



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

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b> <b>A61K 7/50, C11D 3/382</b> <b>C09K 3/14</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/09265</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Juni 1992 (11.06.92)</b>		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP91/02224 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 26. November 1991 (26.11.91) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 40 38 076.9 29. November 1990 (29.11.90) DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH [DE/DE]; Bäkerpfad 25, D-4150 Krefeld (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> BOUILLON, Günter [DE/DE]; Tulpenstr. 31, D-4152 Kempen (DE). DANIEL, Günter [DE/DE]; Krüllsdyk 132, D-4150 Krefeld (DE). DENZER, Horst [DE/DE]; Düsselstr. 24, D-4000 Düsseldorf (DE). PEPPMÖLLER, Reinmar [DE/DE]; Kemmerhofstr. 189, D-4150 Krefeld (DE). FRANZEN, Martin [DE/DE]; Langemarckstr. 2, D-4100 Duisburg 14 (DE).</td><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"><b>(74) Anwalt:</b> KLÖPSCH, Gerald; An Groß St. Martin 6, D-5000 Köln 1 (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Mit geänderten Ansprüchen und Erklärung.</i></td></tr></table>			<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP91/02224 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 26. November 1991 (26.11.91) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 40 38 076.9 29. November 1990 (29.11.90) DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH [DE/DE]; Bäkerpfad 25, D-4150 Krefeld (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> BOUILLON, Günter [DE/DE]; Tulpenstr. 31, D-4152 Kempen (DE). DANIEL, Günter [DE/DE]; Krüllsdyk 132, D-4150 Krefeld (DE). DENZER, Horst [DE/DE]; Düsselstr. 24, D-4000 Düsseldorf (DE). PEPPMÖLLER, Reinmar [DE/DE]; Kemmerhofstr. 189, D-4150 Krefeld (DE). FRANZEN, Martin [DE/DE]; Langemarckstr. 2, D-4100 Duisburg 14 (DE).	<b>(74) Anwalt:</b> KLÖPSCH, Gerald; An Groß St. Martin 6, D-5000 Köln 1 (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Mit geänderten Ansprüchen und Erklärung.</i>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP91/02224 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 26. November 1991 (26.11.91) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 40 38 076.9 29. November 1990 (29.11.90) DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH [DE/DE]; Bäkerpfad 25, D-4150 Krefeld (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> BOUILLON, Günter [DE/DE]; Tulpenstr. 31, D-4152 Kempen (DE). DANIEL, Günter [DE/DE]; Krüllsdyk 132, D-4150 Krefeld (DE). DENZER, Horst [DE/DE]; Düsselstr. 24, D-4000 Düsseldorf (DE). PEPPMÖLLER, Reinmar [DE/DE]; Kemmerhofstr. 189, D-4150 Krefeld (DE). FRANZEN, Martin [DE/DE]; Langemarckstr. 2, D-4100 Duisburg 14 (DE).	<b>(74) Anwalt:</b> KLÖPSCH, Gerald; An Groß St. Martin 6, D-5000 Köln 1 (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Mit geänderten Ansprüchen und Erklärung.</i>			
<b>(54) Title:</b> ABRASIVE IN COSMETIC PRODUCTS, PROCESS FOR THEIR PRODUCTION AND THEIR USES <b>(54) Bezeichnung:</b> ABRASIVUM IN KOSMETISCHEN PRODUKTEN UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND VERWENDUNGEN DESSELBEN  <b>(57) Abstract</b> <p>The present invention relates to a material treated with a bleach, especially hydrogen peroxide, in a definite grain distribution of natural shells or cores which is included in cosmetic products as an abrasive, a process for its production and its uses.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft ein mit Bleichmittel, insbesondere Wasserstoffperoxid behandeltes Material in definierter Kornverteilung aus natürlichen Schalen und/oder Kernen, das als Abrasivum in kosmetischen Produkten enthalten ist sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendungen.</p>				

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

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

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU <sup>+</sup>	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

+ Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

Abrasivum in kosmetischen Produkten und Verfahren zur  
Herstellung und Verwendungen desselben

Die vorliegende Erfindung betrifft mit einem Bleichmittel, insbesondere Wasserstoffperoxid behandeltes Material in feiner Verteilung aus natürlichen Schalen und/oder Kernen, das als Abrasivum in kosmetischen Produkten enthalten ist, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie Verwendungen des Abrasivums.

Ein wesentlicher Bestandteil kosmetischer Reinigungs- und Behandlungsmittel ist das Reibemittel, das die Aufgabe hat, die Reinigungswirkung von waschaktiven bzw. tensidartigen Komponenten mechanisch zu unterstützen.

Nach dem Stand der Technik lassen sich zahlreiche anorganische und organische Materialien in Reinigungspräparaten als mechanische Reinigungs- und Behandlungsmittel einsetzen, beispielsweise in Handreinigern oder in sogenannten Peeling-Cremes und Spezialreinigungs-Gelen zur Entfernung der obersten, abgestorbenen Hautzellen oder von Hautverunreinigungen, beispielsweise im Gesicht oder an anderen Körperteilen.

In der EP-B-01 04 679 wird ein abrasives Material offenbart, das aus Agglomeraten von fein verteiltem Schleifmaterial besteht, wobei dieses mittels eines organischen Binders agglomeriert ist. Als Schleifmaterial wird Calzit verwendet. Zahlreiche andere abrasive Materialien sind bekannt, wie Kreide, Marmor, Dolomit, Feldspat oder Quarz. Aufgrund der starken Schleifwirkung sind diese Materialien jedoch für zahlreiche Anwendungen nicht geeignet. Im Falle des Calzit, der in sehr feiner Verteilung mit einem hydrophoben organischen Binder agglomeriert ist, läßt sich gemäß dieser Patentschrift das Zerkratzen empfindlicher Flächen vermeiden.

