



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 25 931 T2 2009.04.09

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 432 449 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 25 931.2

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US02/22991

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 750 174.1

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2003/028766

(86) PCT-Anmeldetag: 19.07.2002

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: 10.04.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 30.06.2004

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 02.04.2008

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 09.04.2009

(51) Int Cl.⁸: **A61K 47/48 (2006.01)**

A61K 47/32 (2006.01)

A61K 33/18 (2006.01)

A61K 9/107 (2006.01)

A01N 59/12 (2006.01)

C08L 33/06 (2006.01)

C08L 33/14 (2006.01)

A61K 8/06 (2006.01)

A61K 8/81 (2006.01)

A61Q 19/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

967578 28.09.2001 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(72) Erfinder:

SCHOLZ, Matthew T., Saint Paul, MN 55133-3427,
US; EIAN, Gilbert L., Saint Paul, MN 55133-3427,
US; LU, Ling, Saint Paul, MN 55133-3427, US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **WASSER-IN-ÖL-EMULSIONEN ENTHALTEND ÖLLÖSLICHE VINYL POLYMERE MIT ACIDISCHEN GRUPPEN IN SEITENKETTEN, ZUSAMMENSETZUNGEN UND METHODEN**

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] Diese Erfindung betrifft Wasser-in-Öl-Emulsionen, Zusammensetzungen, die solche Emulsionen enthalten, und Verfahren. Die Emulsionen können in feucht haltenden Zusammensetzungen, z. B. feucht haltenden Hautbehandlungen) verwendet werden, an denen medizinische Klebestoffe haften werden, in antiseptischen Zusammensetzungen für Gewebe, in Zusammensetzungen zur Körperpflege, wie etwa Kosmetika, und zum Beispiel in Arzneimittel freisetzenden Zusammensetzungen. Solche Emulsionen sind für Gewebe eines Säugers, typischerweise Haut, bevorzugt stabil und substantiv. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung, umfassend ein antimikrobielles Mittel und eine Wasser-in-Öl-Emulsion, umfassend ein Vinylpolymer.

[0002] Die meisten der feucht haltenden Lotionen und Salben, die gemeinhin verwendet werden, um Haut eines Säugers zu behandeln und zu schützen, bestehen aus öl-in-Wasser-Emulsionen und -Cremes, Wasser-in-Öl-Emulsionen und, in geringerem Umfang, aus nur auf ÖL basierenden Formulierungen. Die öle, die verwendet werden, sind ausgewählt aus einer großen Gruppe von kosmetisch akzeptierten ölen, die im Allgemeinen von der kosmetischen Industrie zur Verwendung auf der Haut anerkannt wird. Bevorzugte öle weisen weichmachende Eigenschaften auf. Als Ganzes gesehen, erlauben diese Produkte entweder nicht oder verbessern nicht die Fähigkeit von Klebeprodukten, wie etwa medizinischen Pflastern, auf der Haut zu haften, auf die sie aufgebracht wurden.

[0003] Es ist bekannt, dass bestimmte öllösliche Acrylatpolymere, allein oder in Kombination mit herkömmlichen feucht haltenden ölen, in öl-in-Wasser- oder Wasser-in-öl-Emulsionen, Hautbehandlungen bereitstellen. Zum Beispiel wurden öllösliche Acrylatpolymere in Sonnenschutzzusammensetzungen des Wasser-in-Öl-Typs verwendet, um das Entfernen des Sonnenschutzmittels von der Haut durch Schwimmen oder Perspiration zu reduzieren; in Zusammensetzungen zum Feuchthalten der Haut; mit Medikamenten zum topischen Aufbringen auf die Haut; in Mückenschutzzusammensetzungen; und in kosmetischen Zusammensetzungen, wie etwa Lippenfarben, Mascara und Eyelinern. Solche Hautbehandlungen, die substantiv sind (d. h., dass sie durch einfaches Abreiben oder einen Schwung Wasser nicht leicht entfernt werden können), sind besonders gesucht.

[0004] Wasser-in-Öl-Emulsionszusammensetzungen zur Hautbehandlung, die öllösliche Acrylatcopolymeren von geringem Molekulargewicht als Emulgierungsmittel enthalten, sind in den US-Patentschrift Nr. 4,552,755 (Randen et al.) und 6,200,596 (Swartzmiller) enthalten. Wenn diese öllöslichen Acrylatpolymere mit weichmachenden Ölen in Öl-in-Wasser- oder Wasser-in-Öl-Emulsionen verwendet werden, ist das Ergebnis eine Hautbehandlung, die lang anhaltende die Haut feucht haltende Wirkungen bereitstellt. Außerdem verbessern (oder inhibieren nicht signifikant) diese Zusammensetzungen die Fähigkeit von Haftklebstoffen, auf der behandelten Haut zu haften. Diese Polymere werden aus carbonsäurefunktionellen Monomeren, wie etwa Acrylsäure, hergestellt, von denen bis zur vorliegenden Erfindung geglaubt wurde, dass sie für die Haftung von Haftklebstoffen wichtig sind. Von solchen Produkten wird angenommen, dass sie eine hohe Substantivität auf Gewebe haben.

[0005] Die US-Patentschrift Nr. 4,172,122 (Kubik et al.) lehrt, dass carbonsäurefunktionelle Monomere, wie etwa Acrylsäure bei der Herstellung von Acrylatpolymeren wichtig sind, die in Produkten, wie etwa Sonnenschutzprodukten, verwendet werden können, um das Entfernen des Sonnenschutzmittels von der Haut durch Schwimmen oder Perspiration zu reduzieren. Von solchen Produkten wird angenommen, dass sie eine hohe Substantivität auf Gewebe haben.

[0006] Es war auch landläufige Meinung, dass carbonsäurefunktionelle Monomere, wie etwa Acrylsäure, zur Herstellung stabiler Wasser-in-Öl-Emulsionen wichtig sind. Es wurde jedoch festgestellt, dass die carbonsäurefunktionellen Polymere typischerweise nicht in der Lage sind, Wasser-in-Öl-Emulsionen bei niedrigem pH-Wert, z. B. einem pH-Wert von weniger als etwa 5 und speziell weniger als etwa 4,5, zu stabilisieren. Es gibt daher einen Bedarf an Wasser-in-Öl-Emulsionen, die bevorzugt über eine große Spanne an pH-Werten (z. B. etwa 3 bis etwa 12) stabil sind.

[0007] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, umfassend mindestens 0,25 Gew.-% eines antimikrobiellen Mittels und eine Wasser-in-Öl-Emulsion, umfassend ein Vinylpolymer mit einem pKa-Wert von weniger als 4, umfassend anionische Gruppen enthaltende Seitenketten und Alkyl-Y enthaltende Seitenketten, wobei Y für O oder NR steht, wobei R Wasserstoff oder Methyl ist, und wobei die Alkylgruppe der Alkyl-Y enthaltenden Seitenkette durchschnittlich mindestens 4 Kohlenstoffatome in einer cyclischen, verzweigten oder geradkettigen Konfiguration aufweist und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthält; eine Ölphase; und eine Wasserphase; wobei die anionische Gruppen enthaltenden Seitenketten von einem oder mehreren

ren monoethylenisch ungesättigte Säure enthaltenden Monomeren, oder Salzen davon, mit einem pKa-Wert von weniger als 4 abgeleitet sind, wobei das Vinylpolymer in der Ölphase löslich ist, und wobei das antimikrobielle Mittel ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem Iodophor, einem Chlorhexidinsalz, Parachlormetaxylenol, Tricosan, Hexachlorophen, einem Fettsäuremonoester von Glycerin und Propylenglycol, einem Phenol, einem grenzflächenaktiven Mittel und einem Polymer, die eine C₁₂-C₂₂-hydrophobe und eine quartäre Ammoniumgruppe enthalten, einem polyquartären Amin, einem quartären Silan, Wasserstoffperoxid, Silber, einem Silbersalz und Kombinationen davon.

[0008] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer Zusammensetzung, wie oben definiert, zur Herstellung einer antiseptischen Zusammensetzung für Gewebe zum Desinfizieren von Gewebe eines Säugers vor einem chirurgischen Eingriff oder einer Katheterlegung, wobei das Desinfektionsverfahren umfasst: Aufbringen der antiseptischen Zusammensetzung für Gewebe, die eine Zusammensetzung wie oben beschrieben umfasst, und

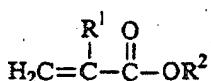
Trocknenlassen der Zusammensetzung für eine Dauer von mindestens 15 Sekunden, wobei ein auf die antiseptische Zusammensetzung für Gewebe auf dem Gewebe aufgebrachtes Haftklebeprodukt mit einer Stärke von mindestens etwa 50% der Haftstärke des direkt auf das Gewebe aufgebrachten Haftklebeprodukts haftet.

[0009] Die vorliegende Erfindung verwendet eine Wasser-in-Öl-Emulsion, bevorzugt eine stabile Wasser-in-Öl-Emulsion. Die Wasser-in-Öl-Emulsion enthält ein Vinylpolymer, eine Ölphase und eine Wasserphase. Das Vinylpolymer stellt bevorzugt feucht haltende Eigenschaften, Substantivität und die Haftung verbessende (oder die Haftung nicht inhibierende) Behandlungen für Gewebe von Säugern (bevorzugt Menschen) (typischerweise Haut, sowie andere Gewebe, wie etwa Schleimhautgewebe und Haar) bereit.

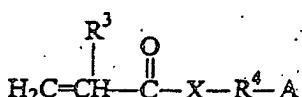
[0010] In einer Ausführungsform stellt die Erfindung eine Wasser-in-Öl-Emulsion bereit, die enthält: ein Vinylpolymer mit einem pKa-Wert von weniger als 4, das anionische Gruppen enthaltende Seitenketten und Alkyl-Y enthaltende Seitenketten enthält, wobei Y für O oder NR steht, wobei R Wasserstoff oder Methyl ist, und wobei die Alkylgruppe der Alkyl-Y enthaltenden Seitenkette durchschnittlich mindestens 4 Kohlenstoffatome in einer cyclischen, verzweigten oder geradkettigen Konfiguration aufweist und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthält; eine Ölphase; und eine Wasserphase. Bevorzugt enthält das Vinylpolymer anionische Gruppen enthaltende Seitenketten und Alkoxy enthaltende Seitenketten, wobei die Alkylgruppe der Alkoxy enthaltenden Seitenkette durchschnittlich 4 bis 50 Kohlenstoffatome in einer cyclischen, verzweigten oder geradkettigen Konfiguration aufweist und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthält.

[0011] Bevorzugt enthalten die anionische Gruppen enthaltenden Seitenketten Gruppen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus (SO₃)_xM, (SO₄)_xM, (PO₃)_xM, (PO₄)_xM und Kombinationen davon, wobei x gleich 1 oder 2 ist und M ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Na, K, Li, Ca, Mg, Zn, einem protonierten primären Amin, einem protonierten sekundären Amin, einem protonierten tertiären Amin, einem quartären Amin und Kombinationen davon. Stärker bevorzugt enthalten die anionische Gruppen enthaltenden Seitenketten Sulfatgruppen ((SO₄)_xM), Sulfonatgruppen ((SO₃)_xM), Phosphatgruppen ((PO₄)_xM), Phosphonatgruppen ((PO₃)_xM) und Kombinationen davon.

[0012] Stärker bevorzugt ist das Vinylpolymer das Reaktionsprodukt von Monomeren, enthaltend: mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes Alkyl(meth)acrylmonomer, das die folgende Formel aufweist:



wobei: R¹ Wasserstoff oder Methyl ist; und R² eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe ist, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthält; und mindestens ein Säure mit niedrigem pKa-Wert enthaltendes Monomer, oder Salze davon, das die folgende Formel aufweist:



wobei: X für O oder NR⁵ steht; R³ und R⁵ jeweils unabhängig Wasserstoff oder Methyl sind; R⁴ eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylen-, Arylen- oder Aralkylengruppe ist, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthält; A für (SO₃)_xM, (SO₄)_xM, (PO₃)_xM oder (PO₄)_xM steht; x gleich 1 oder 2 ist; und M ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus H, Na, K, Li, Ca, Mg, Zn, einem protonierten primären Amin, einem proto-

nierten sekundären Amin, einem protonierten tertiären Amin, einem quartären Amin und Kombinationen davon. Für die Monomere ist M bevorzugt Wasserstoff.

[0013] Bevorzugt werden etwa 60 Gewichtsprozent (Gew.-%) bis etwa 95 Gew.-% mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Alkyl(meth)acrylmonomers und etwa 5 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-% mindestens eines die Säure mit niedrigem pKa-Wert enthaltendem Monomers, oder Salzes davon, verwendet, um das Vinylpolymer herzustellen.

[0014] Es werden feucht haltende Zusammensetzungen, antiseptische Zusammensetzungen für Gewebe (d. h. Gewebesinfektionsmittel), Zusammensetzungen zur Körperpflege und transdermal Arzneimittel freisetzende Zusammensetzungen bereitgestellt, die eine oder mehrere der Wasser-in-Öl-Emulsionen enthalten. Die antiseptischen Zusammensetzungen für Gewebe nach Anspruch 1 enthalten ferner ein oder mehrere antimikrobielle Mittel und die transdermal Arzneimittel freisetzenden Zusammensetzungen enthalten ferner ein oder mehrere pharmazeutische Mittel.

[0015] Die vorliegende Erfindung stellt außerdem Verfahren zur Verwendung solcher Zusammensetzungen bereit. Diese enthalten Verfahren zum Feucht halten von Haut eines Säugers, Verfahren zum Desinfizieren von Gewebe eines Säugers (z. B. Haut- oder Schleimhautgewebe) und Verfahren zur Freisetzung eines pharmazeutischen Mittels an einen Säuger.

