



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

<p><b>(51) Internationale Patentklassifikation</b> <sup>6</sup> :  <b>B01F 17/00, A61K 7/00</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p><b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 97/18033</b></p> <p><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 22. Mai 1997 (22.05.97)</p>
<p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/04840</p> <p><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 6. November 1996 (06.11.96)</p> <p><b>(30) Prioritätsdaten:</b>            195 42 572.3      15. November 1995 (15.11.95)    DE            196 36 039.0      5. September 1996 (05.09.96)      DE</p> <p><b>(71) Anmelder:</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).</p> <p><b>(72) Erfinder:</b> ANSMANN, Achim; Kirchberg 25, D-40699 Erkrath (DE). KAWA, Rolf; Fontanestrasse 28, D-40789 Monheim (DE). NITSCHKE, Michael; Burgstrasse 50, D-42655 Solingen (DE). GONDEK, Helga; Nosthoffenstrasse 36, D-40589 Düsseldorf (DE).</p>		<p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, IS, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, UA, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p><b>(54) Title:</b> EMULSIFYING AGENTS</p> <p><b>(54) Bezeichnung:</b> EMULGATOREN</p> <p><b>(57) Abstract</b></p> <p>The invention relates to novel emulsifying agents containing (a) 43 to 99 % by weight of alkyl and/or alkenyl oligoglycosides and (b) 1 to 57 % by weight of fatty alcohols, provided that the components add up to 100 % by weight. The emulsifying agents are particularly suitable for producing stabilised, highly viscous oil-in-water emulsions of a light feel.</p> <p><b>(57) Zusammenfassung</b></p> <p>Es werden neue Emulgatoren vorgeschlagen, enthaltend (a) 43 bis 99 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyl-oligoglykoside und (b) 1 bis 57 Gew.-% Fettalkohole, mit der Maßgabe, daß sich die Komponenten zu 100 Gew.-% addieren. Die Emulgatoren eignen sich insbesondere zur Herstellung von lagerstabilen, hochviskosen, sensorisch leichten O/W-Emulsionen.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

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

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

## Emulgatoren

---

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue Emulgatoren mit definierten Gehalten an Alkylglykosiden und Alkoholen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung der Emulgatoren zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

### Stand der Technik

Aus der Europäischen Patentschrift **EP-B1 0 553 241** (SEPPIC) ist die Verwendung von Mischungen aus 10 bis 40 Gew.-% Alkyloligoglucosiden, 60 Bis 90 Gew.-% Fettalkoholen und gegebenenfalls Polyglucose zur Herstellung von Emulsionen bekannt. Auch gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldung **WO 92/07543** (Henkel) lassen sich Alkyloligoglucoside zusammen mit Fettalkoholen und Partialglyceriden als kosmetische Emulgatoren einsetzen. Es zeigt sich jedoch, daß zur Herstellung von hochviskosen O/W-Cremes die Glucosid/Fettalkohol-Emulgatoren des Stands der Technik in relativ hohen Mengen eingesetzt werden müssen. Hohe Wachskonzentrationen, d.h. hohe Mengen der Emulgatormischung, führen aber zu einer unerwünschten Belastung der Haut, insbesondere dann, wenn sensorisch leichte Produkte gewünscht werden.

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Emulgatoren vorzugsweise für die Herstellung hochviskoser O/W-Emulsionen zur Verfügung zu stellen, die gegenüber den Produkten des Stands der Technik die Herstellung stabiler, aber gleichzeitig sensorisch leichter Produkte mit einer verminderten Menge an Wachskörpern erlauben.

**Beschreibung der Erfindung**

Gegenstand der Erfindung sind Emulgatoren, enthaltend

- (a) 43 bis 99, vorzugsweise 45 bis 55 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und  
 (b) 1 bis 57, vorzugsweise 45 bis 55 Gew.-% Fettalkohole,

mit der Maßgabe, daß sich die Komponenten zu 100 Gew.-% addieren.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Mischungen aus Alkylglykosiden und Fettalkoholen, die die beiden Komponenten gerade im umgekehrten Gewichtsverhältnis wie bekannte Produkte des Stands der Technik enthalten, nicht nur ein vergleichbar gutes Emulgiervermögen besitzen, sondern sich zudem mit vergleichbaren Emulgatormengen O/W-Emulsionen einer signifikant höheren Viskosität herstellen lassen. Umgekehrt lassen sich O/W-Emulsionen vergleichbarer Viskosität schon mit geringeren Mengen der neuen Emulgatoren herstellen, so daß infolge der verminderten Menge an Wachskörpern die gewünschten sensorisch leichteren Produkte erhalten werden können. Die Erfindung schließt die Erkenntnis mit ein, daß besonders viskose und sensorisch vorteilhafte Emulsionen hoher Lagerstabilität unter Mitverwendung von hydrophilen Wachsen, vorzugsweise Fettsäurepartialglyceriden erhalten werden.

**Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside**

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (I) folgen,



in der  $R^1$  für einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten, linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 54 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1-0 301 298 und WO 90/03977 verwiesen. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte  $p = 1$  bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte

rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad  $p$  von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^1$  kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge  $C_8$ - $C_{10}$  ( $DP = 1$  bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem  $C_8$ - $C_{18}$ -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-%  $C_{12}$ -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer  $C_{9/11}$ -Oxoalkohole ( $DP = 1$  bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^1$  kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Isocetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Ricinolalkohol, Hydroxystearylalkohol, Dihydroxystearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Ebenfalls eingesetzt werden können Guerbetalkohole mit 12 bis 36 Kohlenstoffatomen sowie technische Dimerdiol- und Trimertriol-Gemische mit 18 bis 36 bzw. 18 bis 54 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von Cetylstearylalkohol, Isostearylalkohol und/oder Guerbetalkoholen, vorzugsweise mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, mit einem  $DP$  von 1 bis 3.

### Fettalkohole

Unter Fettalkoholen sind primäre aliphatische Alkohole der Formel (II) zu verstehen,

**$R^2OH$**

**(II)**

in der  $R^2$  für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 54 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Isocetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Ricinolalkohol, Hydroxystearylalkohol, Dihydroxystearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische

Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Weitere Beispiele sind die Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie technische Dimerdiol- und Trimertriol- mit 18 bis 36 bzw. 18 bis 54 Kohlenstoffatomen, die aus der Oligomerisierung und nachfolgenden Hydrierung ungesättigter Fettsäuren stammen. Bevorzugt sind technische Fettalkohole mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Cetylstearylalkohol, Isostearylalkohol sowie Guerbetalkohole entsprechender Kettenlänge. Im Sinne der Erfindung ist es besonders vorteilhaft, Mischungen von Alkyloligoglucosiden und Fettalkoholen einzusetzen, die identische Alkylreste aufweisen, also beispielsweise Mischungen von Cetearyloligoglucosiden und Cetearylalkohol, Isostearyloligoglucosiden und Isostearylalkohol oder Guerbetalkyloligoglucosiden und den korrespondierenden Guerbetalkoholen.

### Herstellverfahren

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Emulgatoren kann man beispielsweise handelsübliche wäßrige Glucosidpasten mit Fettalkoholen im gewünschten Verhältnis mischen und nach Bedarf ganz oder vollständig entwässern. Vorzugsweise geht man jedoch von technischen Glucosid/Fettalkoholgemischen aus, wie sie bei der Herstellung von Alkyloligoglucosiden durch säurekatalysierte Acetalisierung von Glucose mit Fettalkohol im Überschuß anfallen. Diese Mischungen enthalten üblicherweise etwa 60 bis 80 Gew.-% Fettalkohol und 20 bis 40 Gew.-% Glucoside. Zur Einstellung des höheren Glucosidanteils kann man grundsätzlich nach zwei Methoden verfahren: Entweder wird der Fettalkoholanteil durch eine anschließende Behandlung im Dünnschicht- oder Fallfilmverdampfer destillativ bis auf das gewünschte Maß abgereichert oder aber man stockt den Glucosidanteil durch vorzugsweise wasserfreie Glucoside auf, die man ihrerseits aus wäßrigen Pasten durch Heißdampftrocknung oder durch Entwässerung im Flashdryer herstellen kann. Beide Verfahrensvarianten stellen weitere Gegenstände der Erfindung dar. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Glucose und Cetylalkohol in an sich bekannter Weise acetalisiert, überschüssiger Fettalkohol ganz oder zum überwiegenden Teil abgetrennt und Stearylalkohol und/oder Isostearylalkohol in der gewünschten Menge zugemischt. Falls erforderlich, kann gebildete Polyglucose mit Hilfe von Membranen abgetrennt werden. Ein weiterhin bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Emulgatoren besteht darin, daß man Glucose oder Stärkesirup zunächst mit einem kurzkettigen Alkohol, beispielsweise Butanol oder einem Vorlauffettalkohol mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, zu einem Niedrigalkylglucosid umsetzt und dieses anschließend mit dem gewünschten langkettigen Fettalkohol, vorzugsweise Cetearylalkohol, umacetalisiert. Die weitere Aufbereitung kann dann wie oben geschildert erfolgen.

## Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Emulgatoren erlauben die Herstellung stabiler O/W-Emulsionen. Im Gegensatz zu Emulgatoren des Stands der Technik, die einen höheren Fettalkohol- und einen niedrigeren Glucosidgehalt aufweisen, lassen sich beispielsweise hochviskose Cremes auch mit niedrigen Wachskonzentrationen herstellen, was zu einer signifikanten Verbesserung der Sensorik der Produkte führt. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der neuen Emulgatoren zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

### Hydrophile Wachse

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die neuen Emulgatormischungen zusammen mit konsistenzgebenden hydrophilen Wachsen eingesetzt. Hierbei handelt es sich um bei Raumtemperatur feste Stoffe, die über freie Hydroxylgruppen verfügen. Typische Beispiele sind Fettsäurepartialglyceride, d.h. technische Mono- und/oder Diester des Glycerins mit Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen wie etwa Glycerinmono/dilaurat, -palmitat oder -stearat. Weiterhin kommen auch Fettalkohole wie etwa technische Fettalkohole mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, namentlich Cetylalkohol, Stearylalkohol oder Cetearylalkohol in Betracht. Die hydrophilen Wachse werden vorzugsweise in Mengen von 10 bis 30 und vorzugsweise 2,5 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Emulgatoren - eingesetzt. Vorteilhafte Mischungen aus den Emulgatorkomponenten (a) und (b) sowie hydrophilen Wachsen (c) haben z.B. folgende Zusammensetzungen:

- (a) 25 bis 45 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
- (b) 25 bis 45 Gew.-% Fettalkohole und
- (c) 10 bis 50 Gew.-% hydrophile Wachse wie z.B. Fettsäurepartialglyceride,

wieder mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

### Ölkörper

Die erfindungsgemäßen Emulgatoren eignen sich zur Herstellung von Emulsionen des O/W-Typs. Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Fettsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-Carbonsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Fettalkoholen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Dimerdiol oder Trimertriol)

und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, Ester von C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, vorzugsweise Benzoesäure, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbonate, Dialkylether und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe sowie Siliconöle, Dimethicone oder Cyclomethicone in Betracht. Der Anteil der Ölkörper am nichtwäßrigen Anteil der Emulsionen kann 5 bis 99 und vorzugsweise 10 bis 75 Gew.-% ausmachen

### Tenside

Die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Emulgatoren erhältlichen Emulsionen können als Bestandteile anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere bzw. zwitterionische Tenside enthalten. Typische Beispiele für **anionische Tenside** sind Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,  $\alpha$ -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate, Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **nichtionische Tenside** sind Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycoether, Fettaminpolyglycoether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **kationische Tenside** sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminester-Salze. Typische Beispiele für **amphotere bzw. zwitterionische Tenside** sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliumbetaine und Sulfobetaine.

Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen.



Weitere Hilfs- und Zusatzstoffe

Die Emulsionen können als Hautpflegemittel, wie beispielsweise Tagescremes, Nachtcremes, Pflegecremes, Nährcreme, Bodylotions, Salben und dergleichen eingesetzt werden und als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Co-Emulgatoren, Kationpolymere, Silicone, Überfettungsmittel, Fette, Wachse, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Glycerin, Konservierungsmittel, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Als **Co-Emulgatoren** kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (b1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (b2) C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (b3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (b4) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (b5) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (b6) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (b7) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C<sub>12/22</sub>-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- (b8) Trialkylphosphate;
- (b9) Wollwachsalkohole;
- (b10) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (b11) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß **DE-PS 11 65 574** und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin sowie
- (b12) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht.

