

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. Dezember 2003 (18.12.2003)

PCT

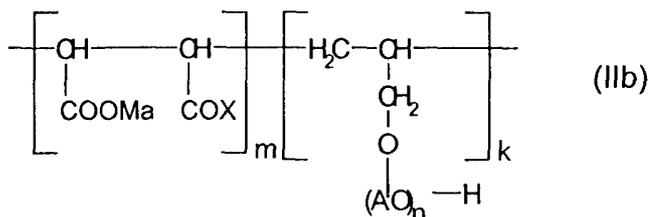
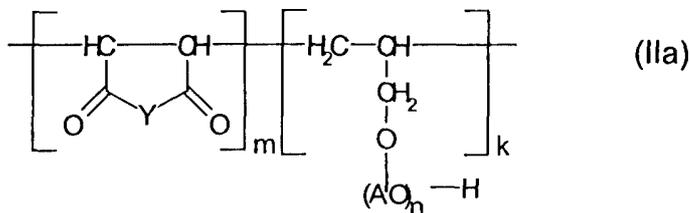
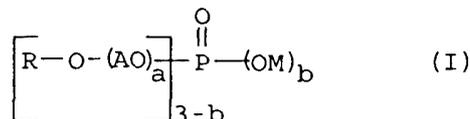
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/103620 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/42, B01F 17/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05204
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
17. Mai 2003 (17.05.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 25 122.3 6. Juni 2002 (06.06.2002) DE
- (71) Anmelder: GOLDSCHMIDT AG [DE/DE]; Goldschmidtstr. 100, 45127 Essen (DE). DEGUSSA AG [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder: BATZ-SOHN, Christoph; Riedstrasse 10a, 63454 Hanau (DE). BRANDT, Petra; Röttgersbachstrasse 23, 47169 Duisburg (DE). DIETZ, Thomas; Söllingstrasse 44, 45127 Essen (DE). HASENZAHN, Steffen; Hochstädter Landstrasse 113, 63454 Hanau (DE). JENNI, Klaus; Münstermannstrasse 49, 45357 Essen (DE). LEHMANN, Kathrin; Am Lindenfeld 33, 51377 Leverkusen (DE). MATHIAK, Ralf; Am Heimannshof 43, 45968 Gladbeck (DE). RUETTGERODT, Angela; Sandstrasse 124, 51379 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: HIGHLY CONCENTRATED AQUEOUS DISPERSIONS CONTAINING HYDROPHOBIC MICROFINE METAL OXIDE PARTICLES AND A DISPERSANT

(54) Bezeichnung: HOCHKONZENTRIERTE WÄSSRIGE DISPERSIONEN ENTHALTEND HYDROPHOBE MIKROFEINE METALLOXIDPARTIKEL UND DISPERGIERHILFSMITTEL



(57) Abstract: The invention relates to aqueous dispersions containing: A) hydrophobically coated microfine metal oxide particles and as the dispersant B) at least one of the compounds of general formula (I) and optionally C) at least one of the compounds of general formula (II) and optionally D) additional auxiliary agents and additives, E) water.

(57) Zusammenfassung: Wässrige Dispersionen enthaltend: A) hydrophob gecoatete mikrofeine Metalloxidpartikel und als Dispergierhilfsmittel B) mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und gegebenenfalls C) mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) und gegebenenfalls D) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, E) Wasser.



WO 03/103620 A1



RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

**(84) Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

Hochkonzentrierte wässrige Dispersionen enthaltend hydrophobe mikrofeine Metalloxidpartikel und Dispergierhilfsmittel

5

Die Erfindung betrifft wässrige Dispersionen enthaltend hydrophobe mikrofeine Metalloxidpartikel und als Dispergierhilfsmittel eine Kombination aus Phosphateestern und Maleinsäureanhydrid-Acrylat-Copolymeren und die Verwendung dieser Dispersionen zur Herstellung kosmetischer Formulierungen, insbesondere Sonnenschutzformulierungen.

10

Zum Schutz der Haut gegen zu intensive UV-Strahlung werden UV-Filter enthaltende kosmetische Zubereitungen, wie Cremes oder Lotionen verwendet, die auf der Haut weitgehend transparent und angenehm in der Anwendung sind.

15

Als UV-Filter enthalten sie eine oder mehrere organische Verbindungen, die im Wellenlängenbereich zwischen 290 und 400 nm absorbieren: UVB- (290 bis 320 nm); UVA-Strahlung (320 bis 400 nm).

20

Die energiereichere UVB-Strahlung verursacht die typischen Sonnenbrandsymptome und ist auch verantwortlich für die Unterdrückung der Immunabwehr, während die tiefer in die Hautschichten eindringende UVA-Strahlung die vorzeitige Alterung der Haut verursacht. Da das Zusammenwirken beider Strahlungsarten das Entstehen von lichtbedingten Hautkrebskrankungen wie Hautkrebs begünstigen soll, begann daher frühzeitig die Suche nach Möglichkeiten, den bereits erzielten UV-Schutz nochmals signifikant zu verbessern.

30

Es wurde gefunden, dass mikrofeine (ultrafeine) Pigmente auf Basis von Metalloxiden auch UV-Strahlung streuen, reflektieren und absorbieren können. Daher stellen ihre hochdispersen Formulierungen eine effektive Ergänzung der organischen UV-Filter in Sonnenschutzmitteln dar.

Mikrofeines Titandioxid wird in kosmetischen Formulierungen vielfältig verwendet, da es chemisch inert und toxikologisch unbedenklich ist und weder zu Hautirritationen noch zur Sensibilisierung führt. Es ist der derzeit am häufigsten verwendete und wichtigste mineralische Lichtschutzstoff. Neben Titandioxid wird in zunehmendem Maße mikrofeines Zinkoxid eingesetzt.

Es wird unterschieden zwischen grobteiligem Material (Pigment) und feinteiligem Material (Mikropigment). Bei den Mikropigmenten liegt die mittlere Primärteilchengröße in der Regel deutlich unter 200 nm, meist im Bereich von 10 bis 100 nm, in der Regel unter 50 nm.

Das grobteilige Pigment (0,2 bis 0,5  $\mu\text{m}$ ) absorbiert bzw. reflektiert breit und relativ gleichbleibend über den gesamten UV-Bereich und den Bereich des sichtbaren Lichtes während das feinteilige Material eine deutliche Wirkungserhöhung im UV-Bereich bei gleichzeitigem Wirkungsverlust im langwelligen UV-A und insbesondere im sichtbaren Bereich zeigt. Da nur noch wenig sichtbares Licht reflektiert wird, sind Präparate auf dieser Wirkstoffbasis daher weitgehend transparent.

Aufgrund ihrer besonders großen spezifischen Oberflächen sind die mikrofeinen  $\text{TiO}_2$ -Partikel photoaktiv und in der Lage, reaktive Spezies (z. B. Hydroxylradikale) zu generieren. Für den Einsatz in kosmetischen Mitteln ist es daher erforderlich, die photochemische Aktivität zu unterdrücken. Dies geschieht durch anorganische und organische Oberflächenkomponenten wie bei-

spielsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und/oder Fettsäure(salze), Siloxane. Diese Substanzen können chemisorptiv oder physisorptiv an der Oberfläche haften (Gitterdotierung/Coating). Dies erst führt zu Qualitäten, die sich für kosmetische Lichtschutzmittel eignen.

