

(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. Februar 2010 (18.02.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/017651 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 63/91 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH2009/000270

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. August 2009 (13.08.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08162461.1 15. August 2008 (15.08.2008) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **DR. W. KOLB AG** [CH/CH]; Maienbrunnstrasse 1, CH-8908 Hedingen (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NÄGELI, Ivo** [CH/CH]; Wehntalerstrasse 614, CH-8046 Zürich (CH). **WAGNER, Alexander** [DE/CH]; Dorfstrasse 73a, CH-8912 Obfelden (CH).

(74) Anwalt: **BREMI, Tobias**; Isler & Pedrazzini AG, Gotthardstrasse 53, Postfach 1772, CH-8027 Zürich (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,

BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2010/017651 A1

(54) Title: PEG-FREE EMULSIFIERS

(54) Bezeichnung: PEG-FREIE EMULGATOREN

(57) Abstract: The invention relates to an emulsifier comprising a hydrophilic polyester, the terminal position of which is covalently extended by a hydrophobic part, such as fatty alcohol, long-chained 1,2-alkyl epoxy, polycyclic alcohol. Furthermore, a method for producing such an emulsifier is described, and also various uses of such a surfactant, particularly as an emulsifier in the cosmetics sector.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Emulgator aus einem hydrophilen Polyester, welcher terminal durch einen hydrophoben Teil wie beispielsweise Fettalkohol, langkettiges 1,2-Alkylepoxid, polyzyklischer Alkohol, kovalent verlängert ist. Des weiteren wird ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Emulgators beschrieben, sowie diverse Verwendungen einer solchen grenzflächenaktiven Substanz, insbesondere als Emulgator im kosmetischen Bereich.

BESCHREIBUNG

TITEL

PEG-freie Emulgatoren

TECHNISCHES GEBIET

5 Die vorliegende Erfindung betrifft bioabbaubare Polyethylenglykol (PEG)-freie Emulgatoren oder allgemeiner grenzflächenaktive Substanzen insbesondere auf Basis von natürlich verfügbaren Ausgangsmaterialien und insbesondere zur Verwendung im kosmetischen Bereich. Des weiteren betrifft sie Verfahren zur Herstellung von solchen Emulgatoren sowie Verwendungen als Emulgatoren aber auch als grenzflächenaktive
10 Substanzen.

STAND DER TECHNIK

Insbesondere für kosmetische Anwendungen ist eine stetig wachsende Nachfrage nach natürlichen Produkten aus erneuerbaren Quellen zu verzeichnen. Dies ist einer der Gründe, weshalb man versucht, die erfolgreichen PEG-haltigen Emulgatoren z. T. durch
15 geeignete Alternativen zu ersetzen. Anstelle von PEG wählt man als hydrophilen Teil des Emulgators häufig Monomere. EP0437460B1 und GB950667 beschreiben beispielsweise Syntheserouten für die Herstellung von Emulgatoren auf der Basis von Zuckern und Glycerin.

Geeignete hydrophile Polymere, die analog zu dem Polymer PEG den hydrophilen Teil
20 eines Emulgators bilden könnten, gibt es in der Natur nicht, literaturbekannt aus anderen Gebieten sind allerdings (synthetische) hydrophile Polyether und Polyester, die auf natürlichen Bausteinen (Polyolen bzw. Polyolen und (Hydroxy-) Dicarbonsäuren) basieren. EP0835862A1 beschreibt beispielsweise Emulgatoren, deren hydrophiler Teil durch Polyglycerin gebildet wird, während WO2006/084613 hydrophile Polyester of-
25 fenbart, die an freien (hängenden) Hydroxylgruppen (ggf. auch an terminalen Hydroxylgruppen) durch stickstoffhaltige Carbonsäuren respektive Fettsäuren verestert wurden. Diese Graft-Copolymere finden Verwendung als Gashydratinhibitoren.

Aus der WO 2006/043048 sind im Zusammenhang mit Emulgatoren spezifische Systeme bekannt, bei welchen ein Polyester direkt an eine Fettsäure wie beispielsweise
30 Laurinsäure angekoppelt wird. Problematisch an den in diesem Dokument beschriebe-

Laurinsäure angekoppelt wird. Problematisch an den in diesem Dokument beschriebenen Systemen, bei welchen die Polyester auf Basis von Polyolen aufgebaut sind, ist die Tatsache, dass es schwierig oder sogar häufig unmöglich ist, zu verhindern, dass im Rahmen des Herstellungsprozesses die Fettsäure nicht nur terminal sondern auch noch
5 an weiteren Hydroxylgruppen des Polyesters angebunden wird.

Aus der US 3511797 sind im Zusammenhang mit Polituren Emulgatoren auf Basis von Polyestern bestehend aus aromatischen Dicarbonsäuren, wie z. B. der Isophthalsäure, und Propylen- respektive Ethylenglykol bekannt. Sie enthalten mit anderen Worten bauähnliche respektive baugleiche Monomere von PEG und sind nicht frei von Aromaten, was sie insbesondere für kosmetische Anwendungen nicht geeignet macht.
10

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Der Erfindung liegt demnach die Aufgabe zugrunde, einen verbesserten Emulgator (oder allgemeiner eine verbesserte grenzflächenaktive Substanz), insbesondere aber nicht ausschliesslich für kosmetische Anwendungen, zur Verfügung zu stellen. Des weiteren soll die Aufgabe gelöst werden, einen solchen Emulgator herzustellen und es sollen Verwendungen eines solchen Emulgators angegeben werden.
15

Die Lösung dieser Aufgabe wird dadurch erreicht, dass eine grenzflächenaktive Substanz oder bevorzugt ein Emulgator bereitgestellt wird aus einem hydrophilen Polyester, welcher terminal durch einen hydrophoben Teil kovalent verlängert ist. Der hydrophobe
20 Teil ist dabei bevorzugtermassen ausgewählt aus der Gruppe der Fettalkohole, langkettigen 1,2-Alkylepoxide, sowie der polyzyklischen Alkohole, diese bevorzugtermassen natürlichen Ursprungs, insbesondere Cholesterol, Tocopherol. Ebenfalls möglich sind Mischungen respektive Kombinationen von solchen Systemen sowie Derivate von solchen Systemen.

