

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 174 493 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**23.01.2002 Patentblatt 2002/04**

(51) Int Cl.7: **C11D 10/04**, C11D 17/00,  
C11D 3/12, C11D 1/04

(21) Anmeldenummer: **01115784.9**

(22) Anmeldetag: **11.07.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(72) Erfinder:  
• **Lenuck, Andreas**  
**22529 Hamburg (DE)**  
• **Treu, Jens, Dr.**  
**22844 Norderstedt (DE)**  
• **Karcher, Erich**  
**79249 Merzhausen (DE)**

(30) Priorität: **20.07.2000 DE 10035213**

(71) Anmelder: **Beiersdorf Aktiengesellschaft**  
**20245 Hamburg (DE)**

(54) **Geformtes Seifenprodukt, enthaltend Talkum, eine oder mehrere Fettsäuren in Form ihrer Alkalseifen und eine oder mehrere rückfettend wirkende Substanzen bei gleichzeitiger Abwesenheit von Alkyl-(oligo)-glycosiden**

(57) Geformtes Seifenprodukt, enthaltend Talkum, eine oder mehrere Fettsäuren mit 12-22 C-Atomen in

Form ihrer Alkalseifen und eine oder mehrere rückfettend wirksame Substanzen bei gleichzeitiger Abwesenheit von Alkyl-(oligo)-glycosiden.

**EP 1 174 493 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Geformtes Seifenprodukt, enthaltend Talkum, eine oder mehrere Fettsäuren in Form ihrer Alkaliseifen und eine oder mehrere rückfettend wirkende Substanzen bei gleichzeitiger Abwesenheit von Alkyl-(oligo)-glycosiden

**[0002]** Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische Reinigungsmittel in Form geformter Seifenprodukte. Derartige Mittel sind an sich bekannt. Es handelt sich dabei im wesentlichen um oberflächenaktive Substanzen oder Stoffgemische, die dem Verbraucher in verschiedenen Zubereitungen angeboten werden. Die Erfindung betrifft insbesondere Stückseifen mit verbesserter Glätte und erhöhtem Kalkseifendispergiervermögen durch einen Gehalt an Talkum und einer oder mehreren rückfettend wirkenden Substanzen bei gleichzeitiger Abwesenheit von Alkyl-(oligo)-glycosiden.

**[0003]** Oberflächenaktive Stoffe - am bekanntesten die Alkalisalze der höheren Fettsäuren, also die klassischen "Seifen" - sind amphiphile Stoffe, die organische unpolare Substanzen in Wasser emulgieren können.

**[0004]** Diese Stoffe schwimmen nicht nur Schmutz von Haut und Haaren, sie reizen, je nach Wahl des Tensids oder des Tensidgemisches, Haut und Schleimhäute mehr oder minder stark. Es ist zwar eine große Zahl recht milder Tenside erhältlich, jedoch sind die Tenside des Standes der Technik entweder mild, reinigen aber schlecht, oder aber sie reinigen gut, reizen jedoch Haut oder Schleimhäute.

**[0005]** Schon bei einem einfachen Wasserbade ohne Zusatz von Tensiden kommt es zunächst zu einer Quellung der Hornschicht der Haut, wobei der Grad dieser Quellung beispielsweise von der Dauer des Bades und dessen Temperatur abhängt. Zugleich werden wasserlösliche Stoffe, z.B. wasserlösliche Schmutzbestandteile, aber auch hauteigene Stoffe, die für das Wasserbindungsvermögen der Hornschicht verantwortlich sind, ab- bzw. ausgewaschen.

**[0006]** Durch hauteigene oberflächenaktive Stoffe werden zudem auch Hautfette in gewissem Ausmaße gelöst und ausgewaschen. Dies bedingt nach anfänglicher Quellung eine nachfolgende deutliche Austrocknung der Haut, die durch waschaktive Zusätze nach verstärkt werden kann.

**[0007]** Diesen Übelständen galt es also, Abhilfe zu schaffen.

**[0008]** Bei gesunder Haut sind diese Vorgänge im allgemeinen belanglos, da die Schutzmechanismen der Haut solche leichten Störungen der oberen Hautschichten ohne weiteres kompensieren können. Aber bereits im Falle nichtpathologischer Abweichungen vom Normalstatus, z.B. durch umweltbedingte Abnutzungsschäden bzw. Irritationen, Lichtschäden, Altershaut usw., ist der Schutzmechanismus der Hautoberfläche gestört. Unter Umständen ist er dann aus eigener Kraft nicht mehr imstande, seine Aufgabe zu erfüllen und muß durch externe Maßnahmen regeneriert werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war somit, diesem Mangel des Standes der Technik Abhilfe zu schaffen.

