyethylen-Diblockcopolymer, als PtBuSt-POE bezeichnet, ersetzt, welcher 45 Masse-% POE (Bestimmung mittels ¹H-NMR) enthält, und mit einer gesamten Molmasse von 7700 Dalton.

[0094] Dieses Copolymer wird in Methylcyclohexan (Lösung mit 10 Masse-%, ausgehend von 10 g Copolymer in 90 g Lösungsmittel a gebildet) gelöst und bildet dort eine Mischung von Micellen und Aggregaten, wobei diese letzteren eine Quaderform besitzen und aus einer Mittelstruktur aus kristallisiertem POE und "Haaren" aus P^tBuSt (s. [Fig. 6](#)) zusammengesetzt sind. Ihre Größe, die mit dem optischen Mikroskop bewertet wurde, liegt zwischen 1 und 3 µm. Diese Aggregate stellen 50 Masse-% des anfänglichen Copolymers dar und erfüllen in diesem Fall die Rolle des partikulären Stabilisators. Die "Haare" aus P^tBuSt ermöglichen das Dispergieren des partikulären Stabilisators im Lösungsmittel a, so daß es nicht nötig ist, Oberflächenbehandlungsmittel zu verwenden.

[0095] Die Herstellungsweise ist ähnlich wie die für Beispiel 2 beschriebene, nämlich:

- Herstellung einer SEBS-Lösung, welche 15 Masse-% SEBS in Methylcyclohexan enthält
- Herstellung der Phase B durch Mischen von Bardac und PEG400 in einem Massenverhältnis von 3:7

– Bildung der Emulsion von B in A:

[0096] Zu 100 g SEBS-Lösung werden 6 g der Lösung zugegeben, welche die Micellen und die Aggregate (partikulärer Stabilisator) in Methylcyclohexan (10%-ige Lösung) enthält.

[0097] Das Ganze wird vor der Zugabe unter Rühren von 12 g Phase B homogenisiert.

[0098] Die Massenanteile der Phase B und jedes der Inhaltsstoffe sind nachstehend aufgeführt:

$$\phi_B = 0,102$$

$$\phi_{CD} = 0,024$$

$$\phi_{SP} = 0,024$$

$$\phi_{ATS} = 0$$

[0099] Nach 15-minütigem Rühren unter wenig scherenden Bedingungen und bei 25°C erhält man eine stabile Emulsion mit einem modalen Durchmesser von 30 µm. Die Verfolgung der Stabilität der Emulsion mit Hilfe des Turbiscan MA1000 zeigt das Fehlen von Phänomenen des Ausflockens oder Zusammenwachsens.

Beispiel 4: Emulsion, hergestellt in Gegenwart eines Diblockcopolymers von hydriertem Polybutadien und Polyoxyethylen, bezeichnet als HPBut-POE (dispergierendes Copolymer), und eines organischen partikulären Stabilisators, der *in situ* ausgehend von diesem Diblockcopolymer gebildet wird: Verfolgung des Durchmessers der Emulsion über der Zeit

[0100] Dieses Beispiel ist ähnlich wie die oben beschriebenen Beispiele 2 und 3. Das dispergierende Copolymer ist ein HPBut-POE-Diblockcopolymer, welches 50 Masse-% POE (Bestimmung mittels ¹H-NMR) enthält, und mit einer gesamten Molmasse von 8300 Dalton.

[0101] Dieses Copolymer wird in Methylcyclohexan (Lösung mit 10 Masse-%, ausgehend von 10 g Copolymer in 90 g Lösungsmittel a gebildet) gelöst und bildet dort eine Mischung von Micellen und Aggregaten, wobei diese letzteren ca. 75 Masse-% des anfänglichen Copolymers darstellen, und in diesem Fall die Rolle des partikulären Stabilisators erfüllen

[0102] Die Herstellungsweise ist ähnlich wie die in Beispiel 2 beschriebene.

– Bildung der Emulsion von B in A:

[0103] Zu 100 g einer SEBS-Lösung, die identisch mit der in dem vorherigen Beispiel ist, werden 6 g der Lösung zugegeben, welche die Micellen und die Aggregate (partikulärer Stabilisator) in Methylcyclohexan (10%-ige Lösung) enthält. Das Ganze wird homogenisiert, bevor 12 g Phase B unter Rühren zugegeben werden.

[0104] Die Massenanteile von Phase B und jedes der Inhaltsstoffe sind nachstehend aufgeführt:

$$\phi_B = 0,102$$

$$\phi_{CD} = 0,012$$

$$\phi_{SP} = 0,036$$

$$\phi_{ATS} = 0$$

[0105] Nach 15-minütigem Rühren unter wenig scherenden Bedingungen und bei 25°C erhält man eine stabile Emulsion mit einem modalen Durchmesser von 22 µm. Der Durchmesser der Emulsion wurde über den Zeitverlauf gemessen. Hierfür wird die Emulsion "statisch" in einer hermetisch verschlossenen Röhre aufbewahrt, daraufhin vor der Messung langsam geschüttelt, um die Emulsion in der gesamten Röhre zu homogenisieren, und eine repräsentative Probe zu entnehmen.

[0106] Der modale Durchmesser der Emulsion über der Zeit ist in der nachfolgenden Tabelle dargestellt:

Dauer (h)	0	2	6	9	24
modaler Durchmesser (μm)	23,5	22,5	22,7	23,0	23,9

[0107] Abgesehen von Unsicherheiten, die mit der Analyse zusammenhängen, verändert sich der Durchmesser der Tröpfchen nicht über den Zeitverlauf, woraus ersichtlich ist, daß die Emulsion weder zusammenwachsen noch ausgeflockt ist.

Beispiel 5: Emulsion, hergestellt in Gegenwart eines Propfcopolymers (dispergierendes Copolymer) und eines mineralischen partikulären Stabilisators vom Typ Kieselsäure.

[0108] Bei diesem Beispiel ist das dispergierende Copolymer ein Ppropfcopolymer vom Typ Polyethersiloxan, das von der Fa. GOLDSCHMIDT AG unter der Bezeichnung TEGOPREN 5840 vertrieben wird.

[0109] Der partikuläre Stabilisator ist Kieselsäure, die von der Fa. DEGUSSA vertrieben wird. Diese Verbindung kann entweder in Form von Primärpartikeln (laut DEGUSSA Kügelchen mit einem Durchmesser von 12 nm) oder in Form von assoziierten Gebilden dieser Partikel organisiert sein, mit einer weniger definierten Struktur und einer erhöhten Größe. Schließlich durchlief diese Kieselsäure eine chemische Behandlung beim Zulieferer, um es in einem aliphatischen Lösungsmittel dispergierbar zu machen.