[0016] Wie hier verwendet:

bezieht sich „Wasser-in-Öl-Emulsion“ auf ein Wasser-in-Öl-Gemisch, in dem das Öl eine kontinuierliche Phase bildet und das Wasser in diskontinuierlichen Tröpfchen vorhanden ist. Eine Wasser-in-Öl-Emulsion lässt sich von einer Öl-in-Wasser-Emulsion unter Verwendung eines elektrischen Emulsionstesters gemäß dem Verfahren unterscheiden, das im Abschnitt „Beispiele“ verwendet wird. Eine Öl-in-Wasser-Emulsion wird die Elektrizität mit relativ geringem Widerstand leiten, das das Wasser dessen äußere oder kontinuierliche Phase bildet, während eine Wasser-in-Öl-Emulsion Elektrizität nicht oder nur sehr schlecht leiten wird; „stabil“, wenn es sich auf eine Emulsion bezieht, bedeutet, dass die Emulsion nach einem (bevorzugt zwei und stärker bevorzugt drei) Gefrier/Auftau/Zentrifugierungszyklen gemäß dem Emulsionsstabilitätstestprotokoll, wie im Abschnitt „Beispiele“ beschrieben, keine sichtbare Wassertrennung haben wird; „Ölphase“ in einer Wasser-in-Öl-Emulsion bezieht sich auf alle Komponenten in der Formulierung, die einzeln ihre Löslichkeitsgrenze in der Wasserphase überschreiten; dies sind Materialen, die im Allgemeinen Löslichkeiten von weniger als 1 in destilliertem Wasser aufweisen, wobei jedoch Wasserphasenkomponenten, wie etwa Salze, die Löslichkeit bestimmter öle verringern können, was zu deren Verteilung in die Ölphase führt; „Wasserphase“ in einer Wasser-in-Öl-Emulsion bezieht sich auf das vorliegende Wasser und alle Komponenten, die wasserlöslich sind, d. h., die ihre Löslichkeitsgrenze in Wasser nicht überschritten haben; „Substantivität“, wenn sie sich auf eine Emulsion bezieht, bedeutet, dass die Emulsion im Allgemeinen gegen das Entfernen von Gewebe eines Säugers (typischerweise Haut) durch Wasser oder Abreiben beständig ist, bevorzugt verleiht eine substantive Emulsion dem Gewebe eines Säugers (typischerweise Haut) Barriereeigenschaften (d. h. ist gegen die Kontamination durch äußere Flüssigkeiten beständig); „Haftklebeprodukt“ oder „PSA“ bezieht sich auf ein viskoelastisches Material, das aggressiven Tack aufweist und gut an einem breiten Spektrum von Substraten nach Anwendung von nur leichtem Druck (z. B. Fingerdruck) haftet. Ein gut bekanntes Mittel zur Identifikation von Haftklebestoffen ist das Dahlquistkriterium. Dieses Kriterium definiert einen Haftklebestoff als einen Klebestoff, der I-s-Kriechnachgiebigkeit größer als $1 \cdot 10^{-6}$ Quadratzentimeter je Dyn (cm^2/dyn) aufweist, wie im Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, Donatas Satas (Ed.), 2. Auflage, S. 172, Van Nostrand Reinhold, New York, N.Y., 1989, beschrieben; „(Meth)acrylatmonomere“ sind Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von Alkoholen; „Poly(alkylenoxid)monomere“ werden hier austauschbar mit Poly(alkylenglycol)monomeren verwendet und beziehen sich auf ethylenisch ungesättigte Poly(alkylenoxide); „Polymer“ enthält Homopolymere und Copolymere beliebiger Länge; und „Copolymer“ enthält ein Polymer beliebiger Länge (einschließlich Oligomere) aus zwei oder mehreren Arten von polymerisierbaren Monomeren, und enthält daher Terpolymere, Tetrapolymere usw., welche statistische Copolymere, Blockcopolymere oder sequentielle Copolymere enthalten können.

[0017] Emulsionen der vorliegenden Erfindung enthalten ein Vinylpolymer (d. h., ein Polymer, das von Vinyl-enthaltenden Monomeren, typischerweise monoethylenisch ungesättigten Monomeren, abgeleitet ist) mit anionische Gruppen enthaltenden Seitenketten und Alkyl-Y enthaltenden Seitenketten, wobei Y für O oder NR steht und R Wasserstoff oder Methyl ist, und wobei das Polymer (und bevorzugt Monomere verwendet werden, um die Seitenketten zu bilden) einen pKa-Wert von weniger als 4, bevorzugt weniger als 3 aufweist; eine Ölphase; und eine Wasserphase. Die Alkyl-Y enthaltenden Seitenkette kann eine Alkyl-O-Gruppe (d. h., ein Alk-

oxyteil) oder eine Alkyl-NR-Gruppe (d. h., eine Alkylaminoteil) sein, wobei R Wasserstoff oder Methyl ist. Bevorzugt weisen die Alkylgruppen der Alkyl-Y enthaltenden Seitenketten (durchschnittlich) mindestens 4 Kohlenstoffatome in cyclischer, verzweigter oder geradkettiger Konfiguration auf, die gegebenenfalls in oder auf der Kette durch Heteroatome (z. B. N, O oder S) substituiert sind. Wie hier verwendet ist eine „Seitenkette“ oder „Verzweigung“ bezogen auf ein „Backbone“ oder eine „Hauptkette“ eine Gruppe aus zwei oder mehreren Atomen, die von der geraden Kette der Kohlenstoffatome abzweigen, die gebildet durch die Vinylpolymerisation gebildet wird. Wenn gewünscht können die anionische Gruppen und Alkyl-Y enthaltenden Gruppen in den gleichen Seitenketten sein.

[0018] Bevorzugt sind die Gruppen der anionische Gruppen enthaltenden Seitenketten Gruppen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus $(SO_3)_xM$, $(SO_4)_xM$, $(PO_3)_xM$, $(PO_4)_xM$ und Kombinationen davon, wobei x gleich 1 oder 2 ist und M ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Na, K, Li, Ca, Mg, Zn, einem protonierten primären Amin, einem protonierten sekundären Amin, einem protonierten tertiären Amin, einem quartären Amin und Kombinationen davon. Der Fachmann wird verstehen, dass für monovalente Kationen (z. B. Na, K, Li), x gleich 1 ist, und für divalente Kationen (z. B. Ca, Mg, Zn), x gleich 2 ist. Stärker bevorzugt enthalten die anionische Gruppen enthaltenden Seitenketten Sulfatgruppen $((SO_4)_xM$), Sulfonatgruppen $((SO_3)_xM$), Phosphatgruppen $((PO_4)_xM$), Phosphonatgruppen $((PO_3)_xM$) und Kombinationen davon.

[0019] Solche Emulsionen sind aufgrund der anionische Gruppen enthaltenden Seitenketten in dem Vinylpolymer erstaunlich stabil. Mit bestimmten Zusatzstoffen, wie etwa Iod und Iodophoren, ist es sehr erwünscht, eine Emulsion zu formulieren, die einen niedrigen pH-Wert aufweist, z. B. unterhalb eines pH-Werts von etwa 5 und bevorzugt unterhalb eines pH-Werts von 4,2. Um eine Reizung zu vermeiden ist der pH-Wert bevorzugt größer als etwa 3. Wie zuvor diskutiert, wurde bereits über bestimmte Wasser-in-Öl-Emulsionen berichtet, die Polymere enthalten, die Carbonsäuregruppen aufweisen, um die Emulsionen zu stabilisieren. Es wurde entdeckt, dass diese Carbonsäure enthaltenden Polymere nicht in der Lage sind, Emulsionen, die typisch für den Stand der Technik sind, bei niedrigen pH-Werten zu stabilisieren. Überraschenderweise produzieren die anionische Gruppen enthaltenden Polymere mit niedrigem pKa-Wert (d. h., die einen pKa von weniger als 4 aufweisen) der vorliegenden Erfindung jedoch sehr stabile Emulsionen bei pH-Werten von weniger als etwa 5 und sogar von nur etwa 3. Obgleich nicht durch eine Theorie gebunden, wird angenommen, dass die Emulsionsstabilisierung in Zusammensetzungen des Stands der Technik, wie etwa jene, die in der US-Patentschrift Nr. 4,552,755 (Randen et al.) offenbart werden, nur bei hohen pH-Werten erreicht werden, bei denen die Carbonsäuregruppen ionisiert werden. Typischerweise weisen diese Polymere, die Carbonsäuregruppen aufweisen, einen pKa-Wert von etwa 4 bis etwa 4,5 auf, und somit wären bei einem pH-Wert von 4 die meisten der Carbonsäuregruppen protoniert und nicht in der Lage, zur Stabilität beizutragen, was zu instabilen Wasser-in-öl-Emulsionen führte. Zum Beispiel beträgt der pKa-Wert (Dissoziationskonstante) von Acrylsäure 4,25 (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 56. Auf 1. S. D-150).

[0020] Die Vinylpolymere der vorliegenden Erfindung enthalten zum Beispiel Polymere, die von Vinylmonomeren abgeleitet sind, wie etwa (Meth)acrylate, (Meth)acrylamide, Vinylether, Vinylacetat, Styren, N-Vinylacetam, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam. Geeignete Vinylpolymere sind löslich (d. h., bilden transparente homogene Lösungen) oder neigen dazu in der Wasserphase unlöslich oder schwerlöslich zu sein. Bevorzugte Vinylpolymere sind in der Ölphase löslich. Stärker bevorzugte Vinylpolymere sind Acrylatpolymere, die von einem oder mehreren Arten monoethylenisch ungesättigter (Meth)acrylmonomere und von einer oder mehreren Arten monoethylenisch ungesättigten (Meth)acrylmonomere mit einer Säure mit niedrigem pKa-Wert (d. h. Säure enthaltend) oder Salze davon abgeleitet sind.

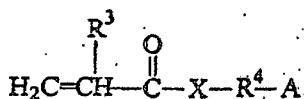
[0021] Eine bevorzugte Klasse von Acrylatpolymeren, die in der stabilen Wasser-in-öl-Emulsionen der Erfindung nützlich sind, enthält Polymere, die aus der Polymerisation von mindestens einem monoethylenisch ungesättigten Alkyl(meth)acrylmonomer abgeleitet sind, bevorzugt einem Alkyl(meth)acrylsäureester (d. h., einem Alkylacrylat oder Alkylmethacrylat), wobei die Alkylgruppe (durchschnittlich) mindestens 4 Kohlenstoffatome und nicht mehr als (durchschnittlich) 22 Kohlenstoffatome aufweist, und mindestens einem monoethylenisch ungesättigten, die Säure mit niedrigem pKa-Wert enthaltenden Monomer, bevorzugt einem monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäur(meth)acrylsäureestermonomer. Abhängig von den Eigenschaften des resultierenden Polymers können die monoethylenisch ungesättigten (Meth)acrylsäureester, die verwendet werden, um das Polymer herzustellen, nur kurze Alkylgruppen (z. B. (durchschnittlich) mindestens 4 Kohlenstoffatome und (durchschnittlich) nicht mehr als 14 Kohlenstoffatome), oder nur lange Alkylgruppen (z. B., (durchschnittlich) mindestens 15 Kohlenstoffatome und nicht mehr als (durchschnittlich) 22 Kohlenstoffatome) aufweisen, oder es können Gemische aus monoethylenisch ungesättigten (Meth)acrylsäureestern mit kurzen Alkylgruppen in Kombination mit monoethylenisch ungesättigten (Meth)acrylsäureestern mit langen Alkylgruppen verwendet werden.

[0022] Es wird darauf hingewiesen, dass die Polymere der vorliegenden Erfindung, die aus Säure mit niedrigem pKa-Wert enthaltenden Monomeren hergestellt werden, wenn sie in Zusammensetzungen formuliert werden, die pH-Werte von 2 bis 12, und sicher von 3 bis 12 aufweisen, aufgrund der Ionisierung der Säuregruppen mit niedrigem pKa-Wert anionisch sein werden. Es wird ebenfalls darauf hingewiesen, dass die Polymere der vorliegenden Erfindung gegebenenfalls aus Carbonsäure enthaltenden Monomeren zusätzlich zu den Säure mit niedrigem pKa-Wert enthaltenden Monomeren hergestellt werden können.

Alkyl(meth)acrylmonomere

[0023] Eine bevorzugte Klasse von Vinylpolymeren, die in den Emulsionen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, enthält mindestens ein copolymerisiertes monoethylenisch ungesättigtes Alkyl(meth)acrylmonomer. Wie hier verwendet, bezieht sich der „monoethylenisch ungesättigte“ Term in dem Alkyl(meth)acrylmonomer auf den acrylisch ungesättigten Charakter. Bevorzugt enthalten „Alkyl(meth)acryl“monomere (Meth)acrylamide (z. B. Octylacrylamid), (Meth)acrylate und Kombinationen davon. Stärker bevorzugt ist das Alkyl(meth)acrylmonomer ein Alkyl(meth)acrylsäureester (d. h., ein Alkylacrylat oder Alkylmethacrylat), wobei die Alkylgruppe (durchschnittlich) mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweist. Bevorzugt hat die Alkylgruppe nicht mehr als 50 Kohlenstoffatome, starker bevorzugt nicht mehr als 36 Kohlenstoffatome, und am stärksten bevorzugt (durchschnittlich) nicht mehr als 22 Kohlenstoffatome. Anders ausgedrückt sind diese (Meth)acrylatmonomere (Meth)acrylsäureester von Alkylalkoholen (bevorzugt nicht tertiäre Alkylalkohole), wobei deren Alkylgruppe bevorzugt (durchschnittlich) 4 bis 22 Kohlenstoffatome enthält. Daraus enthält eine bevorzugte Alkylgruppe 4 bis 14 Kohlenstoffatome, und stärker bevorzugt (durchschnittlich) 6 bis 8 Kohlenstoffatome. Eine andere bevorzugte Alkylgruppe enthält 14 bis 22 und stärker bevorzugt (durchschnittlich) 18 bis 20 Kohlenstoffatome. Die Alkylgruppe kann gegebenenfalls Heteroatome enthalten und kann linear, verzweigt oder cyclisch sein.