5

Die Primärpartikel des mikrofeinen Titandioxids liegen im trockenen Pigmentpulver nicht in isolierter Form vor, sondern bilden Aggregate und Agglomerate.

10 Als Primärpartikel bezeichnet man die kleinsten Teilchen, die bei der Herstellung der Pigmente anfallen. Primärteilchen können in Form einzelner Kristallite oder aber in Form mehrerer dicht über Flächen miteinander verwachsener Kristallite vorliegen. Als Aggregate bezeichnet man Teilchen, die sich aus mehreren  
15 Primärteilchen zusammensetzen, wobei die Primärteilchen flächig miteinander verwachsen sind. Unter einem Agglomerat versteht man einen Verband von Primärteilchen oder Aggregaten, die über anziehende Kräfte, wie z.B. Wasserstoffbrücken-Bindungen zusammengehalten werden.

20

Agglomerate sind in jedem Pigmentpulver enthalten, in kosmetischen transparenten Formulierungen jedoch unerwünscht, da sie als Partikel auf der Haut oft bereits mit dem bloßen Auge zu erkennen sind, die Transparenz als auch die UV-Schutzwirkung  
25 eines Sonnenschutzmittels mindern und sich bei Lagerung absetzen. Sie müssen daher weitgehend wieder zerkleinert werden.

Den gesamten Prozess des Einbringens, Zerteilens und gleichmäßigen Verteilens von Feststoffen in einer flüssigen Phase bezeichnet man als Dispergieren.  
30

Mit abnehmender Primärteilchengröße steigt die spezifische Oberfläche und damit die aktive Fläche zur Bildung von Aggre-

gaten und Agglomeraten, sowie für Adsorptionsvorgänge, wodurch die Stabilität von Emulsionen gefährdet werden kann.

5 Das Zerteilen der Agglomerate und Benetzen der neugeschaffenen Oberflächen ist nur mit Hilfe hoher Scherkräfte möglich und geschieht in der Praxis in einer Vielzahl von verschiedenen Spezialmaschinen, wie insbesondere Dissolvern und Kugelmühlen.

10 In der Praxis hat sich gezeigt, dass mit wachsender Feinteiligkeit der Partikel die Dispergierprobleme zunehmen, so dass der Dispergierprozess insgesamt einen der aufwendigsten Teilschritte bei der Herstellung von kosmetischen Formulierungen darstellt.

15 Die Forderungen der Praxis gehen daher dahin, den aufwendigsten Teil der Dispergierung - die Zerteilung der Agglomerate - von der Herstellung der eigentlichen kosmetischen Formulierungen zu trennen und stabile wässrige Dispersionen mit möglichst hohem Gehalt an mikrofeinem  $\text{TiO}_2$  bereitzustellen, welche vorzugsweise  
20 niedrigviskos oder zumindest noch pumpbar oder fließfähig sind.

Es wurde daher eine Vielzahl von Vorschlägen gemacht, die dieses Problem lösen sollten.

25 Die GB-A-2 206 339 beschreibt Dispersionen von Titandioxidpartikeln einer Partikelgröße von 0,01 bis 0,15  $\mu$  in organischen Ölen und Dispergierhilfsmitteln auf Basis von Polyestern, Salzen von Hydroxycarbonsäuren und/oder hydroxylgruppenfreien  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{22}$ -Fettsäuren oder deren Salzen und deren Verwendung als  
30 Sonnenschutzmittel.

So wird in der WO-A-90/06103 vorgeschlagen, die Verklumpungsneigung (Tendenz zur Reagglomeration von Titandioxidpartikeln

mit Korngrößen < 100 nm) durch Überzüge aus Phospholipiden zu reduzieren.

Die DE-A-39 41 543 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung  
5 wässriger Dispersionen von nadelförmigem feinteiligem Titan-  
dioxid, welches gegebenenfalls mit wasserhaltigen Metalloxiden  
überzogen ist, durch Vermahlen der Titandioxidpartikel in Ge-  
genwart einer Polycarbonsäure oder deren Salz als Dispersions-  
mittel und die Verwendung als Sonnenschutzmittel.

10

Diese Dispersionen weisen zwar tendenzielle Verbesserungen auf,  
haben aber immer noch den Nachteil, dass die wässrigen Disper-  
sionen nicht ausreichend hohe Gehalte an mikrofeinem TiO<sub>2</sub> ent-  
halten, bei Lagerung sedimentieren und/oder die Photoaktivität  
15 noch zu hoch ist.

Ein weiterer wesentlicher Nachteil besteht darin, dass sie in  
dem für kosmetische Formulierungen besonders bevorzugten  
pH-Bereich von ca. 5 bis 7 (pH-Wert der Hautoberfläche) nicht  
20 stabil sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, die bestehen-  
den Nachteile zu überwinden und stabile, hochkonzentrierte  
wässrige Dispersionen von mikrofeinen Metalloxidpartikeln, ins-  
besondere mikrofeinem Titandioxid, mit vergleichsweise nied-  
rigen Viskositäten herzustellen, welche auch im sauren physio-  
25 logisch günstigen pH-Bereich stabil sind.

Die Aufgabe wird gelöst, durch Verwendung von hydrophob ge-  
coateten mikrofeinen Metalloxidpartikeln und einer Kombination  
30 aus Phosphatestern und Maleinsäureanhydrid-Acrylat Copolymeren  
als Dispergierhilfsmitteln.

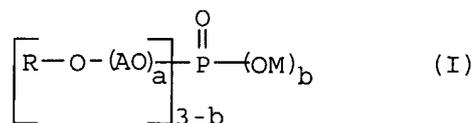
Hydrophob gecoatetes Titandioxid weist neben einer geringen photokatalytischen Aktivität eine geringe Tendenz zur Reagglo-meration auf, da insbesondere die Ausbildung von Wasserstoffbrücken über partiell vorhandene Ti-OH-Gruppen benachbarter TiO<sub>2</sub>-Partikel nicht oder nur in geringem Maße möglich ist. Da hydrophob gecoatete Titandioxide in der Regel nicht ausreichend wasserbenetzbar sind, sind wässrige Dispersionen dieser Stoffe bislang nicht bekannt.

