

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/48, 7/50	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/02012 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Januar 1997 (23.01.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02751 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. Juni 1996 (24.06.96) (30) Prioritätsdaten: 195 24 121.5 3. Juli 1995 (03.07.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TANABE, Bettina [DE/DE]; Haus-Randerath-Strasse 4a, D-41352 Korschenbroich (DE). WACHTER, Rolf [DE/DE]; Clausthal-Zellerfelder-Strasse 48, D-40595 Düsseldorf (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: SKIN-CARE AGENTS CONTAINING NONIONIC SURFACTANTS AND CATIONIC BIOPOLYMERS (54) Bezeichnung: HAUTPFLEGEMITTEL ENTHALTEND NICHTIONISCHE TENSIDE UND KATIONISCHE BIOPOLYMERE (57) Abstract Proposed are new skin-care agents containing (a) nonionic surfactants and (b) cationic biopolymers. The addition of small amounts of cationic biopolymers results in a significant improvement in the dermatological tolerability of the nonionic surfactants and a reparative effect of the agents. (57) Zusammenfassung Es werden neue Hautpflegemittel vorgeschlagen, enthaltend (a) nichtionische Tenside und (b) kationische Biopolymere. Der Zusatz geringer Mengen kationischer Biopolymere führt zu einer signifikanten Verbesserung der dermatologischen Verträglichkeit der nichtionischen Tenside und einer Repairwirkung der Mittel.		

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		

HAUTPFLEGEMITTEL ENTHALTEND NICHTIONISCHE TENSIDE UND KATIONISCHE BIOPOLYMERE

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Hautpflegemittel mit einem Gehalt an nichtionischen Tensiden und kationischen Biopolymeren sowie die Verwendung von kationischen Biopolymeren zur Verbesserung der dermatologischen Eigenschaften nichtionischer Tenside.

Stand der Technik

Eine wesentliche Eigenschaft von Tensidmolekülen besteht darin, nicht miteinander mischbare Phasen zu emulgieren. Aus diesem Grunde sind grenzflächenaktive Stoffe übliche Bestandteile auch in kosmetischen Zubereitungen wie beispielsweise Haut- und Haarpflegeprodukten. Die im Fall der Emulsionsbildung erwünschte Grenzflächenaktivität besitzt jedoch auf der anderen Seite den Nachteil, daß Tenside auch Hautschichten penetrieren und dort Schädigungen hervorrufen können. Aus diesem Grund besteht in der Kosmetik ein ständiges Bedürfnis nach Tensiden mit gutem Emulgiervermögen und besonderer dermatologischer Verträglichkeit.

...

In der Praxis finden als Emulgatoren für kosmetische Produkte überwiegend nichtionische Tenside, vorzugsweise Fettalkoholpolyglycoether und zunehmend auch Alkyloligoglucoside Anwendung, die für ihr geringes Irritationspotential und ihre gute Hautverträglichkeit bekannt sind. Gegebenenfalls werden diese nichtionischen Emulgatoren mit Proteinabbauprodukten kombiniert, die die dermatologische Verträglichkeit von Tensiden im allgemeinen über eine Komplexierung mit den Eiweißmolekülen der Haut verbessern können [vgl. G.Schuster und A.Domsch in *Seifen-Öle-Fette-Wachse*, 108, 177 (1982)]. Trotz all dieser Ansätze besteht nach wie vor die Gefahr, daß nichtionische Emulgatoren und hier wiederum besonders Fettalkoholpolyglycoether bei besonders empfindlichen Probanden Hautschädigungen hervorrufen können.

Demzufolge hat die komplexe Aufgabe der Erfindung darin bestanden, zum einen die dermatologische Verträglichkeit von nichtionischen Tensiden zu verbessern und zum anderen Pflegemittel auf Basis nichtionischer Tenside zur Verfügung zu stellen, die bei Auftragen auf geschädigter Haut zu einer Straffung führen und demnach sogar eine Repairwirkung besitzen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Hautpflegemittel mit Repairwirkung, enthaltend

- (a) nichtionische Tenside und
- (b) kationische Biopolymere.

...

Überraschenderweise wurde gefunden, daß schon der Zusatz sehr geringer Mengen kationischer Biopolymere zu nichtionischen Tensiden die negativen Torsions-, Feuchteretentions- und sensorischen Eigenschaften so stark verbessern, daß eine geschmeidigmachende und damit Repairwirkung eintritt.