C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus **DE-PS 20 24 051** als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylamino-propyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylamino-propyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8/18</sub>-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12/18</sub>-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als **Überfettungsmittel** können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Geeignete **Verdickungsmittel** sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkohol-ethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete **kationische Polymere** sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere wie z.B. Luviquat® (BASF AG, Ludwigshafen/ FRG), Kondensationsprodukte von

Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®L, Grünau GmbH), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z.B. Amidomethicone oder Dow Corning, Dow Corning Co./US, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethyltrimamin (Cartaretine®, Sandoz/CH), Polyaminopolyamide wie z.B. beschrieben in der **FR-A 22 52 840** sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Celanese/US, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Miranol/US.

Geeignete **Siliconverbindungen** sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methyl-phenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Typische Beispiele für **Fette** sind Glyceride, als **Wachse** kommen u.a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als **Perlglanzwachse** können insbesondere Mono- und Difettsäureester von Polyalkylenglycolen, Partialglyceride oder Ester von Fettalkoholen mit mehrwertigen Carbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuren verwendet werden. Als **Stabilisatoren** können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter **biogenen Wirkstoffen** sind beispielsweise Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als **Antischuppenmittel** können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche **Filmbildner** sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner **Hydrotrope** wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, Propylenglycol oder Glucose eingesetzt werden. Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation **"Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106** zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Emulsionen - betragen.

## Beispiele

### I. Anwendungstechnische Beispiele

Es wurden wäßrige O/W-Emulsionen hergestellt unter Verwendung von Cetearylglucosid (Verteilung C<sub>16</sub>:C<sub>18</sub> = 1:1), dem korrespondierenden Cetearylalkohol, Caprylic/Capric Triglyceride (Myritol® 312, Henkel KGaA) als Ölkörper und gegebenenfalls Hydrogenated Palm Glycerides (Monomuls® 60-35, Henkel KGaA) als hydrophilem Wachs. Die Viskositäten der Mischungen wurden nach der Brookfield-Methode in einem RVT-Viskosimeter (20°C, 4 Upm, Spindel TE, mit Heliphath) bestimmt. Die Mischungen R1 bis R5 weisen ein Glucosid:Fettalkohol-Verhältnis im Bereich 8:2 bis 5:5 auf und sind erfindungsgemäß, die Mischungen R6 bis R10 weisen ein Glucosid-Verhältnis im Bereich 4:6 bis 2:8 auf und dienen dem Vergleich. Die Mengen an Wachskörpern, also die Summe aus Glucosid, Fettalkohol und gegebenenfalls Partialglycerid, betrug in allen Fällen 7,5 Gew.-% bezogen auf die Emulsionen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

**Tabelle 1**  
Viskositäten von OW-Cremes

	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
Cetearylglucosid (CG)	6,0	5,2	3,7	3,7	2,7	3,0	2,3	2,3	1,6	1,5
Cetearylalkohol (CA)	1,5	2,3	3,7	3,7	2,7	4,5	5,2	5,2	3,8	6,0
Hydrog. Palm Glycerides	-	-	-	1,0	2,1	-	-	1,0	2,1	-
Capric/Caprylic Triglyceride	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
Wasser	ad 100									
<b>Verhältnis CG:CA</b>	8:2	7:3	5:5	5:5	5:5	4:6	3:7	3:7	3:7	2:8
<b>Viskosität [Pas]</b>	200	300	400	500	520	80	60	63	62	54

Die Versuche lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Verwendung von Emulgatoren mit einem Gewichtsverhältnis Glucosid:Fettalkohol im erfindungsgemäßen Bereich 43:57 bis 90:10, also gegenüber dem Stand der Technik hohen Glucosidanteil, erlauben tatsächlich die Herstellung von hochviskosen O/W-Emulsionen, die als Cremes eingesetzt werden können.
- Setzt man statt dessen entsprechend der Lehre des Stands der Technik die Emulgatoren im Gewichtsverhältnis Glucosid:Fettalkohol = 40:60 bis 20:80, also mit hohem Fettalkoholanteil ein, werden zwar ebenfalls stabile Emulsionen erhalten, deren Viskosität jedoch um eine Zehnerpotenz niedriger liegt.

- Ein Vergleich der erfindungsgemäßen Rezeptur R3 (Gewichtsverhältnis 50:50) mit der Vergleichsrezeptur R6 (Gewichtsverhältnis 40:60) zeigt, daß dieser Übergang kritisch ist, da zwischen diesen Verhältnissen ein Viskositätssprung stattfindet.
- Die Mitverwendung von Partialglyceriden ist für den beanspruchten Effekt nicht zwingend, sie führt jedoch zu einem weiteren Anstieg der Viskosität.

