



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : A61K 7/08, 7/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/04662 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. März 1993 (18.03.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/01940 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. August 1992 (24.08.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 29 124.7 2. September 1991 (02.09.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : MÜLLER, Reinhard [DE/DE]; Gottfried-Hausmann-Weg 13, D-5140 Erke-lenzen 7 (DE). SEIDEL, Kurt [DE/DE]; Nosthoffenstraße 59, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). HOLLENBERG, Detlef [DE/DE]; Fliederweg 31, D-4006 Erkrath 2 (DE). PAT-TEN, Anja [DE/DE]; Opladener Straße 112, D-4019 Monheim (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 10 11 00, D-4000 Düsseldorf 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: MILD CLEANING AGENTS (54) Bezeichnung: MILDE REINIGUNGSMITTEL (57) Abstract <p>Aqueous cleaning agents containing an anion tenside, an alkyl glycoside and an anionic polymer are characterised by improved fullness and dressing properties of hair and their good wet-combing effect, foaming properties and tolerance by the skin.</p> (57) Zusammenfassung <p>Wäßrige Reinigungsmittel enthaltend ein Aniontensid, ein Alkylglycosid und ein anionisches Polymer zeichnen sich bei guter Naßkämmbarkeit, gutem Schaumvermögen und guter Hautverträglichkeit durch eine verbesserte Fülle und Frisierbarkeit von Haaren aus.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PT	Portugal
BR	Brasilien	IE	Irland	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei		

"Milde Reinigungsmittel"

Die Erfindung betrifft milde Reinigungsmittel, insbesondere Mittel zum Waschen oder Spülen von Haaren.

Zur Erzielung einer reinigenden Wirkung enthalten wäßrige Reinigungsmittel üblicherweise oberflächenaktive Verbindungen, wodurch in der Regel die Hautbelastung des Mittels erhöht wird. Dies gilt besonders für die wichtige Klasse der Aniontenside.

Diese erhöhte Hautbelastung sollte im Bereich der Körperreinigungsmittel vermieden werden. Insbesondere bei Produkten, die für eine häufige Anwendung konzipiert sind, zur Reinigung des Intimbereiches dienen oder mit Schleimhäuten in Berührung kommen, ist eine gute Hautverträglichkeit wichtig. Es besteht daher ein ständiger Bedarf an milden wäßrigen Reinigungsmitteln mit guten Schaumvermögen.

Von besonderem Interesse auf dem Gebiet der wäßrigen Reinigungsmittel sind Mittel zum Waschen oder Spülen von Haaren, zum Beispiel Shampoos und abspülbare Haarnachbehandlungsmittel. Dabei besteht insbesondere ein ständiger Bedarf nach solchen Mitteln, die eine verbesserte Wirkung hinsichtlich Fülle und Frisierbarkeit der Haare aufweisen.

Das Haupthaar weist nach dem Waschen oft einen kosmetisch unbefriedigenden Zustand auf. Es fühlt sich stumpf an, ist im nassen Zustand nur schwer zu kämmen und neigt im trockenen Zustand zur statischen Aufladung wodurch das Kämmen erschwert und der Sitz des gekämmten Haares gestört wird.

Bekannt ist die Verwendung zwitterionischer Polymerer, die anionische Gruppen, in der Regel Carboxylgruppen, und quartäre Ammoniumgruppen im Molekül enthalten, in Haarbehandlungsmitteln. Beispielsweise beschreibt

...

- 2 -

die DE-OS-21 50 557 die Verwendung von Polymerisaten zwitterionischer Monomere in Haarfestlegemittel. Zwitterionische Polymere zeigen jedoch insbesondere in Formulierungen mit anionischen Tensiden den Nachteil, daß die haaravivierenden und haarfestigenden Eigenschaften im Laufe längerer Lagerzeit allmählich verloren gehen.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE-OS-33 26 230 sind wäßrige Zubereitungen zum Waschen und Spülen der Haare bekannt, die infolge ihres Gehalts an speziellen Polyaldehydocarbonsäuren die Fülle und Frisierbarkeit der Haare verbessern sollen.

Es ist weiterhin bekannt, nach dem Waschen oder Shampooieren des Haares konditionierende Präparate, meist auf Basis kationischer Tenside, einwirken zu lassen oder den Haarwaschmitteln konditionierende Stoffe zuzusetzen, um gleichzeitig mit der Haarwäsche einen gewissen konditionierenden Effekt zu erzielen. Solche Substanzen sind zum Beispiel kationische Polymere, zum Beispiel kationische Cellulosederivate. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 337 354 sind auch Mittel bekannt, die eine Kombination von Alkylglykosiden und einem kationischen Polymer enthalten.

Mit diesen Hilfsmitteln wird zwar eine befriedigende Verbesserung der Naßkämmbarkeit und, zum Beispiel mit kationischen Tensiden, auch eine Verringerung der statischen Aufladung erzielt. Diese Effekte gehen jedoch praktisch immer mit einer zu starken Glättung des trockenen Haares einher. Dadurch entsteht der Nachteil, daß das Haar wenig Fülle und die Frisur keinen Halt aufweist. Die Glätte des Haares ist um so ausgeprägter, je niedriger der Kämmwiderstand des trockenen Haares ist.