**[0009]** Bei der Körperreinigung spielen Stückseifen eine große Rolle, die heutzutage großtechnisch durch kontinuierliche Verseifung von freien Fettsäuren mit Alkalien, Aufkonzentrieren der Grundseifen und Sprühtrocknung hergestellt werden. Man unterscheidet dabei zwischen echten Alkaliseifen, die ausschließlich Fettsäuresalze und gegebenenfalls noch freie Fettsäuren enthalten und sogenannten "Combibars", Stückseifen, die neben Fettsäuresalzen noch weitere synthetische Tenside, in der Regel Fettalkoholethersulfate oder Fettsäureisöthionate aufweisen. Eine Sonderstellung nehmen hingegen die Syndetstückseifen, sogenannte "Syndetbars" ein, die bis auf Verunreinigungen frei von Fettsäuresalzen sind und ausschließlich synthetische Tenside enthalten.

**[0010]** Allein in Deutschland werden jährlich mehrere Millionen Stück Seifen für die Körperhygiene verkauft. Die Anforderungen des Marktes an diesen Massenverbrauchsartikel werden dabei jedoch immer höher: Stückseifen müssen die Haut nicht nur reinigen, sondern auch pflegen, d. h. ein Austrocknen verhindern, rückfetten und einen Schutz gegen Einflüsse von außen bieten. Selbstverständlich wird erwartet, daß die Seife in besonderem Masse hautverträglich ist, sie soll aber in der Anwendung dennoch möglichst viel und cremigen Schaum ergeben und ein angenehmes Hautgefühl bewirken. In diesem Zusammenhang suchen Hersteller von Stückseifen ständig nach neuen Inhaltsstoffen, die diesem gestiegenen Anforderungsprofil Rechnung tragen.

**[0011]** Man unterscheidet feste, meist stückförmige, und flüssige Seifen. Hauptbestandteile sind die Alkalisalze der Fettsäuren natürlicher Öle u. Fette, vorzugsweise der Kettenlängen C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>. Da Laurinsäureseifen besonders gut schäumen, sind die laurinsäurereichen Kokos- und Palmkernöle bevorzugte Rohstoffe für die Feinseifenherstellung. Die Natriumsalze der Fettsäuregemische sind fest, die Kaliumsalze weich-pastös. Zur Verseifung wird die verdünnte Natron- oder Kallilauge den Fettrohstoffen im stöchiometrischen Verhältnis so zugesetzt, daß in der fertigen Seife ein Laugenüberschuß von höchstens 0,05% vorhanden ist. Vielfach werden die Seifen heute nicht mehr direkt aus den Fetten, sondern aus den durch Fettsäurehydrolyse gewonnenen Fettsäuren hergestellt.

**[0012]** Übliche Seifen-Zusätze sind Fettsäuren, Fettalkohole, Lanolin, Lecithin, pflanzliche Öle, Partialglyceride und andere fettähnliche Substanzen zur Rückfettung der gereinigten Haut, Antioxidantien wie Ascorbylpalmitat oder Tocopherol zur Verhinderung der Autoxidation der Seife (Ranzigkeit), Komplexmittel wie Nitritotriacetat zur Bindung von Schwermetallspuren, die den autoxidativen Verderb katalysieren könnten, Parfümöle zur Erzielung der gewünschten Duftnoten, Farbstoffe zur Einfärbung der Seifenstücke und gewünschtenfalls spezielle Zusätze.

**[0013]** Wichtigste Typen der Feinseifen sind:

- Toilettenseifen mit 20 - 50 % Kokosöl im Fettansatz, bis 5 % Rückfetter-Anteil und 0,5 - 2 % Parfümöl, sie bilden den größten Anteil der Feinseifen;
  - Luxusseifen mit bis zu 5% besonders kostbarer Parfümöle;
  - Deoseifen mit Zusätzen desodorierender Wirkstoffe, wie z. B. 3,4,4'-Trichlorcarbanilid (Triclocarban);
  - Cremeseifen mit besonders hohen Anteilen rückfettender und die Haut cremender Substanzen;
  - Babyseifen mit guter Rückfettung und zusätzlich pflegenden Anteilen wie z. B. Kamille-Extrakten, allenfalls sehr schwach parfümiert;
  - Hautschutzseifen mit hohen Anteilen rückfettender Substanzen sowie weiteren pflegenden und schützenden Zusätzen, wie z. B. Proteinen;
  - Transparentseifen mit Zusätzen von Glycerin, Zucker u. a., welche die Kristallisation der Fettsäuresalze in der erstarrten Seifenschmelze verhindern und so ein transparentes Aussehen bewirken;
  - Schwimmseifen mit einer Dichte < 1, hervorgerufen durch bei der Herstellung kontrolliert eingearbeitete Luftbläschen.
- Seifen mit abrasiven Zusätzen zur Reinigung stark verschmutzter Hände.