Ein Gegenstand der Erfindung sind daher wässrige Dispersionen enthaltend

A) hydrophob gecoatete mikrofeine Metalloxidpartikel und als Dispergierhilfsmittel

15

B) mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin bedeuten

20

R ein gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen, gegebenenfalls Hydroxylgruppen enthaltender Akylrest mit 6 bis 22 C-Atomen,

25

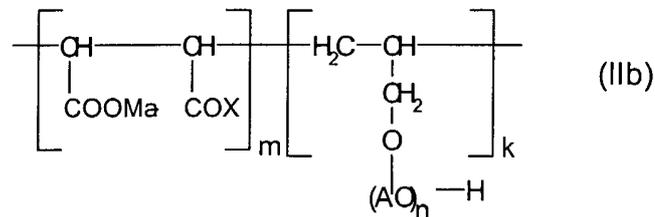
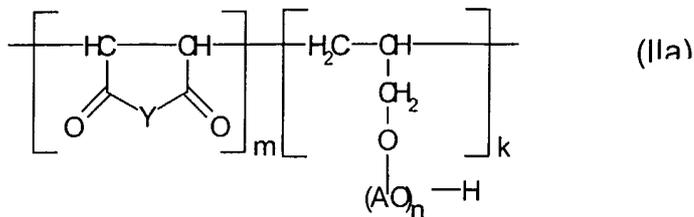
A Ethylenrest, Propylenrest, iso-Propylenrest, Butylenrest,

M H, Ammoniumion oder ein Alkalimetallkation

a 0 bis 30,

b 0 bis 2 und gegebenenfalls

C) mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



5

worin bedeuten

M Wasserstoff, ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammoniumion, organischer Aminrest

10 a 1, oder für den Fall, dass M ein zweiwertiges Metallkation ist, = 0,5

X ebenfalls  $-\text{OM}_a$  oder  $-\text{O}-(\text{C}_p\text{H}_{2p}\text{O})_q - \text{R}^1$  mit  $\text{R}^1 = \text{H}$ , aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 20 C Atomen, cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ggf. 15 substituiertes Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen,  $p = 2$  bis 4,  $q = 0$  bis 100,  $-\text{NHR}^2$  und/oder  $-\text{NR}^2_2$  mit  $\text{R}^2 = \text{R}^1$  oder  $-\text{CO}-\text{NH}_2$

Y O,  $\text{NR}^2$

$\text{A}^1$  Ethylenrest, Propylenrest, iso-Propylenrest, Butylenrest,

20 m 10 bis 30,

n 0 bis 50,

k 10 bis 30, wobei die Summe

m + k im Bereich von 20 bis 60, vorzugsweise von 20 bis 40 liegt, gegebenenfalls

D) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe

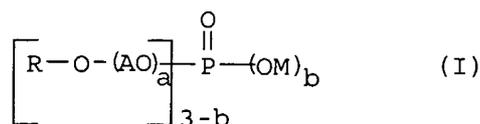
E) Wasser.

5

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der wässrigen Dispersionen gemäss Anspruch 1 zur Herstellung von kosmetischen Formulierungen.

10 Weitere Gegenstände der Erfindung sind durch die Ansprüche gekennzeichnet.

Die erfindungsgemäss verwendeten Phosphorester werden durch die allgemeine Formel (I)



15

idealisiert dargestellt.

Bedingt durch das technische Herstellungsverfahren liegen Mischungen vor, in denen die gewünschte Hauptkomponente, erfindungsgemäss vorzugsweise der Monoester und der Diester, überwiegend neben geringen Anteilen der weiteren möglichen Reaktionsprodukte vorhanden sind.

20

Sie werden hergestellt durch Umsetzung von Fettalkoholen R-OH oder Fettalkoholalkoxilaten R-O-(AO)<sub>a</sub>-H mit Phosphorsäure oder deren Derivaten nach bekannten Verfahren.

25

Die mitverwendeten Fettalkohole können nach bekannten Verfahren durch Reduktion von Fettsäuren oder deren Estern in Gegenwart von Katalysatoren hergestellt werden. Bei der Direkthydrierung werden Fettalkohole aus Triglyceriden in einem einstufigen

30

Prozess in einem Rohrreaktor mit Wasserstoff an einem Cu-/Cr-Katalysator umgesetzt, wobei als Reaktionsprodukte Fettalkohol, 1,2-Propandiol u. Wasser entstehen. Bei anderen Verfahren wird Fettalkohol aus Triglyceriden über einen Umesterungsschritt mit anschließender Hydrierung des Fettsäureesters hergestellt.

Als Fettsäuren werden einzeln oder in Mischungen Fettsäuren wie Caprylsäure, Caprinsäure, 2-Ethylhexansäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Hydroxystearinsäure (Ricinolsäure), Dihydroxystearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Petroselinolsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure, Gadoleinsäure sowie die bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallenden technischen Mischungen wie Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, und insbesondere Rapsölfettsäure, Sojaölfettsäure, Sonnenblumenölfettsäure, Tallölfettsäure mit verwendet. Geeignet sind prinzipiell alle Fettsäuren mit ähnlicher Kettenverteilung.

Der Gehalt dieser Fettsäuren bzw. Fettsäureester an ungesättigten Anteilen, wird - soweit dies erforderlich ist - durch die bekannten katalytischen Hydrierverfahren auf eine gewünschte Jodzahl eingestellt oder durch Abmischung von vollhydrierten mit nichthydrierten Fettkomponenten erzielt. Die Jodzahl, als Maßzahl für den durchschnittlichen Sättigungsgrad einer Fettsäure, ist die Jodmenge, welche von 100 g der Verbindung zur Absättigung der Doppelbindungen aufgenommen wird.

Vorzugsweise werden die Alkohole aus teilgehärteten C<sub>8/18</sub>-Kokos- bzw. Palmfettsäuren, Rapsölfettsäuren, Sonnenblumenölfettsäuren Sojaölfettsäuren und Tallölfettsäuren, mit Jodzahlen im Bereich von ca. 80 bis 150 und insbesondere aus technischen C<sub>8/18</sub>-Kokosfettsäuren eingesetzt, wobei gegebenenfalls eine Auswahl von cis-/trans-Isomeren wie elaidinsäurereiche C<sub>16/18</sub>-

Fettsäureschnitte von Vorteil sein können. Sie sind handelsübliche Produkte und werden von verschiedenen Firmen unter deren jeweiligen Handelsnamen angeboten.

- 5 Neben den Fettalkoholen können insbesondere auch Guerbetalkohole und deren Alkoxilate mitverwendet werden.

Die Alkoholalkoxilate  $R-O-(AO)_a-H$  können nach den bekannten Verfahren durch Anlagerung von Alkylenoxiden in Gegenwart von sauren oder basischen Katalysatoren erhalten werden.

10

Der Rest  $-(AO)_a-$  steht hier für Reste wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Tetrahydrofuran, vorzugsweise Ethylenoxid, wobei  $a$  für einen Durchschnittswert von bis zu 30, vorzugsweise 3 bis 15 Einheiten steht.

15

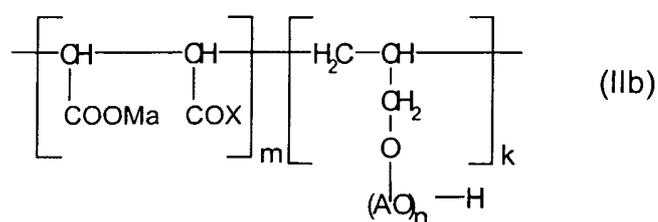
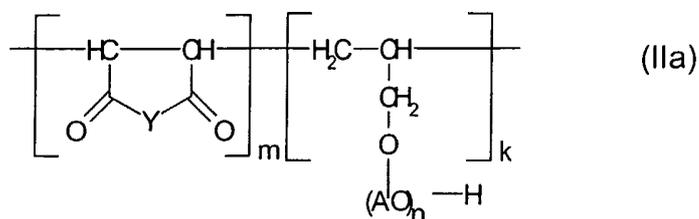
In der allgemeinen Formel bedeutet  $-(AO)_a-$  sowohl ein Homopolymerisat aus einer der genannten Alkylenoxide als auch Block-Copolymerisate oder Co-Polymerisate mit statistischer Verteilung von zwei oder mehreren der Monomeren im Polymermolekül.