Es bestand daher die Aufgabe wäßrige Reinigungsmitteln, insbesondere Mittel zum Waschen und Spülen von Haaren, aufzufinden, welche bei gleichzeitig gutem Schaumvermögen und geringer Hautbelastung die Glätte des trockenen Haares merklich verringern, ohne eine Klebrigkeit des Haares zu verursachen und ohne die Naßkämmbarkeit zu beeinträchtigen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß Fülle und Frisierbarkeit der Haare im Vergleich zum bekannten Stand der Technik deutlich verbessert werden,

...

wenn das wäßrige Reinigungsmittel 1 bis 50 Gew.-% eines Aniontensids, 0,5 bis 10 Gew.-% eines Alkylglykosids und 0,1 bis 5 Gew.-% eines anionischen Polymers enthält.

- Gegenstand der Erfindung sind daher wäßrige Reinigungsmittel enthaltend
- (A) 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Aniontenside, die 1 oder 2 lipophile Reste mit 1 bis 22 C-Atomen und einen polaren Rest ausgewählt aus der Gruppe der Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonatreste und gegebenenfalls einen Polyoxyalkylenrest mit einem mittleren Alkoxylierungsgrad von 1 bis 15 enthalten,
 - (B) 0,5 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Alkylglycoside der allgemeinen Formel $R(G)_x$ worin R einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen und $(G)_x$ ein Glycosid- oder Oligoglycosidrest mit einem Oligomerisationsgrad x von 1 bis 4 ist,
 - (C) 0,1 bis 5 Gew.-% eines anionischen Polymers,
 - (D) 35 bis 98,4 Gew.-% Wasser.
- wobei die Summe der Komponenten (B) und (C) nicht größer als der Gehalt an Komponente (A) ist.

Unter Polyoxyalkylenrest wird dabei eine Gruppe verstanden, die aus Oxyethylen-Einheiten $-[CH_2-CH_2-O]-$ oder aus Oxypropylen-Einheiten $-[CH(CH_3)-CH_2-O]-$ aufgebaut ist. Die mittlere Anzahl der Oxyethylen- bzw. Oxypropylen-Einheiten wird dabei als mittlerer Alkoxylierungsgrad bezeichnet.

Die **Aniontenside (A)** werden erfindungsgemäß bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Alkyl- und Dialkylethersulfate, Ethercarbonsäuren, Sulfobernsteinsäurehalbester, Fettalkoholethercitrates, Fettalkoholethertartrate, Acylsarkoside, Acyltauride und der Sulfonate von ungesättigten Fettsäuren.

Die Gegenionen der Carboxylat-, Sulfat oder Sulfonatreste werden bevorzugt aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetalle, Aluminium, Ammonium sowie Alkyl- oder Alkylolammoniumgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen in jeder Alkyl- oder Alkylolgruppe gewählt. Ganz besonders geeignet ist die Gruppe der Alkalimetalle.

Die chemischen Strukturen sowie die grundlegenden Tenseigenschaften der meisten dieser Aniontenside gehören mittlerweile zum Lehrbuchwissen und bedürfen daher keiner weiteren Erläuterung. Unter **Dialkylethersulfaten** sind Verbindungen zu verstehen wie sie in der Europäischen Patentmeldung EP 299 370 beschrieben sind. Aus dieser Schrift können Einzelheiten des Herstellungsverfahrens und der Eigenschaften dieser Verbindungen entnommen werden. Unter **Fettalkoholethertartraten** sind Monoestersalze der Weinsäure, unter **Fettalkoholethercitrat**en Mono-und/oder Diestersalze der Zitronensäure mit Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole zu verstehen. Unter **Sulfonaten von ungesättigten Fettsäuren** sind Sulfonierungsprodukte von Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen zu verstehen. Derartige Produkte sind literaturbekannt und beispielsweise durch Umsetzung dieser Fettsäuren mit gasförmigem Schwefeltrioxid zugänglich. Am Beispiel der Ölsäure können Einzelheiten des Herstellungsverfahrens der deutschen Patentanmeldung DE 39 26 344 entnommen werden.