In Beispiel 4 wird der Zusatz eines chlorbildenden Bleichmittels erwähnt, wobei das Chlor die Reinigung des Reibmittels unterstützt und im Falle von zu reinigenden Kunststoff-Flächen keimtötend wirkt.

Die US-A-2561043 betrifft eine spezielle Vorrichtung, in der unter anderem aus Nußschalen Nußschalenmehle hergestellt werden können, ohne daß es beim Vermahlen zu Explosionen oder Feuern kommen kann.

Aus Nußschalen kann so ein < 325 mesh Nußschalenmehl (Maschenweite 45 µm) bei einer Betriebstemperatur der Vorrichtung von bis zu 275 °F (entsprechend 135 °C) erzeugt werden, indem das Mahlwerk mit 0,1 bis 0,5 Gallonen (entsprechend 0,4 bis 1,9 Liter) Wasser pro Minute gekühlt wird. Dieses Nußschalenmehl weist eine Restfeuchtigkeit von 2 bis 4 % auf.

Die US-A-4279890 betrifft Walnußschalenmehl enthaltende Puderzusammensetzungen, die Körperflüssigkeit gut absorbieren, und insbesondere aber die Gesichtspuderzusammensetzungen. Das Walnußschalenmehl, dessen Herstellung nicht näher erläutert ist, wird in Form eines Pulvers mit einer Teilchengröße von weniger als 40 µm, vorzugsweise von weniger als 30 µm eingesetzt, was nach Angaben dieses Standes der Technik eine zwingende Größe ist, um seine Eigenschaften als Füllstoff und ölabsorbierendes Agens zu sehen. Der Gehalt des Walnußschalenmehls in den kosmetischen Zusammensetzungen liegt zwischen 30 und 99 %, der Rest sind andere öl- und/oder feuchtigkeitsabsorbierende Füllstoffe, Bindemittel und weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

In der japanischen Patentanmeldung J 611 59 495 wird eine Reinigungszusammensetzung offenbart, die Polysaccharid und Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer enthält und als abrasives Mittel SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiC, B<sub>4</sub>C, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> und andere sowie Zusätze wie Parfum, Farbstoffe, pilztötende

Agenzien, Rostinhibitoren, Bleichmittel und pH-Kontrollmittel enthält.

Ähnliche abrasive Mittel werden in der japanischen Patentanmeldung J 59 036 200 beschrieben.

Um das Risiko zu starker Schleifwirkung anorganischer Materialien auszuschließen, ist Holzmehl als Schleifmittel in kosmetische Produkte eingeführt worden (Haut und Beruf, Strategien zu berufsbedingten Hauterkrankungen, H. Tronnier, Grosse-Verlag, Berlin 1989, Seiten 84/85).

Es ist jedoch seit langem bekannt, daß Holzstaub durch als Allergene wirkende Inhaltsstoffe nachteilige Wirkungen auf Haut und Atemwege haben kann. Holzinhaltsstoffe, die gesundheitliche Risiken darstellen, sind zum Beispiel Harze, Terpene, Phenole, Gerbstoffe und Chinone.

In anderen Produkten wird ein harz- und rindenfreies Weichholzmehl eingesetzt, das geringere Anteile an möglichen allergenen Begleitsubstanzen enthalten soll (Humane Produktion, 7/88, Seiten 8 und 9, Messebericht zur 9. Fachausstellung: Arbeitssicherheit in Hannover).

Eine Hautreinigungspaste, die Weichholzmehl und weitgehend unbehandeltes Olivenkerngranulat als Abrasiva enthält, wird in einer Werbung der Firma Chemische Fabrik Wilden GmbH, Postfach 10 11 80, 6078 Neu-Isenburg 1, beschrieben.

Holzmehl ist jedoch mit einem hohen Keimgehalt behaftet und als Folge seiner weichen, faserigen Struktur treten Quellprozesse im Endprodukt auf, die zu einem unerwünschten Viskositätsanstieg und damit zu gebrauchstechnischen Nachteilen führen. Ferner müssen ca. 2 Gew.-% an aufhellenden Pigmenten, wie zum Beispiel von Titandioxid zugesetzt werden, um helle, sauber wirkende und kosmetisch akzeptable Produkte zu erhalten.

Die genannten Nachteile des Holzmehls entfallen, wenn man Reibemittel auf Basis von Polyethylen- oder Polyurethan-Pulver einsetzt. Kunststoffpulver haben jedoch den Nachteil, daß sie biologisch nicht abbaubar sind und teilweise aufgrund schwierig durchzuführender Mahlprozesse zu einer unregelmäßigen Kornverteilung führen, so daß, auch bedingt durch das geringe Schüttgewicht dieser Materialien, formulierungstechnische Schwierigkeiten bei der Herstellung kosmetischer Produkte auftreten.

Als Materialien, die aufgrund ihrer Härte und Korngröße für die oberflächliche Hautreinigung geeignet sind, wurden natürliche Abrasivstoffe, wie gewaschene und gemahlene Schalen von Walnüssen sowie gemahlene Aprikosenkerne oder Olivenkerne eingeführt. Obgleich diese Materialien mit keimtötenden Mitteln behandelt werden, erreicht die maximale Keimzahl Werte von 200/g (siehe zum Beispiel Prospekt der Firma Cosmetochem AG, Kiedstraße 7, CH-6330 Cham, Schweiz).