20

Diese Produkte sind handelsüblich. Sie werden in Mengen von 0,5 bis 30 % bezogen auf wässrige Dispersionen, vorzugsweise von 3 bis 15 % bezogen auf wässrige Dispersionen mitverwendet.

- 25 In den erfindungsgemäß gegebenenfalls mitverwendeten Verbindungen der allgemeinen Formel II

30



5

bedeuten

M Wasserstoff, ein- oder zweiwertiges Metallkation,  
Ammoniumion, organischer Aminrest

10

a 1, oder für den Fall, dass M ein zweiwertiges Metallkation  
ist, =0,5

X ebenfalls  $-\text{OM}_a$  oder  $-\text{O}-(\text{C}_p\text{H}_{2p}\text{O})_q-\text{R}^1$  mit  $\text{R}^1 = \text{H}$ , aliphatischer  
Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 20 C Atomen, cycloali-  
15 phatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ggf.  
substituierter Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen,  $p = 2$  bis 4,  
 $q = 0$  bis 100,  $-\text{NHR}^2$  und/oder  $-\text{NR}^2_2$  mit  $\text{R}^2 = \text{R}^1$  oder  
 $-\text{CO}-\text{NH}_2$

Y O,  $\text{NR}^2$

20  $\text{A}^1$  Ethylenrest, Propylenrest, iso-Propylenrest, Butylenrest,

m 10 bis 30,

n 0 bis 50,

k 10 bis 30, wobei die Summe

m + k im Bereich von 20 bis 60, vorzugsweise von 20 bis 40 liegt.

5       -(AO)<sub>a</sub>- sowohl ein Homopolymerisat aus einer der genannten Alkylenoxide als auch Block-Copolymerisate oder Co-Polymerisate mit statistischer Verteilung von zwei oder mehreren der Monomeren im Polymermolekül,

die Einheiten

10       [ ]<sub>m</sub> und [ ]<sub>k</sub> können ebenfalls als Block-Copolymerisate oder Co-Polymerisate mit statistischer Verteilung von zwei oder mehreren der Monomeren im Polymermolekül vorliegen.

15       Diese Produkte werden in Mengen bis 30 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf wässrige Dispersionen mitverwendet.

20       Als mikrofeine Metalloxidpartikel können grundsätzlich alle in den jeweiligen Anwendungsgebieten üblichen Metalloxide verwendet werden. Die Bezeichnung „mikrofein“ oder „ultrafein“ bezieht sich dabei auf Primärpartikelgrößen von im Durchschnitt < ca. 250 nm, vorzugsweise auf ca. 100 nm und darunter. Für die Verwendung in kosmetischen Formulierungen beschränkt sich die Auswahl naturgemäß auf die aus toxikologischer und dermatologischer Sicht unbedenklichen Verbindungen wie vorzugsweise  
25       Ceroxid, Zinkoxid, Eisenoxid und insbesondere Titandioxid.

30       Die erfindungsgemäß mitverwendeten mikrofeinen Metalloxidpartikel sind handelsübliche Produkte, die unter den jeweiligen Markennamen, auch mit anorganischen oder organischen Beschichtungen, erhältlich sind, wie beispielsweise Micro Titanium Dioxide MT-500B, MT-100 Z und MT-100 TV (alle Tri-K-Tayca), UV-Titan M 160, M 262, X 161 (alle Kemira), Eusolex T-2000

(Merck), Uvinul TiO<sub>2</sub> (BASF), Titandioxid T-805 und Titandioxid T-817 (beide Degussa).

5 Erfindungsgemäß bevorzugt wird Titandioxid mit mittleren Primärpartikelgrößen von < ca. 250 nm, vorzugsweise < 100 nm und insbesondere im Bereich von 10 bis 100, welche mit Fettsäure(salzen) und insbesondere Alkylsilanen überzogen sind.

10 Als besonders vorteilhaft hat sich hier das Titandioxid T 805 (Degussa) erwiesen. Titandioxid T 805 besteht kristallographisch aus etwa 80 % Anatas und etwa 20 % Rutil und hat eine mittlere Primärpartikelgröße von etwa 21 nm und ist mit Trialkoxyoctylsilan geccoatet. Es zeichnet sich durch verminderte Photoaktivität, verringerte Oberflächenaktivität, hohe  
15 kosmetische Akzeptanz, sehr gute Wasserfestigkeit aus.

Zusätzlich zu den genannten Komponenten können bei Bedarf weitere auf diesem Gebiet bekannte Hilfs- und Zusatzstoffe mitverwendet werden wie Ethanol, Propanol, Butanol, Propylenglycol, Butylenglycol, Pentylenglycol, Hexylenglycol, Alkoxilate, Glykolether, Glykole, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polybutylenglykole, Glycerinesterethoxylate, Glycerin, Polyglycerin, Sorbitol, Sucrose, Fructose, Galactose, Mannose, Polysorbate, Stärke, Xanthan Gum, Carrageenan Gum, Cellulose-  
20 Derivate, Alginate, Glycol Ester, Sorbitanester, Trübungsmittel, Solubilisatoren, ethoxylierte Fettalkohole, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Puffer-Systeme, Cholesterin, Panthothensäure, Ascorbinsäure, Polyacrylsäuren, Carbomere.

30

Die erfindungsgemäßen Dispersionen werden vorzugsweise zur Herstellung kosmetischer Formulierungen wie Make-up, colorierte Puder, Lippenstifte, Haarcolorierungsmittel, Tagescremes und insbesondere Sonnenschutzpräparaten verwendet und können in den

üblichen Formen wie beispielsweise als W/O- oder O/W-Dispersionen (Emulsionen), Gele, Cremes, Lotionen, Sprays vorliegen.

Die erhaltenen Dispersionen zeichnen sich durch hohe Feinteiligkeit des dispergierten Feststoffes, langfristige Lagerstabilität, niedrige Viskosität und hohe Photostabilität aus.

Die Viskosität wird gemessen mit einem Brookfield RVT, Spindel 5, nach den Angaben des Herstellers und liegt bei Raumtemperatur bei 10 Umdrehungen pro Minute (Upm) zwischen 10 und 40.000 mPas.

Als ein Merkmal für die elektrostatische Stabilisierung einer Dispersion kann das Zetapotential herangezogen werden.

15

Das Zetapotential ist das nach außen wirksame Potential der Teilchen und stellt ein Maß der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen einzelnen Partikeln dar. Es spielt eine Rolle bei der Stabilisierung von Suspensionen und insbesondere von Dispersionen mit dispergierten mikrofeinen Partikeln. Bei einem Zetapotentialwert von  $< \text{als } -20 \text{ mV}$  oder  $> +20 \text{ mV}$  besteht eine starke Abstoßung zwischen den Partikeln, die Dispersionen bleiben stabil. Bei Werten innerhalb dieses Bereichs wird die Abstoßung so gering, dass die van-der-Waal'schen Kräfte die Bildung von Agglomeraten erlauben und es zur unerwünschten Sedimentation der Partikel führt.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen sind nach den auf diesem Gebiet allgemein bekannten Verfahren herstellbar, wobei als Mischgeräte Dispermaten mit Zahnscheiben, Perlmühlen, Rotor-Stator-Systeme, oder der Scandex-Schüttler verwendet werden.