## II. Rezepturbeispiele

**Tabelle 2**

Anwendungsbeispiele (Prozentangaben als Gew.-%; Wasser + Konservierungsmittel ad 100 %)

Mittel	Komponente	INCI-Bezeichnung	Anteil %
O/W-multi-purpose cream	Cetearylglucosid	Cetearyl Polyglucose	1,9
	Cetearylalkohol	Cetearyl Alcohol	1,9
	Monomuls® 60-35	Hydrogenated Palm Glycerides	3,6
	Cetiol® LC	Coco-Caprylate Caprate	10,0
	Cetiol® V	Decyl Oleate	3,0
	Myritol® 318	Caprylic/Capric Triglyceride	1,0
	Baysilon® M 350		0,5
	Glycerin		3,0
O/W-skin cream with Vitamin E	Cetearylglucosid	Ceterayl Polyglucose	2,6
	Cetearylalkohol	Cetearyl Alcohol	2,6
	Monomuls® 60-35	Hydrogenated Palm Glycerides	1,5
	Cetiol® J 600	Oleyl Erucate	3,0
	Cetiol® V	Decyl Oleate	4,0
	Cetiol® OE	Dicaprylyl Ether	2,0
	Baysilon® M 350		0,5
	Myritol® 318	Caprylic/Capric Triglyceride	4,0
	Copherol® F 1300	Tocopherol	1,0
	Glycerin		3,0
Lotion O/W for normal skin	Cetearylglucosid	Ceterayl Polyglucose	0,7
	Cetearylalkohol	Cetearyl Alcohol	0,7
	Monomuls® 60-35	Hydrogenated Palm Glycerides	5,0
	Cetiol® J 600	Oleyl Erucate	2,0
	Cetiol® V	Decyl Oleate	6,0
	Cetiol® OE	Dicaprylyl Ether	2,0
	Baysilon® M 350		0,5
	Glycerin		3,0

**Tabelle 2****Anwendungsbeispiele (Prozentangaben als Gew.-%; Wasser + Konservierungsmittel ad 100 %) - Fortsetzung**

<b>Mittel</b>	<b>Komponente</b>	<b>INCI-Bezeichnung</b>	<b>Anteil %</b>
Day cream O/W for sensitive skin	Cetearylglucosid	Cetearyl Polyglucose	1,2
	Cetearylalkohol	Cetearyl Alcohol	1,2
	Monomuls® 60-35	Hydrogenated Palm Glycides	4,5
	Mandelöl	Almond Oil	2,0
	Cetiol® 868	Octyl Stearate	6,0
	Isopropylpalmitat	Isopropyl Palmitate	2,0
	Baysilon® M 350		0,5
	Glycerin		3,0

## Patentansprüche

---

1. Emulgatoren, enthaltend

- (a) 43 bis 99 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und
- (b) 1 bis 57 Gew.-% Fettalkohole,

mit der Maßgabe, daß sich die Komponenten zu 100 Gew.-% addieren.

2. Emulgatoren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie

- (a) 45 bis 55 Gew.-% Alkyloligoglucoside und
- (b) 45 bis 55 Gew.-% Fettalkohole

enthalten.

3. Emulgatoren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Alkyl- und Alkenyloligoglykoside der Formel (I) enthalten,



in der  $R^1$  für einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 54 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

4. Emulgatoren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Alkyloligoglucoside der Formel (I) enthalten, in der  $R^1$  für einen Cetearylrest, einen Isostearylrest oder den Rest eines Guerbetalkohols steht.

5. Emulgatoren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Fettalkohole der Formel (II) enthalten,



in der  $R^2$  für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 54 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht.