Diese Materialien haben eine schonende, sehr gut reinigende Wirkung ohne die Haut zu zerkratzen. Sie führen jedoch, wie auch Polyurethan-Pulver zu kosmetischen Produkten, die ein dunkles, schmutziges Aussehen haben. Man muß daher, wie bei Holzmehl aufhellende Pigmente, wie zum Beispiel Titandioxid mit ca. 2 Gew.-% zusetzen.

Ein Bleichverfahren für die Schalen von Walnüssen wird in Research and Industry, Volume 29, March 1984, Pages 10 - 16, beschrieben.

Durch eine Behandlung mit Natrium-Hydrogensulfit und anderen Mitteln soll das Aussehen der Schalen verbessert werden, um den Export der Walnüsse aus Indien nach Europa zu erleichtern.

Aus dem geschilderten Stand der Technik wird deutlich, daß

noch immer der dringende Bedarf an einem Abrasivum besteht, das bei Einsatz in kosmetischen Reinigungsmitteln bei geringstmöglicher Konzentration oder unter völligem Verzicht an aufhellenden Substanzen zu optisch hellen und kosmetisch akzeptablen, sauberen Produkten führt. Es soll ein Naturprodukt sein und einen Keimgehalt unter 100/g besitzen, möglichst frei von allergenen Substanzen sowie biologisch abbaubar und von definierter, gleichbleibender Kornverteilung sein.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen abrasiven Stoff (Abrasivum) für kosmetische Präparate bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird durch einen speziell erhaltenen und zusammengesetzten abrasiven Stoff gelöst. Die vorliegende Erfindung betrifft somit einen abrasiven Stoff für kosmetische Präparate, die ggfs. Tenside, Seifen oder andere Emulgatoren, organische Lösungsmittel oder Öle sowie ggfs. Verdickungsmittel, Gerüststoffe, Rückfettungsmittel, Parfümstoffe, Konservierungsmittel, Farbstoffe und Antioxidantien enthalten, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er gebleichtes natürliches Schalen- und/oder Kernmehl enthält.

Weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Herstellungsverfahren für diesen abrasiven Stoff bereitzustellen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß natürliche Schalen und/oder Kerne zu einem Mehl definierter Korngröße gemahlen werden, das Mehl in wasserhaltiger Suspension mit Bleichmittel behandelt und anschließend abfiltriert wird und schließlich mit Wasser gewaschen und dann getrocknet wird.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist dann, diesen abrasiven Stoff in Hautreinigungsmitteln zu verwenden. Schließlich ist es Aufgabe der Erfindung, kosmetische Zubereitungen, insbesondere Handwasch- und Handreinigungsmittel,

bereitzustellen, die den vorgenannten abrasiven Stoff enthalten.

Bevorzugtes Bleichmittel ist wäßrige Wasserstoffperoxidlösung. Erfindungsgemäß ist die Herstellung des abrasiven Stoffes dadurch gekennzeichnet, daß natürliche Schalen und/oder Kerne zu einem Mehl definierter Kornverteilung gemahlen werden, das Mehl in wasserhaltiger Suspension mit Bleichmittel behandelt wird und anschließend abfiltriert, gewaschen und getrocknet wird.

Das Abrasivum wird erfindungsgemäß beispielsweise in lösungsmittelfreien oder lösungsmittelhaltigen Handwaschpasten, in wasserfreien Hautreinigungsmitteln und in Peeling-Cremes verwendet.

Das natürliche Schalen- oder Kernmehl kann beispielsweise Walnußschalenmehl, Mandelschalenmehl, Haselnußschalenmehl, Olivenkernmehl, Aprikosenkernmehl, Kirschkernmehl oder sonstiges natürliches Schalen- oder Kernmehl, beispielsweise von Palmkernen und Kokosnüssen, Pistazien- und Pinien-schalen und anderem Kernobst sowie ein beliebiges Gemisch der genannten Materialien sein.

Um ein Produkt mit der gewünschten Kornverteilung zu erhalten, wird das Schalen- oder Kernmaterial in an sich bekannter Weise zu einem Mehl, ggfs. unter Einbeziehung einer Klassifizierung durch Siebe gemahlen, das eine Korngröße von 50 - 2000 µm, bevorzugt von 70 - 1000 µm und besonders bevorzugt von 80 - 400 µm besitzt.

Zum Mahlen können die bekannten Zerkleinerungsapparate bzw. Mühlen eingesetzt werden, wie zum Beispiel: Feinprallmühlen mit Pendel- oder Plattenschlagerwerk, Passagenwalzwerke, Hammerschlag- oder Stiftmühlen ggfs. mit Klassierungs-Aggregaten, z. B. Condux-mühlen. Das Mehl wird nunmehr in einem Rührbehälter bei einer Tempaertur von 20 °C bis 100 °C, vorzugsweise von 50 °C bis



100 °C, während 30 bis 90 Minuten, vorzugsweise 60 bis 90 Minuten, beispielhaft mit einer wäßrigen Lösung von Wasserstoffperoxid als Bleichmittel behandelt. Die Konzentration des Wasserstoffperoxid beträgt 1,0 Gew.-% bis 10,0 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 Gew.-% bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Ansatzmenge. Vorzugsweise wird das Bleichmittel, z. B. das Wasserstoffperoxid in Kombination mit einem Stabilisierungsmittel bei der Bleichbehandlung eingesetzt. Im Falle einer Bleichbehandlung mit Wasserstoffperoxid kommen als Stabilisierungsmittel Natronwasserglas, Magnesiumchlorid, Carbonsäuren und Phosphorsäuren sowie Chelatbildner und Polyacrylsäure und/oder deren Salze in Frage.

Reste an  $H_2O_2$  können ggfs. durch Reduktionsmittel, wie z. B. Natriumhydrogensulfid oder Ascorbinsäure bzw. durch Temperaturerhöhung der Suspension auf 100 °C zerstört werden.