25 Unter dem Begriff der langkettigen 1,2-Alkylepoxide (auch 1,2 Alkylenoxid genannt) sind dabei Systeme zu verstehen, bei welchen die Alkylkette 12-22 Kohlenstoffatome aufweist, vorzugsweise 16-18 Kohlenstoffatome.

Generell ist im Zusammenhang mit dieser Anmeldung unter dem Begriff "langkettig" bei Alkylgruppen, sofern nicht anders vermerkt, zu verstehen, dass die Alkylkette 12-22

Kohlenstoffatome aufweist, vorzugsweise 16-18 Kohlenstoffatome. Die Alkylkette ist dabei linear oder verzweigt, vorzugsweise linear. Die Alkylkette ist vorzugsweise vollständig gesättigt, sie kann aber auch teilweise ungesättigt sein. Ebenfalls möglich sind Mischungen von solchen Systemen mit unterschiedlicher Kettenlänge.

- 5 Unter dem Begriff der Fettalkohole, der im Rahmen dieser Anmeldung breit verstanden werden soll, sind auch Systeme zu verstehen, bei welchen der Fettalkohol nicht direkt an das Polyester-Element angebunden ist, sondern über Hydroxylgruppen von dazwischen liegenden Struktur-Elementen wie beispielsweise Zuckerbausteinen im Sinne von Alkylpolyglycosiden, Phosphat-Glyceryl-Spacern,, Phosphonat-Glyceryl-Spacern, 10 Tartrat-Glyceryl-Spacern, Tartrat-Sorbitanyl-Spacern, Tartrat-Sorbityl-Spacern, Tartrat-Methylglucosyl-Spacern. bzw. anstelle von Tartrat entsprechende Diester anderer Dicarbonsäuren, wie z. B. Äpfelsäure oder Oxalsäure.

Ebenfalls unter dem Begriff der Fettalkohole seien Systeme zu verstehen, bei welchen eine Fettsäure über eine Esterbindung über ein dazwischen liegendes Struktur-Element, 15 welches eine Alkoholfunktion zur Anbindung an den Polyester aufweist. So beispielsweise Systeme wie Fettsäuresorbitanester, Fettsäureglycerylester oder Fettsäuremethylglucosylester, welche über Hydroxylgruppen der Sorbitan- respektive der Glyceryl- oder Methylglucosyleinheit an den Polyester angebunden werden. Der Begriff umfasst also auch solche Fettsäurederivate mit terminaler Hydroxyfunktion.

- 20 Der Emulgator ist dabei PEG-frei und bevorzugtermassen frei von aromatischen Bestandteilen.

Generell als hydrophobe Teile kommen neben Fettalkohol und/oder langkettigem 1,2-Alkyl-epoxid bzw. Derivaten davon also polyzyklische Alkohole natürlichen Ursprungs wie beispielsweise Cholesterol, Tocopherol typischerweise Terpen-basierte Alkohole 25 natürlichen Ursprungs in Frage. Fettalkohol als auch langkettige 1,2-Alkyl-epoxide bzw. deren Derivate, gleichermassen aber auch die genannten polyzyklischen Alkohole, können substituiert oder unsubstituiert verwendet werden.

Die bevorzugten hydrophoben Teile sind Fettalkohol und/oder langkettiges 1,2-Alkylepoxid bzw. deren Derivate.

Der Kern der Erfindung besteht somit darin, gewissermassen einen Emulgator als Ersatz für Polyethylenglykol-Systeme zur Verfügung zu stellen, indem die Kette des Polyethylenglykol durch einen Polyester ersetzt wird, wobei dieser Polyester die entsprechende Hydrophilie aufweisen muss, um dann in Kombination respektive nach Anbindung von
5 Fettalkohol und/oder langkettigem 1,2-Alkyl-epoxid bzw. deren Derivaten die gewünschte emulgierende Wirkung zu zeigen. Typischerweise ist dabei der Fettalkohol und/oder langkettigem 1,2-Alkyl-epoxid frei von Stickstoff.

Fettalkohole besitzen unter bestimmten Bedingungen eine beschränkte Reaktivität. Dies kann kompensiert werden, indem kein Fettalkohol oder nicht ausschliesslich Fettalkohol
10 eingesetzt wird, sondern als Alternative ein langkettiges 1,2-Alkyl-epoxid eingesetzt wird.