Fettalkoholpolyglycolether

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Fettalkoholpolyglycolether der Formel (I) in Betracht,



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 1 bis 20 steht. Typische Beispiele sind die Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 20 und vorzugsweise 2 bis 10 Mol Ethylenoxid an jeweils 1 Mol eines Fettalkohols wie beispielsweise Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol 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. Bevorzugt sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 2 bis 7 Mol Ethylen-

...

oxid an technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol, die sowohl eine konventionelle als auch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen können. Der Anteil der Fettalkoholpolyglycoether an den erfindungsgemäßen Mitteln kann 1 bis 10 und vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% betragen.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Als weitere nichtionische Tenside kommen Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside in Frage, die der Formel (III) folgen,



in der R^2 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

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 Alkenyloligoglucoside.

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (II) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), 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^2 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 anfallen. 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^2 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Al-

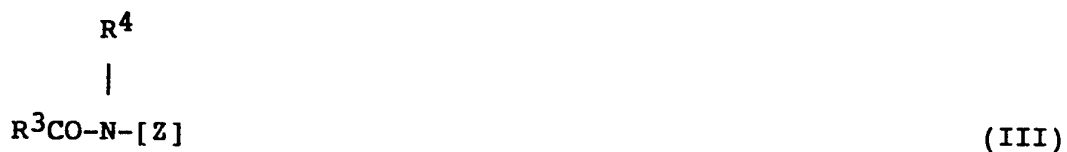
...

kyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Der Anteil der Alkyl- und/oder Alkenyoligoglykoside an den erfindungsgemäßen Mitteln kann 1 bis 10 und vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% betragen.

Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide

Als weitere Gruppe nichtionischer Tenside kommen Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide der Formel (III) in Betracht,



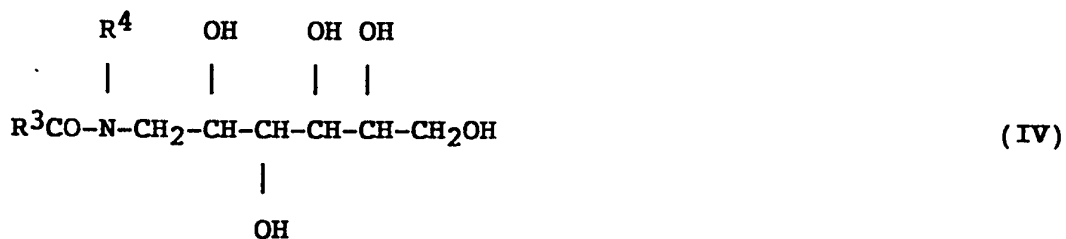
in der R³CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁴ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1985424, US 2016962 und US 2703798 sowie die Internationa-

...

le Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H.Kelkenberg findet sich in Tens. Surf. Det. 25, 8 (1988).

Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher **Fettsäure-N-alkylglucamide** dar, wie sie durch die Formel (IV) wiedergegeben werden:



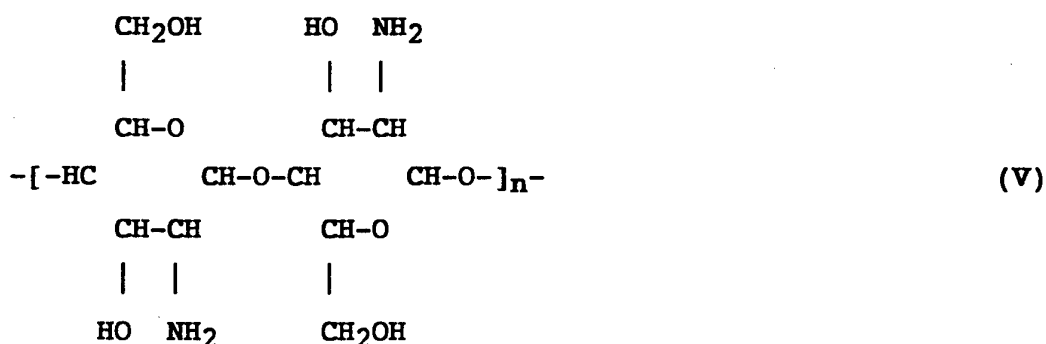
Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (IV) eingesetzt, in der R⁴ für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe steht und R³CO für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (IV), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder C_{12/14}-Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

...