Anschließend wird das Mehl abfiltriert und mit Wasser gewaschen, um Reste an wasserlöslichen Verunreinigungen zu entfernen. Das so erhaltene Produkt wird bei 100 °C bis 170 °C, vorzugsweise bei 120 °C bis 150 °C, oder bei Unterdruck im Temperaturbereich von 60 °C bis 140 °C bis zu einem Restfeuchtegehalt von 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 8,0 Gew.-%, getrocknet.

Das getrocknete Produkt kann nunmehr in unterschiedlichen kosmetischen Präparaten eingesetzt werden. Eine besonders geeignete Verwendung ist jedoch die Verwendung in Hautreinigungsmitteln.

Überraschend lassen sich mit einem solchen gebleichten Naturmehl unter völligem Verzicht bzw. mit nur 0,5 Gew.-% Titandioxid helle, saubere und kosmetisch akzeptable Pasten erhalten. Während vor dem Bleichen die Naturmehle Keimgehalte von  $10^3$  bis  $10^4$ /g mitunter sogar mehr enthalten, erreicht man durch die Bleichbehandlung und Trocknungsprozeß solche von deutlich unter  $10^4$ /g. Dadurch lassen sich die in das

Endprodukt einzusetzenden Konservierungsmittelmengen minimieren, was auch das durch Konservierungsmittel bedingte Allergisierungspotential verringert. Durch den Bleich- und Waschprozeß wird der Gehalt an unerwünschten Begleitstoffen im Mehl herabgesetzt. Die gebleichten Mehle sind biologisch vollständig abbaubar und liegen in definiert, gleichbleibender Kornverteilung vor. Verbunden mit einer höheren Festigkeit gegenüber dem Holzmehl läßt sich durch die einheitliche Kornverteilung eine den Handwaschpasten gebrauchsadäquate Viskosität erzielen, ohne daß Quellprozesse auftreten.

Die Prüfung von gebleichtem Walnußschalenmehl auf sensibilisierende Wirkung ergab keinen Hinweis auf eine Aktivierung des Immunsystems. Somit ist nicht zu erwarten, daß nach dermaletem Kontakt bei menschlicher Exposition ein allergenes Potential besteht.

Mit Hilfe der Beispiele wird das Verfahren zur Herstellung und Anwendung des erfindungsgemäßen abrasiven Stoffes näher erläutert.

#### Beispiel 1

Bleichprozeß von natürlichem Schalen- oder Kernmehl mit Wasserstoffperoxid.

Der Bleichprozeß wird in einem 1000-Liter-Edelstahlapparat mit MIG-Rührwerk sowie Beheizungs- und Kühleinrichtung durchgeführt. Die Ansatzgröße beträgt 518,3 kg.

In dem Reaktionsgeraß werden

300,0 kg Wasser  
150,0 kg Walnußschalenmehl, mittlere  
Korngröße 100 - 200 µm  
26,3 kg Natronlauge 45%ig  
3,0 kg Natronwasserglas und  
3,0 kg Magnesiumchlorid

vorgelegt.

Die dunkelbraune Suspension wird unter stetigem Rühren auf 60 °C erwärmt. 26,3 kg Wasserstoffperoxid 35%ig werden über einen Zeitraum von 30 Minuten kontinuierlich zugegeben. Die Suspension wechselt nach der Hälfte der Zugabe die Farbe von dunkelbraun nach beige. Es wird zur Vollständigkeit der Reaktion 90 Minuten nachgerührt und der Rest-Wasserstoffperoxid-Gehalt titrimetrisch bestimmt.

Zur Reduktion des überschüssigen Wasserstoffperoxids kann die äquimolare Menge Ascorbinsäure oder Natriumsulfit zugesetzt werden, oder die Zersetzung wird durch Erwärmen auf 90 - 100°C erreicht.

Die Suspension wird über eine Kammerfilterpresse filtriert und der Filterkuchen mit heißem Wasser gewaschen. Der Wassergehalt beträgt danach ca. 50 %.

Das feuchte Naturmehl wird danach in einem Flugstromtrockner bis zu einem Restwassergehalt von 5,1 % getrocknet. Zur Trocknung kann auch ein Teller-trockner verwendet werden.

Die Ausbeute beträgt ca. 95 %, bezogen auf das eingesetzte Mehl.

In der getrockneten Form ist das gebleichte Mehl über mehrere Wochen und Monate lagertauglich, ohne mikrobiell zu verderben. Es kann so direkt in Handwaschpasten eingesetzt werden.

## Beispiel 2

Bei der Optimierung des technischen Prozesses konnte die Menge des eingesetzten Magnesiumchlorids um 50 % und die Menge des zugegebenen Wasserstoffperoxids um 21,6 % reduziert

werden. Bei einer Ansatzgröße von insgesamt 518,3 kg werden somit nur 1,5 kg Magnesiumchlorid und nur 20,6 kg Wasserstoffperoxid 35%ig benötigt, um das gleiche Bleichergebnis zu erhalten.

Eine weitere Verbesserung des Bleichverfahrens wurde dadurch erreicht, daß als Stabilisator Phosphorsäure statt Natronwasserglas und Magnesiumchlorid verwendet wird und der Prozeß bei Raumtemperatur abläuft. Das verbleibende Wasserstoffperoxid wird mit dem Waschwasser ausgewaschen bzw. beim Trocknungsprozeß zerstört. Die Vorteile liegen in der Einsparung an Prozeßzeit, Energiekosten und Rohstoffkosten. Der zur Reaktion benötigte Anteil an Wasserstoffperoxid konnte noch einmal um 25 %, bezogen auf die Einsatzkonzentration, reduziert werden.