Zweckmäßiger Weise werden die Dispergieradditive und ggf. mitverwendete Polyole in dem Wasser vorgelegt und das Pigment un-

ter angemessenem Rühren eingestreut. Die so erhaltene Pre-dispersion wird anschließend fein dispergiert.

Die wässrigen Dispersionen enthalten:

5

5 bis 80 Gew.-% der Komponente A), insbesondere 20 bis 60 %,  
0,5 bis 30 Gew.-% der Komponente B), insbesondere 3 bis 15 %,  
0 bis 30 Gew.-% der Komponente C), insbesondere 1 bis 15 %,  
0 bis 20 Gew.-% der Komponente D), insbesondere 1 bis 10 %,   
10 ad 100 Gew.-% Wasser.

Als Hilfs- und Zusatzstoffe können mitverwendet werden Glyce-  
rin, Propylenglycol, Butylenglykol und höhere Glykole, Polygly-  
cerine, Sorbitol und vergleichbare Zuckeralkohole sowie 0,1 bis  
15 0,5 % wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Konservie-  
rungsmittel.

Formulierungsbeispiele:

Beispiel 1 bis 4:

Beispiel	1	2	3	4
TiO <sub>2</sub> (Degussa T 805)	40.0 %	40.0 %	40.0 %	40.0 %
Verbindung der Formel II (MW 15.000)	7.0 %	6.0 %	5.0 %	8.0 %
Rewophat <sup>®</sup> EAK 8190 Verbindung der Formel I	5.0 %	6.0 %	7.0 %	-
Guerbetalkohol C12 EO-4-Phosphat Formel I, b = 1 bis 2; M = H	-	-	-	6.0 %
Glycerin	10.0 %	10.0 %	10.0 %	10.0 %
Wasser	38.0 %	38.0 %	38.0 %	36.0 %
Viskosität (mPas)	340	477	430	1.400

Beispiel 5 bis 9:

Beispiel	5	6	7	8
UV-Titan M 160 <sup>(1)</sup>	40.0 %			
UV-Titan M 262 <sup>(2)</sup>	-	40 %	40 %	40 %
Verbindung der Formel II (MW 15.000)	0.5 %	11.8 %	0.5 %	-
Guerbetalkohol C18 EO-4-Phosphat Formel I, b = 1 bis 2; M = H	15.5 %	0.5 %	11.5 %	14 %
Glycerin	10.0 %	10.0 %	10.0 %	10 %
Wasser	34.0 %	37.7 %	38.0 %	36 %
Viskosität (mPas)	1.200	600	100	360

5 <sup>(1)</sup> Handelsprodukt der Firma Kemira, Finnland; mit Stearinsäure  
gecoatet.

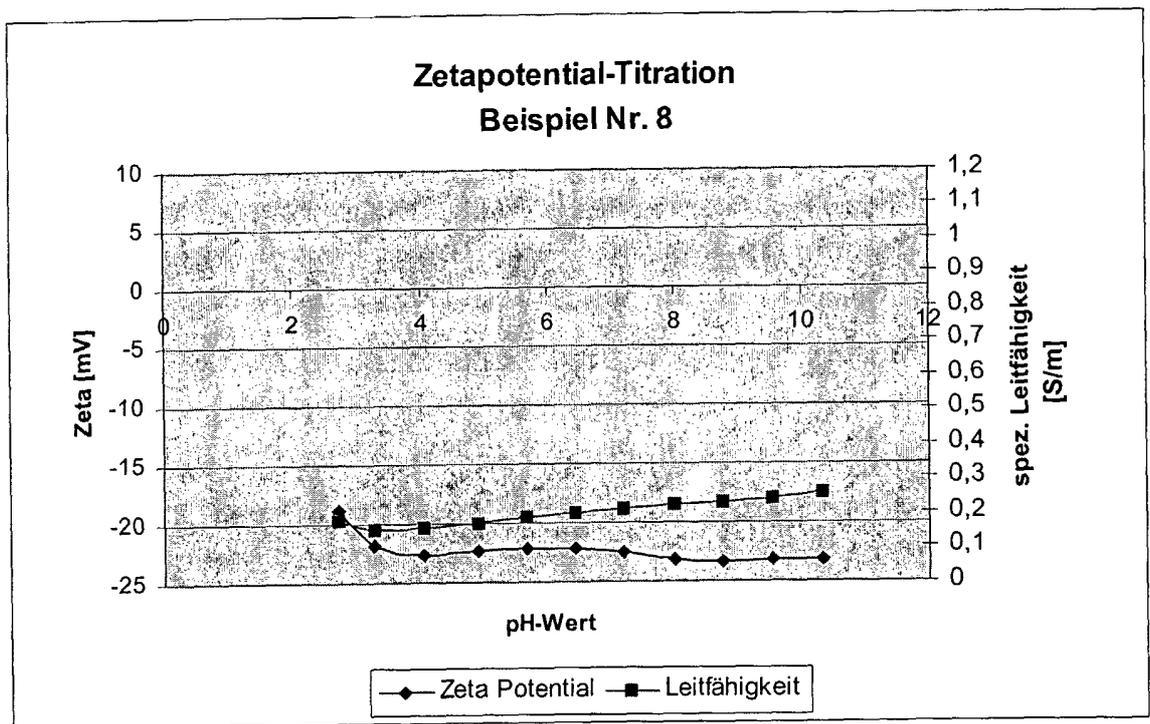
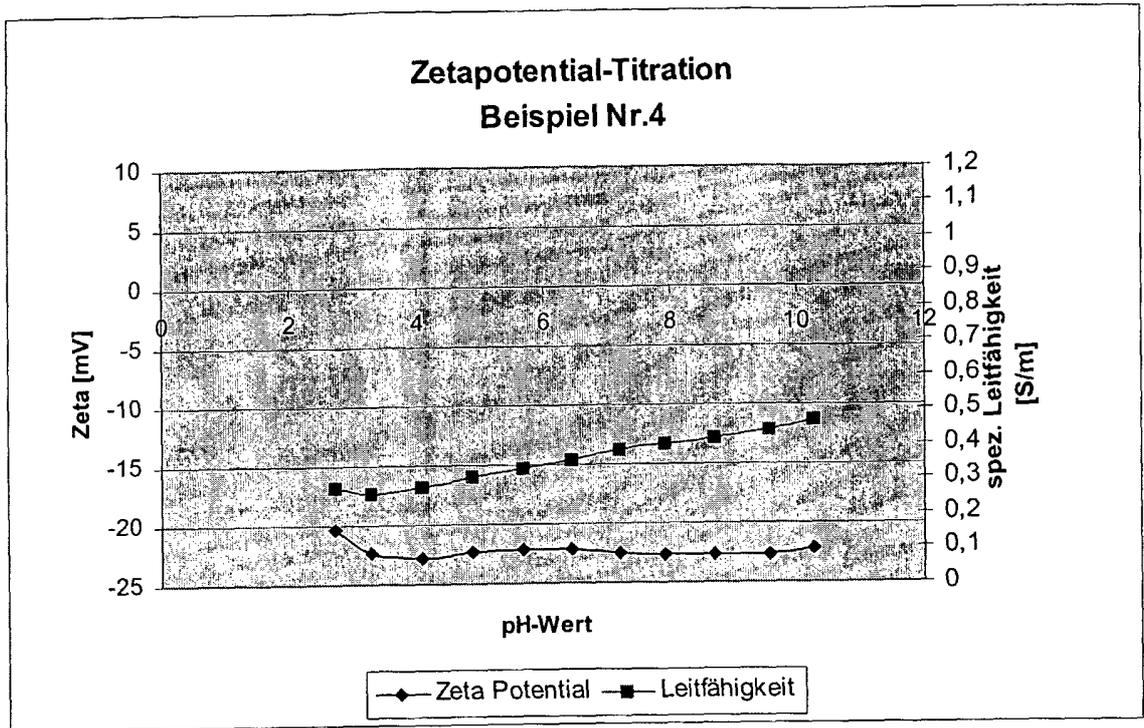
<sup>(2)</sup> Handelsprodukt der Firma Kemira, Finnland; mit Dimethicone  
gecoatet.