Ebenfalls nicht unproblematisch ist dabei unter Umständen die Tatsache, dass der Polyester-Bestandteil hydrophilen Charakter aufweist (und aufweisen muss), hingegen der an diesen Bestandteil anzubindende zweite Bestandteil hydrophoben Charakter aufweisen muss. Entsprechend kann die Reaktionsführung aufgrund der schlechten Mischbarkeit der Edukte problematisch sein. Dies kann überwunden werden, indem nicht ein einfacher Fettalkohol als Edukt eingesetzt wird, sondern ein solcher hydrophober Baustein über ein Zwischenelement, welches seinerseits hydrophilen Charakter aufweist, und entsprechend als Edukt in Kombination mit dem Fettalkohol oder der Fettsäure
15 bereits eine gewisse Hydrophilie aufweist. Systeme welche diesbezüglich vorteilhaft sind, sind die bereits weiter oben erwähnten Systeme wie Alkylpolyglycoside (bei welchen die Alkylgruppe normalerweise 12-18 Kohlenstoffatome aufweist, und bei welchen 1-5 Zuckerbausteine, vorzugsweise 2-3 Zuckerbausteine vorhanden sind), langkettige Alkyl-Glyceryl-Phosphate bzw. langkettige Alkyl-Glyceryl-Phosphonate, langkettige Alkyl-Glyceryl-Tartrate, langkettige Alkyl-Sorbitanyl-Tartrate bzw. langkettige Alkyl-Sorbityl-Tartrate, langkettige Alkyl-Methylglucosyl-Tartrate bzw. die Diester anderer Disäuren, wie z. B. der Äpfelsäure oder der Oxalsäure, oder aber auch Systeme wie Fettsäuresorbitanester, Fettsäuremethylglucosester oder Fettsäureglycerylester. Die langkettigen Alkylgruppen dieser Systeme entsprechen den Fettalkohol-Bausteinen.

20
30 Bevorzugtermassen ist dabei unter einem hydrophilen Polyester ein Polyester zu verste-

hen, welcher vor der Veresterung bzw. Umesterung, respektive allgemeiner ausgedrückt der Anbindung von Fettalkohol bzw. deren Derivaten, in Wasser bei einer Temperatur von 25 °C eine Löslichkeit von mehr als 1 g pro Liter, bevorzugt von mehr als 10 g pro Liter aufweist. Damit ein Polyester diese Eigenschaften aufweist, werden bevorzug-
5 termassen die weiter unten beschriebenen spezifischen Kombinationen von Dicarbonsäuren bzw. deren Derivaten und Diolen zur Herstellung eingesetzt.

Bevorzugtermassen ist der Emulgator gemäss einer Ausführungsform dadurch gekennzeichnet, dass der hydrophile Polyester als Ausgangsstoff eine Molmasse im Bereich von 500 – 50000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 1000 – 10000 g/mol, insbesondere
10 bevorzugt im Bereich von 1500 – 5000 g/mol aufweist.

Typischerweise sind beim Emulgator Fettalkohol bzw. dessen Derivate und die bereits beschriebenen Fettsäurederivate mit terminaler Hydroxyfunktion und/oder das langkettige 1,2-Alkyl-epoxid ausschliesslich terminal angebunden und nicht an den Polyester gepfropft. Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird zur Herstel-
15 lung des Polyesters eine Dicarbonsäure, bevorzugt natürlichen Ursprungs, mit einem substituierten oder unsubstituierten Diol, bevorzugt natürlichen Ursprungs, zur Reaktion gebracht.

Die Dicarbonsäure kann dabei derivatisiert oder nicht derivatisiert, verzweigt oder unverzweigt sein. Des weiteren kann sie unsubstituiert sein oder aber substituiert mit Sub-
20 stituenten ausgewählt aus der Gruppe –OH, –OR, –COOH, COOR, –NH₂, –NHR, –NR₂, oder Kombinationen davon, wobei R bevorzugtermassen ausgewählt ist aus der Gruppe –CH₃, –CH₂CH₃.

Das Diol kann seinerseits dabei verzweigt oder unverzweigt sein. Des weiteren kann es unsubstituiert sein oder substituiert mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe –OH,
25 –OR, –COOH, COOR, –NH₂, –NHR, –NR₂, oder Kombinationen davon, wobei R bevorzugtermassen ausgewählt ist aus der Gruppe –CH₃, –CH₂CH₃.

Insbesondere in Bezug auf die hydrophilen Eigenschaften des Polyesters wird es gemäss einer weiteren Ausführungsform bevorzugt, wenn die Dicarbonsäure eine Hydroxy- oder Polyhydroxydicarbonsäure ist. Diese kann bevorzugtermassen ausgewählt sein aus

der Gruppe Weinsäure, Äpfelsäure oder Kombinationen respektive substituierte und/oder derivatisierte Formen davon.

Ebenfalls in Bezug auf die hydrophilen Eigenschaften des Polyesters wird es bevorzugt, dass das Diol ein Polyol ist, bevorzugtermassen ausgewählt aus der Gruppe Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Polyglycerin, Sorbitol, Isosorbid oder Kombinationen respektive substituierte Formen davon.

In Bezug auf die hydrophilen Eigenschaften des Polyesters sei hervorgehoben, dass nicht nur die Eigenschaften der Dicarbonsäuren allein respektive der Diole allein zum Tragen kommt, sondern dass die Kombination einer geeigneten Dicarbonsäure mit einem entsprechenden angepassten geeigneten Diol ausgewählt werden muss, dass sich die geforderten hydrophilen Eigenschaften des Polyesters auch tatsächlich einstellen. Welche Kombinationen der Monomere geeignet sind, lässt sich über die Messung der oben angegebenen geforderten Löslichkeit des Polyesters allein einfach ermitteln.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Fettalkohol und/oder das langkettige 1,2-Alkyl-epoxid verzweigt oder unverzweigt, gesättigt oder ungesättigt ist, und dass er 6-24, bevorzugt 10-18, insbesondere bevorzugt 16 oder 18 Kohlenstoffatome aufweist. Besonders bevorzugt insbesondere auch zur Sicherstellung der ausschliesslich terminalen Anbindung an den Polyester ist es, dass es sich eben nicht um eine Fettsäure sondern um einen Fettalkohol bzw. dessen Derivaten oder einen Fettsäureester mit endständigen Hydroxygruppen handelt, insbesondere bevorzugt um einen Fettalkohol mit 16 oder 18 Kohlenstoffatomen. Ein in diesem Zusammenhang ganz besonders bevorzugtes System eines Polyesters beruht auf Basis von Weinsäure und Glycerin und/oder Sorbitol.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Emulgators, wie er oben beschrieben wurde. Das Verfahren ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, dass Disäure bzw. entsprechender Diester und Diol zusammen mit Fettalkohol und/oder langkettigem 1,2-Alkyl-epoxid bzw. deren Derivaten in einem einzigen Schritt, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Enzyms (insbesondere bei Reaktion einer Fettsäure und/oder eines Polyols mit mindestens 4 Hydroxygruppen), gemeinsam zur Reaktion gebracht werden. Unter Katalysatoren