In den Beispielen 3 bis 6 werden eine lösungsmittelfreie und eine lösungsmittelhaltige erfindungsgemäße Formulierung einer Handwaschpaste, eine Formulierung einer lösungsmittelfreien Handwaschpaste ohne  $TiO_2$  bzw. mit geringem  $TiO_2$ - und Konservierungsmittelanteil, eines wasserfreien Hautreinigungsmittels und einer Peeling-Creme mit gebleichtem Schalen- und/oder Kernmehl angegeben.

### Beispiel 3

Formulierung einer lösungsmittelfreien Handwaschpaste.

<u>Rohstoff</u>	<u>Einsatzmenge/Gew.-%</u>
Tensid-Kombination bestehend aus Natrium-Laurylsulfat und Natrium-Alkylbenzolsulfonat, 50 %ig	18,00
Rizinusölsulfonat, 68 %ig	10,00
Wasser	51,30
Zitronensäure	0,30
Carboxymethylzellulose	1,00
Olein	2,00
Titandioxid	2,00

gebleichtes Schalen- oder Kernmehl z. B. Walnußschalenmehl < 350 µm	15,00
Hexamethylentetramin	0,20
Parfüm	0,20
	100,00

Beispiel 4

Formulierung einer lösungsmittelfreien Handwaschpaste mit geringem Titandioxid- und Konservierungsmittelanteil.

<u>Rohstoff</u>	<u>Einsatzmenge/Gew.-%</u>
Tensid-Kombination bestehend aus Natriumlaurylsulfat und Natriumalkylbenzolsulfonat, 50%ig	18,00
Rizinusölsulfonat, 68%ig	10,00
Wasser	52,97
Zitronensäure	0,30
Carboxymethylzellulose	1,00
Olein	2,00
Titandioxid	0,50
gebleichtes Schalen- oder Kern- mehl z. B. Walnußschalenmehl < 250 µm	15,00
2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol	0,03
Parfüm	0,20
	100,00

Beispiel 5

Formulierung einer lösungsmittelfreien Handwaschpaste ohne Titandioxidanteil.

<u>Rohstoff</u>	<u>Einsatzmenge/Gew.-%</u>
Tensid-Kombination bestehend aus Natriumlaurylsulfat und Natriumalkylbenzolsulfonat, 50%ig	18,00
Rizinusölsulfonat, 68%ig	10,00
Wasser	53,47
Zitronensäure	0,30
Carboxymethylzellulose	1,00
Olein	2,00
gebleichtes Schalen- oder Kern- mehl z. B. Olivenkernmehl < 400 µm	15,00

2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol	0,03
Parfüm	0,20
	100,00

### Beispiel 6

Formulierung einer Lösungsmittelhaltigen Handwaschpaste.

<u>Rohstoff</u>	<u>Einsatzmenge/Gew.-%</u>
Natrium-Monoethanol- aminfettalkohol-Sulfat, 40%ig	37,00
Rizinusölsulfonat, 68%ig	14,00
Wasser	11,97
Zitronensäure	0,30
Carboxymethylzellulose	2,00
n-Paraffin	19,00
Siliziumdioxid	0,50
gebleichtes Schalen- oder Kernmehl z. B. Walnußschalenmehl < 250 µm	15,00
2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol	0,03
Parfüm	0,20
	100,00

Für die Formulierung der Handwaschpasten können auch andere Tenside, wie zum Beispiel Natrium-Fettaalkohol-Ethersulfat, Cocamidopropylbetain oder Alkylpolyglykoside oder Abmischungen davon verwendet werden.

Die Herstellung der Produkte erfolgt nach den üblichen, bekannten Verfahren, die allgemein für die Formulierung von Tensid-Systemen bekannt sind (G. Ziolkowski, Kosmetik-Jahrbuch 1986, 1987, 1989, Verlag für Chemische Industrie, H. Ziolkowski KG Augsburg; W. Umbach, Kosmetik, 1988, Georg-Thieme-Verlag Stuttgart, insbesondere Kapitel 5 und 13).

### Beispiel 7

Formulierung eines wasserfreien Hautreinigungsmittels.

<u>Rohstoff</u>	<u>Einsatzmenge/Gew.-%</u>
Fettalkohol C <sub>12</sub> -C <sub>18,5</sub> EO (waschaktive Substanzen)	15,0
Dimethyladipat (Losemittel)	9,3
Dimethylglutarat (Losemittel)	35,3
Dimethylsuccinat (Losemittel)	9,4
iso-Octylstearat (Kuckrettungsmittel)	5,0
pyrogene Kieselsäure (Verdickungsmittel)	2,3
Ethylenglykoldistearat (Verdickungsmittel)	7,0
Celluloseacetobutyrat (Verdickungsmittel)	3,8
Parfüm	0,4
Walnußschalenmehl < 250 µm, gebleicht	12,5
	100,0

Beispiel 8

Formulierung einer Peeling-Creme.

A. MIGLYOL <sup>®</sup> 812 Neutralol (gemischt säuriges Triglycerid der irakt. C8-10 Kokostettsäuren; Herst.: Dynamit Nobel AG)	66,45%
IMWITOR <sup>®</sup> 780 K (Herst.: Dynamit Nobel AG)	5,0 %
Teginacid <sup>®</sup> (Mischung von Glycerinmono-distearaten mit Anteilen an Polyglykol-fettalkoholethern; Herst.: TH. Goldschmidt AG)	3,4 %
Texapon <sup>®</sup> L 100 (Natriumlaurylsulfat, Herst.: Henkel KG aA)	1,45 %
Paraffinöl	2,5 %
Phenonip	1,0 %
(Phenoxyethanol mit Fragrancen, Nipa Laboratories, GB)	
B. Kartoffelstärke	5,0 %
Olivenkernmehl < 300 µm, gebleicht	6,0 %
C. Aerosil <sup>®</sup> 200 (Pyrolytisch hergestelltes hochdisperses Siliciumdioxid Herst.: Degussa AG)	4,0 %
Syloid <sup>®</sup> 244 (hochdisperse Kieselsäure; Herst.: Grace and Co.)	6,0 %
Parfümöl	0,2 %
	100,00%

Beispiel 9

Konservierungsmittelversuch anhand einer Formulierung einer lösungsmittelfreien Handwaschpaste.