Der Anteil der Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide an den erfindungsgemäßen Mitteln kann 1 bis 10 und vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% betragen.

Kationische Biopolymere

Unter dem Begriff kationische Biopolymere sind Hydrokolloide wie z.B. Chitosan oder Hydroxypropylchitosan zu verstehen. Chemisch betrachtet handelt es sich um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den - idealisierten - Monomerbaustein (V) enthalten:



Die positiv geladenen Biopolymeren können mit entgegengesetzt geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln eingesetzt. Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von B.Gesslein et al. in *HAPPI* 27, 57 (1990), O.Skaugrud in *Drug Cosm. Ind.* 148, 24 (1991) und E.Onsoyen et al. in *Seifen-Öle-Fette- Wachse* 117, 633 (1991) erschienen.

Zur Herstellung der Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus, die als billi-

...

ge Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deproteiniert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von starken Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Entsprechende Verfahren zur Herstellung von - mikrokristallinem - Chitosan sind beispielsweise in der WO 91/05808 (Firextra Oy) und der EP-B1 0382150 (Hoechst) beschrieben.

Kationische Biopolymere, die im Sinne der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt sind, werden erhalten, indem man

- (a) frische Krustentierschalen mit verdünnter wäßriger Mineralsäure behandelt,
- (b) das resultierende demineralisierte erste Zwischenprodukt mit wäßriger Alkalihydroxidlösung behandelt,
- (c) das resultierende geringfügig deproteinierte zweite Zwischenprodukt erneut mit verdünnter wäßriger Mineralsäure behandelt, und
- (d) das resultierende decalcifizierte dritte Zwischenprodukt schließlich mit konzentrierter wäßriger Alkalilauge behandelt und dabei bis zu einem Gehalt von 0,05 bis 0,5 und insbesondere 0,15 bis 0,25 Mol Acetamid pro Mol Monomereinheit deacetyliert.

Die auf diese Weise erhältlichen Stoffe lassen sich infolge ihres sehr geringen Aschegehaltes gegebenenfalls nach einer Temperatur/Drucknachbehandlung derart einstellen, daß sie beispielsweise in glycolsaurer Lösung eine niedrige oder hohe Viskosität aufweisen.

...

Die kationischen Biopolymere können in den erfindungsgemäßen Mittel in Mengen von 0,01 bis 0,25 und vorzugsweise 0,05 bis 0,1 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Hautpflegemittel können in untergeordneten Mengen weitere, mit den anderen Inhaltsstoffen kompatible **Tenside** enthalten. Typische Beispiele sind Fettalkoholpolyglycoethersulfate, Monoglyceridsulfate, Ethercarbonsäuren, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuridesarcosinate, Fettsäuretauride, Alkylamidobetaine und/oder Proteinhydrolysate bzw. deren Kondensate mit Fettsäuren auf tierischer oder vorzugsweise pflanzlicher Basis.

Ferner können Mittel, wie beispielsweise Cremes und Lotionen einen Gehalt an Ölkörpern, Emulgatoren, Fetten und Wachsen, Stabilisatoren sowie Überfettungsmitteln, Verdickungsmitteln, biogenen Wirkstoffen, Filmbildnern, Konservierungsmitteln, Farb- und Duftstoffen aufweisen.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₀-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₀-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₁₆-C₁₈-Fettalkoholen, Ester von linearen C₁₀-C₁₈-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 Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbonate und/oder Dialkylether in Betracht.

Als **Emulgatoren** kommen sowohl bekannte W/O- als auch O/W-Emulgatoren wie beispielsweise gehärtetes und ethoxyliertes Ricinusöl, Polyglycerinfettsäureester oder Polyglycerinpolyricinoleate bzw. -12-hydroxystearate in Frage.

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 **Überfettungsmittel** können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanamide 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 Fettalkohol-

...

ethoxylate mit eingengter Homologenverteilung sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinyl-acetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht.

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, veröffentlicht im 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.-% und der nicht wäßrige Anteil

...

("Aktivsubstanzgehalt") 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann in an sich bekannter Weise, d.h. beispielsweise durch Heiß-, Kalt-, Heiß-Heiß/Kalt- bzw. PIT-Emulgierung erfolgen. Hierbei handelt es sich um ein rein mechanisches Verfahren, eine chemische Reaktion findet nicht statt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von kationischen Biopolymeren, vorzugsweise Chitosanen, zur Verbesserung der dermatologischen Eigenschaften nichtionischer Tenside, vorzugsweise von Fettalkoholpolyglycoethern, Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden und/oder Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden. Die Einsatzmenge der kationischen Biopolymeren kann bezogen auf die nichtionischen Tenside dabei im Bereich von 1 bis 25, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% liegen.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

...