sind hier und im Folgenden sowohl solche zu verstehen, die für Veresterungs- bzw. Umesterungsreaktionen eingesetzt werden, als auch Phasentransferkatalysatoren, wie z. B. Kronenether respektive inverse Phasentransferkatalysatoren, wie z. B. Cyclodextrine oder Kalixarene.

- 5 Ein alternatives Verfahren zur Herstellung eines solchen Emulgators ist dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt Disäure bzw. entsprechender Diester und Diol, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Enzyms zum Polyester polymerisiert respektive oligomerisiert werden, und in einem zweiten nachfolgenden Schritt der Polyester in Anwesenheit von Fettalkohol und/oder 1,2-Alkyl-
10 epoxid bzw. deren Derivaten ausschliesslich bzw. im wesentlichen ausschliesslich terminal zur Reaktion gebracht wird, wobei wiederum ein Katalysator und/oder ein Enzym eingesetzt werden kann.

Zudem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines Emulgators, wie er oben beschrieben worden ist, als Emulgator insbesondere für Kosmetikprodukte. Neben
15 der Verwendung als Emulgator in kosmetischen Produkten sind aber weitere für grenzflächenaktive Substanzen in Frage kommende Verwendungen möglich, so z. B. im Zusammenhang mit Hygieneprodukten, Reinigungsmitteln, pharmazeutischen Produkten, Lebensmittelprodukten, Farben, Tinten, Lacken und Papierchemikalien.

Gleichermassen betrifft die vorliegende Erfindung ein Kosmetikprodukt, Hygieneprodukt, Reinigungsmittel, pharmazeutisches Produkt, Lebensmittelprodukt, Farben, Tinte
20 oder Lack, ein Papier oder eine Papierbeschichtung mit einer solchen grenzflächenaktiven Substanz.

Bevorzugte weitere Ausführungsformen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

25 KURZE ERLÄUTERUNG DER FIGUREN

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen im Zusammenhang mit den Zeichnungen näher erläutert werden. Es zeigen die beiden Figuren 1 und 2 mikroskopische Aufnahmen unterschiedlicher Vergrösserung einer Öl/Wasser Emulsion mit einem Emulgator nach der Erfindung.

WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

Gegenstand der Erfindung sind bioabbaubare PEG-freie Emulgatoren, deren hydrophiler Teil aus einem Polyester besteht (Bausteine: Polyole und (Hydroxy-) Dicarbonsäuren), während der hydrophobe Teil kovalent ausschliesslich bzw. im wesentlichen ausschliesslich am terminalen Ende (den terminalen Enden) des Polyesters gebunden ist. Diese Regioselektivität (im Falle von hydrophilen Polyestern auf der Basis von Hydroxydicarbonsäuren) kann entweder durch Umsetzung des Polyesters mit einem Fettalkohol, dessen Derivaten bzw. Fettsäureestern mit terminalen Hydroxygruppen erzielt werden unter geeigneter Katalyse, z. B. Lipase B (Reaktionen an der terminalen Säure/Ester- bzw. Alkoholgruppe (ggf. den terminalen Säure/Ester- bzw. Alkoholgruppen)). Typischerweise wird ausgehend von der mittleren molaren Masse des Polyesters das Mol-Verhältnis von Hydrophob zu Polyester im Bereich von 0.5:1 – 2:1 gewählt. Bei der Erfindung handelt es sich im Unterschied zu WO2006/084613 um ein Molekül mit (zumindest weitestgehend) linearer Struktur, das einen stärker hydrophilen Charakter aufweist. Dementsprechend eröffnen sich andere Anwendungsgebiete, z. B. die Verwendung der Erfindung als Emulgator für kosmetische O/W-Formulierungen.

In bevorzugter Ausführungsform setzt sich der hydrophile Polyester aus natürlichen Bausteinen zusammen und umfasst die Polyole Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Polyglycerin, Sorbitol, Isosorbid und die (Hydroxy-) Dicarbonsäuren Weinsäure, Äpfelsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure, während, je nach angestrebtem HLB-Wert des Emulgators, Fettalkohole (verzweigte und unverzweigte, gesättigte und ungesättigte) von C6 bis C24, in bevorzugter Ausführungsform von C10 bis C18 Verwendung finden.