[0024] Bevorzugte Alkyl(meth)acrylatmonomere weisen die folgende allgemeine Formel (I) auf:



Formel (I)

wobei R¹ Wasserstoff oder Methyl ist, wobei letztergenanntes dem entspricht, bei dem das (Meth)acrylatmonomer ein Methacrylatmonomer ist, und R² breit ausgewählt ist aus linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome (z. B., N, O oder S) enthält. Die Anzahl an Kohlenstoffatomen in der R²-Gruppe ist wie oben für die Alkylgruppe der Alkyl-Y-Gruppe (z. B. Alkoxygruppe) dargelegt.

[0025] Beispiele für geeignete (Meth)acrylatmonomere, die kürzere Alkylgruppen aufweisen, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, enthalten, sind aber nicht beschränkt auf, n-Butylacrylat, Decylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Hexylacrylat, Isoamylacrylat, Isodecylacrylat, Isononylacrylat, Isooctylacrylat, Laurylacrylat, 2-Methylbutylacrylat, 4-Methyl-2-pentylacrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, Isobornylacrylat und dergleichen. Daraus sind besonders bevorzugt n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat, Laurylacrylat und Gemische davon.

[0026] Beispiele für geeignete (Meth)acrylatmonomere, die längere Alkylgruppen aufweisen, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, enthalten, sind aber nicht beschränkt auf Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Behenylacrylat, Acrylatester von C₁₄-C₃₂-Guerbetalkoholen und dergleichen. Daraus besonders bevorzugt ist Stearylmethacrylat. Verschiedene Kombinationen von monoethylenisch ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren können in den Emulsionen der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

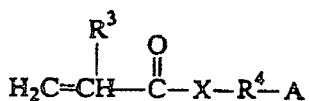
[0027] Bevorzugt kann (können) das (die) monoethylenisch ungesättigten Alkyl(meth)acrylmonomer(e) in einer Menge von mindestens etwa 60 Gewichtsprozent (60 Gew.-%), und stärker bevorzugt mindestens etwa 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der polymerisierbaren Zusammensetzung, verwendet werden. Bevorzugt kann (können) das (die) monoethylenisch ungesättigten Alkyl(meth)acrylmonomer(e) in einer Menge von nicht mehr als etwa 95 Gew.-%, und stärker bevorzugt nicht mehr als etwa 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der polymerisierbaren Zusammensetzung, verwendet werden. Monomere mit niedrigem pKa-Wert

[0028] Ein oder mehrere monoethylenisch ungesättigte Säure enthaltende Monomere oder Salze davon (d. h., anionische Gruppen enthaltende Monomere), die einen pKa-Wert von weniger als 4, bevorzugt von weniger als 3 aufweisen (wie am unpolymerisierten Monomer gemessen), können mit dem (den) Alkyl(meth)acrylmonomer(en) copolymerisiert werden. Diese Monomere sind für die Verwendung in den Emulsionen so ausgewählt, dass sie die Emulsionsstabilität verbessern.

[0029] Bevorzugt enthalten die Säure enthaltenden Monomere, oder Salze davon, Gruppen, wie etwa $(SO_3)_xM$, $(SO_4)_xM$, $(PO_3)_xM$, $(PO_4)_xM$ und Kombinationen davon, wobei x gleich 1 oder 2 ist und M ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus H, Na, K, Li, Ca, Mg, Zn, einem protonierten primären Amin, einem protonierten sekundären Amin, einem protonierten tertiären Amin, einem quartären Amin und Kombinationen davon. Bevorzugt ist M gleich H. Der Fachmann wird verstehen, dass für monovalente Kationen (z. B. H, Na, K, Li), x gleich 1 ist, und für divalente Kationen (z. B. Ca, Mg, Zn), x gleich 2 ist.

[0030] Es wird gegenwärtig bevorzugt, das Vinylpolymer aus die Säure mit niedrigem pKa-Wert enthaltenden Monomeren in ihrer Säureform (d. h., protonierten Form), als ihrem Salz (d. h., ihrer anionischen) Form, zu synthetisieren. Daher ist M bevorzugt gleich H. Bei der Verwendung in den Emulsionen der vorliegenden Erfindung werden diese Gruppen jedoch bei pH-Werten oberhalb von 2 und speziell oberhalb von 3 ionisiert.

[0031] Bevorzugte, die Säure mit niedrigem pKa-Wert enthaltenden Monomere, oder Salze davon, sind (Meth)acrylmonomere, und sie weisen bevorzugt folgende Formel (II) auf:



Formel (II)

wobei: X für O oder NR^5 steht; R^3 und R^5 jeweils unabhängig Wasserstoff oder Methyl sind; R^4 eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylen-, Arylen-, oder Aralkylengruppe ist, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome (z. B., N, O und S) enthält; und A für $(SO_3)_xM$, $(SO_4)_xM$, $(PO_3)_xM$, $(PO_4)_xM$ steht, wobei x gleich 1 oder 2 ist.

[0032] Die M-Gruppe können monovalente Ionen, ausgewählt aus H, Na, K und Li sein, wenn x gleich 1 ist. Die M-Gruppe können auch divalente Ionen, ausgewählt aus Ca, Mg und Zn sein, vorausgesetzt, dass die geeignete ionische Stöchiometrie bewahrt wird (d. h., x gleich 2 ist). M kann auch ausgewählt werden aus protonierten primären, sekundären und tertiären Aminen, sowie quartären Aminen, wie etwa Tetramethylamin, Triethanolammonium, Diethanolammonium, 2-Ammonium-2-methyl-1,3-propanediol und Stearylamin und dergleichen, wenn x gleich 1 ist. Bevorzugt ist M gleich H.

[0033] Stärker bevorzugt enthalten die Säure enthaltenden Monomere oder Salze davon Sulfatgruppen $(SO_4)_xM$, wobei $M \neq H$, Sulfonatgruppen $(SO_3)_xM$, wobei $M \neq H$, Sulfosäure (SO_3H) , Schwefelsäure-Monoestergruppen (SO_4H) , Phosphatgruppen $(PO_4)_xM$, wobei $M \neq H$, Phosphonatgruppen $(PO_3)_xM$, wobei $M \neq H$, Phosphonsäuregruppen (PO_3H) , Phosphor-Monoestergruppen (PO_4H) und Kombinationen davon. Am stärksten bevorzugt für die Ausgangsmonomere ist M gleich H (d. h., die Monomere sind in ihrer protonierten Form). Man wird verstehen, dass es in dem resultierenden Polymer, das vor allem anionische Gruppen (d. h., Salze) enthält, auch kleine Mengen an azidischen (d. h., protonierten) Gruppen geben kann.

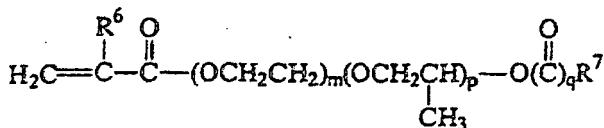
[0034] Ein Fachmann wird verstehen, dass die SO_4^- - und PO_4^- -Gruppen durch einen Sauerstoff an R^4 gebunden werden, während die SO_3^- - und PO_3^- -Gruppen durch Schwefel bzw. Phosphor an R^4 gebunden werden. Die R^4 -Gruppe enthält durchschnittlich bevorzugt mindestens 2 Kohlenstoffe, stärker bevorzugt mindestens 3 Kohlenstoffe, und am stärksten bevorzugt mindestens 4 Kohlenstoffe. Die R^4 -Gruppe enthält durchschnittlich nicht mehr als 18 Kohlenstoffe, stärker bevorzugt nicht mehr als 14 Kohlenstoffe, und am stärksten bevorzugt nicht mehr als 12 Kohlenstoffe.

[0035] Bevorzugt kann (können) das (die) Monomer(e) mit niedrigem pKa-Wert in einer Menge von mindestens etwa 5 Gew.-%, bevorzugt mindestens etwa 8 Gew.-%, und stärker bevorzugt mindestens etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der polymerisierbaren Zusammensetzung, verwendet werden. Bevorzugt können die Monomer(e) mit niedrigem pKa-Wert in einer Menge von nicht mehr als etwa 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der polymerisierbaren Zusammensetzung, verwendet werden.

Optionale Poly(alkylenoxid)monomere

[0036] Ein oder mehrere monoethylenisch ungesättigte Poly(alkylenoxid)monomere können mit dem (den) Alkyl(meth)acrylmonomer(en) und Monomer(en) mit niedrigem pKa-Wert copolymerisiert sein. Diese monoethylenisch ungesättigten Poly(alkylenoxid)monomere sind für die Verwendung in den Emulsionen so ausgewählt, dass sie die Emulsionsstabilität verbessern. Bevorzugte monoethylenisch ungesättigte Poly(alkylenoxid)monomere sind monoethylenisch ungesättigte Poly(alkylenoxid)(meth)acrylmonomere.

[0037] Besonders bevorzugte monoethylenisch ungesättigte Poly(alkylenoxid)monomere weisen die folgende allgemeine Formel (III) auf:



Formel (III)

wobei: m mindestens 2 ist; p gleich 0 bis 50 ist; q gleich 0 oder 1 ist; R⁶ Wasserstoff oder Methyl ist, und R⁷ für Wasserstoff oder lineare oder verzweigte Alkyl- und/oder Arylgruppen steht. In dieser Darstellung können die Isopropylenoxidgruppen (die „p“-Gruppen) und die Ethylenoxidgruppen (die „m“-Gruppen) in einer umgekehrten, alternierenden, statistischen oder Blockkonfiguration angeordnet sein. In einem beliebigen Monomer ist m bevorzugt mindestens etwa 4. Bevorzugt ist m nicht größer als etwa 115, stärker bevorzugt nicht größer als etwa 45 und am stärksten bevorzugt nicht größer als etwa 25. Bevorzugt ist p gleich 0. Bevorzugt ist q gleich 0. Die R⁷-Gruppe enthält bevorzugt durchschnittlich mindestens 1 Kohlenstoffatom. Die R⁷-Gruppe enthält durchschnittlich nicht mehr als 50 Kohlenstoffe, stärker bevorzugt durchschnittlich nicht mehr als 22 Kohlenstoffe, und ist am stärksten bevorzugt Methyl.

[0038] Bevorzugt sind die monoethylenisch ungesättigten Poly(alkylenoxid)monomere Poly(ethylenoxid)monomere oder Poly(ethylenoxid/propylenoxid)monomere. Ein solches besonders bevorzugtes Monomer ist ein Poly(ethylenoxid)monomer. Die Poly(ethylenoxid/propylenoxid)monomere können statistisch, sequentiell oder Block sein. Beispiele für nützliche monoethylenisch ungesättigte Poly(alkylenoxid)monomere enthalten, sind aber nicht beschränkt auf Acrylat-terminiertes Poly(ethylenoxid), Methacrylat-terminiertes Poly(ethylenoxid), Methoxypoly(ethylenoxid)methacrylat, Butoxypoly(ethylenoxid)methacrylat, Acrylat-terminiertes Poly(ethylenglycol), Methacrylat-terminiertes Poly(ethylenglycol), Poly(ethylenoxid)diacrylat, Poly(ethylenoxid)dime-thacrylat und Kombinationen davon.

[0039] Geeignete Poly(alkylenoxid)monomere enthalten Acrylat- und Methacrylatester, die aus Monohydroxylterminierten niederen Poly(alkylenoxiden), wie etwa Polyethylen- und Polypropylenglyolen hergestellt sind, die im Handel unter der Handelsbezeichnung CARBOWAX von Union Carbide Corp. in einer Vielzahl von Molekulargewichten erhältlich sind (z. B. CARBOWAX 350, CARBOWAX 550, CARBOWAX 750, CARBOWAX 2000 und CARBOWAX 5000); und deren entsprechenden Alkoxy-terminierten Derivaten. Beispiele für geeignete Poly(alkylenoxid)monomere enthalten jene, die im Handel unter den Handelsbezeichnungen CD 550 (Methoxypolyethylenglycol 350-monomethacrylat) und CD 552 (Methoxypolyethylenglycol 550-Monomethacrylat) erhältlich sind, von denen alle von Sartomer Chemicals, Exton, Pa. erhältlich sind; und jene, die im Handel unter den Handelsbezeichnungen M90G (Methoxypolyethylenglycolmonomethacrylat (etwa 9 Ethylenoxy-Einheiten, d. h., Gruppen)) und M230G (Methoxypolyethylenglycolmonomethacrylat (etwa 23 Ethylenoxy-Einheiten)) erhältlich sind, von denen alle von Shin-Nakamura Chemicals, Wakayama City, Japan, erhältlich sind; und jene, die im Handel als Poly(ethylenglycol)methylethermethacrylat (verfügbar mit Molekulargewichten von ungefähr 300, ungefähr 475, und ungefähr 1100) von Sigma-Aldrich, St. Louis, Mo. erhältlich sind. Ein Beispiel eines Poly(alkylenoxid)monomers, das auch eine langkettige Alkylgruppe enthält, ist Behenyl-PEG-25-Methacrylat, das im Handel als SIPOMER BEM von Rhodia, Cranbury, N.J. erhältlich ist. Bevorzugte Poly(alkylenoxid)monomere enthalten Poly(ethylenglycol)methylethermethacrylat (mit Molekulargewichten von ungefähr 300, ungefähr 475 und ungefähr 1100). Verschiedene Kombinationen von monoethylenisch ungesättigten Poly(alkylenoxid) monomeren können in den Emulsionen der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

[0040] Gegebenenfalls können die monoethylenisch ungesättigten Poly(alkylenoxid)monomer(e) in einer Menge von mindestens etwa 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der polymerisierbaren Zusammensetzung, verwendet werden. Gegebenenfalls können die monoethylenisch ungesättigten Poly(alkylenoxid)monomer(e) in einer Menge von nicht mehr als etwa 40 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der polymeri-

sierbaren Zusammensetzung, verwendet werden.