[0110] Infolgedessen wird dieses Produkt unverändert verwendet, ohne Zugabe eines anderen Oberflächenbehandlungsmittels.

– Herstellung der kontinuierlichen Phase (Phase A):

[0111] Phase A besteht aus einer 15%igen Lösung von SEBS KRATON G1652 in Methylcyclohexan.

[0112] Phase B ist identisch mit der in Beispiel 2 verwendeten.

– Bildung der Emulsion von B in A:

[0113] Zu 100 g der Lösung von SEBS werden 2 g TEGOPREN 5840 zugegeben, daraufhin unter Rühren 1 g Kieselsäure (partikulärer Stabilisator).

[0114] Dieser Lösung werden daraufhin unter wenig scherendem Rühren 20 g Phase B zugegeben.

[0115] Die Massenanteile von Phase B und jedes der Inhaltsstoffe sind nachstehend aufgeführt:

$$\phi_B = 0,167$$

$$\phi_{CD} = 0,090$$

$$\phi_{SP} = 0,047$$

$$\phi_{ATS} = 0$$

(: das Oberflächenbehandlungsmittel wird direkt vom Zulieferer geliefert.)

[0116] Nach 15-minütigem Rühren unter wenig scherenden Bedingungen erhält man eine stabile Emulsion mit einem modalen Durchmesser von 15 μm .

[0117] Auf vorteilhafte Weise wird die Viskosität der Emulsion bei schwachem Scheren durch das Vorhandensein von organophiler Kieselsäure erhöht, wodurch die Sedimentationsgeschwindigkeit der Phase B verringert wird.

[0118] Die Analyse der Diffusions- und Rückdiffusionsprofile dieser Emulsion mit Hilfe des Turbiscan MA1000 zeigt, daß kein Zusammenwachsen und kein Ausflocken vorliegen.

Beispiel 6: Emulsion, hergestellt in Gegenwart eines P^tBuSt-POE-Diblockcopolymers (dispergierendes Copolymer) und eines mineralischen partikulären Stabilisators vom Typ Ton.

[0119] Bei diesem Beispiel ist das dispergierende Copolymer ein P^tBuSt-POE-Blockcopolymer mit analogen Eigenschaften zu dem in Beispiel 3 verwendeten.

[0120] Nach dem Lösen in Methylcyclohexan (Lösung mit 10 Masse-%) bilden sich Micellen und andere assoziierte Strukturen. Diese letzteren werden von den Micellen durch Zentrifugieren abgetrennt und stellen 50 Masse-% des Copolymers dar. Die Micellen bilden eine Lösung mit 5 Masse-% in Methylcyclohexan.

[0121] Der partikuläre Stabilisator ist ein organophiler Ton vom Typ CLAYTONE AF, der von der Fa. LAPORTE ABSORBANTS vertrieben wird. Seine Struktur ist blättrig, seine Abmessungen in der Größenordnung eines Mikrometers.

[0122] Wie in dem vorherigen Beispiel wird dieser partikuläre Stabilisator vom Zulieferer mittels chemischer Behandlung (Fixierung einer Alkylfunktionen tragenden, quaternären Ammoniumverbindung auf der Oberfläche des Tones) organophil gemacht und daher unverändert verwendet.

– Herstellung der kontinuierlichen Phase (Phase A):

[0123] Phase A besteht aus einer 15%-igen Lösung von SEBS KRATON G1652 in Methylcyclohexan.

[0124] Phase B ist identisch mit der in den Beispielen 2 und 3 verwendeten.

– Bildung der Emulsion von B in A:

[0125] Zu 100 g der Lösung von SEBS werden 20 g Copolymerlösung in Micellenform in Methylcyclohexan (5 Masse-%) zugegeben, daraufhin unter Röhren 0,5 g CLAYTONE AF (partikulärer Stabilisator).

[0126] 20 g Phase B werden anschließend unter wenig scherendem Röhren eingebracht.

[0127] Die Massenanteile einer jeden der Phasen und der Inhaltsstoffe sind nachstehend aufgeführt:

$$\phi_B = 0,144$$

$$\phi_{CD} = 0,005$$

$$\phi_{SP} = 0,024$$

$$\phi_{ATS} = 0$$

(: das Oberflächenbehandlungsmittel wird direkt vom Zulieferer geliefert.)

[0128] Nach 15-minütigem Röhren unter wenig scherenden Bedingungen erhält man eine stabile Emulsion mit einem modalen Durchmesser von 15 µm.

[0129] Auf vorteilhafte Weise wirkt sich die Zugabe von organophilem Ton durch einen Zuwachs der Viskosität bei sehr schwacher Scherung oder in Ruhe aus. Wie schon in Beispiel 5 zeigt die Analyse der Diffusions- und Rückdiffusionsprofile dieser Emulsion mit Hilfe des Turbiscan MA1000, daß kein Zusammenwachsen und kein Ausflocken vorliegen.

Beispiel 7: Herstellung einer Emulsion ausgehend von einer Micellen und Aggregate enthaltenden Lösung von P^tBuSt-POE-Copolymer und von einem zweiten partikulären Stabilisator vom Typ Ton.

[0130] Dieses Beispiel ist eine Variante des obenstehend beschriebenen Beispiels 6.

[0131] Hierbei wird die rohe Copolymerlösung, d.h. die Micellen und Aggregate enthaltende Lösung, unverändert in die Phase A eingebracht.

[0132] Außerdem liegen schließlich zwei Arten von partikulärem Stabilisator in der Lösung vor: der organo-

phile Ton, und die von dem Copolymer gebildeten Aggregate.

[0133] Die Emulsion wird auf analoge Weise zu der in Beispiel 6 beschriebenen hergestellt, nämlich:

- durch Zugabe der die Micellen und Aggregate enthaltenden Lösung des Copolymers zu der SEBS-Lösung, daraufhin
- durch Zugabe des organophilen Tons ohne Rühren,
- und schließlich durch Zugabe der Phase B unter schwachem Scheren

[0134] Wenn die Menge von dispergierendem Copolymer (ϕ_{CD}) mit der in dem vorherigen Beispiel verwendeten identisch ist, besitzt die Emulsion ähnliche Eigenschaften (Durchmesser, Stabilität).