Beispiele

Torsions- und Feuchteretentionsmessung. Zur Bestimmung der elastischen Eigenschaften wurde Schweineepidermis jeweils nach Applikation der Vergleichsrezeptur R1 und der erfindungsgemäßen Rezeptur R2 untersucht. Die Zusammensetzung der Rezepturen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1:

Vergleichs- und Beispielrezepturen

Komponente	<u>R1</u> Gew.-%	<u>R2</u> Gew.-%
Emulgade(R) SE	6,0	6,0
Lanette(R) O	1,5	1,5
Cetiol(R) v	4,0	4,0
Cetiol(R) 868	8,0	8,0
Kationisches Biopolymer	-	0,1
Wasser (demineralisiert)	ad 100	

Legende: Emulgade(R) SE = Emulgatormischung auf Basis
Fettalkoholpolyglycoether
Lanette(R) O = Cetearyl Alkohol
Cetiol(R) v = Decyl Oleate
Cetiol(R) 868 = Decyl Myristate

In einer Meßapparatur wurden zehn Probengefäße mit Schweineepidermis bestückt. Die Oberflächen wurden rasiert und mit

...

destilliertem Wasser sorgfältig abgespült. Anschließend wurden vier Proben mit der Vergleichsrezeptur R1 und vier weitere mit der Beispielsrezeptur R2 überdeckt. Anschließend wurden alle zehn Proben - also auch die beiden Blindproben - in einer Klimakammer bei einer Temperatur von 30°C und einer relativen Feuchte von 30 % über einen Zeitraum von 30 min konditioniert. Danach wurde die Torsionskurve der Proben, d.h. die Winkeländerung als Funktion des Drehmomentes aufgenommen. Die Meßergebnisse (jeweils Mittelwerte der zwei Blindproben bzw. der vier Rezepturen R1 und R2) sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Torsionsmessungen

<u>Drehmoment</u> mNm	Winkel		
	Blindprobe	R1	R2
0,0	0,00	0,00	0,00
0,5	0,00	0,00	0,00
1,0	0,25	0,20	0,30
1,5	0,30	0,25	0,50
2,0	0,70	0,60	1,60
2,5	1,30	1,00	3,30
3,0	3,00	2,00	4,80
3,5	4,80	3,50	9,00
4,0	8,25	5,95	15,90
4,5	15,00	9,80	30,80

...

Die Proben, die mit der Vergleichsrezeptur R1 behandelt wurden, zeigen gegenüber der Blindprobe eine deutliche Rechtsverschiebung der Winkel/Drehmomentkurve zu höheren Drehmomenten. Bei gleichen Drehmomenten weisen die behandelten Proben also niedrigere Winkel auf. Daraus folgt, daß die Haut insgesamt härter wird und sich die Stick-Slip-Grenze deutlich erhöht. Der Kurvenverlauf entspricht dem bei tensidgeschädigter Haut. Im Mittel ergibt sich eine Absenkung der erreichten Winkeländerung von 66 % relativ zum Ausgangswert.

Im Gegensatz dazu führt die erfindungsgemäße chitosanhaltige Rezeptur bei gleichen Drehmomenten zu höheren Winkeln, also einer Linksverschiebung der Verlaufkurve. Die Haut wird demnach nachgiebiger, die Stick-Slip-Grenze wird herabgesetzt. Zudem zeigt die gravimetrisch ermittelte Wasserverlustkurve im Fall der Rezeptur R2 erniedrigte Werte. Der Mittelwert für die vergrößerten Winkel nach der Applikation der chitosanhaltigen Rezeptur beträgt 85 % relativ zum Ausgangswert.

Patentansprüche

1. Hautpflegemittel, enthaltend
 - (a) nichtionische Tenside und
 - (b) kationische Biopolymere.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als nichtionische Tenside Fettalkoholpolyglycoether der Formel (I) enthalten,



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 1 bis 20 steht.