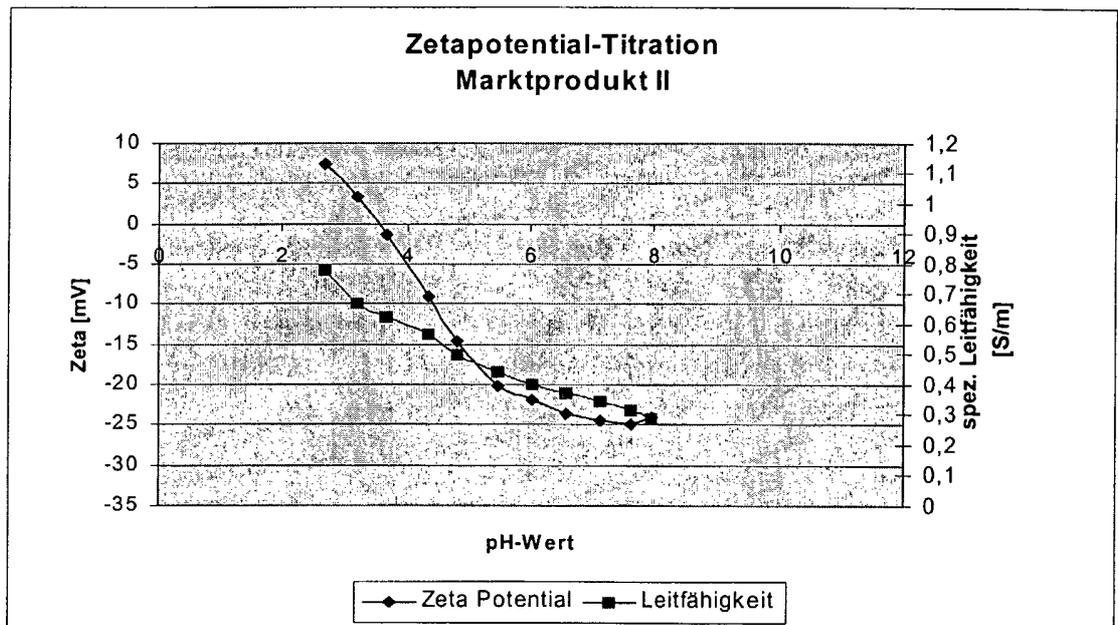
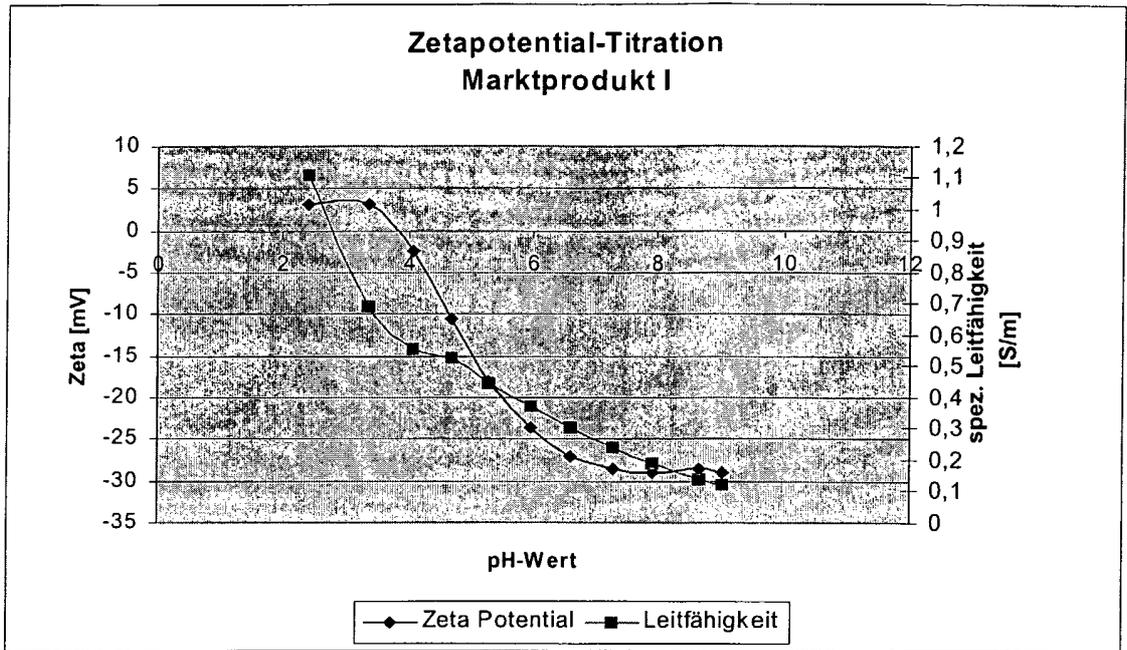
Beispiel 9:

Beispiel	9
TiO <sub>2</sub> (Degussa T 805)	40.0 %
Verbindung der Formel II (MW 15.000)	3.0 %
Guerbetalkohol C18-4, EO-4-Phosphat Formel I, b = 1 bis 2; M = H	9.0 %
Glycerin	10.0 %
Wasser	38.0 %
Viskosität (mPas)	2.800

5 Bestimmung des Zeta-Potentials:

Die Messungen wurden mit dem Gerät DT-1200 der Firma Dispersion Technology, USA nach der CVI-Methode (colloidal vibration current) durchgeführt.





Aus den Kurven ist ersichtlich, dass das Zeta-Potential der erfindungsgemäßen Dispersionen im gesamten für kosmetische Formulierungen relevanten pH-Bereich und auch darüber hinaus < -20 mV beträgt, d.h. die Dispersionen ausgeprägt stabil sind.