Bei Aniontensiden, die einen Polyoxyalkylenrest enthalten, gilt bezüglich des Alkoxylierungsgrades ganz allgemein, daß bei Alkoxylierungsreaktionen wie beispielsweise der Anlagerung von x mol Ethylenoxid an 1 mol Fettalkohol nach den bekannten Ethoxylierungsverfahren kein einheitliches Addukt, sondern ein Gemisch aus Restmengen freien Fettalkohols und einer Reihe homologer (oligomerer) Anlagerungsprodukte von 1, 2, 3, ... x , $x+1$, $x+2$... usw. Molekülen Ethylenoxid je Molekül Fettalkohol erhalten wird. Der mittlere Ethoxylierungsgrad (x) wird dabei definiert durch die Ausgangsmengen an Fettalkohol und Ethylenoxid. Die Verteilungskurve des Homologengemisches weist in der Regel ein Maximum im Bereich zwischen $x-3$ und $x+3$ auf. Nähere Informationen hierzu können beispielsweise der Zeitschrift Soap/Cosmetics/Chemical Specialities, Heft Januar 1988, S. 34, entnommen werden. Neben den üblichen aus dem Stand der Technik bekannten Alkoxylierungskatalysatoren wie Natriummethanolat lassen sich dabei aber auch solche Katalysatoren verwenden, die zu Produkten mit sogenannter eingengter Homologenverteilung führen, vergl. z.B. Seifen-Öle-Fette-Wachse 1990 (116) 60.

- 5 -

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Anteil der anionischen Tenside 5 bis 30 Gew.-%.

Alkylglycoside (B) der allgemeinen Formel $R-(G)_x$ sind seit langem bekannte oberflächenaktive Stoffe, die aus Zuckern und aliphatischen, primären Alkoholen mit 8 - 22 C-Atomen unter Acetalisierung herstellbar sind. Als Zuckerkomponenten (Glycosen) kommen bevorzugt Glucose, daneben aber auch Fructose, Mannose, Galactose, Telose, Gulose, Allose, Altrose, Idose, Arabinose, Xylose, Lyxose, Libose und Gemische davon in Frage.

Bevorzugt wegen der leichten Zugänglichkeit und der guten Anwendungseigenschaften sind die Acetalisierungsprodukte der Glucose mit Fettalkoholen R-OH, die z. B. aus natürlichen Fetten und Ölen nach bekannten Verfahren erhältlich sind, insbesondere mit linearen, primären, gesättigten und ungesättigten Fettalkoholen mit 8 bis 22 C-Atomen.

Alkylglycoside, ihre Herstellung und Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind beispielsweise aus US-A-3.839.318, US-A-3.707.535, US-A-3.547.828, DE-A-1943689, DE-A-2036472, DE-A-3001064 sowie EP-A-77167 bekannt. Bezüglich des Glycosidrestes - $(G)_x$ gilt, daß sowohl Monoglycoside ($x = 1$), bei denen ein Zuckerrest glycosidisch mit dem Fettalkohol verbunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad $x = 2$ bis 4 geeignet sind. In der Regel liegen Gemische von Mono- und Oligoglycosiden vor.

Bevorzugt geeignet sind solche Alkylglycoside (B), in welchen R eine Alkylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen und $(G)_x$ ein Glycosid- oder Oligoglycosidrest mit einem Oligomerisationsgrad $x = 1$ bis 4 ist. Ganz besonders bevorzugt ist R eine Alkylgruppe mit 10 bis 16 C-Atomen, und $(G)_x$, der Rest eines Gemisches von Glucosid und Oliglucosiden mit einem mittleren Oligomerisationsgrad von 1 bis 1,5.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Anteil des Alkylglykosids 1 bis 5 Gew.-%.

...

- 6 -

Die Wahl der **anionischen Polymeren (C)** unterliegt an sich keinen besonderen Einschränkungen. Als besonders geeignet haben sich jedoch Polyaldehydocarbonsäuren mit einem mittleren Molekulargewicht von 600 bis 10000 und einem Gehalt von 5 bis 9, vorzugsweise 7 bis 9 Carboxylgruppen und 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Aldehydgruppen pro 10 Monomereinheiten erwiesen. Diese Produkte werden in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere Alkalimetallsalze eingesetzt. Solche Polyaldehydocarbonsäuren sind bekannte Handelsprodukte. Sie werden zum Beispiel durch eine oxidative Homopolymerisation von Acrolein oder auch durch oxidative Copolymerisation von Acrolein und Acrylsäure hergestellt und zum Beispiel von der Firma Degussa vertrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Anteil des anionischen Polymers 0,5 bis 3 Gew.-%.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel neben den Aniontensiden (A) zusätzlich 0,5-20 Gew.-%, insbesondere 1-10 Gew.-%, an ampholytischen und/oder zwitterionischen Tensiden enthalten.

Unter **ampholytischen Tensiden** werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C₈-C₁₈-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarkosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Als **zwitterionische Tenside** werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO(-)- oder -SO₃(-)-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminoethyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-

...

- 7 -

carboxylmethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat.