Herstellung des Vinylpolymers

[0041] Die Herstellung der Vinylpolymere aus Monomeren des hier offenbarten Typs ist in der Literatur gut dokumentiert und kann durch Radikalketten-initiierte Masse-, Lösungs-, Präzipitations-, Suspensions- oder Emulsionstechniken durchgeführt werden. Im Allgemeinen ist die Lösungstechnik bevorzugt. Spezifische Polymerisationsverfahren, die in dieser Erfindung verwendet werden, werden im Abschnitt „Beispiele“ diskutiert.

[0042] Im Allgemeinen werden für die Lösungspolymerisationstechnik die Monomere in einem geeigneten Lösemittel gelöst, es wird ein Radikalketteninitiator zugefügt, die Lösung wird mit inertem Gas (Stickstoff) gespült, um Sauerstoff zu entfernen, und der Initiator wird aktiviert. Die Menge an Lösungsmittel liegt im Allgemeinen bei etwa 30 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Recktanten und Lösemittel. Im Allgemeinen liegt der Initiator in einer Menge von etwa 0,005 Teilen bis etwa 1 Teil vor, basierend auf 100 Teilen des Gesamtmonomers. Die Aktivierung des Initiators kann durch thermische Zersetzung, strahlungsinduzierte Zersetzung oder durch chemische Reaktion über ein Redoxpaar erfolgen. Thermisch aktivierte Initiatoren sind am stärksten bevorzugt.

[0043] Üblicherweise wird die Lösung während der Reaktion gerührt, um die Komponenten zu mischen. Gegebenenfalls kann der Reaktion ein Kettenüberträger zugefügt werden, um das Molekulargewicht des Polymerprodukts zu regulieren. Die Monomerumwandlung kann in Abhängigkeit von der Viskosität der Reaktionslösung und der Reaktionstemperatur variieren. Typischerweise wird eine Monomerumwandlung von 98 Prozent oder mehr innerhalb von 48 Stunden erhalten. Geeignete Lösemittel für die Polymerisationsreaktion können alle organischen Flüssigkeiten sein, die gegenüber den Recktanten und dem Produkt inert sind, und die Reaktion nicht anderweitig beeinträchtigen. Solche Lösemittel enthalten Alkohole, Ester, Ketone, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe und Gemische davon. Die Reaktion kann in einem relativ niedrigsiedenden Lösemittel erfolgen, und nach dem Abschluss der Reaktion kann das Produkt durch das höhersiedende weichmachende Öl-Lösemittel ausgetauscht werden, indem das weichmachende Öl dem Reaktionsgemisch zugegeben wird und das niedrigsiedende Reaktionslösemittel unter reduziertem Druck verdampft wird. Die weichmachenden öle können gegebenenfalls als Reaktionslösemittel für die Polymerisation verwendet werden.

[0044] Polymerisationsinitiatoren. Ein Radikalketteninitiator wird bevorzugt zugefügt, um die Copolymerisation von (Meth)acrylat und verschiedenen Comonomeren zu unterstützen. Die Art des verwendeten Initiators hängt von dem Polymerisationsprozess ab. Geeignete Initiatoren enthalten Photoinitiatoren, thermische Initiatoren, Redoxinitiatoren usw. Photoinitiatoren, die zur Polymerisierung des polymerisierbaren Monomeremischs nützlich sind enthalten Benzoinether, wie etwa Benzoinmethylether oder Benzoinisopropylether, substituierte Benzoinether, wie etwa 2-Methyl-2-hydroxypropiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie etwa 2-Naphthalensulfonylchlorid, und photoaktive Oxide, wie etwa 1-Phenyl-1,1-propandion-2-(O-ethoxycarbonyl)oxim. Ein Beispiel eines im Handel unter der Handelsbezeichnung IRGACURE 651 erhältlichen Photoinitiators ist 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on (im Handel erhältlich von Ciba-Geigy Corp.). Beispiele für geeignete thermische Initiatoren enthalten jene, die unter den Handelsbezeichnungen VAZO-64 (2,2'-Azobis(isobutyronitril) und VAZO-67 (2,2'-Azobis(2-methylbutannitril) erhältlich sind, die beide von DuPont Co. erhältlich sind, Hydroperoxide, wie etwa tert-Butylhydroperoxid, und Peroxide, wie etwa Benzoylperoxid und Cyclohexanperoxid. Beispiele für geeignete Redoxinitiatoren, wie etwa tert-Butylhydroperoxid plus einem Reduktionsmittel (z. B. tertiäre Amine, Eisen(II)-sulfat, Natriumformaldehydsulfoxylat und Natriumbisulfit).

[0045] Polymerisationskettenüberträger. Gegebenenfalls enthält die Zusammensetzung auch einen Kettenüberträger, um das Molekulargewicht der polymerisierten Zusammensetzungen zu kontrollieren. Kettenüberträger sind Materialien, die die Radikalkettenpolymerisation regulieren und sind dem Fachmann im Allgemeinen bekannt. Geeignete Kettenüberträger enthalten halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie etwa Kohlenstofftetrabromid, und Schwefelverbindungen, wie etwa Laurylmercaptan, Butylmercaptan, Eranthiol, Isooctylthioglycolat (IOTG), 2-Ethylhexylthioglycolat, 2-Ethylhexylmercaptopropionat, 2-Mercaptoimidazol und 2-Mercaptoethylether und Gemische davon. Die Menge an Kettenüberträger, die nützlich ist, hängt von dem gewünschten Molekulgewicht und der Art des Kettenüberträgers ab. Der Kettenüberträger wird typischerweise in Mengen von etwa 0,001 Gewichtsteilen bis etwa 10 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile Gesamtmonomer verwendet. Alternativ könnte das Lösemittel (z. B. Ethanol, Isopropanol) als Kettenüberträger dienen.

[0046] Das Molekulargewicht der Polymere, die in der Zusammensetzung verwendet werden, kann über eine große Spanne variieren. Das Molekulargewicht ist bevorzugt geeigneterweise groß, um die erforderliche Bindungswirkung zwischen einer Zusammensetzung zur Bedeckung, die die Emulsion enthält, und einem Klebstoff, der über der Überzugszusammensetzung aufgebracht wird, bereitzustellen. Die Obergrenze wird größtenteils durch Formulierungserfordernisse bestimmt. Mit steigendem Molekulargewicht neigen die Polymere dazu, zu viskos zu werden, um sich leicht in kosmetisch wirkungsvolle Zusammensetzungen zu formulieren. Bevorzugt weisen die Vinylpolymere eine inhärente Viskosität (in Einheiten von Deziliter je Gramm (dl/g)) von mindestens etwa 0,2, stärker bevorzugt mindestens etwa 0,4, und bevorzugt nicht größer als etwa 3,0, stärker bevorzugt nicht größer als etwa 2,0 auf, wenn sie bei 0,30 Gew.-% des Polymers in Tetrahydrofuran gemessen werden.

[0047] Bevorzugt weisen die Vinylpolymere ein Äquivalenzgewicht der Säure mit niedrigem pKa-Wert auf, das in der freien Säure des die Säure mit niedrigem pKa-Wert enthaltenden Monomers berechnet wird, von mindestens etwa 1.000, und stärker bevorzugt von mindestens etwa 1.250, und am stärksten bevorzugt von mindestens etwa 1.500 Gramm Polymer pro Äquivalent der Säure mit niedrigem pKa-Wert auf. Bevorzugt weisen die Vinylpolymere ein Säureäquivalenzgewicht von nicht mehr als etwa 6.500, und stärker bevorzugt von nicht mehr als etwa 4.000, und am stärksten bevorzugt von nicht mehr als etwa 2.500 Gramm Polymer pro Äquivalent der Säure mit niedrigem pKa-Wert auf. In der vorliegenden Erfindung ist eine Säure mit „niedrigem pKa-Wert“ eine Säure, die einen pKa-Wert von weniger als 4 aufweist. Es wird darauf hingewiesen, dass die Polymere der vorliegenden Erfindung aus Säuren, die einen höheren pKa-Wert aufweisen, wie etwa Carbonsäure enthaltende Monomere, zusätzlich zu den Säure mit niedrigem pKa-Wert enthaltenden Monomeren hergestellt werden können.

[0048] Ein oder mehrere Vinylpolymere liegen in einer Emulsion der vorliegenden Erfindung bevorzugt in einer Gesamtmenge von mindestens etwa 0,25 Gew.-% und stärker bevorzugt von mindestens etwa 0,5 Gew.-% vor, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion. Ein oder mehrere Vinylpolymere liegen in einer Emulsion der vorliegenden Erfindung bevorzugt in einer Gesamtmenge von nicht mehr als etwa 10 Gew.-% und stärker bevorzugt von nicht mehr als etwa 3 Gew.-% vor, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion.

[0049] Das Öl, das in den Emulsionen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann aus einem breiten Spektrum von ölen oder Ölgemischen ausgewählt werden, die herkömmlich in der kosmetischen Technik verwendet werden. Bevorzugt ist das Öl ein „weichmachendes Öl,“ was sich, wie hier verwendet, auf jedes dermal annehmbares Öl oder Ölgemisch bezieht, das eine Barriere auf der Haut bildet, die in der Lage ist, die Verdunstung von Wasser aus der Haut zu verzögern. Die Ölbasis der Emulsionen kann fest oder flüssig sein, aber die gesamte Formulierung sollte zur leichteren Aufbringung bei Hauttemperaturen etwas fluid sein.

[0050] Beispiele für geeignete öle enthalten Silikonfluide, gesättigte Fettsäureester und -diester, wie etwa Disopropyladipat, Dicapryladipat, Diisopropylsebacat, Diocetylsebacat, Dioctylether, Glyceryltricaprylat/caprat, Diethylglycoldicaprylat/caprat, Propylenglycoldipelargonat, polyalkoxylierte Alkohole, wie etwa 15 Mol Propoxylat von Stearylalkohol, Paraffinöle und -wachse, tierische und pflanzliche öle, einschließlich Nerzöl, Kokosöl und Derivate davon, Palmöl, Maiskeimöl, Kakaobutter, Petrolatum, Kokosöl, Sesamöl und dergleichen, Lanolinderivate, Fettalkohole, wie etwa Isostearylalkohol, Isocetylalkohol, Cetyl/Stearylalkohol, und geradketige Alkohole aus C₆-C₁₈ und bestimmte Petroleumdestillate, die toxikologisch unbedenklich sind, wie etwa C₈-C₂₂-Isoparaffin-Kohlenwasserstofflössemittel, z. B. Isooctan und Isododecan. Andere öle oder wasserunlösliche Esters, wie etwa kurzkettige Ester von langkettigen Alkoholen oder Säuren. Beispiele enthalten Methylbehenat, Methylstearat, Arachidylpropionat, Behenylacetat, Stearylacetat, Isopropylpalmitat, 2 Mol Propoxylat von Myristylpropionat, Isopropylmyristat, Cetylpalmitat, Butylstearat und Glycerolmonoerucat. Die in dieser Liste genannten öle sind nur Beispiele und nicht dazu gedacht, die Erfindung auf irgendeine Weise zu beschränken.

[0051] Öle, die in bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt sind enthalten Isopropylpalmitat, Kokosöl, Isooctan, Isododecan, Petrolatum, Cetylpalmitat, Cetyl/Stearylalkohol, Diethylenglycoldicaprylat/caprat, Diisopropylsebacat, Glyceryltricaprylat/caprat, Diisopropyladipat, Dicapryladipat, Silikonfluide, 2 Mol Propoxylat von Myristylpropionat, und 15 Mol Propoxylat von Stearylalkohol (das z. B. im Handel unter der Handelsbezeichnung ARLAMOL E von Uniqema, Wilmington, Del. erhältlich ist).

[0052] Bevorzugt liegen ein oder mehrere öle, die in den Emulsionen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, in einer Gesamtmenge von mindestens etwa 20 Gew.-%, stärker bevorzugt von mindestens etwa 30

Gew.-% und am stärksten bevorzugt von mindestens etwa 40 Gew.-% vor, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion. Bevorzugt liegen ein oder mehrere öle, die in den Emulsionen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, in einer Gesamtmenge von nicht mehr als etwa 80 Gew.-%, stärker bevorzugt von nicht mehr als etwa 70 Gew.-% und am stärksten bevorzugt von nicht mehr als etwa 60 Gew.-% vor, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion.

[0053] Die Emulsionen enthalten bevorzugt mindestens etwa 15 Gew.-% Wasser, stärker bevorzugt mindestens etwa 30 Gew.-% Wasser, und am stärksten bevorzugt, für bestimmte Ausführungsformen, wie etwa für Cremes und Lotionen, enthalten die Emulsionen mindestens etwa 40 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion. Sie enthalten bevorzugt nicht mehr als etwa 70 Gew.-% Wasser, und stärker bevorzugt nicht mehr als etwa 55 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion.

[0054] Die Wasser-in-Öl-Emulsionen werden im Allgemeinen durch getrenntes Erwärmen der Ölphase (die das Vinylpolymer und optionale Bestandteile enthält, z. B., grenzflächenaktive Mittel) und der Wasserphase (die die optionalen Bestandteile enthält, z. B. Feuchthaltemittel und Stabilisatoren), und durch langsames Zugeben der Wasserphase zur Ölphase unter starkem Rühren, hergestellt. Homogenisierung ist bevorzugt, aber nicht unbedingt erforderlich. Beim Abkühlen können andere optionale Bestandteile zugegeben werden, z. B. Hautbarriere-/schutzmaterialien, Konservierungsmittel und Verdickungsmittel.

[0055] Bevorzugte Emulsionen der vorliegenden Erfindung weisen Substantivitätseigenschaften auf, wenn sie auf Haut aufgebracht werden, und sind somit in der Lage, gegen Wasser und/oder abrasives Entfernen beständig zu sein, und wirken als Barriere gegenüber äußeren Flüssigkeitsangriffen, wie etwa aus potentiellen Hautverunreinigungen, wie etwa Urin, Blut und Kot.