3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als nichtionische Tenside Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (II) enthalten,



in der R^2 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide der Formel (III) enthalten,

...



in der R^3CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^4 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und $[Z]$ für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als kationische Biopolymere Chitosan und/oder Hydroxypropylchitosan enthalten.
6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die kationischen Biopolymeren in Mengen von 0,01 bis 0,25 - bezogen auf die Mittel - enthalten.
7. Verwendung von kationischen Biopolymeren zur Verbesserung der dermatologischen Eigenschaften nichtionischer Tenside.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/02751

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/48 A61K7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE,A,44 22 404 (HENKEL) 11 January 1996 see claims 1,2	1,4
X	WO,A,94 03150 (UNILEVER) 17 February 1994 see claim 1	1,3
X	DATABASE WPI Week 9250 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-411555 XP002016634 "Detergent compsn. having good styling performance - contains sugar-based nonionic surfactant and water-soluble chitin" & JP,A,04 308 524 (KA0) , 30 October 1992 see abstract	1,2
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 October 1996

Date of mailing of the international search report

07.11.96

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

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/02751

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 366 070 (KAO) 2 May 1990 see page 4, line 1 - line 20; claim 1 ---	1,2,5
A	DATABASE WPI Week 9108 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-054729 XP002016635 "Detergent compsn. imparting smoothness and wetness to skin - comprises anionic surfactant(s) nonionic surfactants(s) and water-soluble cpds., derived from chitin or chitosan" & JP,A,03 005 414 (AJINOMOTO) , 11 January 1991 see abstract ---	1
A	EP,A,0 224 045 (WELLA) 3 June 1987 see claims 1,7 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/02751

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4422404	11-01-96	WO-A- 9600054	04-01-96
WO-A-9403150	17-02-94	AU-A- 4706093	03-03-94
		CA-A- 2141878	17-02-94
		EP-A- 0653933	24-05-95
		JP-T- 7509706	26-10-95
		ZA-A- 9305731	06-02-95
EP-A-366070	02-05-90	JP-A- 2115115	27-04-90
		JP-B- 8025866	13-03-96
		CA-A- 2001352	25-04-90
		DE-T- 68907010	02-12-93
		ES-T- 2058437	01-11-94
		US-A- 5182105	26-01-93
EP-A-224045	03-06-87	DE-A- 3541305	27-05-87
		US-A- 4835266	30-05-89
		US-A- 4780310	25-10-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/02751

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 A61K7/48 A61K7/50		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 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.
P,X	DE,A,44 22 404 (HENKEL) 11.Januar 1996 siehe Ansprüche 1,2 ---	1,4
X	WO,A,94 03150 (UNILEVER) 17.Februar 1994 siehe Anspruch 1 ---	1,3
X	DATABASE WPI Week 9250 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-411555 XP002016634 "Detergent compsn. having good styling performance - contains sugar-based nonionic surfactant and water-soluble chitin" & JP,A,04 308 524 (KA0) , 30.Oktober 1992 siehe Zusammenfassung --- -/--	1,2
<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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 23.Oktober 1996		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 07. 11. 96
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 Voyiazoglou, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02751

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 366 070 (KAO) 2.Mai 1990 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 20; Anspruch 1 ---	1,2,5
A	DATABASE WPI Week 9108 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-054729 XP002016635 "Detergent compsn. imparting smoothness and wetness to skin - comprises anionic surfactant(s) nonionic surfactants(s) and water-soluble cpds., derived from chitin or chitosan" & JP,A,03 005 414 (AJINOMOTO) , 11.Januar 1991 siehe Zusammenfassung ---	1
A	EP,A,0 224 045 (WELLA) 3.Juni 1987 siehe Ansprüche 1,7 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02751

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4422404	11-01-96	WO-A- 9600054	04-01-96
WO-A-9403150	17-02-94	AU-A- 4706093	03-03-94
		CA-A- 2141878	17-02-94
		EP-A- 0653933	24-05-95
		JP-T- 7509706	26-10-95
		ZA-A- 9305731	06-02-95
EP-A-366070	02-05-90	JP-A- 2115115	27-04-90
		JP-B- 8025866	13-03-96
		CA-A- 2001352	25-04-90
		DE-T- 68907010	02-12-93
		ES-T- 2058437	01-11-94
		US-A- 5182105	26-01-93
EP-A-224045	03-06-87	DE-A- 3541305	27-05-87
		US-A- 4835266	30-05-89
		US-A- 4780310	25-10-88