5

Demgegenüber weisen handelsübliche, für kosmetische Formulierungen verwendete TiO<sub>2</sub>-Dispersionen nur in einem relativ engen pH-Bereich ein ausreichendes Zeta-Potential auf und erreichen im kosmetisch interessanten pH-Bereich, um ca. 3 bis 5, den isoelektrischen Punkt.

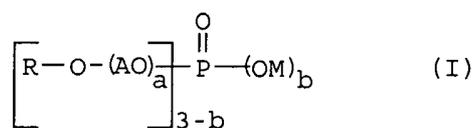
10

Patentansprüche:

1) Wässrige Dispersionen enthaltend:

5 A) hydrophob gecoatete mikrofeine Metalloxidpartikel und

B) mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



10

worin bedeuten

15 R ein gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen, gegebenenfalls Hydroxylgruppen enthaltender Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen,

A Ethylenrest, Propylenrest, iso-Propylenrest, Butylenrest,

M H, Ammoniumion oder ein Alkalimetallkation

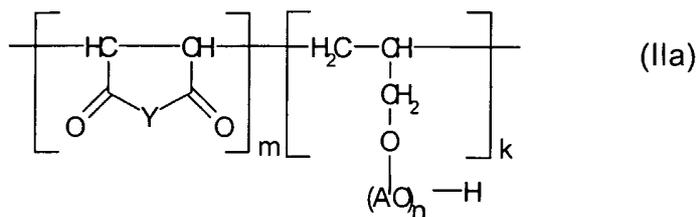
20

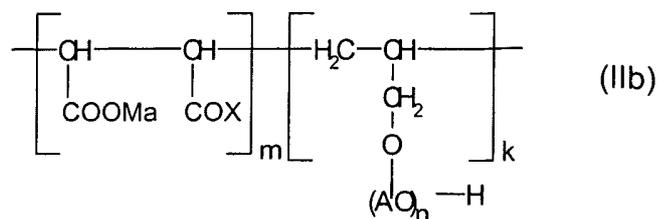
a 0 bis 30,

b 0 bis 2 und gegebenenfalls

C) mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

25





- 5      worin bedeuten
- M      Wasserstoff, ein- oder zweiwertiges Metallkation,  
           Ammoniumion, organischer Aminrest
- a      1, oder für den Fall, dass M ein zweiwertiges Metallkation  
           ist, = 0,5
- 10     X      ebenfalls  $-\text{OM}_a$  oder  $-\text{O}-(\text{C}_p\text{H}_{2p}\text{O})_q - \text{R}^1$  mit  $\text{R}^1 = \text{H}$ , aliphatischer  
           Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 20 C Atomen, cycloali-  
           phatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ggf.  
           substituierter Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen,  $p = 2$  bis 4,  
            $q = 0$  bis 100,  $-\text{NHR}^2$  und/oder  $-\text{NR}^2_2$  mit  $\text{R}^2 = \text{R}^1$  oder
- 15      $-\text{CO}-\text{NH}_2$
- Y      O,  $\text{NR}^2$
- $\text{A}^1$     Ethylenrest, Propylenrest, iso-Propylenrest, Butylenrest,  
           m      10 bis 30,  
           n      0 bis 50,
- 20     k      10 bis 30, wobei die Summe  
           m + k im Bereich von 20 bis 60, vorzugsweise von 20 bis 40  
           liegt,  
           gegebenenfalls
- D) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe
- 25     E) Wasser.

2.      Wässrige Dispersionen gemäss Anspruch 1, dadurch gekenn-  
           zeichnet, dass R ein Fettalkoholrest mit 6 bis 22 C-Atomen,

vorzugsweise von 12 bis 18 C-Atomen ist und a einen Wert zwischen 1 und 30, vorzugsweise von 3 bis 15 bedeutet.

- 5 3. Wässrige Dispersionen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R ein Guerbetalkoholrest mit 6 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise von 12 bis 18 C-Atomen ist und a einen Wert zwischen 1 und 30, vorzugsweise von 3 bis 15 bedeutet.
- 10 4. Wässrige Dispersionen gemäss den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersionen 20 bis 60 Gew.-% mikrofeine Metalloxidpartikel enthalten.
- 15 5. Wässrige Dispersionen gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als mikrofeine Metalloxidpartikel mit Trialkoxyoctylsilan hydrophob gecoatetes Zinkoxid und/oder Titandioxid mitverwendet wird.
- 20 6. Wässrige Dispersionen gemäss den Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Primärpartikelgrößen der Metalloxide zwischen 10 und 100 nm liegen.
- 25 7. Wässrige Dispersionen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente C) Verbindungen der allgemeinen Formel II mitverwendet werden, worin  $A^1$  ein Ethylenrest ist, m 10 bis 30, n 5 bis 20, k 10 bis 30 und wobei die Summe  $m + k$  im Bereich von 20 bis 40 liegt.
- 30 8. Wässrige Dispersionen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente B) Verbindungen der allgemeinen Formel II mitverwendet werden, worin R ein gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen, gegebenenfalls Hydroxylgruppen enthaltender Akylrest mit 8

bis 18 C-Atomen, A ein Ethylenrest, M = H oder ein Alkali-  
metall, a 1 bis 30, b 1 oder 2, bedeuten.

- 5 9. Wässrige Dispersionen gemäss den Ansprüchen 1 bis 3, da-  
durch gekennzeichnet, dass die Viskositäten, gemessen mit  
einem Brookfield RVT, Spindel 5, 10 Upm, zwischen 10 und  
40.000 mPas liegen.
- 10 10. Verwendung der wässrigen Dispersionen gemäss Anspruch 1 zur  
Herstellung von kosmetischen Formulierungen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/05204

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A61K7/42 B01F17/00

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)  
IPC 7 A61K B01F

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 practical, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 41614 A (LUKENBACH ELVIN R ;HOLLAND JEAN (US); STUTZMAN RALPH (US); JOHNSON) 27 December 1996 (1996-12-27) claims 1-4,6; examples 24-26 ----	1,2,6,9, 10
X	US 5 902 569 A (KOZAKI SHUNJI ET AL) 11 May 1999 (1999-05-11) examples 4,19 ----	1,6,9,10
A	WO 97 15382 A (DU PONT) 1 May 1997 (1997-05-01) claims 1,12; example 11 ----	1-10
A	EP 0 559 320 A (TIOXIDE SPECIALTIES LTD) 8 September 1993 (1993-09-08) claims 1-16 ----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.  Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>*G* document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search  <b>16 September 2003</b>	Date of mailing of the international search report  <b>30/09/2003</b>
---	---

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <b>Pregetter, M</b>
--	---

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/05204

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 49099 A (CHANE CHING JEAN YVES ;AUPAIX NICOLE (FR); RHONE POULENC CHIMIE (F) 24 August 2000 (2000-08-24) -----	
A	US 6 051 627 A (HOLBROOK MARK ET AL) 18 April 2000 (2000-04-18) the whole document -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/05204