[0135] Wenn die Gesamtmenge von eingebrachtem Copolymer mit der in Beispiel 6 identisch ist (in diesem Fall wurde eine Fraktion des Copolymers in Micellenform durch Aggregate ersetzt), besitzt die gebildete Emulsion einen größeren Durchmesser (20-25 µm) und ist dabei stabil.

Beispiel 8: Emulsion, hergestellt in Gegenwart einer aktiven chemischen Substanz x als Dispergiermittel und eines organischen partikulären Stabilisators bestehend aus starren Strukturen eines Diblockcopolymers von hydriertem Polybutadien und Poly(oxyethylen)

[0136] Bei diesem Beispiel ist das dispergierende Copolymer, dessen Rolle es ist, die Oberflächenspannung zwischen der Phase A und der Phase B zu verringern, durch eine chemische Substanz x ersetzt, die gleichzeitig eine Virucidwirkung und ähnliche grenzflächenaktive Eigenschaften wie das Copolymer besitzt. Diese chemische Substanz, die direkt in die Phase B eingebracht wird, ist ethoxyliertes Nonylphenol, das von der Fa. Union Carbide unter der Bezeichnung Triton X100 vertrieben wird.

[0137] Der partikuläre Stabilisator ist ein HPBut-POE-Blockcopolymer, das 50 Masse-% POE enthält, mit ähnlichen Eigenschaften wie das in Beispiel 4 verwendete. Dieses Copolymer wird in Methylcyclohexan (Lösung mit 10 Masse-%, gebildet ausgehend von 10 g Copolymer in 90 g Lösungsmittel a) gelöst und bildet dort eine Mischung von Micellen und Aggregaten, wobei die letzteren ca. 75 Masse-% des anfänglichen Copolymers darstellen. Die Aggregate werden durch Zentrifugieren von den Micellen abgetrennt und in Methylcyclohexan aufgenommen, so daß eine 5%-ige Lösung gebildet wird.

[0138] Die Herstellung einer stabilen Emulsion mit einer erhöhten Granulometrie findet erfindungsgemäß folgendermaßen statt:

- Herstellung der kontinuierlichen Phase (Phase A):

[0139] Phase A besteht aus einer 15%-igen Lösung von SEBS KRATON G1652 in Methylcyclohexan.

- Herstellung der dispergierten Phase (Phase B):

[0140] Unter Rühren wird Triton X100 in Polyethylenglycol mit einer Molmasse von 400 Dalton (PEG 400) gelöst, so daß eine Lösung mit 30 Masse-% Triton X100 erhalten wird.

- Bildung der Emulsion von B in A:

[0141] Zu 100 g der SEBS-Lösung werden 20 g Copolymerlösung in Form von Aggregaten in Methylcyclohexan (5 Masse-%) zugegeben, daraufhin 20 g Phase B.

[0142] Die Massenanteile einer jeden der Phasen und der Inhaltsstoffe sind nachstehend aufgeführt:

$$\phi_B = 0,167$$

$$\phi_X = 0,30$$

$$\phi_{SP} = 0,047$$

$$\phi_{ATS} = 0 \text{ (ohne Oberflächenbehandlungsmittel).}$$

[0143] Nach 15-minütigem Rühren unter wenig scherenden Bedingungen erhält man eine stabile Emulsion

mit einem modalen Durchmesser von 25 µm.

[0144] Dieses Beispiel bestätigt, daß, wenn die aktive chemische Substanz x grenzflächenaktive Eigenschaften ähnlich den des dispergierenden Copolymers besitzt, es dieses letztere für sich in Kombination mit dem partikulären Stabilisator ermöglicht, die Dispersion der Phase B in Phase A zu begünstigen.

Beispiel 9: Herstellung eines Elastomerfilms.

[0145] Unter Atmosphärendruck und bei Umgebungstemperatur wird das Lösungsmittel aus einer Emulsion gemäß der Definition in den Beispielen 2 bis 8 abgedampft; man erhält dadurch einen Elastomerfilm, der in Form einer stabilen Dispersion mit aktiver chemischer Substanz x beladene Tröpfchen des Lösungsmittels b mit einem Durchmesser von ≥ 10 µm umfaßt.

Patentansprüche

1. Stabile Emulsion von wenigstens einer chemischen Substanz x in einer Elastomerlösung, die zur Verwendung zur Herstellung eines Elastomerfilms geeignet ist, umfassend (1) eine Phase A, die ein in einem apolaren oder wenig polaren organischen Lösungsmittel a gelöstes Elastomer umfaßt, in der dispergiert ist (2) eine Phase B, die wenigstens die genannte chemische Substanz x in Lösung oder in einem polaren Lösungsmittel b dispergiert umfaßt, wobei die Phase B nicht mit der Phase A mischbar ist, und (3) wenigstens ein Dispergiermittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Block- oder Ppropfcopolymeren, wobei die Emulsion **dadurch gekennzeichnet** ist,

- daß die Tröpfchen der dispergierten Phase B einen Durchmesser von ≥ 10 µm besitzen,
- daß die genannte Emulsion zur Stabilisierung der genannten Phase B neben wenigstens einem dispergierten Copolymer Sequenzen PolyA aufweist, die mit der Phase A kompatibel sind, und Sequenzen PolyB, die mit der Phase B kompatibel sind, wenigstens einen partikulären Stabilisator, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet ist aus festen organischen Verbindungen von einer Größe im Bereich zwischen 30 nm und 10 µm oder festen mineralischen Verbindungen von einer Größe im Bereich zwischen 5 nm und 10 µm, deren Oberflächenzustand organophil ist,

• daß die spezifische Fraktion ϕ_B der dispergierten Phase (Phase B) in der Emulsion ausgedrückt durch:

$$\phi_B = \frac{m_B}{m_B + m_A + m_{Elastomer}}$$

im Bereich zwischen 0,01 und 0,2 enthalten ist,

mit m_B = Masse der Phase B (Lösungsmittel b + aktive chemische Substanz x)

m_A = Masse des Lösungsmittels a

$m_{Elastomer}$ = Masse des in a gelösten Elastomers;

- daß die spezifische Fraktion des Block- oder Ppropfcopolymers, ϕ_{CD} , auf die dispergierte Phase B bezogen ausgedrückt als:

$$\phi_{CD} = \frac{m_{CD}}{m_{CD} + m_B}$$

im Bereich zwischen 0,001 und 0,3 enthalten ist, bevorzugt im Bereich zwischen 0,01 und 0,2,

mit m_B = Masse der Phase B

m_{CD} = Masse des dispergierten Copolymers; und

- daß die spezifische Fraktion des partikulären Stabilisators (SP), ϕ_{SP} , der in situ gebildet oder als Adjuvans zugegeben wurde, bezogen auf die Phase B ausgedrückt als:

$$\phi_{SP} = \frac{m_{SP}}{m_{SP} + m_B}$$

im Bereich zwischen 0,001 und 0,5 enthalten ist,

mit m_{SP} = Masse des partikulären Stabilisators

m_B = Masse der Phase B.

2. Emulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte spezifische Fraktion der Block- oder Ppropfcopolymeren, ϕ_{CD} , im Bereich zwischen 0,001 und 0,2 enthalten ist, bevorzugt im Bereich zwischen 0,01 und 0,1.

3. Emulsion nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß wenn der partikuläre Stabi-

lisator von organischer Natur ist, er aus der Gruppe ausgewählt ist, die gebildet ist aus organophilen Block- oder Ppropfcopolymeren, die identisch oder verschieden von denen der als dispergierte Copolymere verwendeten sind, wobei dieselben zur Bildung von Strukturen mit einem Durchmesser größer 30 nm geeignet sind, und Cellulosederivaten, wie Mikrocellulose, Stärke oder bestimmte, fein verteilte Polymere, die an ihrer Oberfläche ein Oberflächenbehandlungsmittel tragen, das geeignet ist den genannten partikulären Stabilisator organophil zu machen, wobei die spezifische Fraktion des Oberflächenbehandlungsmittels, das zum organophil machen der Oberfläche der Partikel, ϕ_{ATS} , verwendet wurde, bezogen auf den partikulären Stabilisator ausgedrückt als:

$$\phi_{ATS} = \frac{m_{ATS}}{m_{SP} + m_{ATS}}$$

im Bereich zwischen 0,001 und 0,5 enthalten ist,
mit m_{ATS} = Masse des Oberflächenbehandlungsmittels
 m_{SP} = Masse des partikulären Stabilisators.

4. Emulsion nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte spezifische Fraktion des Oberflächenbehandlungsmittels, ϕ_{ATS} , im Bereich zwischen 0,001 und 0,1 enthalten ist.

5. Emulsion nach Anspruch 3 oder Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die genannten organophilen Block- oder Ppropfcopolymeren ausgewählt sind aus der Gruppe, gebildet von Copolymeren, die eine kristallisierte Sequenz PolyB enthalten, wie z. B. Polyoxyethylen, Poly(ethylen), Polyamid, oder Polyester, wie Poly(caprolacton), und in der Phase A der Emulsion lösliche Sequenzen PolyA.

6. Emulsion nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der partikuläre Stabilisator vom mineralischen Typ ist, wobei letzterer ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend Tone, Kieselsäuren, Talk, Kaolin oder Derivate dieser Produkte und an ihrer Oberfläche ein Oberflächenbehandlungsmittel tragen, das geeignet ist, den partikulären Stabilisator organophil zu machen, wobei die spezifische Fraktion des Oberflächenbehandlungsmittels, das zum organophil machen der Oberfläche der Partikel verwendet wurde, ϕ_{ATS} , bezogen auf den partikulären Stabilisator ausgedrückt als:

$$\phi_{ATS} = \frac{m_{ATS}}{m_{SP} + m_{ATS}}$$

im Bereich zwischen 0,001 und 0,5 enthalten ist,
mit m_{ATS} = Masse des Oberflächenbehandlungsmittels
 m_{SP} = Masse des partikulären Stabilisators.

7. Emulsion nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte spezifische Fraktion des Oberflächenbehandlungsmittels, ϕ_{ATS} , im Bereich zwischen 0,001 und 0,1 enthalten ist.

8. Emulsion nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Oberflächenbehandlungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus Block- oder Ppropfcopolymeren, die wenigstens eine in dem Lösungsmittel a lösliche Sequenz PolyA' und eine zum Absorbieren oder Verankern auf der Oberfläche des partikulären Stabilisators fähige Sequenz PolyB' enthalten, wobei die Sequenzen PolyA' und Poly B' identische oder unterschiedliche Sequenzen PolyA und PolyB und funktionalisierte Olygomere des Typs PolyA'-F sein können, in denen F eine chemische Funktion ist, die zur Absorption auf dem partikulären Stabilisator fähig ist.

9. Emulsion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Sequenzen PolyA' ausgewählt sind aus den in dem apolaren oder wenig polaren Lösungsmittel a löslichen Polymeren, wie z. B. in der Gruppe, die Polydiene, Polyolefine, Polyether oder Silikone umfaßt, wie Polyisopren, Polybutadien, Polyisobuten, hydriertes Polybutadien oder hydriertes Polyisopren, Poly(4-tert.-butylstyrol), Polyoxypropylen, Polyoxybutylen, Polydimethylsiloxan, 2-Ethylhexylpoly(meth)acrylat, Laurylpoly(meth)acrylat, mischbar mit einer Elastomerenlösung in einem Lösungsmittel a, und wobei die Sequenzen PolyB' ausgewählt sind aus den Polymeren, die zur Absorption auf der Oberfläche des partikulären Stabilisators fähig sind, und ausgewählt sind aus der Gruppe, die Polyoxyethylen, Polyvinylpyrrolidon, Acrylpolyacide, Polyvinylalkohol und quaternisiertes oder nicht quaterniertes Polyvinylpyridin umfaßt.

10. Emulsion nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Anteile der Sequenz PolyA', ausgedrückt als Masse in Bezug auf die Summe der Sequenzen PolyA'+PolyB', in einer Menge von 10 bis 90 % enthalten

sind, bevorzugt in einer Menge von 20 bis 80 %, und die Anteile der Sequenzen PolyB' in einer Menge von 90 bis 10 % enthalten sind.

11. Emulsion nach Anspruch 9 oder Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Molmassen der Sequenzen PolyA' und PolyB' in einem Bereich zwischen 150 und 200 000 Dalton enthalten sind.

12. Emulsion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß F ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus Säurefunktion, Arminfunktionen oder Alkoholfunktion und die Gruppierung zur chemischen Reaktion mit der Oberfläche des partikulären Stabilisators geeignet ist, wie z. B. mit Epoxygruppen, Isocyanatgruppen oder Aziridingruppen.

13. Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das dispergierte Blockcopolymer ausgebildet ist aus Diblockcopolymeren des Typs PolyA-Block-PolyB, Triblockcopolymeren des Typs PolyB-Block-PolyA-Block-PolyB (BAB), des Typs PolyA-Block-PolyB-Block-PolyA (ABA), des Typs PolyA-Block-PolyB-Block-PolyC (ABC), oder PolyA-Block-PolyC-Block-PolyB (ACB), oder allgemeiner aus Multiblockverbindungen, die die Sequenzen PolyA, PolyB und PolyC enthalten und das dispergierte Ppropfcopolymer ausgewählt ist aus den Verbindungen des Typs PolyA-Ppropf-PolyB, PolyB-Ppropf-PolyA, des Typs PolyA-Propf-PolyB und PolyC oder des Typs PolyC-Ppropf-PolyA und PolyB.

14. Emulsion nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Sequenz PolyA, ausgedrückt als auf die Summe der Sequenzen PolyA+PolyB bezogene Masse, in einer Menge zwischen 10 und 90 % enthalten sind, und die Anteile der Sequenzen PolyB in einer Menge zwischen 90 und 10 %, und die spezifischen Anteile der Sequenzen PolyC in einer Menge zwischen 0 und 50 % bezogen auf die Gesamtheit der Sequenzen enthalten sind.

15. Emulsion nach Anspruch 13 oder Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Molmassen der Sequenzen PolyA, PolyB und PolyC in dem Bereich zwischen 1 000 und 500 000 Dalton enthalten sind.

16. Emulsion nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Sequenzen PolyA, kompatibel mit dem Lösungsmittel a, ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet ist aus Polydienen, Polyolefinen, Polyehtern oder Silikonen, wie Polyisopren, Polybutadien, Polyisobuten, hydriertes Polybutadien oder hydriertes Polyisopren, Poly(4-tert.-butylstyrol), Polyoxypropyle, Polyoxybutylen, Polydimethylsiloxan, 2-Ethylhexylpoly(meth)acrylat, Laurylpoly(meth)acrylat, welches mischbar mit einer Elastomerenlösung in einem Lösungsmittel a ist, die Sequenzen PolyB, kompatibel mit dem Lösungsmittel b, sind ausgewählt aus der Gruppe gebildet aus Polyoxyethylen, Polyvinylpyrrolidon, Acrylpolyaciden, Vinylpolyalkohol und quaternisiertem Polyvinylpyridin, und die Sequenzen PolyC, sei es kompatibel mit dem Lösungsmittel a, sei es kompatibel mit dem Lösungsmittel b, oder sei es nicht kompatibel mit den Lösungsmitteln a und b, sind ausgewählt aus der Gruppe gebildet aus dem Acrylpolymeren oder Vinylpolymeren, wie Methylpolymethacrylat oder Polystyrol.

17. Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Elastomer ausgewählt aus der Gruppe gebildet von Polybutadien, Polyisopren, Polychloropren, SBR Copolymeren (Styrolbutadienkautschuk), NBR (Nitrilbutadienkautschuk), SBS (Styrolbutadienstyrol), SIS (Styrolisoprenstyrol), SEBS (Styrolethylencobutlenstyrol) alleine oder in Mischung mit einem oder mehreren Weichmachern oder Plastifizierungsmitteln.

18. Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel a insbesondere ausgewählt ist aus aliphatischen, aromatischen und alicyklichen Kohlenwasserstoffen, z. B. Methylcyclohexan, Toluol, Heptan oder einer Mischung derselben.

19. Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die chemisch aktive Substanz x, ausgewählt aus den Verbindungen, die fähig sind eine quasi sofortige Denaturierung von Proteinen durch einfachen Kontakt hervorzurufen, sei es durch chemische Reaktion, sei es durch einen physiko-chemischen Effekt, wie einer Veränderung der Oberflächenspannung.

20. Emulsion nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte chemisch aktive Substanz x ausgewählt ist aus den Bioziden.

21. Emulsion nach Anspruch 19 oder Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Biozid ausgewählt ist aus quaternären Ammoniumverbindungen, bevorzugt aus Dimethyldidecylammoniumchlorid, Biguaniden, Phthalaldehyd, Phenol- oder Benzolderivaten, Formalin, nichtionischen Tensiden, die wenigstens

eine Polyoxyethylensequenz tragen, Hexamidin, Jodverbindungen von Polyvinylpyrrolidon, nicht-ionischen Tensiden mit virucider Aktivität, Bichromaten und Hypochloridverbindungen von Natrium und Kalium, die allein oder in Mischung verwendet werden.

22. Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die spezifische Fraktion der chemisch aktiven Substanz x, sei es ϕ_x , ausgedrückt wird durch

$$\phi_x = \frac{m_x}{m_x + m_b} = \frac{m_x}{m_B}$$

im Bereich zwischen 0,01 und 0,7 enthalten ist, bevorzugt zwischen 0,1 und 0,4,

mit m_x = Masse der chemischen aktiven Substanz x

m_b = Masse des Lösungsmittels b

m_B = Masse der dispergierten Phase B.

23. Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel b nicht mit dem Lösungsmittel a mischbar ist und ausgewählt ist aus Polyolen, und bevorzugt aus Glyzerin, Ethylen-glycol und den bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglycolen, wobei deren Molmasse enthalten ist in dem Bereich zwischen 62 (Ethylenglycol) und 750 Dalton (PEG 750), und sämtliche anderen Verbindungen nicht mischbar mit dem Lösungsmittel a sind, wie z. B. Wasser, Dimethylsulfoxid, Formamid oder Ethanolamid oder Mischungen dieser Lösungsmittel.

24. Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß sie mehrere partikuläre Stabilisatoren enthält.