Die hautschonenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel kommen besonders dann zur Geltung, wenn diese so formuliert werden, daß sie einen pH-Wert in der Nähe des Neutralpunktes der Haut aufweisen. Mittel mit pH-Werten im Bereich von 4,0 - 7,5, insbesondere von 4,5 - 7,0, sind daher bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Mittel können darüber hinaus **anorganische Elektrolytsalze (E)** enthalten. Dazu eignen sich alle wasserlöslichen Alkali-, Ammonium- und Erdalkalisalze, z. B. die Fluoride, Chloride, Bromide, Sulfate, Phosphate und Nitrate und Hydrogencarbonate, soweit sie in einer Menge von wenigstens 1 Gew.-% bei 20°C in Wasser löslich sind. Bevorzugt werden die Chloride oder Sulfate eines Alkalimetalls, des Ammoniums oder des Magnesiums verwendet; besonders bevorzugt sind Natriumchlorid und Magnesiumchlorid. Bevorzugt beträgt die Menge des Elektrolytsalzes 0,1 bis 10 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in einer Vielzahl von reinigenden Konsumentenprodukten wie Haarshampoos, Schaumbädern, Duschbädern, flüssigen Seifen und manuellen Geschirrspülmitteln Verwendung finden. Insbesondere eignen sie sich für milde Haarshampoos mit verbesserter Fülle und Frisierbarkeit der Haare.

Diese Produkte enthalten neben Tensiden oder Tensidkombinationen üblicherweise Bestandteile wie Emulgatoren, Ölkomponenten, Lösungsvermittler, Verdickungsmittel, Überfettungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Duftstoffe, Farbstoffe, Perlglanzmittel, Schaumstabilisatoren, Konservierungsmittel und pH-Regulatoren. Die erfindungsgemäßen Mittel können daher zusätzliche Komponenten und Hilfsstoffe enthalten, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind. Die wichtigsten sind:

Tenside/Emulgatoren, z.B. anionaktive Tenside mit Carboxylat-, Sulfonat-, Sulfat- oder Phosphatgruppen wie Seifen, Alkyl- und Arylethersulfate,

...

Fettamine, quartäre Ammonium- und Pyridiniumverbindungen, nichtionische Emulgatoren wie Ethylenoxidaddukte an Alkohole, Carbonsäuren, Partialglyceride und Sorbitanester, amphotere und zwitterionische Emulgatoren wie Imidazolinderivate, Betaine oder Sulfobetaine sowie z.B. Fettsäureester und Sorbitanfettsäureester (vergl. z.B. W. Umbach [Hrsg.], "Kosmetik - Entwicklung, Herstellung und Anwendung kosmetischer Mittel", S.86-87, Stuttgart 1988).

Ölkomponenten, z.B. Substanzen wie Paraffinöl, Pflanzenöle, Fettsäureester, Squalan und 2-Octyldodecanol; als Fette und Wachse beispielsweise Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffin und Cetyl-stearylalkohol.

Lösungsvermittler, z.B. niedrige ein- oder mehrwertige Alkohole wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, 1,3-Butylenglykol und Diethylenglykol.

Verdickungsmittel, z.B. Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Gum, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, sowie Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglykolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon.

Überfettungsmittel, z.B. polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate und Fettsäurealkanolamide, wobei die letzteren gleichzeitig auch als Schaumstabilisatoren dienen.

Biogenen Wirkstoffe wie Pflanzenextrakte, Eiweißabbauprodukte und Vitamin-komplexe.

Filmbildner wie Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen.

Feuchthaltemittel, z.B. Glycerin, Polyglycerine, Sorbit, 1,2-Propandiol, 1,2,3-Butan-triol, Polyethylenglykole, Glucose, Mannit, Xylit, Pyrollidon-Carbonsäure-Salze (PCA), Aminosäuren, Milchsäure.

Antimikrobiell wirksame Stoffe als Konservierungsmittel, z.B. Benzoessäure, Salicylsäure, Sorbinsäure, sowie deren Ester und Salze sowie die in der Anlage zur Kosmetikverordnung aufgeführten Substanzen.

Perlglanzmittel wie Glykoldistearinsäureester, Ethylenglykoldistearat oder Fettsäuremonoglykolester.

- 9 -

Duftstoffe, z.B. natürliche Riechstoffe, die durch Destillation, Extraktion oder Pressung aus Pflanzen gewonnen werden sowie synthetisch hergestellte Riechstoffe (vergl. z.B. H.Aebi, E.Baumgartner, H.P.Fiedler, G.Ohloff, "Kosmetika, Riechstoffe und Lebensmittelzusatzstoffe", Stuttgart 1978).

Antioxidantien, z.B. Tocopherole, Lecithin, Guajakol, Butylkresol, 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol (BHT), 4-Methoxy-2(3)tert.-butylphenol (BHA)

Farbstoffe, wie sie z.B. von der Farbstoff-Kommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Kosmetika zusammengestellt sind ("Färbemittel für Kosmetika" Mitteilung 3, Wiesbaden 1968). Die Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

pH-Regulatoren: Weitere Komponenten der erfindungsgemäßen Mittel sind gewünschtenfalls Substanzen, die der Einstellung des pH-Wertes der Mittel dienen.