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date			
WO 9641614	A	27-12-1996	AU 6540996	A 09-01-1997			
			BR 9609618	A 21-12-1999			
			CA 2224173	A1 27-12-1996			
			CN 1192674	A 09-09-1998			
			CZ 9703969	A3 15-07-1998			
			EP 0831766	A1 01-04-1998			
			HU 9900925	A2 30-08-1999			
			JP 2002515851	T 28-05-2002			
			NZ 313369	A 28-01-2000			
			PL 323870	A1 27-04-1998			
			TW 482683	B 01-04-2002			
			WO 9641614	A1 27-12-1996			
			US 5980871	A 09-11-1999			
			US 2001001659	A1 24-05-2001			
			ZA 9604872	A 08-12-1997			
US 5902569	A	11-05-1999	AU 701804	B2 04-02-1999			
			AU 4890596	A 02-10-1996			
			CN 1183038	A ,B 27-05-1998			
			DE 69616767	D1 13-12-2001			
			DE 69616767	T2 18-07-2002			
			EP 0814758	A1 07-01-1998			
			JP 9100112	A 15-04-1997			
			WO 9628137	A1 19-09-1996			
			TW 434027	B 16-05-2001			
			WO 9715382	A	01-05-1997	AU 7438196	A 15-05-1997
WO 9715382	A1 01-05-1997						
EP 0559320	A	08-09-1993	AT 191140	T 15-04-2000			
			AU 658966	B2 04-05-1995			
			AU 3205493	A 02-09-1993			
			CA 2088305	A1 30-08-1993			
			DE 69328209	D1 04-05-2000			
			DE 69328209	T2 24-08-2000			
			EP 0559320	A2 08-09-1993			
			ES 2144443	T3 16-06-2000			
			GB 2264487	A ,B 01-09-1993			
			JP 6039272	A 15-02-1994			
			US 5543135	A 06-08-1996			
ZA 9300894	A 13-09-1993						
WO 0049099	A	24-08-2000	FR 2789602	A1 18-08-2000			
			AU 759998	B2 01-05-2003			
			AU 2676000	A 04-09-2000			
			BR 0008341	A 02-04-2002			
			CA 2360830	A1 24-08-2000			
			CN 1344303	T 10-04-2002			
			EP 1157072	A1 28-11-2001			
			WO 0049099	A1 24-08-2000			
			JP 2002542311	T 10-12-2002			
			NO 20014000	A 17-10-2001			
			US 6051627	A	18-04-2000	AT 194782	T 15-08-2000
						AU 704870	B2 06-05-1999
						AU 7312596	A 19-06-1997
BR 9611767	A 13-07-1999						
CA 2236752	A1 05-06-1997						

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/05204

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6051627	A	CN 1203538 A , B	30-12-1998
		DE 69609423 D1	24-08-2000
		DE 69609423 T2	21-12-2000
		EP 0863795 A1	16-09-1998
		WO 9719748 A1	05-06-1997
		JP 2000501332 T	08-02-2000
		NO 982471 A	02-06-1998
		PL 326885 A1	26-10-1998
		RU 2170742 C2	20-07-2001

---

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05204

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 A61K7/42 B01F17/00

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 A61K B01F

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 41614 A (LUKENBACH ELVIN R ;HOLLAND JEAN (US); STUTZMAN RALPH (US); JOHNSON) 27. Dezember 1996 (1996-12-27) Ansprüche 1-4,6; Beispiele 24-26 ---	1,2,6,9, 10
X	US 5 902 569 A (KOZAKI SHUNJI ET AL) 11. Mai 1999 (1999-05-11) Beispiele 4,19 ---	1,6,9,10
A	WO 97 15382 A (DU PONT) 1. Mai 1997 (1997-05-01) Ansprüche 1,12; Beispiel 11 ---	1-10
A	EP 0 559 320 A (TIOXIDE SPECIALTIES LTD) 8. September 1993 (1993-09-08) Ansprüche 1-16 ---	
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*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)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. September 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pregetter, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/05204

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00 49099 A (CHANE CHING JEAN YVES ;AUPAIX NICOLE (FR); RHONE POULENC CHIMIE (F) 24. August 2000 (2000-08-24) -----	
A	US 6 051 627 A (HOLBROOK MARK ET AL) 18. April 2000 (2000-04-18) das ganze Dokument -----	

## INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05204

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung			
WO 9641614	A	27-12-1996	AU	6540996 A	09-01-1997			
			BR	9609618 A	21-12-1999			
			CA	2224173 A1	27-12-1996			
			CN	1192674 A	09-09-1998			
			CZ	9703969 A3	15-07-1998			
			EP	0831766 A1	01-04-1998			
			HU	9900925 A2	30-08-1999			
			JP	2002515851 T	28-05-2002			
			NZ	313369 A	28-01-2000			
			PL	323870 A1	27-04-1998			
			TW	482683 B	01-04-2002			
			WO	9641614 A1	27-12-1996			
			US	5980871 A	09-11-1999			
			US	2001001659 A1	24-05-2001			
			ZA	9604872 A	08-12-1997			
US 5902569	A	11-05-1999	AU	701804 B2	04-02-1999			
			AU	4890596 A	02-10-1996			
			CN	1183038 A ,B	27-05-1998			
			DE	69616767 D1	13-12-2001			
			DE	69616767 T2	18-07-2002			
			EP	0814758 A1	07-01-1998			
			JP	9100112 A	15-04-1997			
			WO	9628137 A1	19-09-1996			
			TW	434027 B	16-05-2001			
WO 9715382	A	01-05-1997	AU	7438196 A	15-05-1997			
			WO	9715382 A1	01-05-1997			
EP 0559320	A	08-09-1993	AT	191140 T	15-04-2000			
			AU	658966 B2	04-05-1995			
			AU	3205493 A	02-09-1993			
			CA	2088305 A1	30-08-1993			
			DE	69328209 D1	04-05-2000			
			DE	69328209 T2	24-08-2000			
			EP	0559320 A2	08-09-1993			
			ES	2144443 T3	16-06-2000			
			GB	2264487 A ,B	01-09-1993			
			JP	6039272 A	15-02-1994			
			US	5543135 A	06-08-1996			
ZA	9300894 A	13-09-1993						
WO 0049099	A	24-08-2000	FR	2789602 A1	18-08-2000			
			AU	759998 B2	01-05-2003			
			AU	2676000 A	04-09-2000			
			BR	0008341 A	02-04-2002			
			CA	2360830 A1	24-08-2000			
			CN	1344303 T	10-04-2002			
			EP	1157072 A1	28-11-2001			
			WO	0049099 A1	24-08-2000			
			JP	2002542311 T	10-12-2002			
			NO	20014000 A	17-10-2001			
			US 6051627	A	18-04-2000	AT	194782 T	15-08-2000
						AU	704870 B2	06-05-1999
AU	7312596 A	19-06-1997						
BR	9611767 A	13-07-1999						
CA	2236752 A1	05-06-1997						

**INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05204

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6051627 A		CN 1203538 A , B	30-12-1998
		DE 69609423 D1	24-08-2000
		DE 69609423 T2	21-12-2000
		EP 0863795 A1	16-09-1998
		WO 9719748 A1	05-06-1997
		JP 2000501332 T	08-02-2000
		NO 982471 A	02-06-1998
		PL 326885 A1	26-10-1998
		RU 2170742 C2	20-07-2001

---