**[0014]** Beim Waschen mit Seife stellt sich in der Waschlauge ein pH-Wert von 8-10 ein. Diese Alkalität neutralisiert den natürlichen Säuremantel der Haut (pH-Wert 5-6). Dieser wird bei normaler Haut zwar relativ schnell rückgebildet, bei empfindlicher oder vorgeschädigter Haut kann es jedoch zu Irritationen kommen. Ein weiterer Nachteil der Seifen ist die Bildung unlöslicher Kalkseifen in hartem Wasser. Diese Nachteile liegen nicht vor bei Syndet-Seifen. Ihre Basis sind synthetische Aniontenside, die mit Gerüstsubstanzen, Rückfettendern und weiteren Zusätzen zu seifenähnlichen Stücken verarbeitet werden können. Ihr pH-Wert ist in weiten Grenzen variierbar und wird meist neutral auf pH 7 oder dem Säuremantel der Haut angepaßt auf pH 5,5 eingestellt. Sie haben hervorragende Reinigungskraft, schäumen in jeder Wasserhärte, sogar in Meerwasser, der Anteil rückfettender Zusätze muß wegen ihrer intensiven Reinigungs- und Entfettungswirkung deutlich höher als bei normalen Seifen sein. Ihr Nachteil ist der relativ hohe Preis.

**[0015]** Tenside sind amphiphile Stoffe, die organische, unpolare Substanzen in Wasser lösen können. Sie sorgen, bedingt durch ihren spezifischen Molekulaufbau mit mindestens einem hydrophilen und einem hydrophoben Molekülteil, für eine Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers, die Benetzung der Haut, die Erleichterung der Schmutzentfernung und -lösung, ein leichtes Abspülen und - je nach Wunsch - für Schaumregulierung.

**[0016]** Bei den hydrophilen Anteilen eines Tensidmo-

leküls handelt es sich meist um polare funktionelle Gruppen, beispielweise  $\text{-COO}^-$ ,  $\text{-OSO}_3^{2-}$ ,  $\text{-SO}_3^-$ , während die hydrophoben Teile in der Regel unpolare Kohlenwasserstoffreste darstellen. Tenside werden im allgemeinen nach Art und Ladung des hydrophilen Molekülteils klassifiziert. Hierbei können vier Gruppen unterschieden werden:

- anionische Tenside,
- kationische Tenside,
- amphotere Tenside und
- nichtionische Tenside.

**[0017]** Es ist bekannt, daß Feinseifen auf Basis von Talg- und Kokosfettsäuren durch zahlreiche Zusatzstoffe in ihren anwendungstechnischen Eigenschaften verändert und verbessert werden können. In gängigen Handbüchern, z. B. Geoffrey Martin: The Modern Soap and Detergent Industry, Vol. 1, (1959), Kapitel VI, sind zwar anorganische Füllstoffe als Streckmittel für Seifen beschrieben, dabei wird dem Talkum jedoch eher eine nachteilige Wirkung in Stückseifen zugeschrieben. Der Zusatz von 5-20% Talkum in Combibars wird in DE 196 49 896 beschrieben. Durch diesen Zusatz soll die Glätte und das Kalkseifendispergiervermögen verbessert werden.

**[0018]** Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Stückseifen zur Verfügung zu stellen, die frei von den geschilderten Nachteilen sind. Dabei war insbesondere auch zu berücksichtigen, daß neue Stückseifenzusammensetzungen auch großtechnisch herstellbar sein müssen, d. h. daß die Zusammensetzungen beispielsweise eine ausreichende, aber nicht zu hohe Verformbarkeit besitzen und beim Trocknen nicht zur Rißbildung neigen.

**[0019]** Gegenstand der Erfindung ist daher ein geformtes Seifenprodukt, enthaltend Talkum, eine oder mehrere Fettsäuren mit 12-22 C-Atomen in Form ihrer Alkalseifen und eine oder mehrere rückfettend wirksame Substanzen bei gleichzeitiger Abwesenheit von Alkyl-(oligo)-glycosiden, welches die Nachteile des Standes der Technik beseitigt.

**[0020]** Entgegen den aus dem Stand der Technik zu erwartenden Einbußen wurde überraschend festgestellt, daß bei Stückseifen, die keine Alkylglycoside als Zusatz enthalten, durch einen Zusatz von Talkum und einen weiteren Gehalt an einer oder mehreren rückfettend wirkenden Substanzen eine weitere Verbesserung der physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften, insbesondere des Wasch- und Kalkseifendispergiervermögens, der Seifenglätte wie auch insbesondere des Hautgefühls bei der Wasche erzielt wird. Darüberhinaus wurde festgestellt, daß die rückfettende Wirkung der rückfettend wirksamen Substanzen durch die Verwendung von Talkum in geformten Seifenprodukten gemäß der Erfindung in synergistischer Weise gesteigert wird.

**[0021]** Trotz geringen Gesamtgehalts an oberflä-

chenaktiven Substanzen in der Formulierung bleiben die Reinigungsleistung und Schaumentwicklung unbeeinflusst. Das Hautgefühl wird bei der Verwendung dieses Waschstücks selbst ohne zusätzliche Hautpflege-substanzen entscheidend verbessert.