Die Gesamtmenge der Hilfsstoffe beträgt 0 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 - 10 Gew.-%.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel wird das Alkylglycosid (B) bei 60 bis 80 °C zu einer wäßrigen Phase gegeben, die die Aniontenside (A), das anionische Polymer (C) und das Elektrolytsalz (D) enthält. Diese Mischungen werden gerührt und dann auf Normaltemperatur (20 bis 40 °C) abgekühlt. Wegen der Wasserlöslichkeit der Alkylglycoside, insbesondere solcher mit Alkylresten von 12 bis 16 C-Atomen, können die erfindungsgemäßen Mittel vorteilhaft auch auf kaltem Wege hergestellt werden. Dabei werden die Komponenten in einfacher Weise bei Normaltemperatur zusammengeführt.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung und sind nicht einschränkend aufzufassen.

...

Beispiele

1. Allgemeines

1.1. Abkürzungen

In den Kopfzeilen der Tabellen 1 bis 5 sind die Beispiele mit B1 bis B5, die Vergleiche mit V1 bis V10 kenntlich gemacht.

1.2. Verwendete Substanzen

1.2.1. Tenside

N25: Wäßrige Lösung von Natriumlaurylathersulfat; Aktivsubstanzzgehalt: 28 Gew.-% ("Texapon^(R) N25"; Fa. Henkel/Düsseldorf)

Dehyton K: Wäßrige Lösung eines Fettsäureamid-Derivats mit Betainstruktur der Formel $R\text{-CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$; CTFA-Bezeichnung: Cocamidopropyl Betaine; Aktivsubstanzzgehalt: 30 Gew.-%; NaCl-Gehalt: 5 Gew.-% (Fa. Henkel/Düsseldorf)

AKYP: Wäßrige Lösung eines Ethercarbonsäuresalzes der Formel $\text{C}_{12/14}\text{-(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_{10}\text{-OCH}_2\text{-COONa}$, Aktivsubstanzzgehalt: 22 Gew. % ("Aky-po^(R)-Soft 100 NV"; Fa. Chemy-Y)

APG600: $\text{C}_{12/14}$ -Fettalkoholglucosid mit einem Oligomerisationsgrad von 1,45 (Fa. Henkel/Düsseldorf).

1.2.2. Sonstige Stoffe

Nutrilan I: Eiweiß-Hydrolysat; CTFA-Bezeichnung: hydrolyzed-animal-collagen ("Nutrilan^(R) I"; Fa. Grünau/Illertissen)

POC: Wäßrige Lösung von Poly(aldehydocarbonsäure)-Natrium-Salz; Aktivsubstanzzgehalt: 40 Gew.-%; mittleres Molekulargewicht: 5000 ("POC-HS-5060"; Fa. Degussa)

2. Bestimmung der Trockenkämbarkeit

Den Untersuchungen zur Kämbarkeit wurde die Methode gemäß J. Soc. Cosm. Chem. 1973 [24] 782 zugrundegelegt.

Die Trockenkämbarkeit wurde an braunem Haar (Alkinco #6634, Strähnenlänge 12 cm, Strähnenmasse 1 g) untersucht. Es handelte sich um leicht vorgeschädigte (blondierte) Haare, wie sie etwa beim durchschnittlichen

Anwender zu erwarten sind. Nach der Nullmessung wurden die Strähnen mit 100 ml der zu prüfenden Rezeptur getränkt. Nach 5 Minuten Einwirkzeit wurden die Strähnen 1 Minute unter fließendem Wasser (1 l/min, 38 °C) ausgespült. Die Strähnen wurden anschließend 12 Stunden bei 30 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 20% getrocknet und dann erneut vermessen und das Ergebnis mit der Nullmessung verglichen. Die Ergebnisse der Trockenkämmerungsversuche sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1 Trockenkämmerung(1)

Substanz	V1	V2	B1
N25	9,0	9,0	9,0
AKYP	3,0	3,0	3,0
Dehyton K	3,0	3,0	3,0
Nutrilan I	0,5	0,5	0,5
POC	-	1,0	1,0
APG 600	-	-	2,0
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100
TK (%) (2)	95	122	146

(1) Die Angaben im oberen Block der Tabelle beziehen sich auf Gew.-% Aktivsubstanz. Die Angaben im unteren Block der Tabelle beziehen sich auf den experimentell ermittelten Wert der Trockenkämmerung TK im Vergleich zur Nullmessung.

(2) Die statistische Sicherheit der TK-Werte betrug 99,99%.

Das erfindungsgemäße Beispiel B1 weist eine im Vergleich zu V1 und V2 deutlich höhere Trockenkämmerung auf. Da TK ein Maß für den Halt der Frisur ist, ist für B1 eine Verbesserung des Frisurenhalts nachgewiesen.

3. Bestimmung der Naßkämmerung

Den Untersuchungen zur Kämmerung wurde die Methode gemäß J. Soc. Cosm. Chem. 1973 [24] 782 zugrundegelegt.

