

(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]; Gold-  
schmidtstr. 100, 45127 Essen (DE). **DEGUSSA AG**  
[DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474 Düsseldorf (DE).

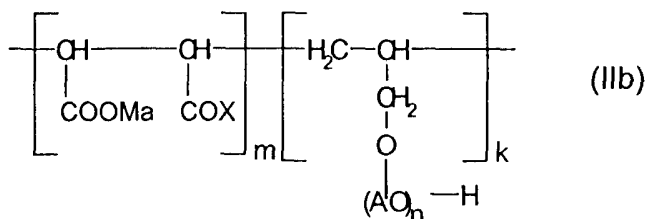
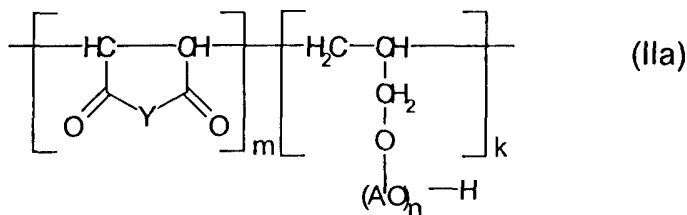
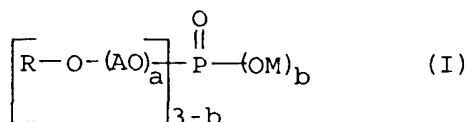
(72) Erfinder: **BATZ-SOHN, Christoph**; Riedstrasse 10a,  
63454 Hanau (DE). **BRANDT, Petra**; Röttgersbach-  
strasse 23, 47169 Duisburg (DE). **DIETZ, Thomas**;  
Söllingstrasse 44, 45127 Essen (DE). **HASENZAHN,**  
**Steffen**; Hochstädter Landstrasse 113, 63454 Hanau (DE).  
**JENNI, Klaus**; 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 Hautkrebserkrankungen wie Hautkrebs begünstigen soll, begann daher frühzeitig die Suche nach Möglichkeiten, den bereits erzielten UV-Schutz nochmals signifikant zu verbessern.

25

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.

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

10

Diese Dispersionen weisen zwar tendenzielle Verbesserungen auf, haben aber immer noch den Nachteil, dass die wässrigen Dispersionen nicht ausreichend hohe Gehalte an mikrofeinem  $\text{TiO}_2$  enthalten, 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 bestehenden Nachteile zu überwinden und stabile, hochkonzentrierte wässrige Dispersionen von mikrofeinen Metalloxidpartikeln, insbesondere mikrofeinem Titandioxid, mit vergleichsweise niedrigen Viskositäten herzustellen, welche auch im sauren physiologisch günstigen pH-Bereich stabil sind.  
25

Die Aufgabe wird gelöst, durch Verwendung von hydrophob gecoateten mikrofeinen Metalloxidpartikeln und einer Kombination aus Phosphateestern und Maleinsäureanhydrid-Acrylat Copolymeren als Dispergierhifsmitteln.  
30

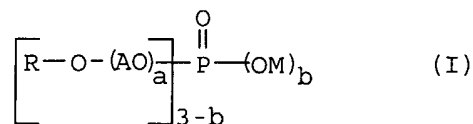
Hydrophob gecoatetes Titandioxid weist neben einer geringen photokatalytischen Aktivität eine geringe Tendenz zur Reagglo-  
meration auf, da insbesondere die Ausbildung von Wasserstoff-  
brücken über partiell vorhandene Ti-OH-Gruppen benachbarter  
5 TiO<sub>2</sub>-Partikel nicht oder nur in geringem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

10 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 Mehr-  
fachbindungen, gegebenenfalls Hydroxylgruppen enthal-  
tender Akylrest mit 6 bis 22 C-Atomen,

25 A Ethylenrest, Propylenrest, iso-Propylenrest, Butylen-  
rest,

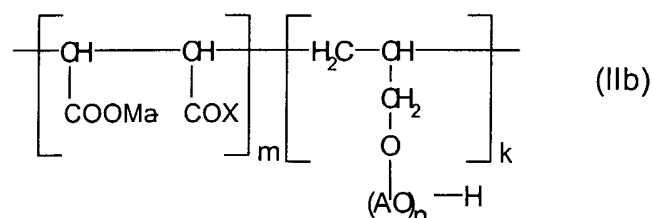
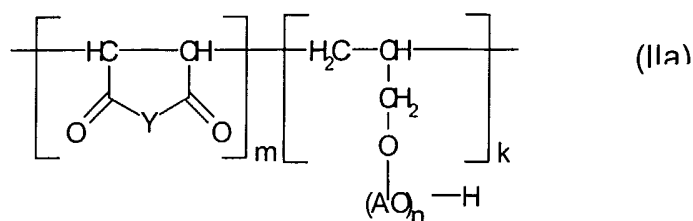
M H, Ammoniumion oder ein Alkalimetallkation