**[0022]** Der Schaum bekommt zudem eine noch bessere Cremigkeit und mehr Volumen, was ebenfalls nicht zu erwarten war. Ein weiterer Vorteil dieser Erfindung ist, das die Verträglichkeit des Waschstücks verbessert wird, da der Gesamtgehalt an oberflächenaktiven Substanzen reduziert wird.

**[0023]** Die erfindungsgemäßen geformten Seifenprodukte besitzen darüber hinaus nach der mechanischen Verformung eine besonders glatte Oberfläche. Bei der Anwendung erzeugen sie einen cremigen, stabilen Schaum. Der in hartem Wasser gebildete Kalkseifenniederschlag bleibt im Wasser dispergiert und führt nicht zu den grau-schmierigen Belägen auf der Oberfläche von Sanitäröbekten.

**[0024]** Talkum ist ein hydratisiertes Magnesiumsilikat der Zusammensetzung  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Mg}_3 \cdot (\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$  bzw.  $\text{Mg}_6(\text{OH})_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$  bzw.  $\text{Mg}_{12}[\text{Si}_{16}\text{O}_{40}]$ , das jedoch Anteile an hydratisiertem Magnesiumaluminiumsilikat von bis zu 12 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bezogen auf das gesamte Produkt, enthalten kann. Talkum ist ein weißes, meist sehr feines, praktisch geruchloses bis etwas erdig riechendes Pulver, das sich beim Reiben fettig anfühlt, ohne fetthaltig zu sein. Es ist unlöslich in Wasser, kalten Säuren oder Alkalien. Je nach Ursprungsland soll die chemische Reinheit des Talkums (bezogen auf den Gehalt an wasserfreiem Magnesiumsilikat) 93-98 % betragen. Talkum wird zur Herstellung von pharmazeutischen, vor allem aber zur Herstellung kosmetischer Puder, die der Körperpflege dienen, verwendet, ist aber auch zur Tablettenherstellung als Schmier- bzw. Fließmittel geeignet.

**[0025]** Der Teilchendurchmesser (equivalent spherical diameter) des Talkums sollte im Bereich von 0,5-50  $\mu\text{m}$  liegen. Im allgemeinen haben sich solche Talkumqualitäten bewährt, die nicht mehr als 5 Gew.-% an Teilchen unter 1  $\mu\text{m}$  und nicht mehr als 5 Gew.-% an Teilchen über 50  $\mu\text{m}$  Größe enthalten. Vorzugsweise ist der Anteil an Teilchen, die größer als 40  $\mu\text{m}$  im Durchmesser sind (Siebrückstand), höchstens 2 Gew.-%. Der mittlere Teilchendurchmesser (D 50) liegt bevorzugt bei 5 - 15  $\mu\text{m}$ .

**[0026]** Der Gehalt an Begleitstoffen sollte nicht mehr als 1,6 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1 Gew.-%  $\text{CaO}$  und 1 Gew.-% an ungebundenem Wasser (Trockenverlust bei 1050 °C) ausmachen. Der Gehalt an hydratisiertem Magnesiumaluminiumsilikat kann bis zu 60 Gew.-%, berechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bis zu 12 Gew.-% liegen.

**[0027]** Erfindungsgemäß vorteilhaft enthalten die geformten Seifenprodukte 1 - 20 Gew.-% Talkum.

**[0028]** Erfindungsgemäß gegebenenfalls vorteilhaft enthalten die geformten Seifenprodukte ebenfalls 1 - 99 Gew.-% an einer Grundseife, beispielsweise einer solchen, deren Seifenbestandteile sich aus Natriumtallo-

wat, Natriumcocoat und Natrium-Palmkernfettsäuresalz zusammensetzen.

**[0029]** Die erfindungsgemäßen geformten Seifenprodukte enthalten darüber hinaus vorteilhaft Wasser in einer Menge von 5-35 Gew.-%. Der Wassergehalt ist einerseits bedingt durch das Herstellungsverfahren, andererseits wirkt er sich günstig auf die Gebrauchseigenschaften der Seife aus.

**[0030]** Als Fettsäuren zur Herstellung der Grundseife werden die linearen Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, z. B. die Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure, aber auch die ungesättigten Fettsäuren, z. B. die Palmitolein-, Öl-, Linol-, Linolen-, Arachidon- und Erucasäure verwendet. Bevorzugt werden technische Gemische, wie sie aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen erhältlich sind, eingesetzt, z. B. Kokosölfettsäure und Talgfettsäure. Besonders bevorzugt sind Gemische aus Kokos- und Talgfettsäureschnitten, insbesondere ein Gemisch aus 50-80 Gew.-%  $\text{C}_{16}$ - $\text{C}_{18}$ - Talgfettsäure und 20-50 Gew.-%  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{14}$ -Kokosfettsäure.