25. Stabile Emulsion von wenigstens einer chemischen Substanz x in einer Elastomerenlösung, die zur Verwendung für die Herstellung eines elastomeren Films geeignet ist, umfassend (1) eine Phase A, die ein in einem apolaren oder wenig polaren organischen Lösungsmittel a gelöstes Elastomer umfaßt, in der dispergiert ist (2) eine Phase B, die wenigstens die genannte chemische Substanz x, in Lösung oder dispergiert in einem polaren, nicht mit der Phase A mischbaren Lösungsmittel b umfaßt, wobei die Emulsion dadurch gekennzeichnet ist,

- daß die Tröpfchen der dispergierten Phase B einen Durchmesser von $\geq 10 \mu\text{m}$ besitzen,
- daß die genannte Emulsion zur Stabilisierung der genannten dispergierten Phase B umfaßt (1) wenigstens eine chemische Substanz x, wobei letztere tensioative Eigenschaften besitzt und die Rolle eines Dispersionsmittels spielt, wobei die genannte chemische Substanz x ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus quaternären Ammoniumverbindungen, nicht-ionischen Tensiden, die wenigstens eine Polyoxyethylensequenz tragen, und nicht-ionischen Tensiden mit virucider Aktivität, und (2) wenigstens einen partikulären Stabilisator, wie er in Anspruch 1 definiert ist, bevorzugt gebildet ausgehend von einem Block- oder Ppropfcopolymer,
- daß die spezifische Fraktion ϕ_B der dispergierten Phase (Phase B) in der Emulsion ausgedrückt durch:

$$\phi_B = \frac{m_B}{m_B + m_A + m_{Elastomer}}$$

in dem Bereich zwischen 0,01 und 0,2 enthalten ist,

mit m_B = Masse der Phase B (Lösungsmittel b + aktive chemische Substanz x)

m_A = Masse des Lösungsmittels a

$m_{Elastomer}$ = Masse des in a gelösten Elastomers;

- daß die spezifische Fraktion der chemisch aktiven Substanz x, sei es ϕ_x , ausgedrückt durch

$$\phi_x = \frac{m_x}{m_x + m_b} = \frac{m_x}{m_B}$$

und in dem Bereich zwischen 0,01 und 0,7 enthalten ist, bevorzugt zwischen 0,1 und 0,4,

mit m_x = Masse der chemischen aktiven Substanz x

m_b = Masse des Lösungsmittels b

m_B = Masse der dispergierten Phase B,

- daß die spezifische Fraktion des partikulären Stabilisators (SP), ϕ_{SP} , gebildet in situ oder als Adjuvans zugegeben, bezogen auf die dispergierte Phase B ausgedrückt als

$$\phi_{SP} = \frac{m_{SP}}{m_{SP} + m_B}$$

und enthalten ist in dem Bereich zwischen 0,001 und 0,5,

mit m_{SP} = Masse des partikulären Stabilisators
 m_B = Masse der Phase B.

26. Emulsion nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Elastomer, das genannte Lösungsmittel a, das genannte Lösungsmittel b und der genannte Stabilisator solche sind, wie in den Ansprüchen 3 bis 12, 17, 18, 23 und 24 definiert.

27. Verfahren zur Herstellung einer stabilen Emulsion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß es in dem Fall, in dem der partikuläre Stabilisator vor der Bildung der Emulsion zugegeben wird, die Schritte umfaßt:

- Herstellung einer Phase A durch Lösen des Elastomeren in einem organischen Lösungsmittel a (Phase A: Elastomerenlösung in dem organischen Lösungsmittel a),
- Herstellung einer Phase B, durch Mischen einer chemisch aktiven Substanz x in einem nicht mit der Phase A mischbaren organischen Lösungsmittel b (Phase B: Lösung oder Dispersion der aktiven Substanz in einem nicht mit der Phase A mischbaren organischen Lösungsmittel b),
- Zugabe eines Block- oder Ppropfcopolymers zu der Phase A oder zu der Phase B in den oben definierten Anteilen, wobei dieselben im wesentlichen als dispergiertes Copolymer oder organophiler oder organophil gemachter partikulärer Stabilisator dienen,
- Dispergieren der Phase B in der Phase A zum Erhalt einer Emulsion, in welcher die Phase A die kontinuierliche Phase bildet und die Phase B die dispergierte Phase.

28. Verfahren zur Herstellung einer stabilen Emulsion gemäß Anspruch 25 oder Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß es in dem Fall, in dem der partikuläre Stabilisator vor der Bildung der Emulsion zugegeben wird, die Schritte umfaßt:

- Herstellung einer Phase A durch Auflösen des Elastomeren in einem organischen Lösungsmittel a (Phase A: Elastomerenlösung in dem organischen Lösungsmittel a),
- Herstellung einer Phase B durch Mischen einer chemisch aktiven Substanz x, wie sie in Anspruch 25 definiert ist, in einem nicht mit der Phase A mischbaren organischen Lösungsmittel b (Phase B : Lösung oder Dispersion der aktiven Substanz in einem nicht mit der Phase A mischbaren organischen Lösungsmittel b),
- Zugabe zur Phase A oder zur Phase B, in den oben definierten Anteilen, eines organophilen oder organophil gemachten partikulären Stabilisators, bevorzugt gebildet ausgehend von einem Block- oder Ppropfcopolymer,
- Dispergieren der Phase B in der Phase A zum Erhalt einer Emulsion, in welcher die Phase A die kontinuierliche Phase bildet und die Phase B die dispergierte Phase.

29. Verfahren zur Herstellung einer stabilen Emulsion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß es in dem Fall, in dem der partikuläre Stabilisator während oder nach der Bildung der Emulsion zugegeben wird, die Schritte umfaßt:

- Herstellung einer Phase A durch Auflösen des Elastomeren in einem organischen Lösungsmittel a (Phase A: Elastomerenlösung in dem organischen Lösungsmittel a),
- Herstellung einer Phase B durch Mischen einer chemisch aktiven Substanz x in einem nicht mit der Phase A mischbaren organischen Lösungsmittel b (Phase B: Lösung oder Dispersion der aktiven Substanz in einem nicht mit der Phase A mischbaren organischen Lösungsmittel b),
- Zugabe eines Block- oder Ppropfcopolymers, das im wesentlichen als dispergiertes Copolymer dient, zur Phase A oder zur Phase B in den oben definierten Anteilen,
- Dispergieren der Phase B in der Phase A zum Erhalt einer Emulsion, in welcher die Phase A die kontinuierliche Phase bildet und die Phase B die dispergierte Phase und gleichzeitige oder nicht gleichzeitige Zugabe, unter Rühren, des organophilen oder organophil gemachtem partikulärem Stabilisators.