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. substituierter Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen,  $p = 2$  bis 4, 15  $q = 0$  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

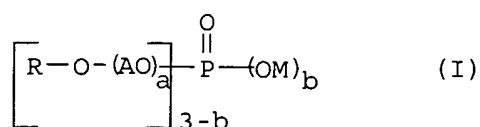
E) Wasser.

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 mitverwendet. 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.

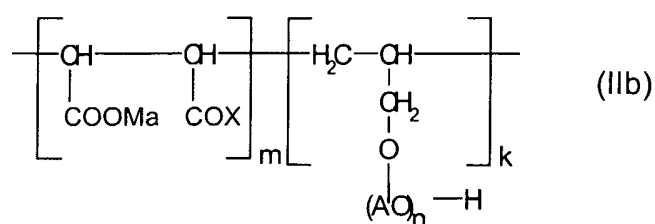
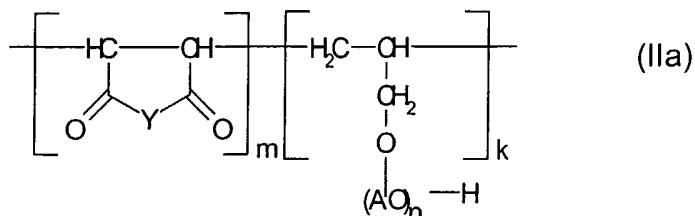
10 Der Rest  $-(AO)_a-$  steht hier für Reste wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Tetrahydrofuran, vorzugsweise Ethylenoxid, wobei  $a$  für einen Durchschnittswert von bis zu 30, vorzugsweise 3 bis 15 Einheiten steht.

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.

Die erfindungsgemäß mitverwendeten mikrofeinen Metalloxidpartikel sind handelsübliche Produkte, die unter den jeweiligen  
30       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 gecoatet. 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  $< -20$  mV oder  $> +20$  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.

20

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.

25

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<br>Formel II<br>(MW 15.000)                             | 7.0 %  | 6.0 %  | 5.0 %  | 8.0 %  |
| Rewophat <sup>®</sup> EAK 8190<br>Verbindung der<br>Formel I           | 5.0 %  | 6.0 %  | 7.0 %  | -      |
| Guerbetalkohol C12<br>EO-4-Phosphat<br>Formel I,<br>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<br>Formel II<br>(MW 15.000)                             | 0.5 %  | 11.8 % | 0.5 %  | -    |
| Guerbetalkohol C18<br>EO-4-Phosphat<br>Formel I,<br>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  |