<u>Rohstoff</u>	<u>Einsatzmenge/Gew.-%</u>
Tensid-Kombination bestehend aus Na-Lauryl ethersulfat, Cocamidopropyl- betain und Rizinusölsulfonat (40%ig)	57,9
gebleichtes bzw. ungebleichte Mischung aus Walnußschalen und Olivenkernmehl, 50 : 50, < 300 µm	15,0
Verdicker-Kombination aus Carboxymethylcellulose und Bentonit	5,0
Titandioxid	0,5
Zitronensäure	0,2
Parfüm	0,2
Konservierungsmittel lt. Tabelle	
Wasser	ad 100,0

Tabelle

Konzentration des Konser- vierungsmittels (Bronopol 2-Brom-2-nitropropan- 1,3-diol)	0,00 %	0,03 %	0,08 %
Keime/g bei Einsatz der ungebleichten Mischung (nach 2 Tagen)	13.000 (Wachstum)	2.400 (Wachstum)	200 (Wachstum)
Keime/g bei Einsatz der gebleichten Mischung (nach 2 Tagen)	< 100	< 100	< 100

Bei Einsatz der ungebleichten Schalen-Kernmehlmischung in einer lösemittelfreien Handwaschpaste ohne Konservierungsmittel nach Rezeptur Beispiel 9 wurden im Produkt nach 2 Tagen Keimzahlen von  $1,3 \times 10^4$ /g gefunden, während das Produkt bei Verwendung des gebleichten Mehles keine erhöhten Keimzahlen aufwies.



P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Abrasiver Stoff für kosmetische Präparate, die ggfs. Tenside, Seifen oder andere Emulgatoren, organische Lösungsmittel oder Öle sowie ggfs. Verdickungsmittel, Gerüststoffe, Rückfettungsmittel, Parfümstoffe, Konservierungsmittel, Farbstoffe und Antioxidantien enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß er gebleichtes natürliches Schalen- und/oder Kernmehl enthält.
2. Abrasiver Stoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Schalen- und/oder Kernmehl eine definierte Korngröße besitzt.
3. Abrasiver Stoff nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus mit wäßrigem Wasserstoffperoxid gebleichtem, feinteiligem Schalen- und/oder Kernmehl besteht.
4. Abrasiver Stoff nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße 50 - 2000 µm, vorzugsweise 70 - 1000 µm und besonders bevorzugt 80 - 400 µm beträgt.
5. Abrasiver Stoff nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als natürliche Schalen- oder Kernmehle Walnußschalen-, Mandelschalen- und Haselnußschalenmehl, Oliven-, Aprikosen- und Kirschkernmehl oder beliebige Gemische dieser Schalen- und Kernmehle verwendet werden.
6. Abrasiver Stoff nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er in wasserfreie bzw. wasserhaltige Hautreinigungsmittel eingesetzt wird.

7. Abrasiver Stoff nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß er einen Gehalt an gebleichten, feinteiligen, natürlichen Schalen- und/oder Kernmehlen von 3 - 95 Gew.-%, vorzugsweise von 5 - 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 7 - 50 Gew.-% enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des Hautreinigungsmittels.
8. Abrasiver Stoff nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Schalen- und/oder Kernmehl in einer Korngröße von 50 - 2000 µm, vorzugsweise von 70 - 1000 µm, besonders bevorzugt von 80 - 400 µm eingesetzt wird.
9. Verfahren zur Herstellung des abrasiven Stoffes nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß natürliche Schalen und/oder Kerne zu einem Mehl definierter Korngröße gemahlen werden, das Mehl in wasserhaltiger Suspension mit Bleichmittel behandelt und anschließend abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das feinteilige Schalen- und/oder Kernmehl mit wässrigem Wasserstoffperoxid als Bleichmittel behandelt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichmittel weiterhin ein Stabilisierungsmittel enthält.
12. Verfahren zur Herstellung eines abrasiven Stoffes nach den Ansprüchen 9, 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß Schalen- und/oder Kernmehl eingesetzt wird, das auf eine Korngröße von 50 - 2000 µm, vorzugsweise von 70 - 1000 µm und besonders bevorzugt von 80 - 400 µm gemahlen wird.
13. Verfahren zur Herstellung eines abrasiven Stoffes nach den Ansprüchen 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit Wasserstoffperoxid bei einer Temperatur

von 20 °C bis 100 °C, vorzugsweise von 50 °C bis 100 °C, besonders bevorzugt bei 20 °C bis 50 °C erfolgt.