6. Emulgatoren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Fettalkohole Cetearylalkohol, Isostearylalkohol und/oder Guerbetalkohole enthalten.
7. Verfahren zur Herstellung von Emulgatoren nach Anspruch 1, bei dem man Glucose und überschüssigen Fettalkohol in an sich bekannter Weise einer sauren Acetalisierung unterwirft und in dem resultierenden Gemisch aus Alkyloligoglucosiden und überschüssigem Fettalkohol entweder
  - (a) den Fettalkoholgehalt destillativ bis auf den gewünschten Gehalt erniedrigt oder
  - (b) den Glucosidgehalt durch Zugabe von Glucosiden bis auf den gewünschten Gehalt aufstockt.
8. Verwendung von Emulgatoren nach Anspruch 1 zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/04840

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 B01F17/00 A61K7/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B01F A61K		
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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,95 13863 (S.E.P.P.I.C.) 26 May 1995 see page 2, line 10 - line 30 see page 3, line 23 - page 4, line 6 see page 5, line 22 - line 23; examples 1-13 ---	1-8
X	DE,A,43 12 009 (HENKEL) 20 October 1994 see page 4, line 17 - line 19 see page 4, line 31 - line 35 see claims 1-6; example 4 ---	1-3,5,7, 8
X	US,A,5 385 750 (HENKEL) 31 January 1995 see column 3, line 48 - column 4, line 66; examples 1-10 ---	1,3,5,7
--- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> 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. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  <p style="text-align: center;">5 February 1997</p>	Date of mailing of the international search report  <p style="text-align: center;">27.02.97</p>	
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  <p style="text-align: center;">DISCHINGER, G</p>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/04840

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,40 06 841 (HENKEL) 12 September 1991 see page 3, line 27 - line 31 see page 4, line 13 - line 29 see examples 1.3,2.1,2.2 see claims 1-4,12,18 -----	1-3,5,7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/04840

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9513863	26-05-95	FR-A- 2712595	24-05-95
		EP-A- 0729382	04-09-96
-----			
DE-A-4312009	20-10-94	BR-A- 9406212	06-02-96
		WO-A- 9424141	27-10-94
		EP-A- 0694037	31-01-96
		JP-T- 8508739	17-09-96
-----			
US-A-5385750	31-01-95	AU-A- 4237793	13-12-93
		CA-A- 2135637	25-11-93
		EP-A- 0639943	01-03-95
		JP-T- 7508024	07-09-95
		WO-A- 9322917	25-11-93
-----			
DE-A-4006841	12-09-91	DE-D- 59104077	09-02-95
		WO-A- 9113896	19-09-91
		EP-A- 0518881	23-12-92
		ES-T- 2066423	01-03-95
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04840

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 6 B01F17/00 A61K7/00

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01F A61K

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)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO,A,95 13863 (S.E.P.P.I.C.) 26.Mai 1995 siehe Seite 2, Zeile 10 - Zeile 30 siehe Seite 3, Zeile 23 - Seite 4, Zeile 6 siehe Seite 5, Zeile 22 - Zeile 23; Beispiele 1-13	1-8
X	DE,A,43 12 009 (HENKEL) 20.Oktober 1994  siehe Seite 4, Zeile 17 - Zeile 19 siehe Seite 4, Zeile 31 - Zeile 35 siehe Ansprüche 1-6; Beispiel 4	1-3,5,7, 8
X	US,A,5 385 750 (HENKEL) 31.Januar 1995 siehe Spalte 3, Zeile 48 - Spalte 4, Zeile 66; Beispiele 1-10	1,3,5,7
	--- -/--	

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  <p style="text-align: center;">5. Februar 1997</p>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  <p style="text-align: center;">27.02.97</p>
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  <p style="text-align: center;">DISCHINGER, G</p>

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. tionales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04840

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,40 06 841 (HENKEL) 12.September 1991 siehe Seite 3, Zeile 27 - Zeile 31 siehe Seite 4, Zeile 13 - Zeile 29 siehe Beispiele 1.3,2.1,2.2 siehe Ansprüche 1-4,12,18 -----	1-3,5,7

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04840

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9513863	26-05-95	FR-A- 2712595	24-05-95
		EP-A- 0729382	04-09-96
-----			
DE-A-4312009	20-10-94	BR-A- 9406212	06-02-96
		WO-A- 9424141	27-10-94
		EP-A- 0694037	31-01-96
		JP-T- 8508739	17-09-96
-----			
US-A-5385750	31-01-95	AU-A- 4237793	13-12-93
		CA-A- 2135637	25-11-93
		EP-A- 0639943	01-03-95
		JP-T- 7508024	07-09-95
		WO-A- 9322917	25-11-93
-----			
DE-A-4006841	12-09-91	DE-D- 59104077	09-02-95
		WO-A- 9113896	19-09-91
		EP-A- 0518881	23-12-92
		ES-T- 2066423	01-03-95
-----			