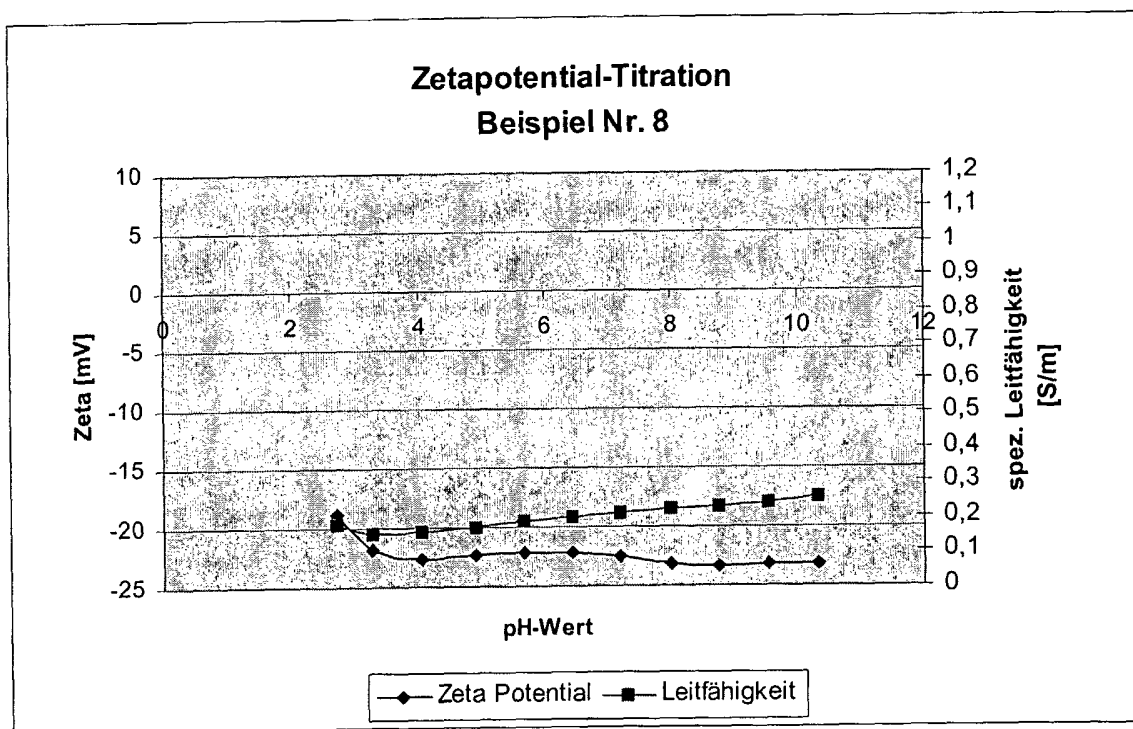
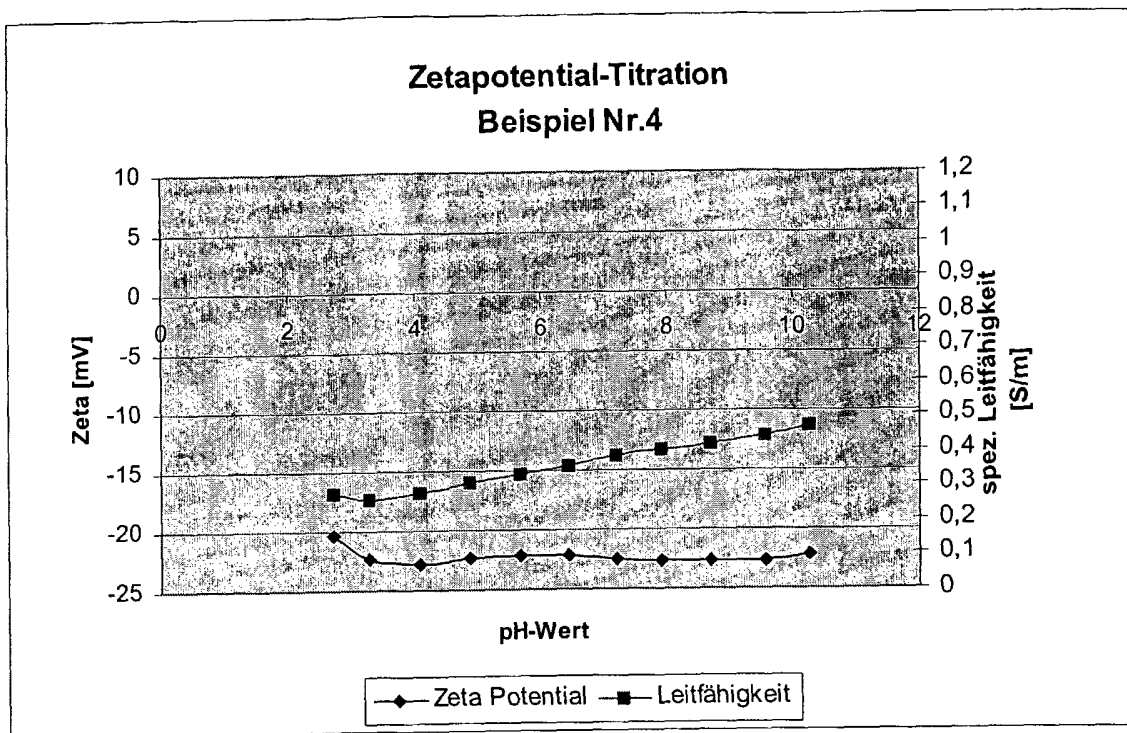
- 5      <sup>(1)</sup> Handelsprodukt der Firma Kemira, Finnland; mit Stearinsäure  
gecoatet.
- <sup>(2)</sup> Handelsprodukt der Firma Kemira, Finnland; mit Dimethicone  
gecoatet.