14. Verfahren zur Herstellung eines abrasiven Stoffes nach den Ansprüchen 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit Wasserstoffperoxid während einer Verweilzeit von 300 bis 30 Minuten, vorzugsweise von 60 bis 30 Minuten erfolgt.
15. Verfahren zur Herstellung eines abrasiven Stoffes nach den Ansprüchen 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserstoffperoxid in der wäßrigen Suspension eine Konzentration von 1,0 bis 10,0 Gew.-%, vorzugsweise von 1,0 bis 3,0 Gew.-% besitzt.
16. Verfahren zur Herstellung eines abrasiven Stoffes nach den Ansprüchen 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das gebleichte und gewaschene Material bei 100 °C bis 170 °C, vorzugsweise bei 120 °C bis 150 °C, bevorzugt bei Unterdruck im Temperaturbereich von 60 °C bis 140 °C, getrocknet wird.
17. Verfahren zur Herstellung eines abrasiven Stoffes nach den Ansprüchen 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung bis zu einer Restfeuchte von 10,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 8,0 Gew.-% erfolgt.
18. Verwendung des abrasiven Stoffes nach den Ansprüchen 1 bis 8 in wasserfreien bzw. wasserhaltigen Hautreinigungsmitteln enthaltend Tenside, Seifen oder andere Emulgatoren, organische Lösungsmittel oder Öle sowie gegebenenfalls Verdickungsmittel, Gerüststoffe, Farbstoffe und Antioxidantien, gekennzeichnet durch einen Gehalt an gebleichtem, feinteiligem, natürlichem Schalen- und/oder Kernmehl als Reibemittel zur Unterstützung der Hautreinigung.

19. Verwendung des abrasiven Stoffes nach Anspruch 18 in Hautreinigungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß als natürliches Schalen- und/oder Kernmehl Walnuß-, Haselnuß- oder Mandelschalenmehl bzw. Oliven-, Aprikosen- oder Kirschkernmehl oder beliebige Gemische derselben verwendet werden.
20. Verwendung des abrasiven Stoffes nach den Ansprüchen 18 und 19 in Hautreinigungsmitteln, gekennzeichnet durch einen Gehalt an gebleichten, feinteiligen, natürlichen Schalen- und/oder Kernmehlen von 3 - 95 Gew.-%, vorzugsweise von 5 - 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 7 - 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht.
21. Verwendung des abrasiven Stoffes nach den Ansprüchen 18 bis 20 in Handwaschpasten.
22. Kosmetische Zubereitungen, insbesondere Handwaschmittel und Handreinigungsmittel, enthaltend einen abrasiven Stoff gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, oder der hergestellt ist nach den Ansprüchen 9 bis 17.

## GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 6. April 1992 (06.04.92) eingegangen;  
ursprünglicher Anspruch 1 geändert; resbliche Ansprüche unverändert (1 Seite)]

1. Abrasiver Stoff für kosmetische Präparate, insbesondere Hautreinigungsmittel, die ggfs. Tenside, Seifen oder andere Emulgatoren, organische Lösungsmittel oder Öle sowie ggfs. Verdickungsmittel, Gerüststoffe, Rückfettungsmittel, Parfümstoffe, Konservierungsmittel, Farbstoffe und Antioxidantien enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß er gebleichtes natürliches Schalen- und/oder Kernmehl enthält.
2. Abrasiver Stoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Schalen- und/oder Kernmehl eine definierte Korngröße besitzt.
3. Abrasiver Stoff nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus mit wäßrigem Wasserstoffperoxid gebleichtem, feinteiligem Schalen- und/oder Kernmehl besteht.
4. Abrasiver Stoff nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße 50 - 2000 µm, vorzugsweise 70 - 1000 µm und besonders bevorzugt 80 - 400 µm beträgt.
5. Abrasiver Stoff nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als natürliche Schalen- oder Kernmehle Walnußschalen-, Mandelschalen- und Haselnußschalenmehl, Oliven-, Aprikosen- und Kirschkernmehl oder beliebige Gemische dieser Schalen- und Kernmehle verwendet werden.
6. Abrasiver Stoff nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er in wasserfreie bzw. wasserhaltige Hautreinigungsmittel eingesetzt wird.

### IN ARTIKEL 19 GENANNT ERKLÄRUNG

Die US-A 4,279,890 (T.C. Harris et al.) betrifft Walnußschalenmehl enthaltende Pulverzusammensetzungen, die Körperflüssigkeiten gut absorbieren, insbesondere Gesichtspuderzusammensetzungen. Die Druckschrift ist bereits auf Seite 2 Mitte der Anmeldeunterlagen gewürdigt worden. Außer der allgemeinen Angabe, ein Walnußschalenmehl mit einer Korngröße von kleiner 40 µm, vorzugsweise kleiner 30 µm, einzusetzen, enthält diese Druckschrift keine Hinweise, wie dieses Walnußschalenmehl hergestellt worden ist, insbesondere auch keine Hinweise, das ein derartiges Walnußschalenmehl unter Bleichung hergestellt worden ist. Weiterhin beschreibt diese Druckschrift nur die Verwendung einer Walnußschalenmehl enthaltenden Zusammensetzung als Absorptionsmittel für Körperfette und Feuchtigkeit, so daß eine Verwendung als Abrasivum, d.h. als Schleifmittel durch diese Druckschrift nicht nahegelegt wird.

Die US-A 4,407,789 (E: Eigen et al.) betrifft eine stark absorbierende Körperpuderzusammensetzung, die im wesentlichen aus feingemahlenden Reisschalen besteht, die durch ein 200 Mesh-Sieb fallen, als Basispulver, in Mengen von bis zu 98 Gew.-% der Zusammensetzung und 1 bis 15 Gew.-% der Gesamtmischung eines geeigneten Bindemittels, das ausgewählt ist aus Zink-, Magnesium- und Aluminiumstearat. Die Aufgabe dieses US-Patents ist es daher, eine Körperpuderzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die eine hohe Absorptionsfähigkeit aufweist, sowie eine derartige Zusammensetzung bereitzustellen, die der Farbe der Körperhaut weitgehend angenähert ist. Auf das sehr hohe Absorptionsvermögen von getrockneten Reisschalen wird insbesondere in Spalte 2, Zeilen 41 bis 44 hingewiesen. Außer dem Hinweis auf den die Spalten 2 und 3 verbindenden Absatz, das die

Reisschalen möglichst fein gemahlen werden sollen, ergeben sich keine weiteren Hinweise einer speziellen Behandlung dieses Reisschalenmehls, d.h. durch die Lehre des US-Patents wird nicht nahegelegt, die Schalen vor ihrer Verwendung zu bleichen.