Die Kombinationen aus Polyol und Disäure sind so zu wählen, dass der entsprechende Polyester hydrophile Eigenschaften aufweist. Zur Vermeidung von (starker) Quervernetzung muss bei „high hydroxyl polyols“ wie z. B. Sorbitol unter selektiver Katalyse, wie z. B. enzymatischer Katalyse (Lipase B) gearbeitet werden, wobei die Reaktionstemperatur 80 °C nicht überschreiten sollte, um eine Denaturierung des Enzyms zu vermeiden. Bei „low hydroxyl polyols“ erfolgen die Veresterungs- bzw. Umesterungsreaktionen gemäss dem bekannten Stand der Technik. Sie können unkatalysiert bzw.

unter saurer oder alkalischer Katalyse in einer Schmelze erfolgen, wobei die Reaktionstemperaturen zwischen 100 und 250 °C, vorzugsweise zwischen 120 und 150 °C liegen. Als Katalysatoren eignen sich beispielsweise Salzsäure, Sulfonsäuren, Phosphorsäure, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumalkoholat, Kaliumalkoholat, Lewis Säuren wie z. B. BF₃.

Die Veresterungs bzw. Umesterungsreaktionen können bei Atmosphärendruck oder bei vermindertem Druck durchgeführt werden. Die Reaktion nimmt im Allgemeinen 5 – 10 h in Anspruch, im Fall der Enzymkatalyse bis zu 48 h.

Beispiele

10 Beispiel 1, Herstellung eines Lauryl-Poly(glyceryltartrats)

In einem 500 ml Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Thermometer und Destillationsbrücke werden 660 g L-Weinsäure, 526.5 g Glycerin (molares Verhältnis der Edukte: 1:1.3) und 2.81 g Natriumhydroxidplättchen vorgelegt und mittels Ölbad auf ca. 130 °C erhitzt. Es wird ein verminderter Druck von ca. 250 mbar angelegt, der im Reaktionsverlauf kontinuierlich gesenkt wird. Nach ca. 8 h Reaktionszeit sind ca. 80 ml Wasser abdestilliert, die Reaktion wird beendet. Man erhält ca. 860 g farbloses, zähflüssiges Produkt. Die Säurezahl beträgt ca. 90 mg KOH/g. GPC-Messungen ergeben eine molare Masse des hydrophilen Polyesters vorwiegend im Bereich von 500 g/mol bis 2500 g/mol.

20 100 g Poly(glyceryltartrat), 12.3 g Laurylalkohol und 2.67 g p-Toluolsulfonsäuremonohydrat werden in einen 250 ml Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Thermometer und Destillationsbrücke gegeben und im Ölbad auf ca. 130 °C erhitzt. Es wird ein verminderter Druck von ca. 250 mbar angelegt, der im Laufe der Reaktion kontinuierlich gesenkt wird. Nach 3 h Reaktionszeit sind ca. 2 ml Wasser abdestilliert, die einphasige Reaktionsmischung wird stark viskos. Das erhaltene Produkt ist ein sehr harter, leicht gelblicher Feststoff, der in wässriger Lösung oberflächenaktive Eigenschaften aufweist.

Beispiel 2, Herstellung eines Cetyl-Poly(sorbityladipats)

Die Synthese des hydrophilen Polyesters erfordert enzymatische Katalyse und erfolgt

im Wesentlichen gemäss Literatur (A. S. Kulshrestha et al., Chapter 23 in “Polymer Biocatalysis and Biomaterials”, Eds.: H.N. Cheng, R. A. Gross (2005)). In einen 100 ml Dreihalskolben mit Thermometer und Destillationsbrücke werden 5 g Sorbitol, 4 g Adipinsäure (molares Verhältnis 1:1) gegeben und durch Erwärmung im Ölbad auf ca. 130 °C geschmolzen. Die Ölbadtemperatur wird anschliessend auf 75 bis 80 °C gesenkt und
5 °C geschmolzen. Die Ölbadtemperatur wird anschliessend auf 75 bis 80 °C gesenkt und 1 g Novozym 435, an Trägermaterial gebundene Lipase B, zugegeben. Novozym 435 wird vorher 24 h lang bei 25 °C und ca. 50 mbar getrocknet. Nach 2 h wird ein Druck von ca. 50 mbar angelegt, nach insgesamt 48 h wird die Reaktion beendet. Das Enzym wird abfiltriert und die Reaktionsmischung in Methanol aufgenommen. Das Produkt ist
10 weisslich und zähflüssig, es enthält neben Edukten den linearen hydrophilen Polyester.

In einem Dreihalskolben mit Thermometer und Destillationsbrücke werden 2 g Produkt und 1 g Cetylalkohol im Ölbad auf ca. 120 °C erwärmt und ein verminderter Druck von ca. 50 mbar angelegt. Nach 5 h wird die Reaktion beendet. Neben nicht umgesetztem Fettalkohol entsteht ein hellbraunes Produkt, das in wässriger Lösung oberflächenaktive
15 Eigenschaften aufweist.

Nachweis emulgierender Eigenschaften

Es werden 77.9 g einer 4%-igen wässrigen Lauryl-Poly(glyceryltartrat) Lösung hergestellt und durch Zutropfen von 10%-iger Natronlauge auf pH 7 neutralisiert. Anschliessend werden 20 g Avocadoöl zugegeben und mittels eines Rotor-Stator-Systems (Ultra-
20 Turrax) homogenisiert. Abbildungen 1 und 2 zeigen mikroskopische Aufnahmen der O/W Emulsion, sie weisen am Beispiel von Lauryl-Poly(glyceryltartrat) die emulgierenden Eigenschaften der Substanzklasse nach, die in dieser Erfindung offenbart wird.