**[0031]** Die Fettsäuren werden in Form ihrer Alkaliseife, üblicherweise als Natriumseifen eingesetzt. Die Seifen können aber auch aus den Fetten und Ölen direkt durch Verseifung (Hydrolyse) mit Natronlauge und Abtrennen des Glycerins erzeugt werden. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen geformten Seifenprodukte einen zusätzlichen Anteil von 1-10 Gew.-% an freien Fettsäuren mit 12-22 C-Atomen. Diese können mit den Fettsäuren der Grundseife identisch sein und durch einen entsprechenden Alkaliüberschuß bei der Verseifung in die Grundseife eingebracht werden. Bevorzugt werden die freien Fettsäuren aber nach der Verseifung und nach dem Aufkonzentrieren, vor der Trocknung, zudosiert.

**[0032]** Erfindungsgemäß ist die Abwesenheit von Alkyl-(oligo)-Glycosiden. Alkyl-(oligo)-glycoside sind bekannte, im Handel erhältliche nichtionogene Tenside, die nach einschlägigen Verfahren der organischen Chemie zugänglich sind und der Formel  $\text{R}^1\text{-O}(\text{G})_x$  entsprechen, in der  $\text{R}^1$  eine primäre  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{16}$ -Alkylgruppe und  $(\text{G})_x$  ein Oligoglycosidrest ist, dessen Oligomerisationsgrad  $x = 1$  bis 2 ist. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf EP-A-0 301 298 und WO-A-90/3977 verwiesen. Die Alkyl-(oligo)-glycoside können sich von Aldosen oder Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen ableiten. Wegen der leichten Zugänglichkeit werden im großtechnischen Maßstab hauptsächlich von Glucose abgeleitete Alkyl-(oligo)-glucoside hergestellt. Abwesenheit dieser Substanzen bedeutet, daß sie allenfalls als Verunreinigungen in der dem erfindungsgemäßen Combibar zugrundeliegenden Masse zugegen sein dürfen, jedenfalls weniger als 1 Gew.-% betragen müssen.

**[0033]** Erfindungsgemäß ist ferner bevorzugt, den Gehalt an anderen oberflächenaktiven Tensiden, außer den erfindungsgemäßen, so klein wie möglich zu halten, vorteilhaft unter 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen geformten Seifenproduk-

te. Es ist bevorzugt, gänzlich auf solche Tenside zu verzichten.

**[0034]** Die Seifenstücke gemäß der Erfindung können als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Ölkörper, Emulgatoren, Überfettungsmittel, Fette, Wachse, Stabilisatoren, kationische Polymere, Siliconverbindungen, Pigmente, biogene Wirkstoffe, Konservierungsmittel, Farb- und Duftstoffe enthalten.

**[0035]** Als erfindungsgemäß einzusetzende Rückfetter können beispielsweise vorteilhaft zum Einsatz kommen:

1. Langkettige Alkohole z.B. Lanolin, Cetylalkohol
2. Mono- und Diglyceride bzw. die entsprechenden Glycolester
3. Mono-, Di- und Triglyceride pflanzlichen Ursprungs z.B. Mandelöl
4. Hydrierte Fette
5. Vaseline
6. Wachse

**[0036]** Als Rückfetter kommen ferner beispielsweise Ölkörper wie etwa 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 Trimerdiol) und/oder Guerbetalkohole Triglyceride auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbon Dialkylether und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

**[0037]** Erfindungsgemäße Seifenprodukte sind besonders vorteilhaft dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 - 30 Gew.-% an rückfettend wirksamen Substanzen enthalten.

**[0038]** Als Emulgatoren bzw. Co-Emulgatoren können nichtionogene, ampholytische und/oder zwitterionische grenzflächenaktive Verbindungen verwendet werden, die sich durch eine lipophile, bevorzugt lineare, Alkyl- oder Alkenylgruppe und mindestens eine hydrophile Gruppe auszeichnen. Diese hydrophile Gruppe kann sowohl eine ionogene als auch eine nichtionogene Gruppe sein.

**[0039]** Nichtionogene Emulgatoren enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglycolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglycolethergruppe. Bevorzugt sind solche Mittel, die als O/W-Emulgatoren nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen enthalten: (a1) 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; (a2) C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin; (a3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte und (a4) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl; (a5) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z. B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen. 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 Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C<sub>12/14</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

**[0040]** Als W/O-Emulgatoren kommen in Betracht: (b1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl; (b2) 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); (b3) Trialkylphosphate; (b4) Wollwachsalkohole; (b5) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate; (b6) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 sowie (b7) Polyalkylenglycole.

**[0041]** Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationischen Cellulosederivate, kationischen Starke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere wie z. B. Luviquat TM (BASF AG), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise "Lauryldimonium-hydroxypropyl-hydrolyzed-collagen" (Lamequat TM L, Grünau GmbH) oder "Lauryldimonium-hydroxypropyl-hydroxylyzed-wheat-protein" (Gludain TM WQ, Grünau GmbH), Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z. B. Amidomethicone oder Dow Coming, Dow Coming Co./US, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyl-diethylentriamin (Cartaretine TM, Sandoz/CH), Polyaminopolyamide wie z. B. beschrieben in der FR 22 52 840-A sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, kationischer Guar-Gum wie z. B. Jaguar TM CBS, Jaguar TM C-17, Ja-

guar TM C-16 (Celanese) oder Cosmedia Guar TM C 261 (Henkel KGaA), quaternierte Ammoniumsalz-Polymerie wie z. B. Mirapol TM A-15, Mirapol TM AD-1, Mirapol TMAZ-1 der Miranol/US. Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen. Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u. a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z. B. Cetylstearylalkohol in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z. B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Als Pigment kommt beispielsweise Titandioxid in Frage. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe z. verstehen. 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 Farbstoff 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 die Mittel - betragen.