Die NaBkämmerarbeit wurde an braunem Haar (Akinco #6634, Strähnenlänge 12 cm, Strähnenmasse 1 g) untersucht. Es handelte sich um leicht vorgeschädigte (blondierte) Haare, wie sie etwa beim durchschnittlichen Anwender zu erwarten sind. Nach der Nullmessung wurden die Strähnen mit 100 ml der zu prüfenden Rezeptur getränkt. Nach 5 Minuten Einwirkzeit wurden die Strähnen 1 Minute unter fließendem Wasser (1 l/min, 38 °C) ausgespült. Die Strähnen wurden erneut vermessen und das Ergebnis mit der Nullmessung verglichen. Die Ergebnisse der NaBkämmerbarkeitsversuche sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2 NaBkämmerbarkeit(1)

Substanz	V3	V4	B2
N25	9,0	9,0	9,0
AKYP	3,0	3,0	3,0
Dehyton K	3,0	3,0	3,0
Nutrilan I	0,5	0,5	0,5
POC	-	1,0	1,0
APG 600	-	-	2,0
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100
NK (%) (2)	94	92	80

- (1) Die Angaben im oberen Block der Tabelle beziehen sich auf Gew.-% Aktivsubstanz. Die Angaben im unteren Block der Tabelle beziehen sich auf den experimentell ermittelten Wert der NaBkämmerbarkeit NK im Vergleich zu Nullmessung.
- (2) Die statistische Sicherheit der NK-Werte betrug 99,99%.

Das erfindungsgemäße Beispiel B2 zeigt einen im Vergleich zu V3 und V4 deutlich geringeren Wert der NaBkämmerbarkeit. Da geringere Werte von NK eine bessere Kämmbarkeit von nassem Haar bedeuten, ist für B2 eine Verbesserung der NaBkämmerbarkeit gezeigt.

4. Elektrostatische Aufladung

Zur Bestimmung der elektrostatischen Aufladung beim Kämmen wurde eine Haarsträhne innerhalb eines doppelten Faraday-Käfigs aufgehängt. Zwischen innerem und äußerem Käfig bestand keine leitende Verbindung. Der äußere Käfig war mit dem Nullpotential (Erde) verbunden. Ein Voltmeter maß Potentialdifferenzen zwischen innerem und äußerem Käfig. Potentialdifferenzen entstehen immer dann, wenn aufgrund von Reibungsarbeiten beim Kämmen Ladungen von den Oberflächen der Haarfasern abgezogen werden und sich auf der Kammoberfläche sammeln. Das elektrische Feld und die im Vergleich zum Kamm entgegengesetzt aufgeladene Strähne tritt mit dem inneren Faraday-Käfig in Wechselwirkung. Dieser lädt sich auf der Innenseite entgegengesetzt auf (Influenz). Die Ladungsverschiebung gegenüber dem äußeren Käfig wurde am Voltmeter registriert und war ein direktes Maß für die triboelektrische Aufladung der gekämmten Haarsträhne.

Tabelle 3 Elektrostatische Aufladung(1)

Substanz	V5	V6	B3
N25	9,0	9,0	9,0
AKYP	3,0	3,0	3,0
Dehyton K	3,0	3,0	3,0
Nutrilan I	0,5	0,5	0,5
POC	-	1,0	1,0
APG 600	-	-	2,0
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100
EA (%)	92	90	73

(1) Die Angaben im oberen Block der Tabelle beziehen sich auf Gew.-% Aktivsubstanz. Die Angaben im unteren Block der Tabelle beziehen sich auf den experimentell ermittelten Wert der elektrostatischen Aufladung EA im Vergleich zu Nullmessung.

Das erfindungsgemäße Beispiel B3 zeigt einen im Vergleich zu V5 und V6 wesentlich geringeren Wert der elektrostatischen Aufladung. Geringere Wer-

...

- 14 -

te für EA bedeuten eine verminderte Tendenz der Haare, sich gegenseitig abzustößen und auseinanderzustreben ("fly-away-Effekt").

5. Bestimmung des Schaumverhaltens

Das Schaumverhalten der Reinigungsmittel wurde mit einer motorisierten Schlag-Schaum-Apparatur in Anlehnung an DIN 53902 bestimmt. Dazu wurden 340 ml einer Lösung hergestellt, die durch Verdünnen des wäßrigen Reinigungsmittels mit Leitungswasser aus Düsseldorf-Holthausen mit 18 ° dH derart hergestellt worden war, daß sie 2 Gew.-% Aktivsubstanz an Tensiden enthielt. Der Schaum wurde bei Raumtemperatur mit einer Lochplatte (Bohrungen von 1 mm Durchmesser, 10 Schläge bei einer Frequenz von 50 Schlägen/min, 13 cm Hub) erzeugt; er war sehr feinporig und entsprach somit weitgehend einem beim Shampooieren auf dem Kopf entstehenden Schaum. Die Messungen wurden ohne Fettbelastung der Tensidlösung als Doppelbestimmung durchgeführt.