Beispiel 3, Umesterung von Diethyltartrat mit Lauryl Alkohol und Glycerin

25 In einem 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Thermometer und Wasserabscheider werden 165.10 g (0.80 mol) Diethyltartrat, 38.20 g (0.20 mol) Lauryl Alkohol, 73.67 g Glycerin (0.80 mol) (molares Verhältnis der Edukte 4:1:4) und 1.61 g Natriumethanolat vorgelegt und mittels Ölbad auf 120°C erwärmt. Es wird zu Beginn unter einer N₂ Atmosphäre gearbeitet, nach 2h ein verminderter Druck von ca. 800 mbar angelegt, der
30 nach einer weiteren Stunde bis auf ca. 300 mbar gesenkt wurde. Nach 24 Stunden wurde

das Reaktionsgemisch auf 20°C abgekühlt. Man erhält ein farbloses, zähflüssiges Produkt.

Beispiel 4, Umesterung von Diethyltartrat mit Stearylpolyglycosid und Glycerin

In einem 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Thermometer und Wasserabscheider werden 123.71 g (0.60 mol) Diethyltartrat, 89.22 g (0.15 mol) Stearylpolyglycosid, 55.25 g Glycerin (0.60 mol) (molares Verhältnis der Edukte 4:1:4) und 8.05 g Natriummethanolat vorgelegt und mittels Ölbad auf 140°C erwärmt. Nach 72 h bei 300 mbar und 140°C wird das Reaktionsgemisch auf 20°C abgekühlt. Man erhält ein bräunlicher zäher Feststoff.

10 Beispiel 5, Umsetzung von Poly(glyceryltartrat) mit 1,2 Cetylepoxid

In einem 500 ml Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Thermometer und Destillationsbrücke werden 660 g L-Weinsäure, 526.5 g Glycerin (molares Verhältnis der Edukte: 1:1.3) und 2.81 g Natriumhydroxidplättchen vorgelegt und mittels Ölbad auf 130 °C erhitzt. Es wird ein verminderter Druck von ca. 250 mbar angelegt, der im Reaktionsverlauf kontinuierlich gesenkt wird. Nach 8 h Reaktionszeit sind ca. 80 ml Wasser abdestilliert, die Reaktion wird beendet. Man erhält 860 g farbloses, zähflüssiges Produkt, Polyglyceryltartrat. Die Säurezahl beträgt 90 mg KOH/g. GPC-Messungen ergeben eine molare Masse des hydrophilen Polyesters vorwiegend im Bereich von 500 g/mol bis 2500 g/mol.

20 Folgende kosmetischen Formulierungen wurden unter Zuhilfenahme der synthetisierten Emulgatoren hergestellt. Sie zeigten gute Stabilität.

Formulierung 1: Creme

Phase		Anteil in %
A	Wasser (Water)	zu 100
	EDTA	0.1
	Glycerin	2.0
	Xanthan (Xanthan gum)	0.3
B	Emulgator aus Beispiel 1	4.0
	Cetearylalkohol (Cetearyl alcohol)	3.5
	Sheabutter	2.0
	Gesättigte Coco Glyceride (Hydrogenated Coco Glyceride)	0.5
	Prunus Amygdalus (Süßmandel) Oel (Sweet Almond) Oil	3.0
	Octyl Dodecanol	4.0

	Persea Gratissima	2.0
	Isopropyl Myristat (Isopropyl Myristate)	4.0
	Dimethicon (Dimethicone)	1.0
	Isohexadecan (Isohexadecane)	2.0
	BHT (Butylhydroxytoluol)	0.1
	Phenoxyethanol	0.9
	Propylparaben	0.3
C	Tocopherylacetat (Tocopheryl Acetate)	0.2
D	Wasser (Water)	10
	Natrium Hyaluronate	0.1
E	Parfüm (Parfum)	q.s.
F	Natrium Hydroxid (Sodium Hydroxide)	q.s.

Formulierung 2: Lotion

Phase		Anteil in %
A	Wasser (Water)	zu 100
	EDTA	0.1
	Propylene Glykol	3.5
	Xanthan (Xanthan gum)	0.2
B	Emulgator aus Beispiel 2	4.0
	Cetylalkohol (Cetyl Alcohol)	0.8
	Sheabutter	0.5
	Squalane	1.0
	Octyl Dodecanol	4.0
	Caprat/Caprinat Triglyceride (Caprylic/Capric triglyceride)	1.5
	Isopropyl Palmitat (Isopropyl Palmitate)	4.0
	Dimethicon (Dimethicone)	2.0
	Isohexadecan (Isohexadecane)	3.5
	Ethyl Hexyl Cocoat (Ethyl Hexyl Cocoate)	1.0
	BHT	0.1
	Phenoxyethanol	0.9
	Propylparaben	0.3
C	Tocopherylacetat (Tocopheryl Acetate)	0.2
D	Hydrolysiertes Milchprotein (Hydrolysed Milk Protein)	2.0
E	Parfüm (Parfum)	q.s.
F	Natrium Hydroxid (Sodium Hydroxide)	q.s.

PATENTANSPRÜCHE

1. Grenzflächenaktive Substanz aus einem hydrophilen Polyester, welcher terminal durch einen hydrophoben Teil, ausgewählt aus der Gruppe: Fettalkohol, langkettiges 1,2-Alkylepoxid, polyzyklischer Alkohol, oder Kombinationen oder Mischungen davon, kovalent verlängert ist.
5
2. Grenzflächenaktive Substanz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der hydrophobe Teil ein Fettalkohol ausgewählt aus der Gruppe: Alkylpolyglycoside, langkettige Alkyl-Glyceryl-Phosphate bzw. Alkyl-Glyceryl-Phosphonate, langkettige Alkyl-Glyceryl-Tartrate, langkettige Alkyl-Sorbitanyl-Tartrate bzw. Alkyl-Sorbityl-Tartrate, langkettige Alkyl-Methylglucosyl-Tartrate bzw. die Diester weiterer Disäuren, wie insbesondere der Äpfelsäure oder der Oxalsäure, Fettsäuresorbitanester, Fettsäureglycerylester, Fettsäuremethylglucosester ist.
10
15
3. Grenzflächenaktive Substanz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen Emulgator handelt.
- 20 4. Emulgator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der hydrophile Polyester vor der Veresterung oder Umesterung in Wasser bei einer Temperatur von 25°C eine Löslichkeit von mehr als 1 g pro Liter, bevorzugt von mehr als 10 g pro Liter aufweist.
- 25 5. Emulgator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der hydrophobe Teil, insbesondere bevorzugt der Fettalkohol und/oder das 1,2-Alkylepoxid frei von Stickstoff ist.