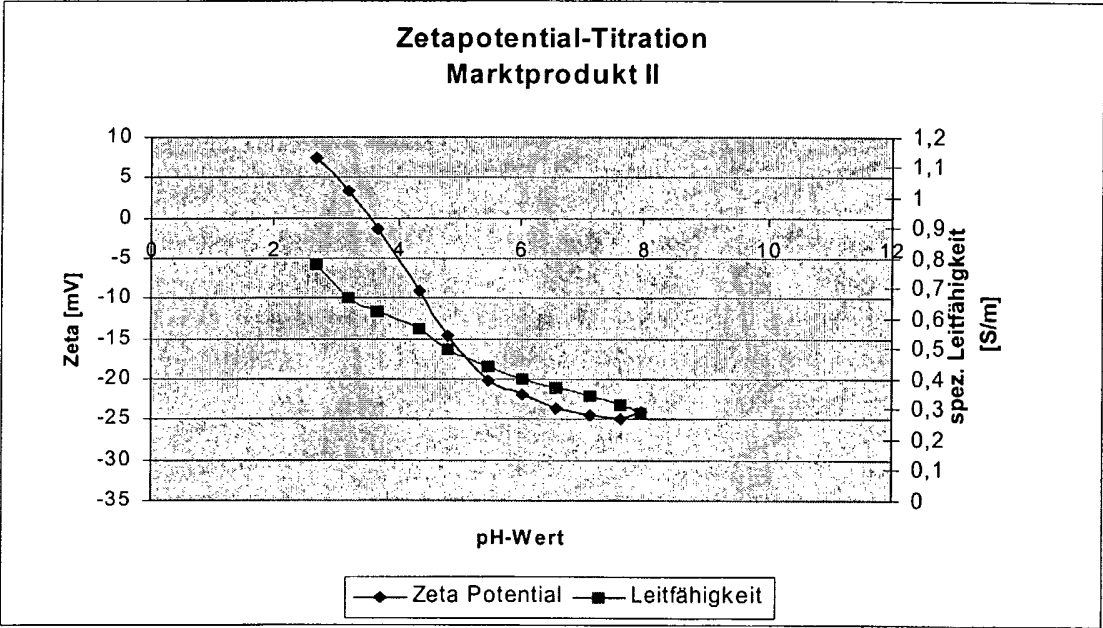
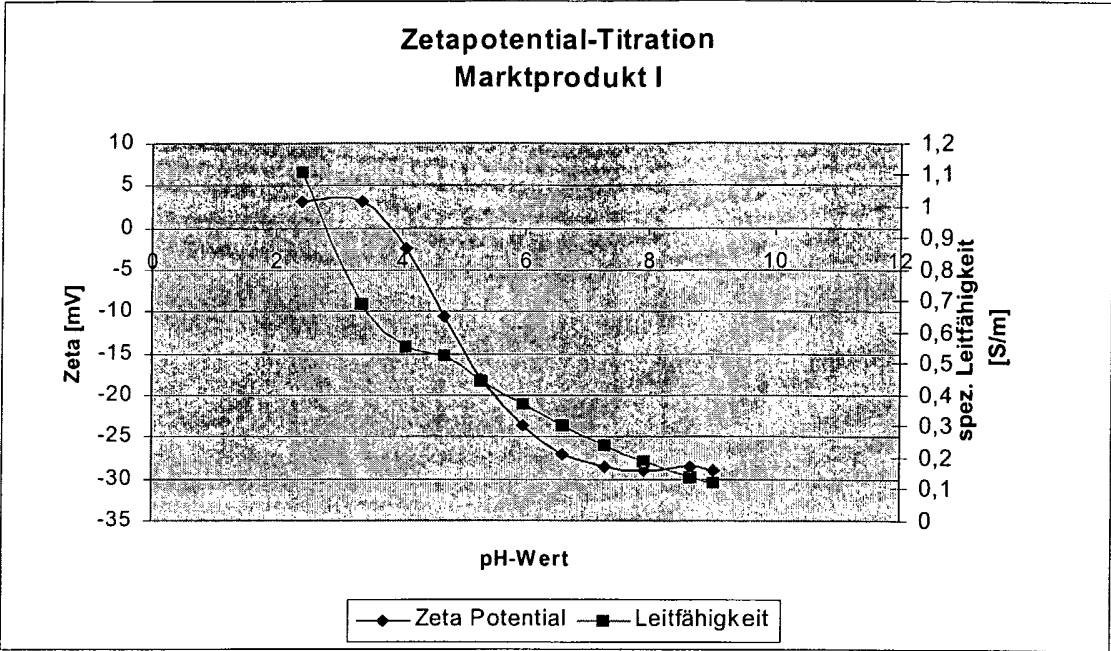
## Beispiel 9:

|   |        |
|---|--------|
| Beispiel  | 9      |
| TiO <sub>2</sub> (Degussa T 805)  | 40.0 % |
| Verbindung der<br>Formel II (MW 15.000)                                   | 3.0 %  |
| Guerbetalkohol<br>C18-4, EO-4-Phosphat<br>Formel I, b = 1 bis 2;<br>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 (collodial 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.