30. Verfahren zur Herstellung einer stabilen Emulsion nach Anspruch 25 oder Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß es in dem Fall, in dem der partikuläre Stabilisator während oder nach der Bildung der Emulsion zugegeben wird, die Schritte umfaßt:

- Herstellung einer Phase A durch Auflösen des Elastomeren in einem organischen Lösungsmittel a (Phase A: Elastomerenlösung in dem organischen Lösungsmittel a),
- Herstellung einer Phase B durch Mischen einer chemisch aktiven Substanz x, wie sie in Anspruch 25 definiert ist, in einem nicht mit der Phase A mischbaren organischen Lösungsmittel b (Phase B: Lösung oder Dispersion der aktiven Substanz in einem nicht mit der Phase A mischbaren organischen Lösungsmittel b),
- Dispergieren der Phase B in der Phase A zum Erhalt einer Emulsion, in welcher die Phase A die kontinuierliche Phase darstellt und die Phase B die dispergierte Phase, und gleichzeitige oder nicht gleichzeitige Zugabe, unter Rühren, des organophilen oder organophil gemachten partikulären Stabilisators, bevorzugt gebildet ausgehend aus einem Block- oder Ppropfcopolymer.

31. Elastomerenfilm, dadurch gekennzeichnet, daß er durch Verdampfen des Lösungsmittels a aus einer Emulsion nach den Ansprüchen 1 bis 26 erhalten wird.

32. Verfahren zur Herstellung eines Elastomerenfilms gemäß Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt:

(a) Herstellung einer Emulsion gemäß der Ansprüche 1 bis 26 und

(b) Verdampfen des organischen Lösungsmittels a zum Erhalt eines Elastomerenfilms, welcher in Form einer stabilen Dispersion Tröpfchen des Lösungsmittels b enthält, die mit chemisch aktiver Substanz beladen sind.

33. Verwendung des Elastomerenfilms nach Anspruch 31 als Trägermaterial.

34. Handschuh, dadurch gekennzeichnet, daß er einen Elastomerenfilm nach Anspruch 31 aufweist.

35. Fingersatz, dadurch gekennzeichnet, daß er einen Elastomerenfilm nach Anspruch 31 aufweist.

36. Präservativ, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Elastomerenfilm nach Anspruch 31 aufweist.

37. Pflaster, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Elastomerenfilm gemäß Anspruch 31 aufweist.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

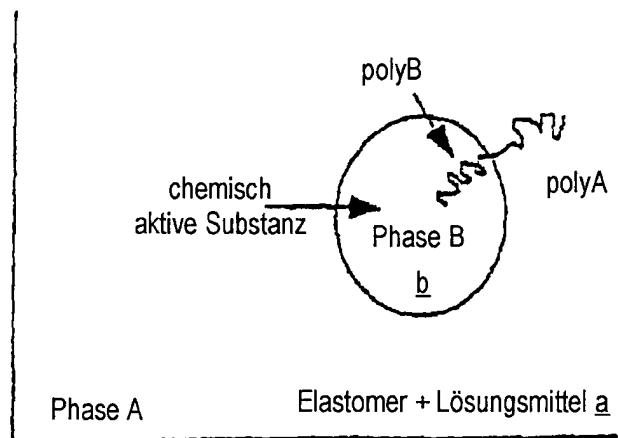


FIG. 1

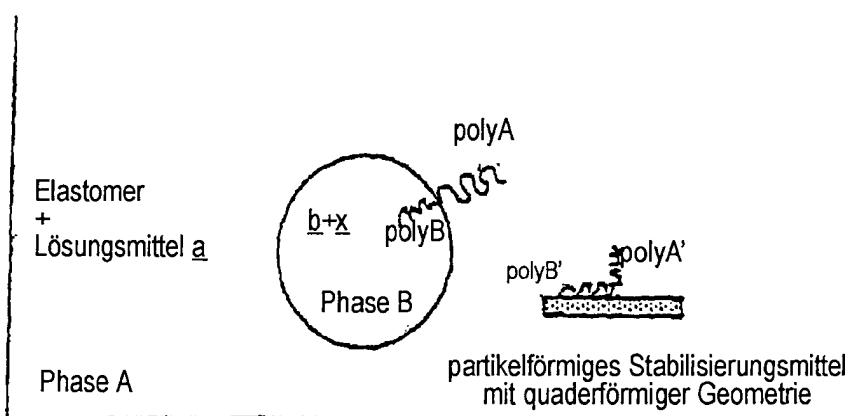


FIG. 2

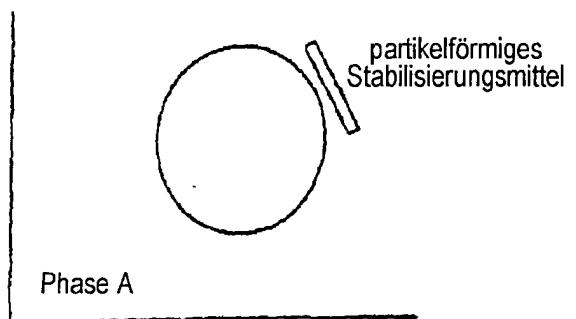


FIG. 3

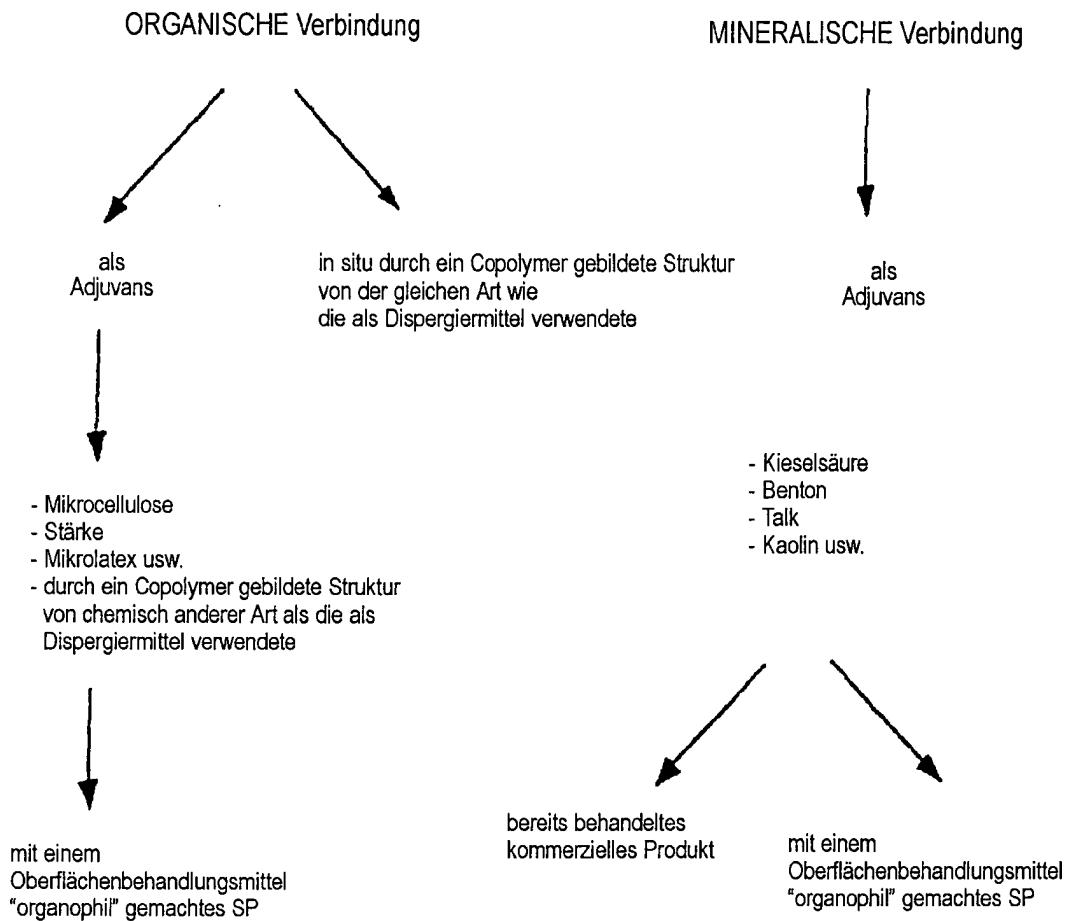
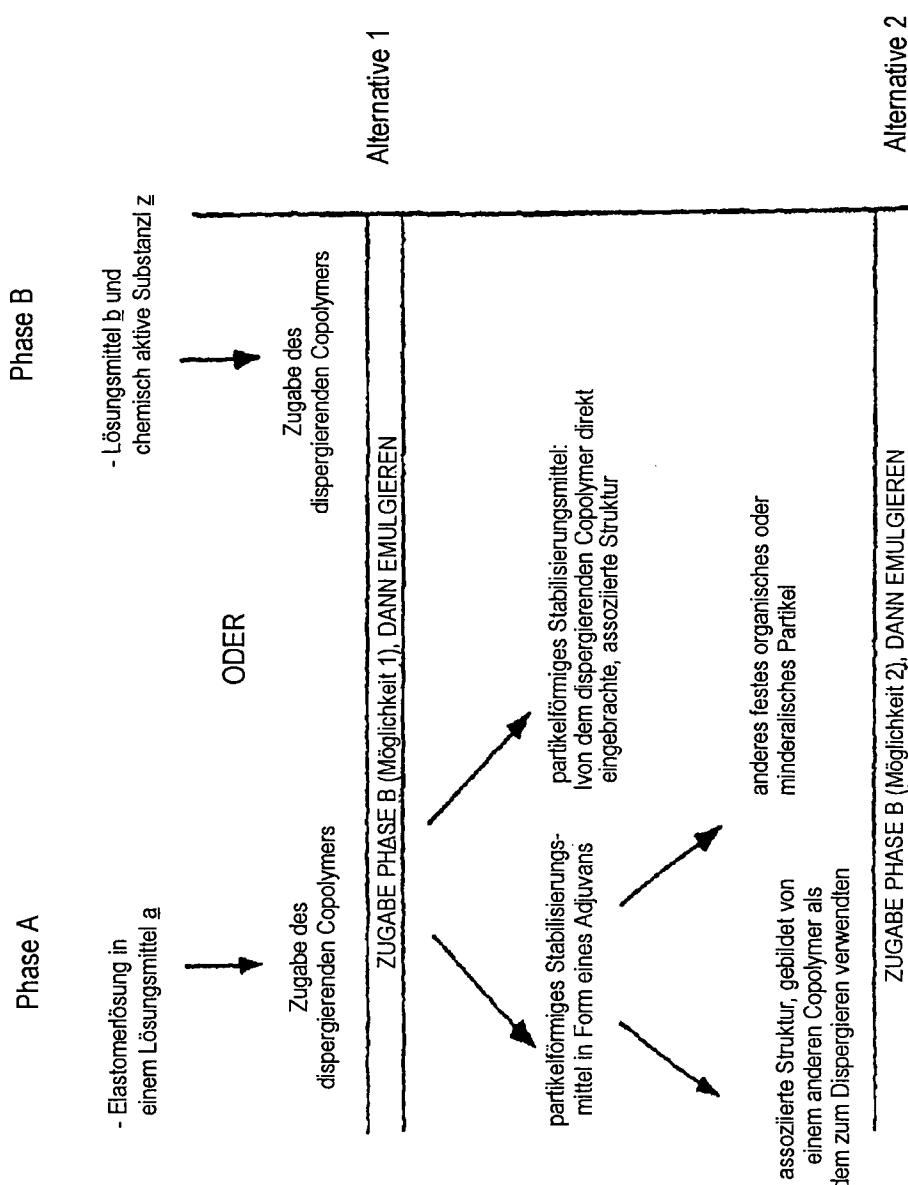


FIG. 4

FIG. 5



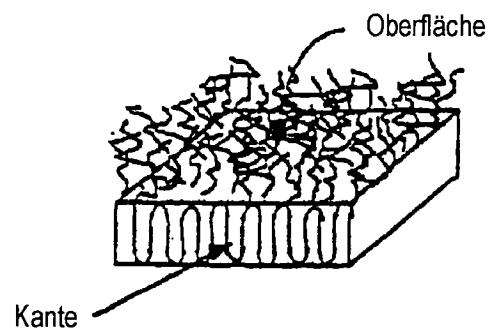


FIG. 6

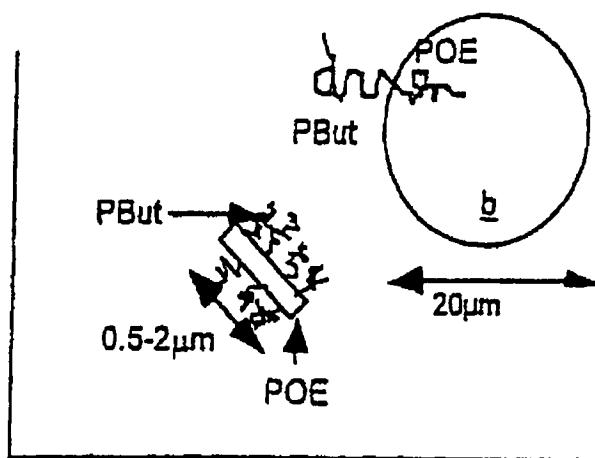


FIG. 7