**[0042]** Schließlich können die erfindungsgemäßen geformten Seifenprodukte Duftstoffe und weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in einer Menge von bis zu 5 Gew.-% enthalten. Geeignete Hilfsstoffe sind z. B. Bindemittel oder Plastifikatoren. Als solche eignen sich z. B. Glycerin, Fettsäurepartialglyceride oder Fettalkohole mit 12-22 C-Atomen. Die Fettalkohole können z. B. als Nebenprodukt der Alkyl-(oligo)-glucoside gemeinsam mit diesen zugesetzt werden, wenn man die Alkyl-(oligo)-glucoside als Rohprodukt mit einem Gehalt an bis zu 50 Gew.-% freiem Fettalkohol einsetzt.

**[0043]** Weitere Hilfsstoffe sind z. B. Farbstoffe, antimikrobielle Stoffe, Deodorantwirkstoffe, Pigmente (TiO<sub>2</sub>), optische Aufheller und Komplexbildner.

**[0044]** Die Herstellung der erfindungsgemäßen geformten Seifenprodukte kann in der für Seifen üblichen Weise erfolgen. Dabei wird zunächst aus Fettsäureansatz und Natronlauge eine Grundseife mit einem Feststoffgehalt von 25-50 Gew.-% hergestellt und auf einen Feststoffgehalt von 50-70 Gew.-% aufkonzentriert. In diese z. B. 60%-ige Grundseife kann bereits das Talkum, gegebenenfalls auch freie Fettsäure, ein anionisches Tensid und ein Komplexbildner eingemischt wer-

den. Danach wird die Grundseife z. B. in einem Vakuumexpansionstrockner bei 120 °C bis 130 °C weiter entwässert. Bei der Expansion kühlt sich die Seife spontan auf Temperaturen unter 60 °C ab und wird fest. Dabei fallen Seifennudeln mit einem Feststoffgehalt von 73-85 Gew.-% an.

**[0045]** Die Weiterverarbeitung dieser Grundseife stellt dann die Konfektionierung zur Feinseife dar. Sie erfolgt in einem Seifenmischer, in dem ein Slurry aus dem Alkyl-(oligo)-glucosid und den übrigen Hilfs- und Zusatzmitteln in die Seifennudeln eingemischt wird. Dabei werden die Grundseifennudeln und der Slurry aus Alkyl-(oligo)-glycosid und z. B. Duftstoffen, Farbstoffen, Pigmenten und anderen Hilfsmitteln in einem Schneckenmischer mit Lochsieben intensiv gemischt und schließlich über eine Strangpresse ausgezogen und gegebenenfalls einer Stückpresse zugeführt, wenn Seifenstücke hergestellt werden sollen.

**[0046]** Geformte Seifenprodukte im Sinne der Erfindung können aber auch als Nudeln, Nadeln, Granulate, Extrudate, Schuppen und in jeder anderen für Seifenprodukte übliche Formgebung vorliegen.

**[0047]** Alternativ zu dem beschriebenen Verfahren kann das Talkum auch erst bei der Konfektionierung in die 73-85%ige Grundseife eingearbeitet werden. In diesem Falle wird das Talkumpulver über geeignete Dosiergeräte, z. B. Bandwaage und Schütteldosierer gleichzeitig mit dem Slurry aus Duftstoffen und Hilfsmitteln dem Seifenmischer zugeführt.

**[0048]** Die erfindungsgemäßen Seifenprodukte zeichnen sich durch eine besonders glatte Oberfläche aus, was sich insbesondere bei Verarbeitung zu Stückseife angenehm bemerkbar macht. Bei Gebrauch bildet sich reichlich feinblasiger, cremiger Schaum. In hartem Wasser bilden sich zwar auch Kalkseifenauflösungen, diese bleiben aber in der Lösung dispergiert und schlagen sich auf harten Oberflächen nicht als schmierig-graue Flecken oder käsiger Rand, sondern allenfalls als leichter, feinteiliger Schleier nieder.