6. Emulgator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der hydrophile Polyester eine Molmasse im Bereich von 500 – 50000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 1000 – 10000 g/mol, insbesondere bevorzugt im Bereich von 1500 – 5000 g/mol aufweist, wobei er bevorzugtermassen frei von aromatischen Bestandteilen ist.
7. Emulgator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Fettalkohol respektive der polyzyklische Alkohol, letzterer bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe Cholesterol und/oder Tocopherol, ausschliesslich terminal am Polyester angebunden ist.
8. Emulgator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung des Polyesters eine Dicarbonsäure, bevorzugt natürlichen Ursprungs, mit einem substituierten oder unsubstituierten Diol, bevorzugt natürlichen Ursprungs, zur Reaktion gebracht wird, wobei vorzugsweise die Dicarbonsäure derivatisiert oder nicht derivatisiert ist, verzweigt oder unverzweigt ist, und/oder unsubstituiert oder substituiert mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe –OH, –OR, –COOH, COOR, –NH₂, –NHR, –NR₂, oder Kombinationen davon, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe –CH₃, –CH₂CH₃, und/oder wobei vorzugsweise das Diol verzweigt oder unverzweigt ist, und/oder unsubstituiert oder substituiert mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe –OH, –OR, –COOH, COOR, –NH₂, –NHR, –NR₂, oder Kombinationen davon, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe –CH₃, –CH₂CH₃.
9. Emulgator nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicarbonsäure oder deren Diester unsubstituiert bzw. eine Hydroxy- oder Polyhydroxydicarbonsäure ist, bevorzugtermassen ausgewählt aus der Gruppe Weinsäure, Äpfelsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure oder Kombinationen respektive substituierte Formen davon, und/oder dass das Diol

ein Polyol ist, bevorzugtermassen ausgewählt aus der Gruppe Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Polyglycerin, Sorbitol, Isosorbitol oder Kombinationen respektive substituierte Formen davon.

- 5 10. Emulgator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Fettalkohol und/oder das 1,2-Alkylepoxid verzweigt oder unverzweigt, gesättigt oder ungesättigt ist, und dass er 6-24, bevorzugt 10-18, insbesondere bevorzugt 16 oder 18 Kohlenstoffatome aufweist.
- 10 11. Emulgator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen Fettalkohol handelt, insbesondere bevorzugt um einen Fettalkohol mit 16 oder 18 Kohlenstoffatomen.
- 15 12. Emulgator nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester auf Basis von Weinsäure und Glycerin und/oder Sorbitol beruht.
- 20 13. Verfahren zur Herstellung eines Emulgators nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Disäure oder Diester und Diol zusammen mit dem hydrophoben Teil, insbesondere dem Fettalkohol und/oder dem 1,2-Alkylepoxid oder deren Derivaten, in einem einzigen Schritt, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Enzyms, gemeinsam zur Reaktion gebracht werden.
- 25 14. Verfahren zur Herstellung eines Emulgators nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1-11, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt Disäure oder Diester und Diol, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Enzyms zum Polyester polymerisiert oder oligomerisiert werden, und in einem zweiten nachfolgenden Schritt der Polyester in Anwesenheit des

hydrophoben Teil, insbesondere von Fettalkohol und/oder 1,2-Alkylepoxid, oder deren Derivaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators, ausschliesslich bzw. im wesentlichen ausschliesslich terminal zur Reaktion gebracht wird.

- 5 15. Verwendung einer grenzflächenaktiven Substanz nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1-11 für Hygieneprodukte, Reinigungsmittel, Lebensmittelprodukte, Farben, Tinten, Lacke, Papierherstellung, insbesondere aber als Emulgator für Kosmetikprodukte.

- 10 16. Kosmetikprodukt, Hygieneprodukt, Reinigungsmittel, pharmazeutisches Produkt, Lebensmittelprodukt, Farben, Tinte oder Lack, für Papier oder Papierbeschichtung mit grenzflächenaktiven Substanzen nach einem der Ansprüche 1-11.