[0056] Feuchthaltemittel werden ebenfalls vorteilhafterweise in die Wasserphase der Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eingebaut. Wie hier verwendet, bezieht sich der Begriff „Feuchthaltemittel“ auf polare Verbindungen oder Verbindungsgemische, die wirken, um Feuchtigkeit zurückzuhalten oder zu absorbieren. Wie hier verwendet, bezieht sich der Begriff „Feuchthaltemittel“ auf polare Verbindungen oder Verbindungsgemische, die wirken, um Feuchtigkeit zurückzuhalten oder zu absorbieren. Geeignete Feuchthaltemittel enthalten, sind aber nicht beschränkt auf Polyole, wie etwa Glycerin, Propylenglycol, Dipropylenglycol, Polypropylenglycol, Glycerinethoxylate, Methylglucoseethoxylate, Polyethylenglycol, Polyethylen-/Polypropylenglycole, und Sorbitol. Dipropylenglycol und Polypropylenglycol sind besonders bevorzugte Feuchthaltemittel.

[0057] Die Zugabe von geringen Mengen an stabilisierenden Bestandteilen zur Wasserphase kann ebenfalls vorteilhaft sein. Salze, wie etwa Magnesiumsulfat, können nützliche Emulsionsstabilisatoren sein, und sie beeinträchtigen die Wasserbeständigkeit der Formulierungen nicht signifikant. Die Zugabe von Magnesiumsulfat kann in einigen Fällen jedoch biologisch aktive Mittel, z. B. antimikrobielle Mittel, wie etwa ChlorhexidinGlucanat, inaktivieren. Die Zugabe von wasserlöslichen Gummis, wie etwa Guarderivate, Xanthangummi und Verdickungsmittel, wie etwa Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose und Carboxylvinylpolymere, kann bei der Stabilisierung der Emulsion hilfreich sein. Ölphasenemulsionsstabilisatoren enthalten Ethylen/Acrysäure-copolymer, wie etwa ein Ethylen/Acrysäurecopolymer, das unter der Handelsbezeichnung AC540 von Allied Signal, Morrison, N.J. erhältlich ist, N-Vinylpyrrolidon-/Olefincopolymere, wie etwa dasjenige, das unter der Handelsbezeichnung GANEX V-216 von ISP International Specialty Products, Wayne, N.J. erhältlich ist.

[0058] Die Zugabe von Silikonöldimethicon zur Ölphase vor der Herstellung der Emulsion kann ebenfalls vorteilhaft sein bei der Verbesserung der Fähigkeit der Emulsionen, als Barriere gegen Urin, Kot oder andere indigene und exogene Materialien zu wirken, wenn sie als feucht haltende Zusammensetzungen (z. B., feucht haltende Hautbehandlungen) und andere Zusammensetzungen zur Körperpflege verwendet werden. Das Dimethicon kann in Konzentrationen von bis zu etwa 5 Gew.-% vorliegen und liegt bevorzugt in Konzentrationen von mehr als etwa 1,0 Gew.-% vor, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion.

[0059] Zusätzliche Emulgatoren, die herkömmlich in kosmetischen Formulierungen verwendet werden, können benutzt werden, um die Stabilität sicherzustellen und die Haltbarkeit jeder der Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung zu verlängern. Solche zusätzlichen Emulgatoren unterscheiden sich von den hier beschriebenen Vinylpolymeren und wirken typischerweise als grenzflächenaktive Mittel. Es wurde ebenfalls festgestellt, dass die zusätzlichen Emulgatoren die Substantivität in gewissem Umfang beeinflussen können. Zusätzliche Emulgatoren, die eine gute Substantivität bereitstellen, enthalten polyalkoxylierte Glyceryl-C₆-C₂₂-Alkylester, wie etwa 82-Mol-Ethoxylat von Glyceryltallowat, Glyceryl-C₆-C₂₂-Alkylester, wie etwa Glycerylstearat, C₁₂-C₁₈-Alkylcarbonsäuren, wie etwa Stearinsäure, C₁₂-C₂₂-Polyalkoxylate, wie etwa Laureth-4, Polypropylenglycol (PPG) (15) Stearylather (im Handel erhältlich unter der Handelsbezeichnung ARLAMOL E von Uniqema,

Wilmington, Del.), und 20-Mol-Ethoxylat von Cetyl-/Stearylalkohol, Polyetherpolyesterpolymere, wie etwa Polyethylenglycol (PEG) (30) Polyhydroxystearat, MW von ungefähr 5.000 (im Handel erhältlich unter der Handelsbezeichnung ARLACEL P135 von ICI, Wilmington, Del.). Der zusätzliche Emulgator liegt bevorzugt in einer Menge von mindestens etwa 1 Gew.-%, stärker bevorzugt von mindestens etwa 5 Gew.-% und bevorzugt nicht mehr als etwa 20 Gew.-%, stärker bevorzugt nicht mehr als etwa 10 Gew.-% vor, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion.

[0060] Bestimmte Emulsionen der vorliegenden Erfindung finden als feucht haltende Hautbehandlungen besonderen Nutzen. Bevorzugt sind solche Hautbehandlungen substantiv. Sie sind bevorzugt mit antimikrobiellen Mitteln kompatibel und beinträchtigen typischerweise die Haftung von Haftklebestoffgegenständen nicht, wie weiter unten ausführlicher diskutiert.

[0061] Bestimmte Emulsionen der vorliegenden Erfindung finden besonderen Nutzen als Antiseptika (d. h., Desinfektionsmittel) für Gewebe (z. B. Haut) vor Operationen und Katheteranwendungen und generell zur Desinfektion von Haut- und Schleimhautgewebe mit einer antimikrobiellen Zusammensetzung, das bevorzugt substantiv ist. Die bevorzugten Zusammensetzungen sind nicht nur substantiv, sondern ermöglichen das unmittelbare Anbringen von Klebeprodukten, wie etwa medizinischen Pflastern, chirurgischen Inzisionsfolien oder Wundverbänden, direkt über der bedeckten Haut. Die Emulsionen dieser Erfindung ermöglichen nicht nur die Haftung über diesen Produkten, sondern verbessern in vielen Fällen tatsächlich die Haftung und können speziell die Haftung dieser Produkte unter feuchten oder nassen Bedingungen verbessern, wie etwa unter einer chirurgischen Inzisionsfolie, die Körperflüssigkeiten ausgesetzt ist, und um einen Katheter oder anderen Perkutanpunktionen herum.

[0062] Die Emulsionen der vorliegenden Erfindung sind vorteilhafterweise kompatibel (d. h. sie bewahren biologische Aktivität und Emulsionsstabilität) mit mindestens einem bioaktiven Mittel. Bioaktive Mittel typischerweise enthalten antimikrobielle Mittel, wie etwa antibakterielle, antivirale, antifungale Mittel sowie Corticosteroide, wie etwa Hydrocortison und topische Anästhetika.

[0063] Ein bevorzugtes bioaktives Mittel ist ein antimikrobielles Mittel. Beispiele für antimikrobielle Mittel enthalten Iod und dessen komplexierte Formen, welche üblicherweise als Iodophore bezeichnet werden. Iodophore sind Iodkomplexe mit Polyethylenglycol und dessen Derivaten, N-Vinylcaprolactam, das Polymere enthält, wie etwa Polyvinylpyrrolidon, sowie andere Polymere die zu Wasserstoffbindung mit Todwasserstoff oder Wasserstofftriodid tendieren oder mit Salzen, wie etwa Natrium- oder Kaliumtriodid komplexieren. Andere antimikrobielle Mittel enthalten Chlorhexidinsalze, wie etwa Chlorhexidinluconat (CHG); Parachlormetaxylenol (PCMX); Triclosan; Hexachlorophen; Fettsäuremonoester von Glycerin und Propylenglycol, wie etwa Glycerolmonolaurat, Glycerolmonocaprylat, Glycerolmonocaprat, Propylenglycolmonolaurat, Propylenglycolmonocaprylat, Propylenglycolmonocaprat; Phenole; grenzflächenaktive Mittel und Polymere, die eine C₁₂-C₂₂-hydrophobe und eine quartäre Ammoniumgruppe enthalten; polyquartäre Amine, wie etwa Polyhexamethylenbiguanid; quartäre Silane; Wasserstoffperoxid; Phenole; Silber und Silbersalze, wie etwa Silberchlorid, Silberoxid und Silbersulfadiazin; und dergleichen. Bevorzugte antimikrobielle Mittel sind Iodophore, da sie in der Lage sind, langfristige antimikrobielle Wirksamkeit sicherzustellen. Ein besonders bevorzugtes Iodophor ist Povidon-Iod und am meisten bevorzugt Povidon-Iod USP. Verschiedene Kombinationen von antimikrobiellen Mittel können in den Emulsionen der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

[0064] Wenn sie zu einer Emulsion zugegeben werden, liegen ein oder mehrere antimikrobielle Mittel bevorzugt in einer Menge von mindestens etwa 0,25 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion. Ein oder mehrere antimikrobielle Mittel liegen bevorzugt in einer Menge von nicht mehr als etwa 10,0 Gew.-% und stärker bevorzugt von nicht mehr als etwa 8,0 Gew.-% vor, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion.

[0065] Es kann auch geeignet sein, systematisch aktive pharmazeutische Mittel zu den Wasser-in-Öl-Emulsionen der vorliegenden Erfindung zuzufügen, um transdermal Arzneimittel freisetzende Vehikel zu produzieren, die bevorzugt substantiv sind. Beim Aufbringen auf die Haut würde das pharmazeutische Mittel durch die Haut in den Blutstrom transportiert. In dieser Hinsicht könnte es besonders wirkungsvoll sein, die Penetration verbessernde Mittel insbesondere zu der Ölphase zuzufügen, wie etwa Laurylalkohol, Oleylalkohol, Lauramid-DEA, Laurylpvrrolidon-5-carboxylat und Ascorbylpalmitat. Die Penetration verbessernde Mittel, wie etwa Glycerin, Propylenglycol und Tetraglycol, können auch zur Wasserphase zugegeben werden. Andere die Penetration verbessernde Mittel sowie beispielhafte pharmazeutische Mittel, die den Wasser-in-Öl-Emulsionen der vorliegenden Erfindung zugegeben werden können, sind in der US-Patentschrift Nr. 6,086,911 (Godby) zu finden.

[0066] Wenn sie auf die Haut eines Säugers (bevorzugt menschliche) Haut (oder anderes Gewebe, wie etwa Schleimhautgewebe oder Haar) aufgebracht wird, bilden die Emulsionen der vorliegenden Erfindung einen Öl-film auf der Gewebeoberfläche. Überraschenderweise haften trotz der Öligkeit und der feucht haltenden Wirkungen der Emulsionen, Haftklebestoffe, wie sie etwa auf medizinischen Pflastern, IV-Zugangsverbänden und chirurgischen Inzisionsfolien verwendet werden, mindestens genauso gut, und in den meisten Fällen, stärker an dem mit Emulsionen behandelten Gewebe (typischerweise Haut) als an unbehandelten Gewebe (typischerweise Haut). Medizinische Pflaster und Verbände, die besonders gut an den Emulsionen haften, enthalten jene, die Acrylat, Blockcopolymer (z. B. Klebestoffe, basierend auf KRATON-Polymeren, die im Handel von Kraton Polymers, Houston, Tex.) erhältlich sind und Haftklebestoffe auf Kautschukbasis benutzen. Beispiele sind Pflaster und Verbände, die im Handel von 3M Company unter den Handelsbezeichnungen TRANSPOR, BLENDERM, STERISTRIPS, MICROPORE, TEGADERM, STERIDRAPE und IOBAN II erhältlich sind.

[0067] Ein auf den Emulsionen (oder den Zusammensetzungen, die die Emulsionen enthalten) der vorliegenden Erfindung auf dem Gewebe eines Säugers, typischerweise Haut, (nachdem es der Emulsion oder der Zusammensetzung, die die Emulsion enthält, ermöglicht wurde, für mindestens 15 Sekunden zu trocknen) aufgebrachter Haftklebestoffgegenstand (z. B. ein Pflaster, eine Inzisionsfolie, ein Wundverband und dergleichen), haftet bevorzugt mit einer Stärke von mindestens etwa 50 der Haftstärke des direkt auf das Gewebe, typischerweise Haut, (d. h. ohne die Emulsion) aufgebrachten Haftklebestoffgegenstands. Dies kann durch Aufbringen einer dünnen gleichmäßigen Menge der Emulsion auf die Haut, wie in dem Abschnitt „Beispiele“ beschrieben, Aufbringen des Klebegegenstands und Rollen mit einem 4,5-Pfund (2,1-kg), 2-Inch (5,1-cm) breiten Roller, gemessen werden. Nach einer Wartezeit von 1 bis 5 Minuten wird der Klebegegenstand mit einem Schälwinkel von 180 Grad bei einer Geschwindigkeit von 12 Inch/Minute (30,5 cm/Min.) entfernt. Aufgrund der Variabilität von Hauttypen wird eine statistisch relevante Probe benutzt, das typischerweise aus mindestens 8 Probanden besteht, wobei mindestens 2 Streifen auf die Rücken jedes Probanden aufgebracht werden.

[0068] Die Emulsionen dieser Erfindung ermöglichen bevorzugt, wenn sie in einem dünnen Film auf Gewebe eines Säugers, typischerweise Haut, aufgebracht werden, die unverzügliche Haftung von medizinischen Klebeprodukten. Das heißt, typischerweise und bevorzugt kann innerhalb von etwa 60 Sekunden, und häufig in nur 15 Sekunden, nach der Aufbringung eines dünnen Films, ein Klebeprodukt über der Zusammensetzung aufgebracht werden, das gute Haftung in nur etwa 5 Minuten, bevorzugt in nur etwa 60 Sekunden, und am stärksten bevorzugt in nur etwa 40 Sekunden, aufweisen wird. In vielen der bevorzugten Fälle wird die Haftung über den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung diejenige des Produkts überschreiten, das auf trockenes unvorbereitetes Gewebe (typischerweise Haut) aufgebracht wird.