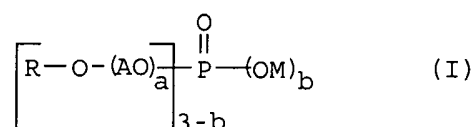
10

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,

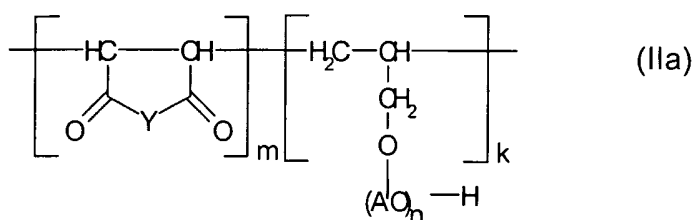
M H, Ammoniumion oder ein Alkalimetallkation

20 a 0 bis 30,

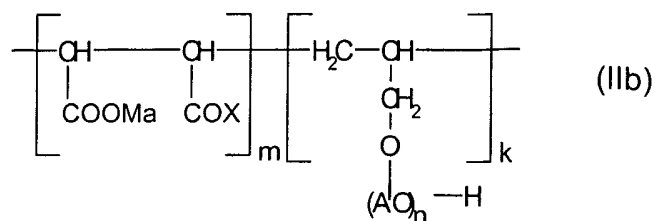
b 0 bis 2 und gegebenenfalls

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 Tioxid 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 Alkylrest mit 8

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

- 5           9.   Wässrige Dispersionen gemäss den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch 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<br>JEAN (US); STUTZMAN RALPH (US); JOHNSON)<br>27 December 1996 (1996-12-27)<br>claims 1-4,6; examples 24-26<br>--- | 1,2,6,9,<br>10        |
| X          | US 5 902 569 A (KOZAKI SHUNJI ET AL)<br>11 May 1999 (1999-05-11)<br>examples 4,19<br>---  | 1,6,9,10              |
| A          | WO 97 15382 A (DU PONT)<br>1 May 1997 (1997-05-01)<br>claims 1,12; example 11<br>---  | 1-10                  |
| A          | EP 0 559 320 A (TIOXIDE SPECIALTIES LTD)<br>8 September 1993 (1993-09-08)<br>claims 1-16<br>---   |                       |
|            | -/--  |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 September 2003

Date of mailing of the international search report

30/09/2003

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

Pregetter, M

# 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<br>;AUPAIX NICOLE (FR); RHONE POULENC CHIMIE<br>(F) 24 August 2000 (2000-08-24)<br>----- |                       |
| A          | US 6 051 627 A (HOLBROOK MARK ET AL)<br>18 April 2000 (2000-04-18)<br>the whole document<br>-----                             |                       |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/05204

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>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<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>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          |
| <hr/>                                     |                     |                            |                     |

## PCT/EP 03/05204

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

## IPK 7 A61K B01F

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

| 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<br>JEAN (US); STUTZMAN RALPH (US); JOHNSON)<br>27. Dezember 1996 (1996-12-27)<br>Ansprüche 1-4,6; Beispiele 24-26<br>--- | 1,2,6,9,<br>10     |
| X          | US 5 902 569 A (KOZAKI SHUNJI ET AL)<br>11. Mai 1999 (1999-05-11)<br>Beispiele 4,19<br>---   | 1,6,9,10           |
| A          | WO 97 15382 A (DU PONT)<br>1. Mai 1997 (1997-05-01)<br>Ansprüche 1,12; Beispiel 11<br>---  | 1-10               |
| A          | EP 0 559 320 A (TIOXIDE SPECIALTIES LTD)<br>8. September 1993 (1993-09-08)<br>Ansprüche 1-16<br>---  |                    |
|            | ---<br>-/--  |                    |

☒☒

\* & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

30/09/2003

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<br>;AUPAIX NICOLE (FR); RHONE POULENC CHIMIE<br>(F) 24. August 2000 (2000-08-24)<br>----- |                    |
| A          | US 6 051 627 A (HOLBROOK MARK ET AL)<br>18. April 2000 (2000-04-18)<br>das ganze Dokument<br>-----                             |                    |

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05204

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>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                    |

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05204

Casefile # DCT#CA/040 (Anhang Patentfamilie/V. Juli 1992)