Insofern legt diese Druckschrift den Gegenstand der vorliegenden Erfindung nicht nahe. Schließlich sei auch darauf hingewiesen, daß ein Reisschalenmehl mit einer Teilchengröße von weniger als 74 µm bzw. weniger als 53 µm bzw. weniger als 44 µm nicht mehr als Abrasivum, d.h. als Schleifmittel eingesetzt werden kann.

Weitere Druckschriften die im Recherchenbericht genannt worden sind, d.h. die CH-564 349 A 5 und die WO 89 03 669 A 1 sind Vorveröffentlichungen, die den allgemeinen Stand der Technik definieren, aber für den Gegenstand der vorliegenden Erfindung nicht bedeutsam sind.

Zur Abgrenzung gegenüber den US-Druckschriften, die beide Körperpuderzusammensetzungen betreffen, die absorbierend wirken, ist im neuen Anspruch 1 der Hinweis "Hautreinigungsmittel" eingefügt worden, woraus sich klar ergibt, das die erfindungsgemäßen Produkte nicht als dekorative Kosmetika sondern als reinigende bzw. pflegende Kosmetika eingesetzt werden sollen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP91/02224

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. <sup>5</sup> : A61K 7/50, C11D 3/382, C09K 3/14		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System <sup>1</sup>	Classification Symbols	
Int. Cl. <sup>5</sup> A61K; C11D; C09K		
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	US, A, 4279890 (T.C. HARRIS ET AL.) 21 July 1981, see claims 1-10	1,2,5,22
X	US, A, 4407789 (E. EIGEN ET AL.) 4 October 1983, see claim 1	1-4,18-22
A	CH, A5, 564349 (KIRKER & CIE) 31 July 1975, see column 4, lines 48-58	1
A	WO,A1, 8903669 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH) 5 May 1989, see claim 1	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
11 February 1992 (11.02.92)		18 February 1992 (18.02.92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		



# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. PCT/EP 91/02224

SA 53397

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 30/11/91  
The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4279890	21/07/81	NONE	
US-A- 4407789	04/10/83	AU-B- 549941	20/02/86
		AU-D- 8655782	26/05/83
		CA-A- 1187804	28/05/85
		CH-A-B- 649466	31/05/85
		DE-A- 3229496	26/05/83
		FR-A-B- 2516381	20/05/83
		GB-A-B- 2109228	02/06/83
		JP-B- 3026164	10/04/91
		JP-A- 58085809	23/05/83
		SE-B-C- 448515	02/03/87
		SE-A- 8204469	27/07/82
CH-A5- 564349	31/07/75	AU-A-B- 451314	01/08/74
		AU-D- 4388872	03/01/74
		BE-A- 780000	16/06/72
		DE-A-B-C 2165663	24/08/72
		FR-A- 2121192	18/08/72
		GB-A- 1377286	11/12/74
		NL-A- 7118183	27/03/72
		US-A- 3929997	30/12/75
WO-A1- 8903669	05/05/89	AU-D- 2608688	23/05/89
		DE-A-C- 3736970	11/05/89
		EP-A- 0393072	24/10/90
		JP-T- 3500774	21/02/91

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/02224

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl. <sup>5</sup> A 61 K 7/50, C 11 D 3/382, C 09 K 3/14		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. <sup>5</sup>	A 61 K; C 11 D; C 09 K	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	US, A, 4279890 (T.C. HARRIS ET AL.) 21 Juli 1981, siehe Ansprüche 1-10  --	1,2,5, 22
X	US, A, 4407789 (E. EIGEN ET AL.) 4 Oktober 1983, siehe Anspruch 1  --	1-4,18- 22
A	CH, A5, 564349 (KIRKER & CIE) 31 Juli 1975, siehe Spalte 4, Zeile 48 - Zeile 58  --	1
A	WO, A1, 8903669 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH) 5 Mai 1989, siehe Anspruch 1  --	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:-</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. Februar 1992		18.02.92
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		Nicole De Bie

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 91/02224**

SA 53397

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 30/11/91  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 4279890	21/07/81	KEINE	
US-A- 4407789	04/10/83	AU-B- 549941	20/02/86
		AU-D- 8655782	26/05/83
		CA-A- 1187804	28/05/85
		CH-A-B- 649466	31/05/85
		DE-A- 3229496	26/05/83
		FR-A-B- 2516381	20/05/83
		GB-A-B- 2109228	02/06/83
		JP-B- 3026164	10/04/91
		JP-A- 58085809	23/05/83
		SE-B-C- 448515	02/03/87
		SE-A- 8204469	27/07/82
CH-A5- 564349	31/07/75	AU-A-B- 451314	01/08/74
		AU-D- 4388872	03/01/74
		BE-A- 780000	16/06/72
		DE-A-B-C 2165663	24/08/72
		FR-A- 2121192	18/08/72
		GB-A- 1377286	11/12/74
		NL-A- 7118183	27/03/72
		US-A- 3929997	30/12/75
WO-A1- 8903669	05/05/89	AU-D- 2608688	23/05/89
		DE-A-C- 3736970	11/05/89
		EP-A- 0393072	24/10/90
		JP-T- 3500774	21/02/91

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