Als Standard wurde das Schaumverhalten einer als gut schäumend bekannten Mischung aus

- (a) 42 Gewichtsprozent Texapon N 25 (= 12 % Aktivsubstanz),
- (b) 10 Gewichtsprozent Dehyton K (= 3 % Aktivsubstanz),
- (c) 1 Gewichtsprozent Comperlan LS (= 1 % Aktivsubstanz) und
- (d) 47 Gewichtsprozent Wasser

bestimmt. Diese Standard-Mischung wurde mit Wasser verdünnt und ebenfalls in Form einer Lösung mit 2 Gew.-% Aktivsubstanz eingesetzt. Es wurden folgende Schaummengen gemessen:

- nach 1 Minute: 240 ml
- nach 3 Minuten: 210 ml
- nach 5 Minuten: 190 ml

...

Tabelle 4: Relative Schaummenge

Substanz	V7	V8	B4
N25	9,0	9,0	9,0
AKYP	3,0	3,0	3,0
Dehyton K	3,0	3,0	3,0
Nutrilan I	0,5	0,5	0,5
POC	-	1,0	1,0
APG 600	-	-	2,0
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100
Schaum 1'	87	95	105
Schaum 3'	95	89	100
Schaum 5'	94	88	113

(1) Die Angaben im oberen Block der Tabelle beziehen sich auf Gew.-% Aktivsubstanz des wäßrigen Reinigungsmittels vor dem weiteren Verdünnen mit Wasser zu einer Lösung mit einem Gehalt an 2 % Aktivsubstanz an Tensiden. Die Angaben im unteren Block der Tabelle geben die prozentuale Schaummenge im Vergleich zum Standard an.

Das erfindungsgemäße Beispiel B4 zeigt eine im Vergleich zu V7 und V8 deutlich höhere Schaummenge.

6. Hautverträglichkeits-Untersuchungen

Zur Bestimmung der Hautverträglichkeit der Reinigungsmittel wurde die von Zeidler und Reese entwickelte in-vitro-Methode verwendet, die in der Zeitschrift *Ärztliche Kosmetologie* 13, 39-45 (1983) ausführlich dargestellt ist. Als Maß für die Hautverträglichkeit der Reinigungsmittel diente die Quellung von Schweine-Epidermis. Dazu wurde die benötigte Epidermis unmittelbar nach der Schlachtung junger Schweine gewonnen und tiefgekühlt gelagert.

Für die Messung wurden ausgestanzte Epidermisstreifen der Größe 1 cm x 6 cm 30 Minuten lang in eine Lösung getaucht, die durch Verdünnen des

- 16 -

wäßrigen Reinigungsmittels mit Wasser derart hergestellt worden war, daß sie 2 Gew.-% Aktivsubstanz an Tensiden enthielt. Die Lösung war auf 39 °C temperiert und auf pH = 6,5 eingestellt. Sodann wurde nach kurzem Spülen und Entfernen des anhaftenden Wasser durch leichtes Abpressen unter definierten Bedingungen das Gewicht der gequollenen Streifen bestimmt. Anschließend wurden die Streifen 24 Stunden über Calciumchlorid entwässert und erneut gewogen. Um Einflüsse auszuschalten, die auf spezifische Eigenschaften des jeweiligen Tieres oder den Entnahmeort (Rücken, Seite) zurückgehen, wurde jeweils eine Standardmessung durchgeführt. Dabei wird ein unmittelbar benachbarter Epidermisstreifen in gleicher Weise mit Wasser anstelle des wäßrigen Reinigungsmittels behandelt.

Die Meßwerte t für die Tensid-Behandlung und w für die Behandlung mit Wasser ergeben sich aus der Beziehung:

$$t, w = \frac{\text{Gewicht(gequollene Epidermis)} - \text{Gewicht(trockene Epidermis)}}{\text{Gewicht(trockene Epidermis)}}$$

Die standardisierte, relative Quellungsänderung Q ist schließlich definiert als

$$Q = (t/w - 1) * 100 \%$$

Der Q-Wert der wasserbehandelten Haut ist somit definitionsgemäß 0 %; negative Werte weisen auf quellungshemmende Eigenschaften hin.

Die Ergebnisse der Quellungsmessungen sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Es stellte sich heraus, daß das erfindungsgemäße Beispiel B5 im Vergleich zu V9 und V10 verbesserte Quellwerte aufweist.

...

Tabelle 5: Quellungsmessungen(1)

Substanz	V9	V10	B5
N25	9,0	9,0	9,0
AKYP	3,0	3,0	3,0
Dehyton K	3,0	3,0	3,0
Nutrilan I	0,5	0,5	0,5
POC	-	1,0	1,0
APG 600	-	-	2,0
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100
Quellwert(2)	50	44	24

- (1) Die Angaben im oberen Block der Tabelle beziehen sich auf Gew.-% Aktivsubstanz des wäßrigen Reinigungsmittels vor dem weiteren Verdünnen mit Wasser zu einer Lösung mit einem Gehalt an 2 % Aktivsubstanz an Tensiden. Die Angaben im unteren Block der Tabelle beziehen sich auf den experimentell ermittelten Quellwert Q.
- (2) Die Fehlergrenzen betragen bei allen Versuchen ± 7 .