**[0049]** Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu beschränken.

<b>Grundseife</b>	
	Gew.-%
Natriumtallowat	68,00
Natriumcocoat	17,00
Aqua	12,00
NaCl	0,45
EDTA	0,20
Natriumetidronat	0,09
Glycerin	2,50
Natrium-Palmkernfettsäuresalze	ad 100,00

<b>Farbslurry</b>	
	Gew.-%
Wollwachsalkohol	2,00
Paraffinum liquidum	33,00
Prunus dulcis	7,00
Disteardimoniumhectorit	1,00
TiO <sub>2</sub>	13,00
Wasser	ad 100,00

<b>Beispiel 1</b>	
	Gew.-%
Farbslurry	3,00
Grundseife	87,00
Paraffin	2,00
Polyethylenglycol-150	2,00
Talkum	6,00
Parfum	1,00
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40
Octyldodecanol	0,50
Wasser	ad 100,00

**[0050]** Die Grundseifennudeln werden mit dem Farbslurry und den übrigen Komponenten in einen üblichen Seifenmischer (Schneckenmischer mit Lochsieb) dosiert, durch mehrmaliges Vermischen homogenisiert, über eine Strangpresse ausgetragen, geschnitten und in üblicher Weise zu Stücken verarbeitet.

<b>Beispiel 2</b>	
	Gew.-%
Farbslurry	3,00
Grundseife	85,00
Paraffin	1,00
Talkum	7,00
Parfum	1,00
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40
Octyldodecanol	0,50
Wasser	ad 100,00

**[0051]** Die Grundseifennudeln werden mit dem Farbslurry und den übrigen Komponenten in einen üblichen Seifenmischer (Schneckenmischer mit Lochsieb) dosiert, durch mehrmaliges Vermischen homogenisiert,

über eine Strangpresse ausgetragen, geschnitten und in üblicher Weise zu Stücken verarbeitet.

<b>Beispiel 3</b>	
	Gew.-%
Farbslurry	3,00
Grundseife	81,80
Paraffin	1,00
Talkum	9,00
Parfum	1,00
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40
Octyldodecanol	0,50
Wasser	ad 100,00

**[0052]** Die Grundseifennudeln werden mit dem Farbslurry und den übrigen Komponenten in einen üblichen Seifenmischer (Schneckenmischer mit Lochsieb) dosiert, durch mehrmaliges Vermischen homogenisiert, über eine Strangpresse ausgetragen, geschnitten und in üblicher Weise zu Stücken verarbeitet.

<b>Beispiel 4</b>	
	Gew.-%
Farbslurry	3,00
Grundseife	78,90
Paraffin	1,00
Talkum	12,00
Parfum	1,00
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40
Octyldodecanol	0,50
Wasser	ad 100,00

**[0053]** Die Grundseifennudeln werden mit dem Farbslurry und den übrigen Komponenten in einen üblichen Seifenmischer (Schneckenmischer mit Lochsieb) dosiert, durch mehrmaliges Vermischen homogenisiert, über eine Strangpresse ausgetragen, geschnitten und in üblicher Weise zu Stücken verarbeitet.

#### 50 Patentansprüche

1. Geformtes Seifenprodukt, enthaltend Talkum, eine oder mehrere Fettsäuren mit 12-22 C-Atomen in Form ihrer Alkalseifen und eine oder mehrere rückfettend wirksame Substanzen bei gleichzeitiger Abwesenheit von Alkyl-(oligo)-glycosiden.
2. Seifenprodukt nach Anspruch 1, **dadurch gekenn-**

**zeichnet, daß** die Fettsäuren aus 50-80 Gew.-% C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren und aus 20-50 Gew.-% C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettsäuren zusammengesetzt sind.

3. Seifenprodukt gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich 1-10 Gew.-% freie Fettsäuren mit 12-22 C-Atomen darin enthalten sind. 5
4. Seifenprodukt gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 1 - 30 Gew.-% an rückfettend wirksamen Substanzen enthält, vorzugsweise gewählt aus der Gruppe der langkettigen Alkohole, z.B. Lanolin, Cetylalkohol, der Mono- und Diglyceride bzw. die entsprechenden Glycolester, der Mono-, Di- und Triglyceride pflanzlichen Ursprungs z. B. Mandelöl, der hydrierten Fette, Vaseline, der Wachse sowie der Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, der Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Fettsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Fettalkoholen, der Ester von verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-Carbonsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Fettalkoholen, der Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, der Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Dimerdiol oder Trimerdiol) und/oder der Guerbetalkohole, der Triglyceride auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, der verzweigten primären Alkohole, der substituierten Cyclohexane, der Guerbetcarbonate, der Dialkylether und/oder der aliphatischen bzw. naphthenischen Kohlenwasserstoffe. 10  
15  
20  
25  
30
5. Seifenprodukt gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 1 - 99 Gew.-% an Fettsäuren mit 12-22 C-Atomen, in Form ihrer Alkaliseifen enthält, insbesondere einer Grundseife, beispielsweise einer solchen, deren Seifenbestandteile sich aus Natriumtallowat, Natriumcocoat und Natrium-Palmerkernfettsäuresalz zusammensetzen. 35  
40
6. Seifenprodukt gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Wasser in einer Menge von 5-35 Gew.-% enthält. 45