Fig. 1

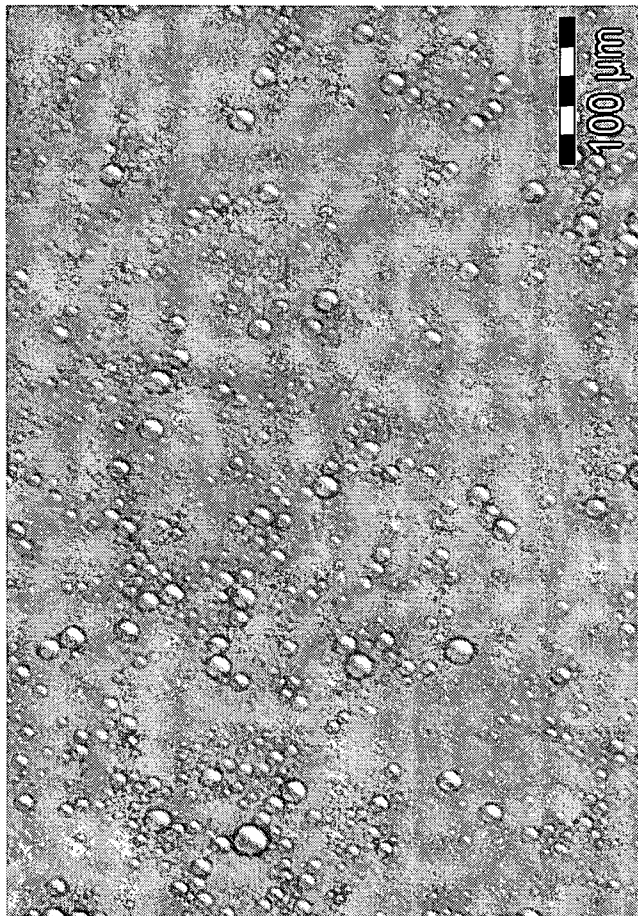
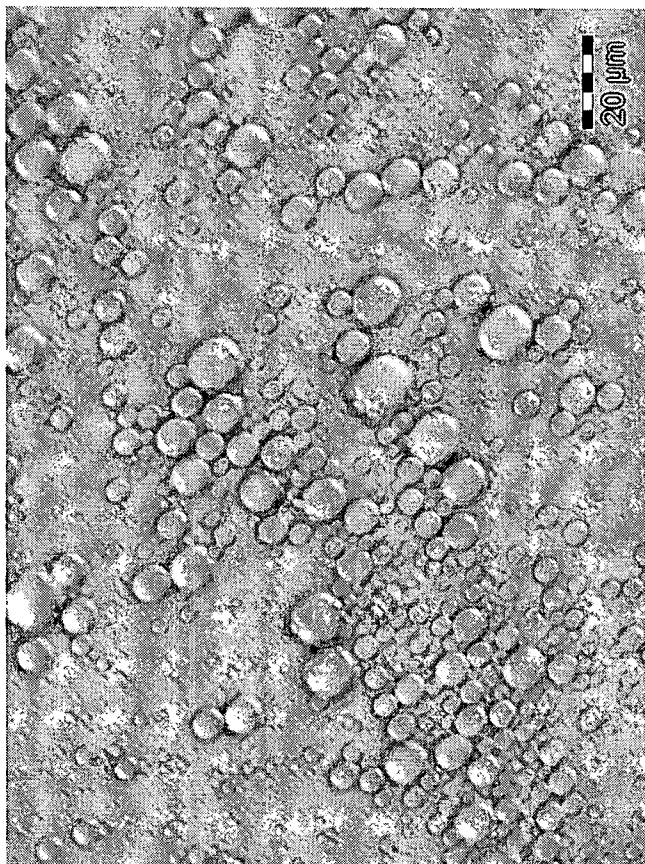


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/CH2009/000270

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G63/91				
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) C08G				
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				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	WO 2006/043048 A (ICI PLC [GB]; BEVINAKATTI HANAMANTHSA SHANKA [GB]; WAITE ALAN GEOFFREY) 27 April 2006 (2006-04-27) claims 1-3,11-13,27; examples SE1,AE1 -----	1-6, 8-11, 13-16		
X	US 3 511 797 A (MELLAN HERBERT J ET AL) 12 May 1970 (1970-05-12) claims 1-9; examples 1-11 -----	1-6, 8-11, 13-16		
A	EP 1 250 916 A (KOLB W AG [CH]) 23 October 2002 (2002-10-23) the whole document -----	1-16		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents : <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; border:none;"> *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 </td> <td style="width:50%; border:none;"> *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family </td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 26 November 2009		Date of mailing of the international search report 04/12/2009		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Sperry, Pascal		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/CH2009/000270

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006043048	A 27-04-2006	AU 2005297047 A1	27-04-2006
		BR PI0516625 A	16-09-2008
		CA 2582598 A1	27-04-2006
		CN 101068913 A	07-11-2007
		EP 1824955 A1	29-08-2007
		JP 2008516940 T	22-05-2008
		KR 20070085261 A	27-08-2007
		US 2009215629 A1	27-08-2009

US 3511797	A 12-05-1970	NONE	

EP 1250916	A 23-10-2002	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH2009/000270

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08G63/91

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08G

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2006/043048 A (ICI PLC [GB]; BEVINAKATTI HANAMANTHA SHANKA [GB]; WAITE ALAN GEOFFREY) 27. April 2006 (2006-04-27) Ansprüche 1-3,11-13,27; Beispiele SE1,AE1 -----	1-6, 8-11, 13-16
X	US 3 511 797 A (MELLAN HERBERT J ET AL) 12. Mai 1970 (1970-05-12) Ansprüche 1-9; Beispiele 1-11 -----	1-6, 8-11, 13-16
A	EP 1 250 916 A (KOLB W AG [CH]) 23. Oktober 2002 (2002-10-23) das ganze Dokument -----	1-16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> * 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 | <ul style="list-style-type: none"> *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 *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
26. November 2009	04/12/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Sperry, Pascal
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH2009/000270

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2006043048 A	27-04-2006	AU 2005297047 A1	27-04-2006
		BR PI0516625 A	16-09-2008
		CA 2582598 A1	27-04-2006
		CN 101068913 A	07-11-2007
		EP 1824955 A1	29-08-2007
		JP 2008516940 T	22-05-2008
		KR 20070085261 A	27-08-2007
		US 2009215629 A1	27-08-2009

US 3511797 A	12-05-1970	KEINE	

EP 1250916 A	23-10-2002	KEINE	