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Wäßrige Reinigungsmittel enthaltend
 - (A) 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Aniontenside, die 1 oder 2 lipophile Reste mit 1 bis 22 C-Atomen und einen polaren Rest ausgewählt aus der Gruppe der Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonatreste und gegebenenfalls einen Polyoxyalkylenrest mit einem mittleren Alkoxyierungsgrad von 1 bis 15 enthalten,
 - (B) 0,5 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Alkylglycoside der allgemeinen Formel $R(G)_x$ worin R einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen und $(G)_x$ ein Glycosid- oder Oligoglycosidrest mit einem Oligomerisationsgrad x von 1 bis 4 ist,
 - (C) 0,1 bis 5 Gew.-% eines anionischen Polymers,
 - (D) 35 bis 98,4 Gew.-% Wasser,wobei die Summe der Komponenten (B) und (C) und nicht größer als der Gehalt an Komponente (A) ist.
2. Wäßrige Zubereitungen nach Anspruch 1, worin der Anteil der Aniontenside (A) 5 bis 30 Gew.-% beträgt.
3. Wäßrige Zubereitungen nach Anspruch 1 oder 2, worin der Anteil des Alkylglykosids (B) 1 bis 5 Gew.-% beträgt.
4. Wäßrige Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der Anteil des anionischen Polymers (C) 0,5 bis 3 Gew.-% beträgt.
5. Wäßrige Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, die zusätzlich 0,1 bis 10 Gew.-% eines anionischen Elektrolytsalzes (E) enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.


PCT/EP 92/01940

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. ⁵ : A 61 K 7/08; A 61 K 7/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int.Cl. ⁵ : A 61 K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO, A, 9 113 961 (HENKEL) 19 September 1991 see claim 1	1-5
A	DE, A, 3 503 618 (HENKEL) 7 August 1986 see the whole document	1-5
A	EP, A, 0 070 077 (PROCTER & GAMBLE) 19 Januar 1983 see claim 1; example XXI	1-5
A	EP, A, 0 358 216 (KAO CORPORATION) 14 March 1990 see page 2, line 45 - page 3, line 19 page 4, line 47	1-3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
7 October 1992 (07.10.92)		29 October 1992 (29.10.92)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9201940
SA 63587**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 07/10/92. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9113961	19-09-91	DE-A- 4007755	19-09-91
DE-A-3503618	07-08-86	CA-A- 1272960	21-08-90
		EP-A, B 0195895	01-10-86
		JP-A- 61183211	15-08-86
		US-A- 4898725	06-02-90
EP-A-0070077	19-01-83	AU-B- 556758	20-11-86
		AU-A- 8591482	19-01-84
		CA-A- 1180973	15-01-85
		DE-A- 3278670	21-07-88
		EP-A, B 0070074	19-01-83
		EP-A, B 0070075	19-01-83
		EP-A, B 0070076	19-01-83
		JP-B- 3007718	04-02-91
		JP-A- 58104625	22-06-83
		JP-B- 3007719	04-02-91
		JP-A- 58187500	01-11-83
		US-A- 4536317	20-08-85
EP-A-0358216	14-03-90	JP-A- 2231412	13-09-90
		US-A- 5015414	14-05-91

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 A61K7/08; A61K7/06		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	A61K	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
P,X	WO,A,9 113 961 (HENKEL) 19. September 1991 siehe Anspruch 1 ---	1-5
A	DE,A,3 503 618 (HENKEL) 7. August 1986 siehe das ganze Dokument ---	1-5
A	EP,A,0 070 077 (PROCTER & GAMBLE) 19. Januar 1983 siehe Anspruch 1; Beispiel XXI ---	1-5
A	EP,A,0 358 216 (KAO CORPORATION) 14. März 1990 siehe Seite 2; Zeile 45 - Seite 3, Zeile 19 Seite 4, Zeile 47 -----	1-3
<p>⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
07. OKTOBER 1992		29. 10. 92
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		FISCHER J.P. 

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9201940
 SA 63587

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 07/10/92
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07/10/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9113961	19-09-91	DE-A- 4007755	19-09-91
DE-A-3503618	07-08-86	CA-A- 1272960	21-08-90
		EP-A, B 0195895	01-10-86
		JP-A- 61183211	15-08-86
		US-A- 4898725	06-02-90
EP-A-0070077	19-01-83	AU-B- 556758	20-11-86
		AU-A- 8591482	19-01-84
		CA-A- 1180973	15-01-85
		DE-A- 3278670	21-07-88
		EP-A, B 0070074	19-01-83
		EP-A, B 0070075	19-01-83
		EP-A, B 0070076	19-01-83
		JP-B- 3007718	04-02-91
		JP-A- 58104625	22-06-83
		JP-B- 3007719	04-02-91
		JP-A- 58187500	01-11-83
		US-A- 4536317	20-08-85
EP-A-0358216	14-03-90	JP-A- 2231412	13-09-90
		US-A- 5015414	14-05-91

EPO FORM P0473

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