[0069] Die Ölphase, die in den Wasser-in-Öl-Emulsionen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist bevorzugt mit den medizinischen Haftklebestoffen kompatibel, die über der Zusammensetzung angebracht werden. Nicht alle öle werden mit allen Klebestoffen kompatibel sein (d. h., gute Haftung des Gegenstands ermöglichen). Für auf Polyacrylat basierende Haftklebestoffe enthält die Ölphase bevorzugt ein esterfunktionelles weichmachendes Öl oder ein anderes weichmachendes Öl, das in der Lage ist, den Klebestoff zu plastifizieren, wie etwa jene, die in der US-Patentschrift Nr. 5,951,993 (Scholz et al.) beschrieben sind. Zum Beispiel sind mit den meisten Haftklebestoffen, die überwiegend Alkylacrylate enthalten, wie etwa Isooctylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylate enthalten, weichmachende öle, wie etwa Glyceryltricaprylat/caprat, Diisopropylsebacat, Isopropylplamitat, Diisopropyladipat, Diethylenglycoldioctanoat/diiosnonanoat und dergleichen, sehr wirksam. Ebenfalls bevorzugt sind bestimmte auf Ether basierende weichmachende Öle. Zum Beispiel sind mit den meisten Polyacrylthaftklebestoffen, die überwiegend Isooctylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat enthalten, Dimethylisosorbid und PPG2-Methylether sehr wirksam. Bevorzugt ist das Öl nicht zu polar. Zum Beispiel können Materialien, wie etwa Glycereth-7-diisononanoat und Glyceroltriacetat, dazu neigen, die Haftung der medizinischen Haftklebestoffe signifikant zu reduzieren. Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass der Ölphase geringe Mengen an stärker polaren Komponenten zugegeben werden können und dennoch eine gute Folienhaftung ermöglichen.

[0070] Wichtig ist, dass die Haftung eines medizinischen Klebeprodukts nicht leicht durch Wasser oder Körperflüssigkeiten unterminiert wird, da die kontinuierliche Phase der Emulsion ein wasserunlösliches Öl ist. Dies ist insbesondere bedeutsam für die Verwendung einer Emulsion als präoperatives Antiseptikum für Gewebe („Preps“), zur Verwendung auf Haut- oder Schleimhautgewebe (bevorzugt Haut), über dem gegebenenfalls eine Inzisionsfolie aufgebracht wird. Bei diesen chirurgischen Anwendungen liegen Blut, Salzlösung und andere Körperflüssigkeiten fortwährend vor, die dazu neigen können, wasserlösliche Preps weg, und möglicherweise sogar in die Wunde zu waschen. Die Wasser-in-Öl-Emulsion-Preps der vorliegenden Erfindung sind jedoch sehr beständig gegen Wegwaschen.

[0071] Außerdem ist die Wasserbeständigkeit auch für Preps von Bedeutung, über die ein Klebeprodukt aufgebracht wird. Wenn zum Beispiel eine chirurgische Inzisionsfolie (ein mit Klebestoff bedeckter Film, durch den ein chirurgischer Einschnitt erfolgt) verwendet wird, ist die Haftung an der Zusammensetzung während des gesamten chirurgischen Eingriffs von Bedeutung. Daher ist die Beständigkeit gegen Infiltration von Wasser und Körperflüssigkeit von den Wundrändern von Bedeutung. Dies ist gleichermaßen für die Verwendung um perkutane Geräte herum, wie etwa einer Katheterinsertionsstelle, von Bedeutung. An diesen Stellen sammelt sich häufig Fluid um den Katheter herum an, was die Haftung beeinträchtigen kann. Das Haften von Verbänden, wie etwa Verbänden, die mit einem dünnen Klebefilm bedeckt sind, über den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung gewährleistet trotz der Gegenwart von Feuchtigkeit eine starke Bindung.

[0072] Ein weiterer entscheidender Vorteil der bevorzugten Emulsionen der vorliegenden Erfindung, der besonders für Antiseptika für Gewebe, wie etwa präoperative chirurgische Preps und IV-Zugangs-Preps von Bedeutung ist, ist, dass die Emulsionen mit einem Tuch, Gaze oder einem anderen Gewebe sanft entfernt werden können, wobei gegebenenfalls ein mildes Reinigungsmittel zur vollständigen Entfernung verwendet werden kann. Es sind keine organischen Entferner auf Lösemittelbasis erforderlich, sie können aber bei Bedarf verwendet werden.

[0073] Die Emulsionen der vorliegenden Erfindung können verwendet werden, um Milch (d. h. Emulsionen mit geringer Viskosität, mit ähnlicher Konsistenz wie Kuhmilch), Lotionen und Cremes zu bilden, die bevorzugt wasserabweisend, feucht haltend sind und im Vergleich zu den meisten anderen im Handel erhältlichen Hautlotionen lange halten. Diese Merkmale sind für Stoma- oder Inkontinenzanwendungen von Bedeutung, bei denen der Schutz der Haut vor reizenden Körperflüssigkeiten, wie etwa Urin, Kot und Darmflüssigkeiten, gewünscht ist. Die Tatsache, dass die Emulsionen die Haftung von Haftklebestoffen verbessern können, ermöglicht es ihnen, verwendet zu werden, um Haut zu schützen, die Stomas, Hautgeschwüre, erkrankte Haut, oder Operationswunden umgibt, ohne das Aufbringen von klebenden Wundverbänden zu stören. Dies ist ebenfalls ein wichtiger Vorteil gegenüber anderen perkutanen Verbänden, wenn die Emulsionen der vorliegenden Verbindung in schwierigen Fluidumgebungen in Verbindung mit chirurgischen Inzisionsfolien, IV-Zugangsverbänden und andern Verbänden verwendet werden.

[0074] Die Emulsionen der vorliegenden Erfindung sind bei der Herstellung verschiedener Zusammensetzung zur Körperpflege (z. B. kosmetischer Zusammensetzungen) nützlich, einschließlich Haarpflegezusammensetzungen, wie etwa Stylingmittel (z. B. Haarsprays, Schaumfestiger, Stylinggele), Shampoos, Farben, Conditioner, Spülungen und Antischuppenzubereitungen. Andere Zusammensetzungen zur Körperpflege enthalten Insektenabwehrmittel, Rasierprodukte, Hand- und Körperlotionen, Gele, Cremes, Feuchtigkeitscremes, Selbstbräunungszusammensetzungen, Reiniger, tonisierende Mittel, adstringierende Mittel, erfrischende Mittel und Haar- und Hautmasken, Nagellacke und Nagelfestiger, Achseldeodorants und schweißhemmende Mittel, Badepulver, Talke, Badeöle, Schaumbäder, Make-up-Produkte, wie etwa Make-up für Augen, Wangen und Lippen, Duftwasser, Parfums, Zusammensetzungen zur Polsterung von Wunden und Zusammensetzungen zur Haarentfernung.

[0075] Beispiele für spezifische Produkte, die speziell davon profitieren könnten, die Wasser-in-Öl-Emulsionen der vorliegenden Erfindung aufzuweisen, enthalten, sind aber nicht beschränkt auf Lippenstifte (die bei Raumtemperatur sowohl fest als auch flüssig sind, und die einen glänzenden oder matten Auftrag bereitstellen), Lidschatten (die bei Raumtemperatur sowohl fest als auch flüssig sind, und die einen glänzenden oder matten Auftrag bereitstellen), Eyeliner, Wimperntusche, Rouge, Gesichtspuder, Grundierungen (die bei Raumtemperatur sowohl fest als auch flüssig sind, und die einen glänzenden oder matten Auftrag bereitstellen), Zusammensetzungen zum Maskieren oder Abdecken von Hautunreinheiten, Sonnenschutzmittel (organische, anorganische oder Kombinationen davon), und Zusammensetzungen zur vorübergehenden Haarfärbung (ganzer Kopf, Strähnchen und/oder Highlights).

[0076] Demgemäß können die Emulsionen der vorliegenden Erfindung zusätzlich zu den oben aufgelisteten Zusatzstoffen andere Materialien enthalten, um therapeutischen oder schützenden kosmetischen Nutzen bereitzustellen. Beispiele enthalten Conditioner, Sonnenschutzmittel, Insektenabwehrmittel, Vitamine, Pflanzenextrakte, schweißhemmende oder deodorierende Mittel, Mittel zum Bleichen oder Färben von Haut oder Haaren, einschließlich Selbstbräunungsmittel, Enthaarungsmittel, Antischuppenmittel, Antiaknemittel, adstringierende Mittel, Tensoren, Mittel zur Tonisierung der Haut, oder Mittel zum Entfernen von Hühneraugen, Kallusen oder Warzen. Die Emulsionen können auch Materialien enthalten, die einen dekorativen oder farbkosmetischen Nutzen aufweisen, zum Beispiel durch die Inkorporation von Glitter, Pigmenten, Farben, Bleichmitteln, Parfums oder Düften.

[0077] Andere Materialen, die herkömmlich in kosmetischen Zusammensetzungen verwendet werden, wie etwa Konservierungsmittel, Antioxidantien, Wachse, filmbildende Polymere, Treibmittel, Puffer, organische oder anorganische Suspensions- oder Verdickungsmittel, Weichmacher, Pflanzenextrakte und Aromastoffe können ebenfalls in geringen Mengen in den Emulsionen der vorliegenden Erfindung enthalten sein, bevorzugt in Mengen, die die Substantivität der Zusammensetzungen nicht beeinträchtigen. Diese Materialen können der wässrigen Phase oder der Ölphase (abhängig von der Löslichkeit) vor der Emulgierung zugegeben werden, oder nachdem die Emulsionen hergestellt und abgekühlt wurden zugegeben werden. Letzteres ist bevorzugt, wenn wärmeempfindliche Materialien verwendet werden.

[0078] Bevorzugte kosmetische Zubereitungen der vorliegenden Erfindung übertragen bestimmte Bestandteile (wie etwa Farbstoffe) nicht von der Oberfläche, auf die sie aufgebracht wurden, wie etwa Haut oder Haar, auf nicht dafür vorgesehene Oberflächen, wie etwa Kleidung oder Möbelbezüge. Solche bevorzugten kosmetischen Zubereitungen werden als Zubereitungen beschrieben, die transferresistente oder transferfeste Eigenschaften aufweisen. Die bevorzugten Wasser-in-Öl-Emulsionen können mit herkömmlichen Verfahren hergestellt werden, wie etwa dem langsamen Zugeben eines erwärmten Wasserphasenmaterials zu einem erwärmten Ölphasenmaterial und Röhren oder Homogenisieren mit einem Hochgeschwindigkeitsmischer. Es ist dem Fachmann gut bekannt, dass eine Vielzahl von Bestandteilen oder Kombinationen von Bestandteilen und Wirkstoffen benutzt werden können, um eine kosmetische Formulierung zu erhalten, die für einen besonderen Nutzen oder Marktsegment optimiert ist. Eine typische Referenzquelle, die kosmetische Standardbestandteile aufliest, ist das International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, veröffentlicht von The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association, John A. Wenninger and G. N. McEwen, Jr., Herausgeber, 7. Ausgabe, 1997.

BEISPIELE

[0079] Die Aufgaben, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung, die in den folgenden Beispielen illustriert werden, die besondere Materialen und Mengen umfassen, sollten nicht als unangemessene Beschränkung dieser Erfindung ausgelegt werden. Alle Materialen sind im Handel erhältlich.

GLOSSAR

[0080]

AMPS 2401	<chem>CH2-CH=C(O)-NHC(CH3)2CH2SO3H</chem>
Lubrizol, Wickliffe, OH) NVP	N-Vinylpyrrolidon (International Specialty Products Technologies, Wayne, NJ)
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat (Sigma-Aldrich Fine Chemicals, St. Louis, MO)
IOA	Isooctylacrylat (3M Company, St. Paul, MN)
SMA	Stearylmethacrylat (Rocryl 331, Rohm and Hass, Philadelphia, PA)
AA	Acrylsäure (BASF Corporation, Mount Olive, NJ)
EAc	Ethylacetat (EM Science, Gibbstown, NJ, das ein Unternehmensbereich von EM Industries, Hawthorne, NY, ist)
IPP	Isopropylpalmitat (Sigma-Aldrich Fine Chemicals)
DMF	Dimethylformamid (Mallinckrodt Inc., Paris, KY)
VAZO 67	2,2'-Azobis(2-methylbutannitril) (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)
E/AA	Ethylen/Acrylsäure (als AC540 von Allied Signal, Morristown, NJ)
DOCH	Diocetylhexan (als Cetiol S von Henkel, Hoboken, NJ)
DIPS	Diisopropylsebacat (als Dermol DIPS von

PPG(15) Alzo, Sayerville, NJ
 MgSO₄·7H₂O Polypropylenglycol-15-Stearylether (als Arlamol E von ICI, Wilmington, DE)
 PVP/I Polyvinylpyrrolidon/Iod (BASF, Wyandotte, MI)
 Magnesiumsulfatheptahydrat (Sigma-Aldrich Fine Chemicals, Inc.)

TESTPROTOKOLLE

Emulsionsstabilität

[0081] Eine 10-Milliliter-Probe (10-ml-Probe) einer Emulsionsformulierung wurde in eine 15-ml-Corning-Messzentrifugenglas aus Plastik zum einmaligen Gebrauch gegeben. Das Glas wurde bei -20°C ungefähr 2 Stunden lang eingefroren, dann ungefähr 2 Stunden lang auf Raumtemperatur (23 bis 25°C) aufgetaut, und 10 Minuten lang bei 3.000 U/Min. unter Verwendung einer Labofuge B, Modell 2650, hergestellt von Heraeus Sepatech GMBH, Osterode, Westdeutschland, zentrifugiert. Der Gefrier/Auftau/Zentrifugierungsvorgang wurde mit maximal 3 Zyklen wiederholt. Eine stabile Formulierung wies am Ende eines, bevorzugt am Ende von zwei oder am stärksten bevorzugt am Ende von drei Einfrier/Auftau/Zentrifugierunszyklen keine sichtbare Trennung auf.

AUSGANGSMATERIALIEN

Polymerische Emulgatorzubereitung A: SMA/IOA/AMPS-Copolymer

[0082] Die Mengen jeder chemischen Verbindung, die in Tabelle 1a angegeben sind, wurden in eine 4-Unzen(115-ml)-Flintglas-Enghalsflasche gewogen.