50

55





Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 11 5784

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
P, X	US 6 218 348 B1 (LEOPOLDINO SERGIO ROBERTO ET AL) 17. April 2001 (2001-04-17) * Example 3, Bar 9 and 10 * * Example 7, Bar 18 and 20 * ---	1-6	C11D10/04 C11D17/00 C11D3/12 C11D1/04
X	US 5 264 145 A (MORONEY NATALIE M ET AL) 23. November 1993 (1993-11-23) * Beispiele * * Spalte 10, Zeile 60 - Spalte 12, Zeile 33 * * Spalte 14, Zeile 16 - Zeile 18 * ---	1-6	
X	US 5 064 555 A (VISSCHER MARTHA O ET AL) 12. November 1991 (1991-11-12) * Ansprüche 1-6,10 * * Beispiele 2-6 * * Tabelle 1 * * Spalte 5, Zeile 1 - Zeile 68 * * Spalte 8, Zeile 49 - Zeile 56 * ---	1-6	
X	GB 2 317 396 A (CUSSONS INT LTD) 25. März 1998 (1998-03-25) * Ansprüche * * Tabelle 1 * * Seite 3, Absatz 3 * * Seite 6, Absatz 1 * ---	1-5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.7) C11D A61K
X A	GB 2 316 088 A (CUSSONS INT LTD) 18. Februar 1998 (1998-02-18) * Tabellen 1,2 * * Ansprüche 1,5,9 * * Seite 5, Absatz 4 * * Seite 7, Absatz 2 - Seite 8, Absatz 1 * --- -/--	1-5 6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Forscherort DEN HAAG		Abschlussdatum der Recherche 1. November 2001	Prüfer Neys, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P/4/2003)



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 11 5784

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 308 190 A (PROCTER & GAMBLE) 22. März 1989 (1989-03-22) * Tabelle 2 *	1, 2, 4, 5	
A	* Seite 4, Zeile 55 - Seite 5, Zeile 28 * * Seite 7, Zeile 30 - Zeile 58 * ---	3, 6	
X	US 5 154 849 A (VISSCHER MARTHA O ET AL) 13. Oktober 1992 (1992-10-13)	1, 2, 4-6	
A	* Beispiele * * Spalte 11, Zeile 34 - Spalte 12, Zeile 34 * ---	3	
A	DE 196 49 896 A (HENKEL KGAA) 4. Juni 1998 (1998-06-04) * Ansprüche * * Beispiele * -----	1-6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>1. November 2001</b>	Prüfer <b>Neys, P</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 5784

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

01-11-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6218348	B1	17-04-2001	KEINE	
US 5264145	A	23-11-1993	KEINE	
US 5064555	A	12-11-1991	US 4820447 A AT 109969 T CA 1331551 A1 DE 3650031 D1 DE 3650031 T2 EP 0227321 A2 IE 64946 B1 JP 2610614 B2 JP 62195097 A MX 163506 B	11-04-1989 15-09-1994 23-08-1994 22-09-1994 23-02-1995 01-07-1987 20-09-1995 14-05-1997 27-08-1987 25-05-1992
GB 2317396	A	25-03-1998	AU 3417597 A PL 321585 A1	26-02-1998 02-03-1998
GB 2316088	A	18-02-1998	AU 3316497 A PL 321477 A1	12-02-1998 16-02-1998
EP 0308190	A	22-03-1989	AT 103801 T AU 2233788 A CA 1331728 A1 DE 3888905 D1 DE 3888905 T2 EP 0308190 A2 ES 2063043 T3 MX 170206 B NZ 226220 A US 5076953 A	15-04-1994 23-03-1989 30-08-1994 11-05-1994 18-08-1994 22-03-1989 01-01-1995 11-08-1993 29-01-1992 31-12-1991
US 5154849	A	13-10-1992	AT 141155 T AU 9085291 A BR 9106963 A CA 2095023 A1 CN 1062373 A ,B DE 69121416 D1 DE 69121416 T2 DK 557423 T3 EG 19614 A EP 0557423 A1 ES 2090592 T3 FI 932200 A GR 3020816 T3 IE 913988 A1	15-08-1996 11-06-1992 31-08-1993 17-05-1992 01-07-1992 19-09-1996 20-02-1997 09-12-1996 30-08-1995 01-09-1993 16-10-1996 14-05-1993 30-11-1996 20-05-1992

EPO FORM P0461

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

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 5784

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

01-11-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5154849      A		JP      6502646 T	24-03-1994
		MX      9102073 A1	01-06-1992
		NO      931739 A	13-07-1993
		NZ      240610 A	27-04-1994
		PT      99531 A	30-10-1992
		WO      9208444 A1	29-05-1992
DE 19649896      A	04-06-1998	DE      19649896 A1	04-06-1998
		CN      1238804 A	15-12-1999
		WO      9824872 A1	11-06-1998
		EP      0941300 A1	15-09-1999
		HU      0000360 A2	28-07-2000
		NO      992631 A	01-06-1999
		SK      73199 A3	08-11-1999
		US      6225270 B1	01-05-2001

EPO FORM P/461

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