Tabelle 1a. Materialien, die bei der SMA/IOA/AMPS-Copolymerzubereitung verwendet werden	
Menge (Gramm)	Beschreibung
4,86	SMA
4,14	IOA
1,00	AMPS 2401
23,00	IIP
15,00	DMF
0,04	VAZO 67

[0083] Das Gemisch wurde mit Stickstoff gespült, um den Sauerstoff zu entfernen, und mit einer mit TEF-LON-Fluorpolymerharz (eingetragenes Warenzeichen von E. I. du Pont de Nemours and Company) ausgekleideten Metallkappe versiegelt. Die Flasche wurde in ein Gerät zum Drehen geschlossener Behälter in einem thermostatisch geregelten Wasserbad mit 42 Umdrehungen pro Minute (im Handel erhältlich als Launder-Ometer von Atlas Electric Devices Co., Chicago, Ill.) gegeben, das 64 Stunden lang auf 65°C vorgewärmt wurde. Nach diesem Zeitraum war die Probe viskos und wolkig. Es wurde eine zusätzliche Menge von 17 Gramm (g) IPP was zugegeben und das DMF wurde entfernt, indem das Lösemittel auf einen Rotationsverdampfer gestript wurde. Der polymerische Emulgator wurde als 20 Gewichtsprozent feste Lösungen in IPP geliefert und als polymerischer Emulgator A bezeichnet.

Polymerische Emulgatorzubereitung B: SMA/IOA/NVP-Copolymer

[0085] Die Mengen jeder chemischen Verbindung, die in Tabelle 1b angegeben sind, wurden in eine 4-oz(115-ml)-Flintglas-Enghalsflasche gewogen.

TABELLE 1b. Materialien, die in der 51/44/5 SMA/IOA/NVP-Copolymerzubereitung verwendet werden

Menge (Gramm)	Beschreibung
13,85	SMA
11,80	IOA
1,35	NVP
33,00	Eac
0,081	VAZO 67

[0086] Das Gemisch wurde mit Stickstoff gespült, um den Sauerstoff zu entfernen, und mit einer mit einem TEFLOON-Fluorpolymerharz ausgekleideten Metallkappe versiegelt. Die Flasche wurde in ein Gerät zum Drehen geschlossener Behälter in einem thermostatisch geregelten Wasserbad mit 42 Umdrehungen pro Minute (im Handel erhältlich als Launder-Ometer von Atlas Electric Devices Co., Chicago, Ill.) gegeben, das auf 65°C vorgewärmt wurde und 48 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten wurde. Nach diesem Zeitraum war das Reaktionsgemisch trübe und wie eine hohe Viskosität auf. Dem Reaktionsgemisch wurde Diisopropylsebacat (81 g) zugegeben und das Ethylacetat-Reaktionslösemittel wurde auf einem Rotationsverdampfer entfernt, was eine Lösung des Polymers in DIPS mit 25 Feststoffanteil erbrachte und als polymerischer Emulgator B bezeichnet wurde.

Polymerische Emulgatorzubereitung C: SMA/IOA/HEMA-Copolymer

[0087] Die Mengen jeder chemischen Verbindung, die in Tabelle 1c angegeben sind, wurden in eine 4-oz(115-ml)-Flintglas-Enghalsflasche gewogen.

TABELLE 1c. Materialien, die in der 51/44/5 SMA/IOA/HEMA-Copolymerzubereitung verwendet werden

Menge (Gramm)	Beschreibung
13,85	SMA
11,80	IOA
1,35	HEMA
33,0	Eac
0,081	VAZO 67

[0088] Das Copolymer wurde hergestellt wie in der Emulsionzubereitung B beschrieben. Das Reaktionsgemisch war klar und wies eine hohe Viskosität auf. Erneut wurden dem Reaktionsgemisch 81 g Diisopropylsebacat zugegeben und das Ethylacetat-Reaktionslösemittel wurde auf einem Rotationsverdampfer entfernt, was eine Lösung des Polymers in DIPS mit 25 Feststoffanteil erbrachte und als polymerischer Emulgator C bezeichnet wurde.

Polymerische Emulgatorzubereitung D: SMA/IOA/AA-Copolymer

[0089] Die Mengen jeder chemischen Verbindung, die in Tabelle 1d angegeben sind, wurden in eine 4-oz(115-ml)-Flintglas-Enghalsflasche gewogen.

TABELLE 1d. Materialien zur Verwendung in der 50/43/7 SMA/IOA/AA-Copolymerzubereitung

Menge (Gramm)	Beschreibung
5,00	SMA
4,30	IOA
0,70	AA
12,20	Eac
0,035	VAZO 67

[0090] Das Gemisch wird mit Stickstoff gespült, um den Sauerstoff zu entfernen, und mit einer mit einem TEFLOON-Fluorpolymerharz ausgekleideten Metallkappe versiegelt. Die Flasche wird in ein Gerät zum Drehen geschlossener Behälter in einem thermostatisch geregelten Wasserbad mit 42 Umdrehungen pro Minute (im

Handel erhältlich als Launder-Ometer von Atlas Electric Devices Co.) gegeben, das auf 60°C vorgewärmt ist und wird 48 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten. Das Reaktionsgemisch ist klar und weist eine hohe Viskosität auf. Dem Reaktionsgemisch wird Diisopropylsebacat zugegeben und das Ethylacetat-Reaktionslössemittel wird auf einem Rotationsverdampfer entfernt, was eine Lösung des Polymers in DIPS mit 25 Feststoffanteil erbringt und als polymerischer Emulgator D bezeichnet wird.

5 BEISPIEL 1 UND VERGLEICHSBEISPIELE A UND B

[0091] Die polymerischen Emulgatoren A, B und C wurden verwendet, um Wasser-in-Öl-Emulsionen mit antimikrobiellen Verbindungen zur Gewebedesinfektion in Beispiel 1 und den Vergleichsbeispielen A bzw. B herzustellen. Die Zusammensetzung der Wasser-in-Öl-Emulsionen ist in Tabelle 1e angegeben.

TABELLE 1e. Zusammensetzung der Wasser-in-Öl-Emulsionen			
	Verbindung	Gewicht (Gramm)	Gewicht (Prozent)
Ölphase			
Bsp. 1	20 Prozent (49/41/10 SMA/IOA/AMPS) Copolymer/80 Prozent IPP (polymerischer Emulgator A)	12,0	11,4
Vergl. -Bsp. A	25 Prozent (51/44/5 SMA/IOA/NVP) Copolymer/75 Prozent DIPS (polymerischer Emulgator B)		
Vergl. -Bsp. B	25 Prozent (51/44/5 SMA/IOA/HEMA) Copolymer/75 Prozent DIPS (polymerischer Emulgator C)		
	E/AA	2,5	2,4
	DOCH	5,0	4,7
	DIPS	20,0	19,0
	PPG (15) SE	6,0	5,7
Wasserphase			
	Wasser	49,5	47,0
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,5	0,47
	PVP/I	10,0	9,5

[0092] Der Vorgang zur Herstellung der Wasser-in-Öl-Emulsion bestand aus den folgenden Schritten:

- 1) Der pH-Wert der Wasserphase wurde gemessen und unter Verwendung von Natriumhydroxid auf 3 bis 4 eingestellt.
- 2) Die Ölphase wurde 2 Stunden lang auf 100°C und die Wasserphase 15 Minuten (Min.) lang auf 100°C in einem Ofen erwärmt.
- 3) Dann wurde die Wasserphase (100°C) der Ölphase (100°C) über etwa 1 bis 2 Minuten mit einem Silverson Homogenisator bei hoher Leistung mit einem 1-Inch (2,54-cm)-Durchmesser Aufsatz mit hoher Scherleistung zugegeben, gefolgt von kontinuierlichem Mischen für noch 1 Min. bei hoher Geschwindigkeit.
- 4) Danach wurde die Emulsion in einen Dampfmantel gegeben und mit einem Überkopfluftmotor und einem T-förmigem Rührwerk 15 Minuten lang bei einer Temperatur von ungefähr 80°C unter starkem Überkopfrühren gemischt.
- 5) Schließlich wurde die Emulsion langsam auf 40°C unter Mischen in dem gleichen Apparat (bei ausgeschaltetem Dampf) abgekühlt.

[0093] Beispiel 1 ist spezifisch eine Wasser-in-Öl-Emulsion, die Povidon/Iod USP enthält, wobei die Wasserphase einen pH-Wert von 3 bis 4 aufweist. Die Wasser-in-Öl-Emulsion, die mit dem polymerischen 49/41/10 SMA/IOA/AMPS-Emulgator hergestellt wurde, war über 5 Gefrier/Auftau/Zentrifugierungszyklen stabil. Das 49/41/10 SMA/IOA/AMPS-Polymer produzierte stabile Emulsionen, die zeigten, dass die sulfonierten Monomere sogar bei niedrigen pH-Werten von weniger als 4 wirksame Emulgatoren sind. Die polymerischen Emulgatoren, die in den Vergleichsbeispielen A und B verwendet wurden, produzierten keine Emulsion. Die vollständigen Ergebnisse sind in Tabelle 1f zusammengefasst.

TABELLE 1f. Wasserphase pH-Wert und Wasser-in-Öl-Emulsion Viskosität und Stabilität			
Bsp.	pH-Wert	Viskosität	Stabilität
1	3,8	leicht	gleichmäßig
Vergl. A	3,9	sehr leicht	unverzüglich getrennt
Vergl. B	3,9	sehr leicht	unverzüglich getrennt

BEISPIEL 2

[0094] Beispiel 2 ist ebenfalls eine Wasser-in-Öl-Emulsion, die Povidon/Iod USP enthält, wobei die Wasserphase einen pH-Wert von 3 bis 4 aufweist. Die Zusammensetzung der Wasser-in-Öl-Emulsion ist in Tabelle 2a angegeben.

TABELLE 2a. Zusammensetzung der Wasser-in-Öl-Emulsion			
	Verbindung	Gewicht (Gramm)	Gewicht (Prozent)
Ölphase			
Beispiel 2	20 Prozent AMPS-Copoly-mer/80 Prozent IPP	15,0	13,8
	E/AA	2,5	2,3
	DOCH	5,0	4,6
	DIPS	20,0	18,0
	PPG (15) SE	6,0	5,5
Wasserphase			
	Wasser	49,5	45,6
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,5	0,46
	PVP/I	10,0	9,2

[0095] Der Vorgang zur Herstellung der Wasser-in-Öl-Emulsion war der gleiche wie in Beispiel 1.

[0096] Die Wasser-in-Öl-Emulsion, die mit dem polymerischen SMA/IOA/AMPS-Emulgator hergestellt wurde, war über 1 Gefrier/Auftau/Zentrifugierungszyklus stabil.

[0097] Die vollständigen Ergebnisse sind in Tabelle 2b zusammengefasst.

[0098] 5

TABELLE 2b. Wasserphase pH-Wert und Wasser-in-Öl-Emulsion Viskosität, Stabilität und Aussehen				
Bsp.	pH-Wert	Viskosität	Stabilität	Aussehen
2	3	dick	gleichmäßig für 1 Gefrier/Auftau/Zentrifugierungszyklus	gleichmäßig und dunkler braun

VERGLEICHSBEISPIEL C

[0099] Der polymerische Emulgator D wurde verwendet, um in Vergleichsbeispiel C eine Wasser-in-Öl-Emulsion mit antimikrobiellen Verbindungen zur Gewebedesinfektion herzustellen. Die Zusammensetzung der Wasser-in-Öl-Emulsion ist in Tabelle 3a angegeben.

TABELLE 3a. Zusammensetzung der Wasser-in-Öl-Emulsion ohne PVP/I ₂			
	Verbindung	Gewicht (Gramm)	Gewicht (Prozent)
Ölphase			
Vergl.-Bsp. C	25 Prozent (50/43/7 SMA/IOA/AA) Copolymer/75 Prozent DIPS (polymerischer Emulgator D)	8	8,9
	E/AA	2,5	2,8
	DOCH	5,0	5,6
	DIPS	20,0	22,2
	PPG (15) Sequenz	6,0	6,7
Wasserphase			
	Deionisiertes Wasser	48	53,3
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,48	0,53

[0100] Es erfolgten Veränderungen der Wasserphase, die in Tabelle 3b gezeigt werden.

TABELLE 3b. Veränderungen der Wasserphase aus Tabelle 3a, die durch Einstellen des pH-Werts erfolgten.		
Versuch Nr.	Formulierung der Wasserphase	pH-Wert
1	Wie in Tabelle 3a beschrieben	neutra 1
2	Formulierung aus Tabelle 3a plus 5 Gewichtsprozent PVP/I ₂	3
3	Formulierung aus Tabelle 3a ohne MgSO ₄ plus 5 Gewichtsprozent PVP/I ₂	3
4	Formulierung aus Tabelle 3a plus NaOH und 5 Gewichtsprozent PVP/I ₂ ¹	5
5	Formulierung aus Tabelle 3a plus NaOH und 5 Gewichtsprozent PVP/I ₂ ¹	6,6

¹NaOH wurde zugefügt, um den pH-Wert einzustellen

[0101] Der Vorgang zur Herstellung der Wasser-in-Öl-Emulsion bestand aus den folgenden Schritten:

- 1) Der pH-Wert der Wasserphase wurde gemessen und unter Verwendung von Natriumhydroxid eingestellt.
- 2) Die Öl- und Wasserphasen wurden getrennt auf 100°C erwärmt.
- 3) Dann wurde die Ölphase (100°C) der Wasserphase (100°C) über etwa 1 bis 2 Minuten mit einem Silverson Homogenisator bei hoher Leistung mit einem 1-Inch (2,54-cm)-Durchmesser Aufsatz mit hoher Scherleistung zugegeben, gefolgt von kontinuierlichem Mischen für noch 1 Min. bei hoher Geschwindigkeit. Die Inhalte wurden isoliert, um die Temperatur aufrecht zu erhalten.
- 4) Danach wurde die Emulsion 15 Minuten lang mit einem 45-Grad-3-Schrägblatt-Überkopfrührer stark gemischt.
- 5) Die Zusammensetzung wurde versiegelt und zum Abkühlen auf einen Roller gegeben.

[0102] Nach 24 Stunden wurden die Versuche 1 bis 5 einem Stabilitätstest unterzogen, der in den Testprotokollen beschrieben ist. Tabelle 3c zeigt die Ergebnisse des Stabilitätstests und eine Beschreibung der Viskosität der Emulsionen.

TABELLE 3c. Viskosität und Stabilität der Versuche 1 bis 5 aus Vergleichsbeispiel C.							
Versuch Nr.	Viskosität	Gefrier(F)/Auftau(T)/Zentrifugierungszyklen (CF) (Beschreibung und ungefähre Menge an Trennung in Millilitern)					
		1 F/T	1 CF	2 FIT	2 CF	3 F/T	3 CF
1	Mittel	0	0	0	0	0	0
2	Mittel	dunkle Punkten	0,1	dunkle Punkte; 0,2	0,5	dunkle Punkte; 0,5	1,2
3	Mittel	dunkle Punkte	0,5	dunkle Punkte; 1,0	1,5	dunkle Punkte; 1,5	2,0
4	Mittel	dunkle Punkte	0,2	dunkle Punkte; 0,5	0,6	0,6	1,0
5	Mittel	dunkle Punkte	0,1	dunkle Punkte; 0,2	0,3	0,3	0,5

¹Diese Punkte schienen möglicherweise eine Iod-enthaltende Phase zu sein.

[0103] Die Ergebnisse zeigen an, dass höher pH-Werte stabilerer Emulsionen ergeben, wobei jedoch sogar die Emulsion mit einem pH-Wert von 6,6 (Versuch 5) leicht instabil war. Magnesiumsulfat erhöht die Emulsionsstabilität.

BEISPIEL 3 (nicht im Bereich der Ansprüche)

[0104] Eine Reihe von Ölen wurde als dünner Film auf Unterarme von verschiedenen Individuen aufgebracht, die unlängst mit weißer Seife gewaschen und vollständig getrocknet wurden, durch Aufbringen eines Tropfens und Einreiben mit einem Finger. Ein einziger Tropfen (etwa 20 Milligramm (mg)) bedeckte einen Bereich von ungefähr 20 bis 25 cm². Unverzüglich nach dem Verteilen des weichmachenden Mittels auf der Haut wurde ein Stück eines mit Klebestoff bedeckten Inzisionsfolienmaterials, das im Handel unter der Handelsbezeichnung IOBAN II von 3M Co., St. Paul, Minn. erhältlich ist, über den Bereich mit dem weichmachenden Mittel angebracht. Die Haftung wurde qualitativ nach 1-Minuten- und 5-Minuten-Intervallen in Kontakt mit der mit dem weichmachenden Mittel bedeckten Haut bewertet. Die folgenden Bewertungen wurden verwendet, um die Haftung zu bewerten:

- 6 = besser als Haftung auf trockner Haut.
- 5 = gleich zu Ioban(TM)-Haftung auf trockener Haut auf einer benachbarten Stelle
- 4 = etwas weniger als Haftung auf trockner Haut
- 3 = weniger als Haftung auf trockner Haut
- 2 = viel weniger als Haftung auf trockner Haut
- 1 = sehr schlecht – fällt fast ab

TABELLE 4 Ergebnisse von IOBAN-II-Haftung an Haut, die mit dem weichmachenden Mittel bedeckt ist			
weichmachendes Mittel	nach 5 Minuten	nach 1 Minute	Chemischer Name
Basislinie (kein Öl)	5	5	kein Öl
DOWANOL PnB (Sigma-Aldrich Fine Chemicals)	6	4	Propylenglycolmonobutylether
DERMOL 489 (Alzo, Inc.)	6	5	Diethylenglycoldioctanoat/disolvat
DERMOL 489 (Alzo, Inc.) („dicker“) 1	3	1	Diethylenglycoldioctanoat/disolvat
DERMOL 109 (Alzo, Inc.)	5	5	Isodecylisononanoat
DMI (Unichema, Wilmington, DE)	4	3	Dimethylisosorbit
DMI (Unichema) („dicker“)	4	3	Dimethylisosorbit
ARLASOLV DPM (Lyondell, Houston, TX)	4	5	PPG2 Methylether
CRODAMOL GTCC (Croda, Parsippany, NJ)	4	6	Caprintriglycerid
DERMOL DIA (Alzo, Inc.)	4	5	Diocetylcapricoate
SPAN 80 (ICI)	3,5	5	Sorbitanmonooleat
SPAN 85 (ICI)	3,5	5	Sorbitantrioleat
Propylenglycol (Sigma-Aldrich)	3	4	Propylenglycol
(Sigma-Aldrich Fine Chemicals) („dicker“) ¹ Fine Chemicals Propylenglycol	2	3	Propylenglycol
1,4-Butandiol (Sigma-Aldrich Fine Chemicals)	3	5	1,4-Butandiol
TRIACETIN (Eastman, Kingsport, TN)	2	1	Glyceroltriacetate
TWEEN 80 (HLB15) (ICI)	1	1	Polyoxyethylen-20-monooleat
DERMOL G-7DI (Alzo, Inc.)	1	1	Glycereth-7-diisononanoat

¹(„dicker“) weichmachende Mittel wurden mit ungefähr der zweifachen Menge aufgebracht.

[0105] Die Ergebnisse zeigen an, dass dünne Filme sehr viel mehr Haftung ermöglichen als dicke Filme. Außerdem weisen die hydrophoberen weichmachenden Mittel eine 5 sehr viel bessere Haftung auf. Zum Beispiel haftet ein starker hydrophober Ether (DOWANOL PnB) besser als ein weniger hydrophober Ether (ARLASOLV DPM). SPAN 80 haftet viel besser als TWEEN 80, und weichmachende Ester, wie etwa DERMOL 489, DERMOL 109, CRODAMOL GTCC haften viel besser als TRIACETIN. Die polaren Glycole hafteten nicht gut. Dies zeigt an, dass die Ölphasen- und die Wasserphasenbestandteile die Haftung von Haftklebstoffen an den Emulsionen der Erfindung dramatisch beeinflussen.

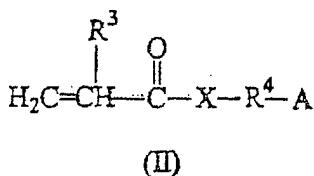
[0106] Verschiedene Modifikationen und Veränderungen dieser Erfindung werden dem Fachmann offensichtlich ohne vom Umfang und Geist dieser Erfindung abzuweichen. Man sollte verstehen, dass nicht beabsichtigt ist, dass diese Erfindung durch die illustrativen Ausführungsformen und Beispiele, die hier offenbart werden, unnötig beschränkt wird, und dass solche Beispiele und Ausführungsformen nur als Beispiel innerhalb des Umfangs der Erfindung vorgelegt werden, welche nur durch die Ansprüche beschränkt wird, die im Folgenden offenbart werden.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, umfassend mindestens 0,25 Gew.-% eines antimikrobiellen Mittels und eine Wasser-in-Öl-Emulsion, umfassend ein Vinylpolymer mit einem pKa-Wert von weniger als 4, umfassend anionische Gruppen enthaltende Seitenketten und Alkyl-Y enthaltende Seitenketten, wobei Y für O oder NR steht, wobei

R Wasserstoff oder Methyl ist, und wobei die Alkylgruppe der Alkyl-Y enthaltenden Seitenkette durchschnittlich mindestens 4 Kohlenstoffatome in einer cyclischen, verzweigten oder geradkettigen Konfiguration aufweist und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthält; eine Ölphase; und eine Wasserphase; wobei die anionische Gruppen enthaltenden Seitenketten von einem oder mehreren monoethylenisch ungesättigte Säure enthaltenden Monomeren, oder Salzen davon, mit einem pKa-Wert von weniger als 4 abgeleitet sind, wobei das Vinylpolymer in der Ölphase löslich ist, und wobei das antimikrobielle Mittel ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem Iodophor, einem Chlorhexidinsalz, Parachlormetaxylenol, Tricosan, Hexachlorophen, einem Fettsäuremonoester von Glycerin und Propylenglycol, einem Phenol, grenzflächenaktiven Mitteln und Polymeren, die eine C_{12} - C_{22} -hydrophobe und eine quartäre Ammoniumgruppe enthalten, einem polyquartären Amin, einem quartären Silan, Wasserstoffperoxid, Silber, einem Silbersalz und Kombinationen davon.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Vinylpolymer das Reaktionsprodukt von Monomeren ist, wobei mindestens ein Monomer einen pKa-Wert von weniger als 4 und die Formel (II) aufweist



wobei

X für O oder NR^5 steht;

R^3 und R^5 jeweils unabhängig Wasserstoff oder Methyl sind;

R^4 eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylen-, Arylen- oder Aralkylengruppe ist, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthält;

A für $(SO_3)_xM$, $(SO_4)_xM$, $(PO_3)_xM$, $(PO_4)_xM$ steht;

x gleich 1 oder 2 ist; und

M ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus H, Na, K, Li, Ca, Mg, Zn, einem protonierten primären Amin, einem protonierten sekundären Amin, einem protonierten tertiären Amin, einem quartären Amin und Kombinationen davon; und wobei mindestens ein Monomer die Formel (I) aufweist:



wobei

R^1 Wasserstoff oder Methyl ist; und

R^2 eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe ist, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthält.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, die stabil ist.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, die substantiv ist.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Ölphase ein oder mehrere Öle umfasst, die in einer Gesamtmenge von mindestens etwa 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion, vorliegen.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die anionische Gruppen enthaltenden Seitenketten Gruppen umfassen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus $(SO_3)_xM$, $(SO_4)_xM$, $(PO_3)_xM$, $(PO_4)_xM$ und Kombinationen davon, wobei x gleich 1 oder 2 ist und M ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus H, Na, K, Li, Ca, Mg, Zn, einem protonierten primären Amin, einem protonierten sekundären Amin, einem protonierten tertiären Amin, einem quartären Amin und Kombinationen davon.

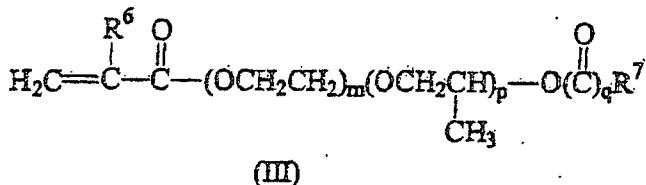
7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, wobei M gleich H ist.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Vinylpolymer ein Äquivalenzgewicht

der Säure mit niedrigem pKa-Wert, berechnet in der freien Säureform des die Säure mit niedrigem pKa-Wert enthaltenden Monomers, von 1000 bis 6500 Gramm Polymer pro Äquivalent der Säure mit niedrigem pKa-Wert aufweist.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Vinylpolymer ferner Einheiten umfasst, die von einem monoethylenisch ungesättigten Poly(alkylenoxid)(meth)acrylmonomer abgeleitet sind.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, wobei das monoethylenisch ungesättigte Poly(alkylenoxid)(meth)acrylmonomer die Formel (III) aufweist:



wobei

m mindestens 2 ist;

p gleich 0 bis 50 ist;

q gleich 0 oder 1 ist;

R^6 Wasserstoff oder Methyl ist; und

R^7 für Wasserstoff oder lineare oder verzweigte Alkyl- und/oder Arylgruppen steht;

mit der Maßgabe, dass die Isopropylenoxidgruppen (die „ p “-Gruppen) und die Ethylenoxidgruppen (die „ m “-Gruppen) in einer umgekehrten, alternierenden, statistischen oder Blockkonfiguration angeordnet sind.

11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Vinylpolymer das Reaktionsprodukt ist von:

60 Gew.-% bis 95 Gew.-% mindestens eines wie in Anspruch 2 offenbarten Monomers der Formel (I); und 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% mindestens eines wie in Anspruch 2 offenbarten Monomers der Formel (II) oder eines Salzes davon.

12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das antimikrobielle Mittel in der Zusammensetzung in einer Menge von nicht größer als 10,0 Gew.-% vorliegt.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das antimikrobielle Mittel ein Iodophor ist.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, wobei das Iodophor Povidon-Iod ist.

15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei das Vinylpolymer ein Säureäquivalenzgewicht von etwa 1000 bis etwa 2500 Gramm Polymer pro Äquivalent der Säure mit niedrigem pKa-Wert, berechnet in der freien Säureform des die Säure mit niedrigem pKa-Wert enthaltenden Monomers, aufweist.

16. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15 umfassend mindestens etwa 0,25 Gew.-% des Vinylpolymers, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion.

17. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 umfassend nicht mehr als etwa 10 Gew.-% des Vinylpolymers, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion.

18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei mindestens ein Monomer einen pKa-Wert von weniger als 3 aufweist.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das antimikrobielle Mittel ein Chlorhexidinsalz ist.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 19, wobei das Chlorhexidinsalz Chlorhexidinaluconat (CHG) ist.

21. Verwendung einer wie in Anspruch 1 definierten Zusammensetzung zur Herstellung einer antiseptischen Zusammensetzung für Gewebe zum Desinfizieren von Gewebe eines Säugers vor einem chirurgischen Eingriff oder einer Katheterlegung, wobei das Desinfektionsverfahren umfasst:

Aufbringen der antiseptischen Zusammensetzung für Gewebe, die eine Zusammensetzung nach Anspruch 1

umfasst; und
Trocknenlassen der Zusammensetzung für eine Dauer von mindestens 15 Sekunden,
wobei ein auf die antiseptische Zusammensetzung für Gewebe auf dem Gewebe aufgebrachtes Haftklebepro-
dukt mit einer Stärke von mindestens etwa 50 der Haftstärke des direkt auf das Gewebe aufgebrachten Haft-
klebeprodukts haftet.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen