

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/15254 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. April 1998 (16.04.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05418 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Oktober 1997 (02.10.97)	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 196 40 877.6 4. Oktober 1996 (04.10.96) DE 196 42 090.3 12. Oktober 1996 (12.10.96) DE	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BEIERSDORF AG [DE/DE]; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE).		
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DIEC, Khiet, Hien [DE/DE]; Holsteiner Chaussee 26, D-22523 Hamburg (DE). MEIER, Wolfgang [CH/CH]; Jakobsbergerholzweg 4, CH-4053 Basel (CH). SCHREIBER, Jörg [DE/DE]; Erlenkamp 20, D-22087 Hamburg (DE).		
(74) Gemeinsamer Vertreter: BEIERSDORF AG; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE).		
(54) Title: COSMETIC OR DERMATOLOGICAL MICROEMULSION BASED GELS		
(54) Bezeichnung: KOSMETISCHE ODER DERMATOLOGISCHE GELE AUF DER BASIS VON MIKROEMULSIONEN		
(57) Abstract Microemulsion gels a) based on water in oil type microemulsions, comprising an oil phase which is essentially composed of not easily volatile components, an aqueous phase containing one or more polyethoxylated W/O emulsifiers and/ or one or more polypropoxylated W/O emulsifiers and/or one or more polyethoxylated and polypropoxylated W/O emulsifiers and/or one or more monoesters, diesters, polyesters of polyols as W/O emulsifiers and/or one or more monoethers, diethers, polyethers of polyols as W/O emulsifiers and /or one or more dimethicone copolyols as W/O emulsifiers and/or one or more fatty alcohols or fatty acids as W/O emulsifiers and/or one or more sorbitan esters as W/O emulsifiers and/or one or more methyl glucose esters as W/O emulsifiers, and also comprising if desired one or more O/W emulsifiers, obtained in such a way that a mixture of basic components comprising an aqueous phase, an oil phase, one or more inventive emulsifiers is produced, being the HLB value of the emulsifier or emulsifier combination being located between 2 and 14.		
(57) Zusammenfassung Mikroemulsionsgele, (a) beruhend auf Mikroemulsionen vom Typ Wasser in Öl, welche umfassen eine Ölphase, welche im wesentlichen aus schwerflüchtigen Bestandteilen zusammengesetzt ist, und eine Wasserphase enthaltend: einen oder mehrere polyethoxylierte W/O-Emulgatoren und/oder einen oder mehrere polypropoxylierte W/O-Emulgatoren und/oder einen oder mehrere polyethoxylierte und polypropoxylierte W/O-Emulgatoren und/oder einen oder mehrere Monoester, Diester, Polyester von Polyolen als W/O-Emulgatoren und/oder einen oder mehrere Monoether, Diether, Polyether von Polyolen als W/O-Emulgatoren und/oder einen oder mehrere Dimethicon copolyole als W/O Emulgatoren und/oder einen oder mehrere Fettalkohole oder Fettsäuren als W/O-Emulgatoren und/oder einen oder mehrere Sorbitanester als W/O-Emulgatoren und/oder einen oder mehrere Methylglucoseester als W/O-Emulgatoren gewünschtenfalls ferner enthaltend einen oder mehrere O/W-Emulgatoren erhältlich auf die Weise, daß ein Gemisch aus den Grundkomponenten, umfassend Wasserphase, Ölphase, einen oder mehrere der erfindungsgemäßen Emulgatoren hergestellt wird, wobei der HLB-Wert des Emulgators oder der Emulgatorkombination im Bereich von 2 - 14 liegt.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung

Kosmetische oder dermatologische Gele auf der Basis von Mikroemulsionen

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische oder dermatologische Gele auf der Basis von Mikroemulsionen, insbesondere solche Gele für kosmetische und dermatologische Zubereitungen. Als besondere Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung kosmetische oder dermatologische Gele auf der Basis von Mikroemulsionen vom Typ Wasser in Öl, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung für kosmetische und medizinische Zwecke.

Unter kosmetischer Hautpflege ist in erster Linie zu verstehen, daß die natürliche Funktion der Haut als Barriere gegen Umwelteinflüsse (z.B. Schmutz, Chemikalien, Mikroorganismen) und gegen den Verlust von körpereigenen Stoffen (z.B. Wasser, natürliche Fette, Elektrolyte) gestärkt oder wiederhergestellt wird.

Wird diese Funktion gestört, kann es zu verstärkter Resorption toxischer oder allergener Stoffe oder zum Befall von Mikroorganismen und als Folge zu toxischen oder allergischen Hautreaktionen kommen.

Ziel der Hautpflege ist es ferner, den durch tägliche Waschen verursachten Fett- und Wasserverlust der Haut auszugleichen. Dies ist gerade dann wichtig, wenn das natürliche Regenerationsvermögen nicht ausreicht. Außerdem sollen Hautpflegeprodukte vor Umwelteinflüssen, insbesondere vor Sonne und Wind, schützen und die Hautalterung verzögern.

Medizinische topische Zusammensetzungen enthalten in der Regel ein oder mehrere Medikamente in wirksamer Konzentration. Der Einfachheit halber wird zur sauberen Unterscheidung zwischen kosmetischer und medizinischer Anwendung und entsprechenden Produkten auf die gesetzlichen Bestimmungen der Bundesrepublik Deutschland verwiesen (z.B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz).

Übliche, und sich gerade in neuerer Zeit immer weiter verbreitende kosmetische und dermatologische Zubereitungsformen sind Gele.

Im technischen Sinne werden unter Gelen verstanden: Relativ formbeständige, leicht verformbare disperse Systeme aus zumindest zwei Komponenten, welche in der Regel aus einem - meist festen - kolloid zerteilten Stoff aus langkettigen Molekülgruppierungen (z.B. Gelatine, Kieselsäure, Polysaccharide) als Gerüstbildner und einem flüssigen Dispersionsmittel (z.B. Wasser) bestehen. Der kolloidal zerteilte Stoff wird oft als Verdickungs- oder Geliermittel bezeichnet. Er bildet ein räumliches Netzwerk im Dispersionsmittel, wobei einzelne kolloidal vorliegende Partikel über elektrostatische Wechselwirkung miteinander mehr oder weniger fest verknüpft sein können. Das Dispersionsmittel, welches das Netzwerk umgibt, zeichnet sich durch elektrostatische Affinität zum Geliermittel aus, d.h., ein vorwiegend polares (insbesondere: hydrophiles) Geliermittel geliert vorzugsweise ein polares Dispersionsmittel (insbesondere: Wasser), wohingegen ein vorwiegend unpolares Geliermittel vorzugsweise unpolare Dispersionsmittel geliert.

Starke elektrostatische Wechselwirkungen, welche beispielsweise in Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Geliermittel und Dispersionsmittel, aber auch zwischen Dispersionsmittelmolekülen untereinander verwirklicht sind, können zu starker Vernetzung auch des Dispersionsmittels führen. Hydrogele können zu fast 100 % aus Wasser bestehen (neben beispielsweise ca. 0,2 - 1,0 % eines Geliermittels) und dabei durchaus feste Konsistenz besitzen. Der Wasseranteil liegt dabei in eisähnlichen Strukturelementen vor, so daß Gele daher ihrer Namensherkunft [aus lat. „gelatum“ = „Gefrorenes“ über den alchemistischen Ausdruck „gelatina“ (16. Jhdt.) für nhd. „Gelatine“] durchaus gerecht werden.

In der kosmetischen und pharmazeutischen Galenik sind ferner auch Lipogele und Oleogele (aus Wachsen, Fetten und fetten Ölen) sowie Carbogele (aus Paraffin oder Petrolatum) geläufig. In der Praxis unterscheidet man Oleogele, welche praktisch wasserfrei vorliegen, Hydrogele, welche praktisch fettfrei sind und Öl/Wasser-Gele, welche letztlich auf O/W- oder W/O-Emulsionen basieren, in welchen zusätzlich aber auch Merkmale einer Gelstruktur verwirklicht sind. Meistens sind Gele durchsichtig. In der kosmetischen bzw. pharmazeutischen Galenik zeichnen sich Gele in aller Regel durch halb feste, oft fließfähige Konsistenz aus.

- 3 -

In einfachen Emulsionen liegen in der einen Phase feindisperse, von einer Emulgatorhülle umschlossene Tröpfchen der zweiten Phase (Wassertröpfchen in W/O- oder Lipidvesikel in O/W-Emulsionen) vor. Die Tröpfchendurchmesser der gewöhnlichen Emulsionen liegen im Bereich von ca. 1 μm bis ca. 50 μm . Solche „Makroemulsionen“ sind, ohne weitere färbende Zusätze, milchigweißgefärbt und opak. Feinere „Makroemulsionen“, deren Tröpfchendurchmesser im Bereich von ca. 10^{-1} μm bis ca. 1 μm liegen, sind, wiederum ohne färbende Zusätze, bläulichweißgefärbt und undurchsichtig.

Mizellaren und molekularen Lösungen mit Partikeldurchmessern kleiner als ca. 10^{-2} μm , ist vorbehalten, klar und transparent zu erscheinen.

Der Tröpfchendurchmesser von transparenten bzw. transluzenten Mikroemulsionen dagegen liegt im Bereich von etwa 10^{-2} μm bis etwa 10^{-1} μm . Solche Mikroemulsionen sind meist niedrigviskos.

Ferner sind sogenannte Tensidgele gebräuchliche Zubereitungen des Standes der Technik. Darunter versteht man Systeme, die neben Wasser eine hohe Konzentration an Emulgatoren aufweisen, typischerweise mehr als ca. 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Solubilisiert man in diese Tensidgele, fachsprachlich auch „surfactant gels“ genannt, Ölkomponenten, werden Mikroemulsionsgele erhalten, welche auch als „ringing gels“ bezeichnet werden. Durch Zusatz von nichtionischen Emulgatoren, beispielsweise Alkylpolyglycosiden, lassen sich kosmetisch elegantere Mikroemulsionsgele erhalten. Auch hier ist der hohe Gehalt an Emulgatoren von Nachteil.

Vorteil von Mikroemulsionsgelen ist, daß in der dispersen Phase Wirkstoffe feindispers vorliegen können. Ein weiterer Vorteil ist, daß sie aufgrund ihrer niedrigen Viskosität versprühbar sein können. Werden Mikroemulsionen als Kosmetika verwendet, zeichnen sich entsprechende Produkte durch hohe kosmetische Eleganz aus.

Es ist an sich bekannt, die Tröpfchen einer niedrigviskosen, insbesondere dünnflüssigen Mikroemulsion mit vernetzenden Substanzen miteinander zu verknüpfen, um auf diese Weise das dreidimensionale Netzwerk eines Geles zu erhalten.

In Nachr. Chem. Techn. Lab. 43 (1995) Nr. 1, S. 9 ff. werden zur Vernetzung von Mikroemulsionströpfchen kettenförmige, hydrophile Moleküle beschrieben, welche an den beiden Kettenenden je einen hydrophoben Rest aufweisen. Jene hydrophoben Reste tauchen in Mikroemulsionströpfchen ein, wobei die hydrophilen Kettenbereiche in der kontinuierlichen Wasserphase vorliegen. Im strengen Sinne ist es wohl nicht nötig, daß die hydrophoben Reste „eintauchen“. Es kann im Einzelfalle auch durchaus genügen, wenn durch hydrophobe Wechselwirkung die hydrophoben Reste mit der Oberfläche der Mikroemulsionströpfchen in Kontakt treten und mehr oder weniger stark an dieser haften bleiben.

Als Vernetzer werden a.a.O. Polyoxyethylenglycole mit Oleylgruppen als hydrophobe Endgruppen angegeben.

Nachteilig an Mikroemulsionen, und somit auch an den Mikroemulsionsgelen des Standes der Technik ist, daß stets ein hoher Gehalt an einem oder mehreren Emulgatoren eingesetzt werden muß, da die geringe Tröpfchengröße eine hohe Grenzfläche zwischen den Phasen bedingt, welche in der Regel durch Emulgatoren stabilisiert werden muß.

An sich ist die Verwendung der üblichen kosmetischen Emulgatoren zwar unbedenklich. Dennoch können Emulgatoren, wie letztlich jede chemische Substanz, im Einzelfalle allergische oder auf Überempfindlichkeit des Anwenders beruhende Reaktionen hervorrufen.

So ist bekannt, daß bestimmte Lichtdermatosen durch gewisse Emulgatoren, aber auch durch verschiedene Fette, und gleichzeitige Exposition von Sonnenlicht ausgelöst werden. Solche Lichtdermatosen werden auch „Mallorca-Akne“ genannt. Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, Sonnenschutzprodukte zu entwickeln.

So betrifft die vorliegende Erfindung als besondere Ausführungsformen kosmetische und dermatologische Lichtschutzzubereitungen, insbesondere hautpflegende kosmetische und dermatologische Lichtschutzzubereitungen.

Die schädigende Wirkung des ultravioletten Teils der Sonnenstrahlung auf die Haut ist allgemein bekannt. Während Strahlen mit einer Wellenlänge, die kleiner als 290 nm ist (der sogenannte UVC-Bereich), von der Ozonschicht in der Erdatmosphäre absorbiert werden,

verursachen Strahlen im Bereich zwischen 290 nm und 320 nm, dem sogenannten UVB-Bereich, ein Erythem, einen einfachen Sonnenbrand oder sogar mehr oder weniger starke Verbrennungen.

Als ein Maximum der Erythemwirksamkeit des Sonnenlichtes wird im allgemeinen der engere Bereich um 308 nm angesehen.

Zum Schutze gegen UVB-Strahlung sind zahlreiche Verbindungen bekannt, bei denen es sich zumeist um Derivate des 3-Benzylidencamphers, der 4-Aminobenzoësäure, der Zimtsäure, der Salicylsäure, des Benzophenons sowie auch des 2-Phenylbenzimidazols handelt.

Auch für den Bereich zwischen etwa 320 nm und etwa 400 nm, den sogenannten UVA-Bereich, ist es wichtig, Filtersubstanzen zur Verfügung zu haben, da auch dessen Strahlen Schäden hervorrufen können. So ist erwiesen, daß UVA-Strahlung zu einer Schädigung der elastischen und kollagenen Fasern des Bindegewebes führt, was die Haut vorzeitig altern läßt, und daß sie als Ursache zahlreicher phototoxischer und photoallergischer Reaktionen zu sehen ist. Der schädigende Einfluß der UVB-Strahlung kann durch UVA-Strahlung verstärkt werden.

Die UV-Strahlung kann aber auch zu photochemischen Reaktionen führen, wobei dann die photochemischen Reaktionsprodukte in den Hautmetabolismus eingreifen.

Um diesen Reaktionen vorzubeugen, können den kosmetischen bzw. dermatologischen Formulierungen zusätzlich Antioxidantien und/oder Radikalfänger einverleibt werden.

UV-Absorber bzw. UV-Reflektoren sind die meisten anorganischen Pigmente, die bekannterweise in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen.

Mikroemulsionsgele eignen sich auch für andere kosmetische dermatologische Anwendungen, beispielsweise Desodorantien, so daß die vorliegende Erfindung in einer besonderen Ausführungsform Mikroemulsionsgele als Grundlage für kosmetische Desodorantien betrifft.

- 6 -

Kosmetische Desodorantien dienen dazu, Körpergeruch zu beseitigen, der entsteht, wenn der an sich geruchlose frische Schweiß durch Mikroorganismen zersetzt wird. Den üblichen kosmetischen Desodorantien liegen unterschiedliche Wirkprinzipien zugrunde.

In sogenannten Antitranspirantien kann durch Adstringentien - vorwiegend Aluminiumsalze wie Aluminiumhydroxychlorid (Aluchlorhydrat) - die Bildung des Schweißes reduziert werden.

Durch die Verwendung antimikrobieller Stoffe in kosmetischen Desodorantien kann die Bakterienflora auf der Haut reduziert werden. Dabei sollten im Idealfalle nur die Geruch verursachenden Mikroorganismen wirksam reduziert werden. Der Schweißfluß selbst wird dadurch nicht beeinflusst, im Idealfalle wird nur die mikrobielle Zersetzung des Schweißes zeitweilig gestoppt.

Auch die Kombination von Adstringentien mit antimikrobiell wirksamen Stoffen in ein und derselben Zusammensetzung ist gebräuchlich.

Desodorantien sollen folgende Bedingungen erfüllen:

- 1) Sie sollen eine zuverlässige Desodorierung bewirken.
- 2) Die natürlichen biologischen Vorgänge der Haut dürfen nicht durch die Desodorantien beeinträchtigt werden.
- 3) Die Desodorantien müssen bei Überdosierung oder sonstiger nicht bestimmungsgemäßer Anwendung unschädlich sein.
- 4) Sie sollen sich nach wiederholter Anwendung nicht auf der Haut anreichern.
- 5) Sie sollen sich gut in übliche kosmetische Formulierungen einarbeiten lassen.

Bekannt und gebräuchlich sind sowohl flüssige Desodorantien, beispielsweise Aerosolsprays, Roll-ons und dergleichen als auch feste Zubereitungen, beispielsweise Deo-Stifte ("Sticks"), Puder, Pudersprays, Intimreinigungsmittel usw.

Auch die Verwendung von Mikroemulsionen als Grundlage für desodorierende oder anti-transpirant wirkende Zubereitungen sind bekannt. Deren relativ hoher Gehalt an Emulgatoren, mit den geschilderten Nachteilen, war bisher ein Übelstand, dem es abzuhelpen galt.

- 7 -

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, Zubereitungen zu entwickeln, welche als Grundlage für kosmetische Desodorantien bzw. Antitranspirantien geeignet sind, und die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

Weiterhin war es eine Aufgabe der Erfindung, kosmetische Grundlagen für kosmetische Desodorantien zu entwickeln, die sich durch gute Hautverträglichkeit auszeichnen.

Ferner war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Produkte auf der Basis von Mikroemulsionsgelen mit einer möglichst breiten Anwendungsvielfalt zur Verfügung zu stellen. Beispielsweise sollten Grundlagen für Zubereitungsformen wie Reinigungsemulsionen, Gesichts- und Körperpflegezubereitungen, aber auch ausgesprochen medizinisch-pharmazeutische Darreichungsformen geschaffen werden, zum Beispiel Zubereitungen gegen Akne und andere Hauterscheinungen.

In einer besonderen Ausführungsform betrifft die Erfindung daher Mikroemulsionen zur Befeuchtung der Haut, bzw. zur Stabilisierung von empfindlichen Wirkstoffen wie z.B. Vitamin C oder von Enzymen.

Wasserfestes Augen-Make-up, beispielsweise Mascara, ist mit Make-up-Entfernern auf wäßriger Basis nur mit speziellen Tensiden zufriedenstellend zu entfernen. Diese Tenside besitzen aber oft eine nur begrenzte physiologische Verträglichkeit. Bei einem Kontakt solcher Stoffe mit der Schleimhaut, insbesondere der Augenschleimhaut, führen diese Stoffe zu Reizungen, die sich beispielsweise in einer Rötung der Augen äußern. Reaktionen dieser Art sind typisch für tensidhaltige Produkte.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war mithin, solchen Problemen Abhilfe zu schaffen.

Die vorliegende Erfindung betrifft in einer weiteren Ausführungsform haarkosmetische Zubereitungen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung haarkosmetische Zubereitungen zur Pflege des Haars und der Kopfhaut. In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Zubereitungen, die dazu dienen, das einzelne Haar zu kräftigen und/oder der Haartracht insgesamt Halt und Fülle zu verleihen.

Das menschliche Haar kann, grob verallgemeinert, unterteilt werden in den lebenden Teil, die Haarwurzel, und den toten Teil, den Haarschaft. Der Haarschaft seinerseits besteht aus der Medulla, welche allerdings entwicklungsgeschichtlich bedingt für den neuzeitlichen Menschen unbedeutend geworden und zurückgebildet ist und bei dünnem Haar oft gänzlich fehlt, ferner dem die Medulla umschließenden Cortex und der die Gesamtheit aus Medulla und Cortex umhüllenden Cuticula.

Insbesondere die Cuticula, aber auch der keratinöse Bereich zwischen Cuticula und Cortex als Außenhülle des Haares sind besonderer Beanspruchung durch Umwelteinflüsse, durch Kämmen und Bürsten, aber auch durch Haarbehandlung, insbesondere Haarfärbung und Haarverformung, z.B. Dauerwellverfahren, ausgesetzt.

Bei besonders aggressiver Beanspruchung, beispielsweise der Bleichung mit Oxidantien wie Wasserstoffperoxid, bei welcher die im Cortex verteilten Pigmente oxidativ zerstört werden, kann auch das Innere des Haars in Mitleidenschaft gezogen werden. Soll menschliches Haar dauerhaft gefärbt werden, kommen in der Praxis lediglich oxidierende Haarfärbverfahren in Betracht. Beim oxidativen Haarfärben erfolgt die Ausbildung des Farbstoffchromophoren durch Reaktion von Präkursoren (Phenole, Aminophenole, seltener auch Diamine) und Basen (meistens p-Phenylendiamin) mit dem Oxidationsmittel, zumeist Wasserstoffperoxid. Wasserstoffperoxidkonzentrationen um 6% werden dabei gewöhnlich verwendet.

Üblicherweise wird davon ausgegangen, daß neben der Färbewirkung auch eine Bleichwirkung durch das Wasserstoffperoxid erfolgt. In oxidativ gefärbtem menschlichem Haar sind, ähnlich wie bei gebleichtem Haar, mikroskopische Löcher an den Stellen, an denen Melanin granula vorlagen, nachweisbar. Tatsache ist, daß das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid nicht nur mit den Farbvorstufen, sondern auch mit der Haarsubstanz reagieren und dabei unter Umständen eine Schädigung des Haares bewirken kann.

Auch die Haarwäsche mit aggressiven Tensiden kann das Haar beanspruchen, zumindest dessen Erscheinungsbild oder das Erscheinungsbild der Haartracht insgesamt herabsetzen. Beispielsweise können bestimmte wasserlösliche Haarbestandteile (z.B. Harnstoff, Harnsäure, Xanthin, Keratin, Glycogen, Citronensäure, Milchsäure) durch die Haarwäsche herausgelaut werden.

Aus diesen Gründen werden seit geraumer Zeit teils Haarpflegekosmetika verwendet, welche dazu bestimmt sind, nach Einwirken aus dem Haar wieder ausgespült zu werden, teils solche, welche auf dem Haar verbleiben sollen. Letztere können so formuliert werden, daß sie nicht nur der Pflege des einzelnen Haars dienen, sondern auch das Aussehen der Haartracht insgesamt verbessern, beispielsweise dadurch, daß sie dem Haar mehr Fülle verleihen, die Haartracht über einen längeren Zeitraum fixieren oder seine Frisierbarkeit verbessern.

Durch quaternäre Ammoniumverbindungen beispielsweise läßt sich die Kämmbarkeit der Haare entscheidend verbessern. Solche Verbindungen ziehen auf das Haar auf und sind oft noch nach mehreren Haarwäschen auf dem Haar nachweisbar.

Der Stand der Technik ließ es aber an Wirkstoffen und Zubereitungen mangeln, welche dem geschädigten Haar in befriedigender Weise Pflege zukommen ließen. Auch erwiesen sich Zubereitungen, die der Haartracht Fülle geben sollten, oft als unzureichend, zumindest waren sie ungeeignet, als Haarpflegezubereitungen eingesetzt zu werden. Die Haartracht fixierende Zubereitungen des Standes der Technik enthalten beispielsweise in der Regel viskose Bestandteile, welche Gefahr laufen, ein Gefühl der Klebrigkeit zu erwecken, welches oft durch geschickte Formulierung kompensiert werden muß.

Aufgabe war daher, auch diesen den Nachteilen des Standes der Technik Abhilfe zu schaffen.

Ferner sind Beispiele zur Herstellung transparenter Zubereitungen vom Typ Wasser in Öl mit einem niedrigem Gehalt an Emulgatoren nicht beschrieben, die auf angefeuchteter Haut weiße Makroemulsionen oder weiße Makroemulsionsgele ergeben.

Eine besondere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, gelartige Zubereitungen auf Basis feindisperser Systeme vom Typ Wasser in Öl mit einem möglichst niedrigen Emulgatorgehalt zur Verfügung zu stellen, welche nicht die Nachteile des Standes der Technik aufweisen und welche für verschiedenste kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen, beispielsweise die vorab beschriebenen Verwendungen finden können. Eine wei-

- 10 -

tere Aufgabe der Erfindung war, das begrenzte Angebot an gelartigen Zubereitungen auf Basis feindisperser Systeme vom Typ Wasser in Öl des Standes der Technik zu bereichern.

Es ist an sich bekannt, W/O Mikroemulsionsgele herzustellen. In WO 92/18147 werden W/O-Mikroemulsionen beschrieben, die durch Zusatz von Wasser in O/W Mikroemulsionen überführt werden. Zur Herstellung dieser W/O Mikroemulsionsgele benötigt man allerdings eine hohe Emulgatorkonzentration.

In WO 94/22420 werden Mikroemulsionsgele beschrieben, die Silikonöle und -emulgatoren (Dimethicon Copolyol und Cyclomethicon/Dimethicon) enthalten und sich durch einen hohen Gehalt an Propylenglycol und Glycerin auszeichnen. Die Verdünnung des Gels erfolgt mit Treibgasen, sodaß nach der Applikation auf der Haut das Treibgas verdampft und ein Gel auf der Haut erzeugt wird. Dieser Weg zur Herstellung von Mikroemulsionsgelen in Form eines Aerosols konnte nicht den Weg zu der Erfindung weisen.

In US 5162378 werden W/O Mikroemulsionen beschrieben, die als Emulgatoren eine Mischung von 8-20% von Cetyl Dimethicon Copolyolen, Polyglycerinestern und Hexyllaurat enthalten.

In EP 216557 A2 werden translucente W/O-Mikroemulsionen beschrieben, wobei als Ölphase Mineralöle und als Emulgatoren Polyglycerinester verwendet werden. Die Transparenz dieser Emulsionen wird durch Angleichung der Brechungsindices von Wasser und Ölphase erreicht.

In US 5045337 werden W/O-Mikroemulsionen für den Nahrungsmittelbereich beschrieben, die sich durch sehr hohe Anteile an Lipiden auszeichnen (90-99.8%). Die verwendeten Emulgatoren auf der Basis von Polyglycerinestern können daher in ihrer Konzentration klein gehalten werden, da die Menge des solubilisierten Wassers nur 0.1 bis 5.% beträgt.

Zur Solubilisierung wasserlöslicher Wirkstoffe ist es von besonderem Vorteil, größere Mengen an Wasser in einer kosmetischen Ölphase zu micellisieren bei gleichzeitig geringem Anteil an Emulgatoren. Auffällig ist, daß die Erzeugung von Mikroemulsionsgelen für den kosmetischen oder dermatologischen Bereich mit einem niedrigen Gehalt an Emulgatoren, höherer Konzentration an solubiliertem Wasser, breiter Variationsmöglichkeit der Ölkomponenten und die Vernetzung von Wassertropfen durch hydrophil modifizierte lipophile Polymere nicht beschrieben ist.

All diesen Übelständen galt es also, abzuhelpfen.

Erstaunlicherweise werden alle der Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben gelöst durch Mikroemulsionen oder Mikroemulsionsgele vom Typ Wasser in Öl mit einem niedrigem Gehalt an Emulgatoren, die auf angefeuchteter Haut (Duschen, Waschen des Gesichts, Körpers) weiße Makroemulsionen oder weiße Makroemulsionsgele ergeben.

Erstaunlicherweise werden alle der Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben gelöst durch Mikroemulsionsgele,

- (a) beruhend auf Mikroemulsionen vom Typ Wasser in Öl, welche umfassen
- eine Ölphase, welche im wesentlichen aus schwerflüchtigen Bestandteilen zusammengesetzt ist, und eine Wasserphase
 - enthaltend:
 - einen oder mehrere polyethoxylierte W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere polypropoxylierte W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere polyethoxylierte und polypropoxylierte W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Monoester, Diester, Polyester von Polyolen als W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Monoether, Diether, Polyether von Polyolen als W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Dimethicon copolyole als W/O Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Fettalkohole oder Fettsäuren als W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Sorbitanester als W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Methylglucoseester als W/O-Emulgatoren
- gewünschtenfalls ferner enthaltend einen oder mehrere O/W-Emulgatoren
- erhältlich auf die Weise, daß ein Gemisch aus den Grundkomponenten, umfassend Wasserphase, Ölphase, einen oder mehrere der erfindungsgemäßen Emulgatoren hergestellt wird, wobei der HLB-Wert des Emulgators oder der Emulgatorkombination im Bereich von 2 - 14 liegt,
- (b) bei welcher die Tröpfchen der diskontinuierlichen Wasserphase durch eine oder mehrere Vernetzersubstanzen miteinander verbunden sind, deren Moleküle sich durch mindestens einen hydrophoben Bereich auszeichnen, welcher eine Ausdeh-

- 12 -

nung aufweist, die geeignet ist, den Abstand der Mikroemulsionströpfchen untereinander zu überbrücken, und durch mindestens einen hydrophilen Bereich, welcher mit den Mikroemulsionströpfchen in hydrophile Wechselwirkung zu treten vermag.

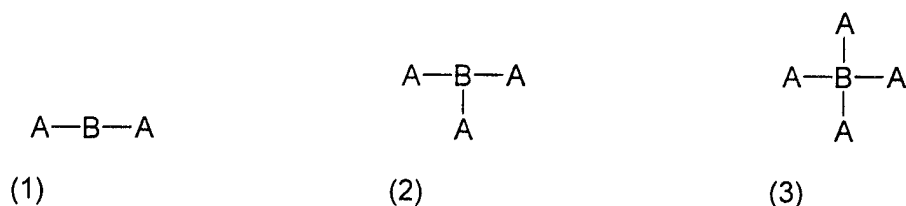
Vorzugsweise liegen die Gewichtsprozent der Emulgatoren < 20%, ganz besonders bevorzugt 0,1 - 10% bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikroemulsion.

Vorzugsweise enthalten also die erfindungsgemäßen Mikroemulsionsgele mindestens einen der unter (a) genannten W/O-Emulgatoren, gegebenenfalls aber auch ein Gemisch von mehreren solchen W/O-Emulgatoren. Der HLB-Wert des Emulgators oder der Emulgatoren-Kombination kann auch im Bereich von 2 - 7 liegen.

Es ist dabei gleichermaßen vorteilhaft, wenn die Vernetzersubstanz, im Rahmen der vorliegenden Beschreibung auch als Verdicker bezeichnet, ein eigenständiges Gelnetzwerk bildet, in welchem die Mikroemulsionströpfchen dann durch hydrophile Wechselwirkung festgehalten werden (dann liegen sogenannte assoziative Verdicker vor), oder ob der Zusammenhalt des Netz durch die Vernetzung mit den Mikroemulsionströpfchen in den Knotenpunkten des Netzes bewirkt wird. Ferner können die Endgruppen des hydrophoben Polymers auch ionischen Charakter haben und z.B. Carboxylate oder Sulfonate sein.

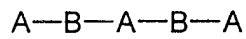
In Fig. 1 wird dieses erfindungsgemäße Prinzip für W/O-Mikroemulsionen verdeutlicht: Die als schraffierte Kreise dargestellt Mikroemulsionströpfchen einer W/O-Mikroemulsion werden durch die als Linien dargestellten Vernetzermoleküle miteinander verbunden, welche an beiden Enden durch Rechtecke symbolisierte hydrophile Reste tragen. Ersichtlich ist, daß ein Wassertröpfchen grundsätzlich auch mehrere hydrophile Reste beherbergen kann, wodurch eine stärkere Vernetzung und Dreidimensionalität des Netzwerks gewährleistet ist.

Die erfindungsgemäß verwendeten Vernetzersubstanzen folgen in der Regel Strukturschemata wie folgt:

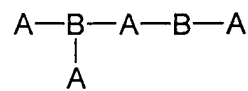


wobei B einen hydrophoben Bereich des jeweiligen Vernetzermoleküls symbolisieren kann und A jeweils hydrophile Bereiche, welche auch innerhalb eines Moleküls unterschiedlicher chemischer Natur sein mögen.

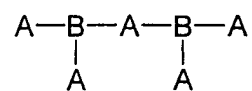
Aber auch Strukturschemata wie



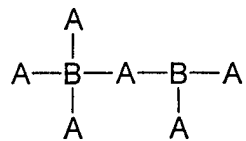
(4)



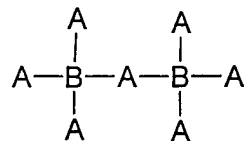
(5)



(6)



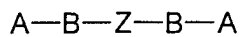
(7)



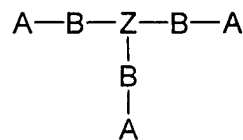
(8)

und analog gebildete, noch komplexere Strukturen fallen durchaus in den Rahmen der hiermit vorgelegten Erfindung.

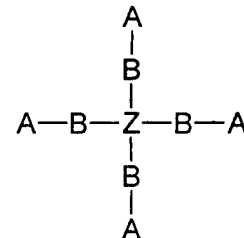
Ebenfalls in den Rahmen der hiermit vorgelegten Erfindung fallen Strukturschemata wie folgt:



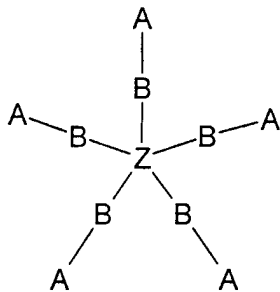
(9)



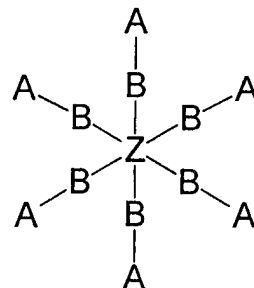
(10)



(11)



(12)



(13)

wobei Z dabei eine Zentraleinheit darstellt, welche hydrophil oder hydrophob sein kann und in der Regel aus einem oligo- oder polyfunktionellen Molekülrest besteht.

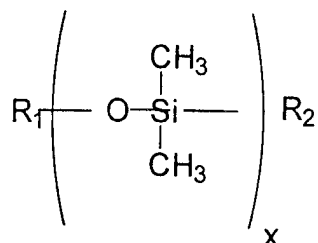
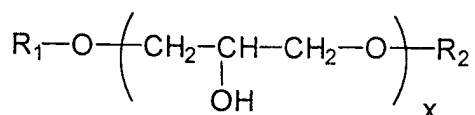
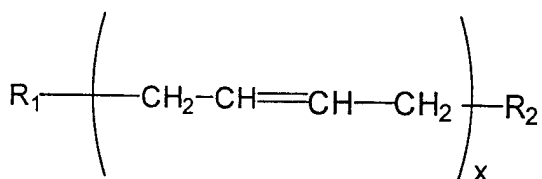
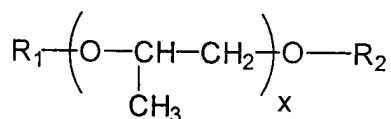
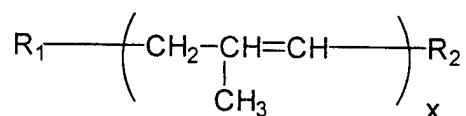
Selbstverständlich fallen auch Verdicker mit höherem Verzweigungsgrad in den Rahmen der vorliegenden Erfindung.

Beispielsweise kann Z in Schema (10) aus einem Glycerylrest bestehen, dessen drei OH-Funktionen in die Bereiche B übergehen, welche ihrerseits beispielsweise aus (SiOMe₂)-Ketten gleicher oder ungleicher Länge bestehen, und deren terminale Gruppe z.B. mit einer ethoxylierten Gruppe kovalent verknüpft ist. Zwischen der funktionellen Gruppe (hier O - Atom) und der hydrophoben Gruppe (hier SiOMe₂) können auch weitere Gruppen (Alkyl, Aryl, Hetaryl, gesättigt, ungesättigt) insertiert sein.

Auch Teilsubstitution an Glycerin ist möglich, wodurch Strukturen entstehen, welche Schema (9) entsprechen.

Vorteilhaft können die hydrophoben Gruppen B so gewählt werden, daß der Vernetzer insgesamt öllöslich oder zumindest in Öl dispergierbar ist, wobei dann der hydrophile Anteil der Gruppen A überkompensiert werden sollte.

Für das Strukturschema (1) können beispielsweise folgende spezielleren Strukturschemata befolgt werden:

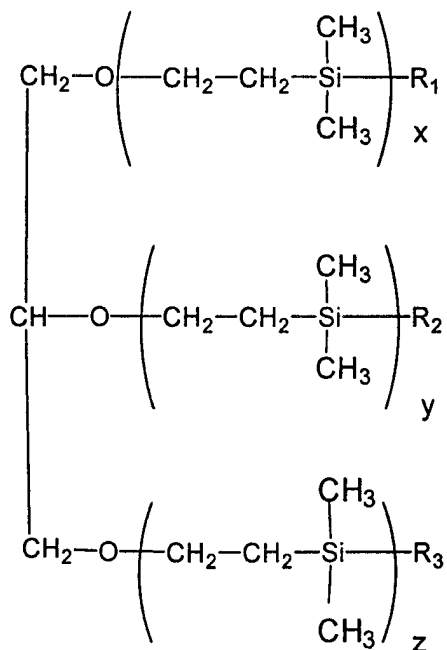


wobei R_1 , R_2 , unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, cyclische oder kettenförmige aliphatische, aromatische oder heteroaromatische

Reste darstellen können, die den wasserlöslichen/dispergierbaren Teil des Polymers bilden. Diese Reste können z. B. Polyole sein (z.B. Sorbitol, Glycerin, Pentaerythrit, Sucrose, Polyglycerin), Glucane, Zucker, Carboxylat-Gruppen, Sulfonatgruppen, Sulfat-Gruppen, mit Hydroxygruppen und/oder Sulfonsäure-Gruppen und/oder Carboxylat-Gruppen und/oder Sulfatgruppen substituierte Aromaten bzw. Heteroaromaten bzw. $\text{SiR}(\text{OH})_n$ -Gruppen.

x bedeutet dabei eine Zahl, die es dem Gesamtmolekül erlaubt, in Öl löslich oder zumindest dispergierbar zu sein, typischerweise gewählt aus dem Bereich größer als 10, vorteilhaft aus dem Bereich 20 - 5000. Im Einzelfalle kann die Zahl x auch noch wesentlich höhere Werte, sogar mehrere Millionen, annehmen. Dies ist dem Fachmanne an sich bekannt und bedarf keiner weiteren Erläuterung.

Für das Strukturschema (10) können beispielsweise folgende spezielleren Strukturschemata befolgt werden:



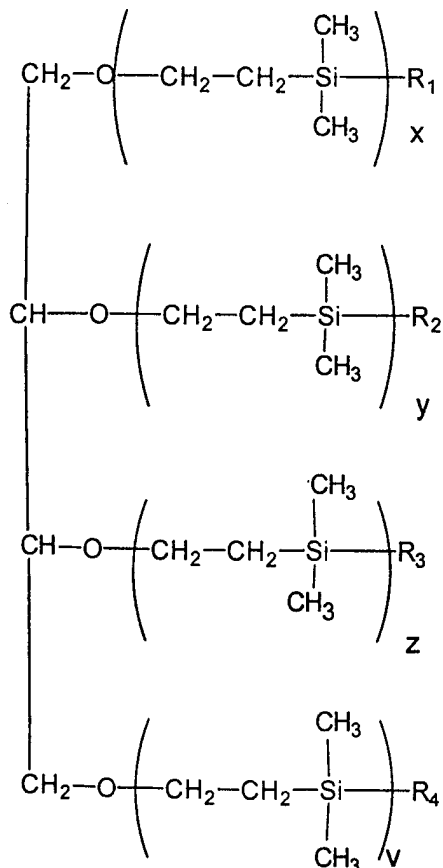
wobei R_1 , R_2 , R_3 unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, cyclische oder kettenförmige aliphatische, aromatische oder heteroaromatische Reste darstellen können, die den wasserlöslichen/dispergierbaren Teil des Polymers bilden. Diese Reste können z. B. Polyole sein (Glycerin, Pentaerythrit, Sucrose, Polyglycerin), Glucane, Zucker, Carboxylat-Gruppen, Sulfonatgruppen, Sulfat-

- 17 -

Gruppen, mit Hydroxygruppen und/oder Sulfonsäure-Gruppen und/oder Carboxylat-Gruppen und/oder Sulfatgruppen substituierte Aromaten bzw. Heteroarmaten bzw. $\text{SiR}(\text{OH})_n$ -Gruppen. x, y, z bedeuten dabei Zahlen, die es dem Gesamtmolekül erlaubt, in Öl löslich oder zumindest dispergierbar zu sein, typischerweise gewählt aus dem Bereich größer als 10, vorteilhaft aus dem Bereich 20 - 5000.

Auch Teilsubstitution ist dabei möglich, wobei einer oder mehrere der Indices x, y, z den Wert Null annehmen können und einer oder mehrere der Reste R_1, R_2 oder R_3 Wasserstoffatome darstellen können.

Für das Strukturschema (11) können beispielsweise folgende spezielleren Strukturschemata befolgt werden:



wobei R_1, R_2, R_3, R_4 unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, cyclische oder kettenförmige aliphatische oder aromatische Reste darstellen können, die den wasserlöslichen/dispergierbaren Teil des Polymers bilden. Diese Reste können z. B. Polyole sein (Glycerin, Pentaerythrit, Sucrose, Polyglycerin), Glucane, Zucker,

- 18 -

Carboxylat-Gruppen, Sulfonatgruppen, Sulfat-Gruppen, mit Hydroxygruppen und/oder Sulfonsäure-Gruppen und/oder Carboxylat-Gruppen und/oder Sulfatgruppen substituierte Aromaten bzw. Heteroaromaten bzw. $\text{SiR}(\text{OH})_n$ -Gruppen. x, y, v und z bedeuten dabei Zahlen, die es dem Gesamtmolekül erlaubt, in Öl löslich oder zumindest dispergierbar zu sein, typischerweise gewählt aus dem Bereich größer als 10, vorteilhaft aus dem Bereich 20 - 5000.

Auch hier gilt selbstverständlich, daß Teilsubstitution möglich ist, wobei einer oder mehrere der Indices x, y, z und v den Wert Null annehmen können und einer oder mehrere der Reste $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ oder R_4 Wasserstoffatome darstellen können. Dabei gehen die Substanzen natürlich in andere Strukturschemata über.

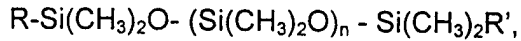
Es ist auch von Vorteil, Verdicker zu wählen, die an den Polymerenden Verzweigungen aufweisen, sodaß Dendrimere erhalten werden.

Als besonders geeignete Vernetzer haben sich solche herausgestellt, gewählt aus der Gruppe der

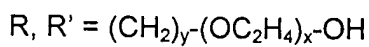
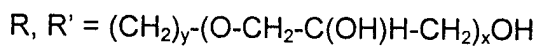
- hydrophil substituierten Polyisoprene
- der Dimethicon Copolyole der allgemeinen Formel

$\text{R-Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$, wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, cyclische oder kettenförmige aliphatische, aromatische oder heteroaromatische hydrophobe Gruppen darstellen können, an die hydrophile Gruppen kovalent gebunden sind, so daß insgesamt die Reste R und R' wasserlöslich oder dispergierbar sind, die die im folgenden die für hydrophile Gruppen genannten Strukturen haben können. Es ist auch möglich, für R und R' ausschließlich hydrophile Gruppen zu wählen ohne hydrophobe Teilstrukturen, wobei dann R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, cyclische oder kettenförmige aliphatische, aromatische, heteroaromatische Gruppen darstellen.

Bevorzugte Dimethicon Copolyole haben die allgemeine Formel (A)



wobei n so gewählt wird, daß das gesamte Molekül fettlöslich/dispergierbar ist und vorzugsweise im Bereich von $30 - 10^7$ gewählt wird und die Reste R und R' unabhängig voneinander die folgenden Strukturelemente bedeuten:



wobei y z.B. Werte von $0 - 10^6$ bedeuten kann, bevorzugt $1 - 30$, insbesondere 2 bis 20 , und x z.B. Werte von 1 bis 10^7 bedeuten kann, bevorzugt 2 bis 10^6 , insbesondere 3 bis 500 ,

Besonders bevorzugt werden Dimethicon Copolyole der vorstehenden Formel A, worin $R, R' = CH_2CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_{12}OH$ ist und $n = 148$ bedeutet und im folgenden A1 genannt wird.

Bevorzugte hydrophil substituierte Polyisoprene besitzen z.B. zwei-Ethylenoxidendgruppen oder Sulfatendgruppen oder Carboxylatendgruppen.

Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, wenn der oder die erfindungsgemäß verwendeten Verdicker über physiologische Wirksamkeit im Sinne einer kosmetischen oder pharmazeutischen Wirkung verfügt oder verfügen. So können beispielsweise die hydrophilen Endgruppen des Polymers das Gerüst der Alginat tragen.

Die Menge der erfindungsgemäßen Verdicker sollte vorzugsweise im Bereich von $0,3$ bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% liegen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikroemulsion.

Die Praxis der Herstellung eines erfindungsgemäßen Mikroemulsionsgeles besteht demgemäß vorteilhaft darin, nach Auswahl geeigneter Rohstoffe, d.h., Wasser- und Ölphase, ein oder mehrere erfindungsgemäß verwendete W/O-Emulgatoren, ein oder mehrere erfindungsgemäß verwendete Verdicker und gegebenenfalls weitere Substanzen, die Einzelkomponenten unter Rühren zusammenzugeben und durch Abkühlung des Gemisches besagte

- 20 -

Gele zu erhalten. Dabei können während der Abkühlung flüssig kristalline Bereiche oder andere dem Fachmann geläufige Phasen durchlaufen werden.

Ferner kann auch der Verdicker nachträglich zu einer bei Raumtemperatur oder durch Abkühlung erhaltenen niedrigviskosen W/O Mikroemulsion zugesetzt werden.

Dieses erfindungsgemäße Verfahren ist besonders gut geeignet, wenn den erfindungsgemäßen W/O-Mikroemulsionsgelen wärmeempfindliche oder leichtflüchtige Substanzen einverleibt werden sollen. Darüberhinaus ist dieses bei relativ niedrigen Temperaturen durchzuführende Verfahren gegenüber üblichen Verfahren energiesparend.

Insbesondere vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Mikroemulsionsgele,

- (a) beruhend auf Mikroemulsionen vom Typ Wasser-in-Öl, welche umfassen
- eine kontinuierliche Ölphase und eine diskontinuierliche Wasserphase
 - enthaltend mindestens einen
 - einen oder mehrere polyethoxylierte W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere polypropoxylierte W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere polyethoxylierte und polypropoxylierte W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Monoester, Diester, Polyester von Polyolen als W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Monoether von Polyolen und deren Ester als W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Sorbitanester als W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Silikonemulgatoren als W/O Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Fettalkohole oder Fettsäuren als W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Methylglucoseester als W/O-Emulgatoren,
- wobei dieser W/O-Emulgator ausgewählt wird aus der Gruppe der
- der Fettalkoholethoxylate der allgemeinen Formel $R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl-, Aryl- oder Alkenylrest und n eine Zahl von 1 bis 10 darstellen

- 21 -

- der Polyethylenglycolether der allgemeinen Formel $R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-R'$, wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste und n eine Zahl von 1 bis 30 darstellen
- der Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel $R-COO-(CH_2-CH_2-O)_n-H$, wobei R einen verzweigte oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylreste und n eine Zahl von 1 bis 20 darstellen,
- der veresterten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel $R-COO-(CH_2-CH_2-O)_n-C(O)-R'$, wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste und n eine Zahl von 1 bis 20 darstellen,
- der veresterten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel $R-COO-(CH_2-CH_2-O)_n-C(O)-R'$, wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl, Hydroxyalkyl - oder Alkenylreste und n eine Zahl von 1 bis 40 darstellen,
- der veretherten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel $R-COO-(CH_2-CH_2-O)_n-R'$, wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste und n eine Zahl von 1 bis 40 darstellen
- der Fettalkoholpropoxylate der allgemeinen Formel $R-O-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-H$, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest und n eine Zahl von 1 bis 30 darstellen,
- der Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, basierend auf verzweigten oder unverzweigten Alkan- oder Alkensäuren und einen Ethoxylierungsgrad von 1 bis 10 aufweisend
- der Cholesterinethoxylate mit einem Ethoxylierungsgrad zwischen 1 und 10,
- der ethoxlierten Glyceride mit einem Ethoxylierungsgrad von 1 bis 30

- 22 -

- der ethoxylierten Triglyceride mit einem Ethoxyierungsgrad zwischen 1 und 30,
- der Monoglycerinether des Typs $R-O-CH_2-C(H)OH-CH_2OH$ wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl-, Aryl- oder Alkenylrest darstellen und
- der Monoglycerinester des Typs $RC(O)OCH_2-C(H)OH-CH_2OH$ wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl-, Hydroxyalkyl, Aryl- oder Alkenylrest darstellen
- der Diglycerinester des Typs $RC(O)OCH_2-C(H)OH-CH_2OC(O)R'$, wobei wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Hydroxyalkyl oder Alkenylreste und n eine Zahl von 1 bis 30 oder darstellen,
- der Polyglycerinmono- oder di- oder polyester, wobei die Fettsäuren unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Hydroxyalkyl oder Alkenylreste darstellen,
- der Pentaerythritester wobei die Fettsäuren unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Hydroxyalkyl oder Alkenylreste darstellen,
- der Propylenglycolester, wobei die Fettsäuren unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Hydroxyalkyl oder Alkenylreste darstellen,
- der Sorbitanester, wobei die Fettsäuren unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Hydroxyalkyl oder Alkenylreste darstellen,
- der Fettalkohole $R-OH$ und Fettsäuren $RCOOH$, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest darstellen,
- der Silikonemulgatoren
- der Methylglucoseester, wobei die Fettsäuren unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Hydroxyalkyl oder Alkenylreste darstellen
- gewünschtenfalls enthaltend einen oder mehrere O/W-Emulgatoren

- 23 -

- einen Gesamtemulgatorgehalt vorzugsweise kleiner als 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion, aufweisend,
 - erhältlich auf die Weise, daß ein Gemisch aus den Grundkomponenten, umfassend Wasserphase, Ölphase, einen oder mehrere der erfindungsgemäßen W/O-Emulgatoren, gewünschtenfalls einen oder mehrere O/W-Emulgatoren hergestellt wird, wobei der HLB-Wert des Emulgators oder der Emulgatorkombination im Bereich von 2 - 14 liegt,
- (b) bei welcher die Tröpfchen der diskontinuierlichen Wasserphase durch eine oder mehrere Vernetzersubstanzen miteinander verbunden sind, deren Moleküle sich durch mindestens einen hydrophoben Bereich auszeichnen, welcher eine Ausdehnung aufweist, die geeignet ist, den Abstand der Mikroemulsionströpfchen untereinander zu überbrücken, und durch mindestens einen hydrophilen Bereich, welcher mit den Mikroemulsionströpfchen in hydrophile Wechselwirkung zu treten vermag.

Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft wird der Emulgator/die Emulgatormischung in einem HLB-Bereich von 2-14 eingesetzt.

Es ist von Vorteil aus dem Bereich der Monoglycerinester des Typs $RC(O)OCH_2-C(H)OH-CH_2OH$ das Glycerinisostearat oder das Glycerinmonocaprylat einzusetzen

Es ist von Vorteil aus dem Bereich der Polyglycerinmono- oder di- oder polyester das Polyglycerindiisostearat (HLB = 6.0) und das Polyglycerintriisostearat (HLB = 4) einzusetzen.

Es ist von Vorteil, die Fettalkoholethoxylate aus der Gruppe der ethoxylierten Stearylalkohole, Cetylalkohole, Cetylstearylalkohole (Cetearylalkohole) zu wählen. Insbesondere bevorzugt sind:

Polyethylenglycol(2)stearylether (Steareth-2).

Es ist ferner von Vorteil, die Fettsäureethoxylate aus folgender Gruppe zu wählen:

Polyethylenglycol(4)stearat.

- 24 -

Als veresterte Fettsäureethoxylate können vorteilhaft gewählt werden Polyethylenglycol(12) dilaurat, Polyethylenglycol(8) distearat.

Es ist ebenfalls günstig, die ethoxylierten Sorbitanester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)sorbitantrioleat, Polyethylenglycol(20)sorbitantrisostearat zu wählen.

Als ethoxyliertes Cholesterinderivat kann vorteilhaft Polyethylenglycol(5) Sojasterol verwendet werden.

Als ethoxylierte Triglyceride kann vorteilhaft Polyethylenglycol(20) Glyceryltristearat verwendet werden.

Weiterhin ist von Vorteil, die Polyethylenglycolglycerinfettsäureester aus der Gruppe Polyethylenglycol(5)glycerylstearat zu wählen.

Als Monoglycerineether kann man vorteilhaft 2-Ethylhexylglycerinether verwenden.

Es ist ebenfalls günstig Diglycerinester aus der Gruppe der Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxyfettsäuren zu wählen.

Als Sorbitanester hat sich Sorbitanmonolaurat und Sorbitanmonooleat bewährt.

Als fakultative, dennoch erfindungsgemäß vorteilhafte O/W-Emulgatoren können eingesetzt werden: höher ethoxlierte Fettalkohole mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, höher ethoxlierte Diglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, höher ethoxlierte Sorbitanester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen.

- 25 -

höher ethoxylierte veresterte Fettsäurethoxylate gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen.

höher ethoxylierte Polyethylenglycolglycerinfettsäuren gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen.

höher ethoxylierte Triglyceride gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen.

Ferner Polyglycerinmono- und diester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen bzw. Polyglycerinester oder -ether von Methylglucoseestern.

Ferner können auch anionische oder kationische O/W-Emulgatoren eingesetzt werden wie zum Beispiel die Salze der Alkylethercarbonsäuren, Acyl Lactylate, Acyl Glutamate und Acyl Sarcosinate.

Es ist von Vorteil als kationische Emulgatoren das Cetyltrimethylamoniumbromid einzusetzen.

Es ist von Vorteil als anionische Emulgatoren das Natriumlauroyl Lactylat, das Natriumcaproyl Lactylat oder das Natriumlaurethsulfat einzusetzen.

Es ist von Vorteil aus dem Bereich der Polyglycerinmono- oder di- oder polyester das Polyglycerinmonoisostearat (HLB = 14) einzusetzen.

Die Ölphase der erfindungsgemäßen Mikroemulsionsgele wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisono-

- 26 -

nanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylrucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z.B. Jojobaöl.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen.

Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse zur Ölphase hinzuzufügen.

Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether.

Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen

Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

Es ist erfindungsgemäß möglich, den Gesamtgehalt an Emulgatoren kleiner als 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Mikroemulsionsgele, zu halten. Es wird bevorzugt, den Gesamtgehalt an Emulgatoren kleiner als 10 Gew.%, insbesondere kleiner als 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikroemulsionsgele, zu halten.

Es ist dabei im Einzelfalle möglich, daß die vorgenannten Konzentrationsgrenzen leicht über- oder unterschritten werden und dennoch die betreffenden Emulsionstypen erhalten werden. Dies kommt angesichts der breit streuenden Vielfalt an geeigneten Emulgatoren und Ölbestandteilen für den Fachmann nicht unerwartet, so daß er weiß, daß bei solchen Über- oder Unterschreitungen der Boden der vorliegenden Erfindung nicht verlassen wird.

Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionsgele enthalten vorteilhaft Elektrolyte, insbesondere eines oder mehrere Salze mit folgenden Anionen: Chloride, ferner anorganische Oxo-Element-Anionen, von diesen insbesondere Sulfate, Carbonate, Phosphate, Borate und Aluminate. Auch auf organischen Anionen basierende Elektrolyte können vorteilhaft verwendet werden, beispielsweise Lactate, Acetate, Benzoate, Propionate, Tartrate, Citrate und andere mehr. Vergleichbare Effekte sind auch durch Ethylendiamintetraessigsäure und deren Salze zu erzielen.

Als Kationen der Salze werden bevorzugt Ammonium,- Alkylammonium,- Alkalimetall-, Erdalkalimetall,- Magnesium-, Eisen- bzw. Zinkionen verwendet. Es bedarf an sich keiner Erwähnung, daß in Kosmetika nur physiologisch unbedenkliche Elektrolyte verwendet werden sollten. Spezielle medizinische Anwendungen der erfindungsgemäßen Mikroemulsionen können andererseits, wenigstens grundsätzlich, die Verwendung von Elektrolyten bedingen, welche nicht ohne ärztliche Aufsicht verwendet werden sollten.

Besonders bevorzugt sind Kaliumchlorid, Kochsalz, Magnesiumsulfat, Zinksulfat und Mischungen daraus. Ebenfalls vorteilhaft sind Salzmischungen wie sie im natürlichen Salz vom Toten Meer auftreten.

Die Konzentration des oder der Elektrolyte sollte etwa 0,1 - 10,0 Gew.-%, besonders vorteilhaft etwa 0,3 - 8,0 Gew.% betragen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionsgele tragen ferner in vorzüglicher Weise zur Hautglättung bei, insbesondere, wenn sie mit einer oder mehreren Substanzen versehen sind, die die Hautglättung fördern.

Stellen die erfindungsgemäßen Mikroemulsionsgele Grundlagen für kosmetische Desodorantien/Antitranspirantien dar, so können alle gängigen Wirkstoffe vorteilhaft genutzt werden, beispielsweise Geruchsüberdecker wie die gängigen Parfümbestandteile, Geruchsabsorber, beispielsweise die in der Patentoffenlegungsschrift DE-P 40 09 347 beschriebenen Schichtsilikate, von diesen insbesondere Montmorillonit, Kaolinit, Illit, Beidellit, Nontronit, Saponit, Hectorit, Bentonit, Smectit, ferner beispielsweise Zinksalze der Ricinolsäure. Keimhemmende Mittel sind ebenfalls geeignet, in die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen eingearbeitet zu werden. Vorteilhafte Substanzen sind zum Beispiel 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Irgasan), 1,6-Di-(4-chlorphenylbiguanido)-hexan (Chlorhexidin), 3,4,4'-Trichlorcarbanilid, quaternäre Ammoniumverbindungen, Nelkenöl, Minzöl, Thymianöl, Triethylcitrat, Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol) sowie die in den Patentoffenlegungsschriften DE-37 40 186, DE-39 38 140, DE-42 04 321, DE-42 29 707, DE-42 29 737, DE-42 37 081, DE-43 09 372, DE-43 24 219 beschriebenen wirksamen Agenzien.

Die üblichen Antitranspiranswirkstoffe können ebenfalls vorteilhaft in den erfindungsgemäßen Mikroemulsionsgele verwendet werden, insbesondere Adstringentien, beispielsweise basische Aluminiumchloride.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Desodorantien können in Form von Aerosolen, also aus Aerosolbehältern, Quetschflaschen oder durch eine Pumpvorrichtung versprühbaren Präparaten vorliegen oder in Form von mittels Roll-on-Vorrichtungen auftragbaren flüssigen Zusammensetzungen, jedoch auch in Form von aus normalen Flaschen und Behältern auftragbaren Mikroemulsionsgelen.

Als Treibmittel für erfindungsgemäße, aus Aerosolbehältern versprühbare kosmetische Desodorantien sind die üblichen bekannten leichtflüchtigen, verflüssigten Treibmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe (Propan, Butan, Isobutan) geeignet, die allein oder in Mischung miteinander eingesetzt werden können. Auch Druckluft ist vorteilhaft zu verwenden.

- 29 -

Natürlich weiß der Fachmann, daß es an sich nichttoxische Treibgase gibt, die grundsätzlich für die vorliegende Erfindung geeignet wären, auf die aber dennoch wegen bedenklicher Wirkung auf die Umwelt oder sonstiger Begleitumstände verzichtet werden sollte, insbesondere Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW).

Günstig sind auch solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorzugsweise enthalten diese neben den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zusätzlich mindestens eine UVA-Filtersubstanz und/oder mindestens eine UVB-Filtersubstanz und/oder mindestens ein anorganisches Pigment.

Es ist aber auch vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindungen, solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zu erstellen, deren hauptsächlicher Zweck nicht der Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber dennoch einen Gehalt an UV-Schutzsubstanzen enthalten. So werden z.B. in Tagescrèmes gewöhnlich UV-A- bzw. UV-B-Filtersubstanzen eingearbeitet.

Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z.B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 6 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher,
- 4-Aminobenzoësäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoësäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoësäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;

- 30 -

- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester;
- 2,4,6-Trianylino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin

Als wasserlösliche Substanzen sind vorteilhaft:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Salze, z.B. Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze,
- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze.

Die Liste der genannten UVB-Filter, die erfindungsgemäß Verwendung finden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Kombination eines erfindungsgemäßen UVA-Filters mit einem UVB-Filter bzw. eine erfindungsgemäße kosmetische oder dermatologische Zubereitung, welche auch einen UVB-Filter enthält.

Es kann auch von Vorteil sein, in erfindungsgemäßen Zubereitungen UVA-Filter einzusetzen, die üblicherweise in kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen enthalten sind. Bei solchen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Auch Zubereitungen, die diese Kombinationen enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die gleichen Mengen an UVA-Filtersubstanzen verwendet werden, welche für UVB-Filtersubstanzen genannt wurden.

Erfindungsgemäße kosmetische und/oder dermatologische Zubereitungen können auch anorganische Pigmente enthalten, die üblicherweise in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen, bei denen die Oxide die aktiven Agentien sind. Besonders bevorzugt handelt

es sich um Pigmente auf der Basis von Titandioxid. Es können die für die vorstehenden Kombinationen genannten Mengen verwendet werden.

Eine erstaunliche Eigenschaft der vorliegenden Erfindung ist, daß erfindungsgemäße Zubereitungen sehr gute Vehikel für kosmetische oder dermatologische Wirkstoffe in die Haut sind, wobei vorteilhafte Wirkstoffe Antioxidantien sind, welche die Haut vor oxidativer Beanspruchung schützen können.

Erfindungsgemäß enthalten die Zubereitungen vorteilhaft eines oder mehrere Antioxidantien. Als günstige, aber dennoch fakultativ zu verwendende Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden. Es ist dabei vorteilhaft, Antioxidantien als einzige Wirkstoffklasse zu verwenden, etwa dann, wenn eine kosmetische oder dermatologische Anwendung im Vordergrund steht wie die Bekämpfung der oxidativen Beanspruchung der Haut. Es ist aber auch günstig, die erfindungsgemäßen Mikroemulsionsgele mit einem Gehalt an einem oder mehreren Antioxidantien zu versehen, wenn die Zubereitungen einem anderen Zwecke dienen sollen, z.B. als Desodorantien oder Sonnenschutzmittel.

Besonders vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus

Aminosäuren (z.B. Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, gamma-Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptahioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, α -Hydroxypalmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Zitronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte

Fettsäuren und deren Derivate (z.B. gamma-Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitate, Mg - Ascorbylphosphate, Ascorbylacetate), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin E - acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin A - palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, Ferulasäure und deren Derivate, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretensäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung können wasserlösliche Antioxidantien eingesetzt werden.

Die Menge der Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Es ist dem Fachmanne natürlich bekannt, daß anspruchsvolle kosmetische Zubereitungen zumeist nicht ohne die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe denkbar sind. Darunter zählen beispielsweise Konsistenzgeber, Füllstoffe, Parfum, Farbstoffe, Emulgatoren, zusätzliche Wirkstoffe wie Vitamine oder Proteine, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren, Insektenrepellentien, Alkohol, Wasser, Salze, antimikrobiell, proteolytisch oder keratolytisch wirksame Substanzen usw.

- 33 -

Erfindungsgemäß können Wirkstoffe auch sehr vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der lipophilen Wirkstoffe, insbesondere aus folgender Gruppe:

Acetylsalicylsäure, Atropin, Azulen, Hydrocortison und dessen Derivaten, z.B. Hydrocortison-17-valerat, Vitamine, z.B. Ascorbinsäure und deren Derivate, Vitamine der B- und D-Reihe, sehr günstig das Vitamin B₁, das Vitamin B₁₂ das Vitamin D₁, aber auch Bisabolol, ungesättigte Fettsäuren, namentlich die essentiellen Fettsäuren (oft auch Vitamin F genannt), insbesondere die γ -Linolensäure, Ölsäure, Eicosapentaensäure, Docosahexaensäure und deren Derivate, Chloramphenicol, Coffein, Prostaglandine, Thymol, Campher, Extrakte oder andere Produkte pflanzlicher und tierischer Herkunft, z.B. Nachtkerzenöl, Borretschöl oder Johannisbeerkernöl, Fischöle, Lebertran aber auch Ceramide und ceramid-ähnliche Verbindungen und so weiter.

Obgleich selbstverständlich auch die Verwendung hydrophiler Wirkstoffe erfindungsgemäß begünstigt ist, ist ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Mikroemulsionsgele, daß die hohe Anzahl feinstzerteilter Tröpfchen gerade öllösliche bzw. lipophile Wirkstoffe mit besonders großer Wirksamkeit biologisch verfügbar macht.

Vorteilhaft ist es auch, die Wirkstoffe aus der Gruppe der rückfettenden Substanzen zu wählen, beispielsweise Purcellinöl, Eucerit[®] und Neocerit[®].

Es ist auch möglich und gegebenenfalls vorteilhaft, den erfindungsgemäßen Zubereitungen waschaktive Tenside zuzufügen. Erfindungsgemäße wäßrige kosmetische Reinigungsmittel oder für die wäßrige Reinigung bestimmte wasserarme oder wasserfreie Reinigungsmittelkonzentrate können kationische, anionische, nichtionische und/oder amphotere Tenside enthalten, beispielsweiseherkömmliche Seifen, z.B. Fettsäuresalze des Natriums, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkan- und Alkylbenzolsulfonate, Sulfoacetate, Sulfobetaine, Sarcosinate, Amidosulfobetaine, Sulfosuccinate, Sulfobernsteinsäurehalbester, Alkylethercarboxylate, Eiweiß-Fettsäure-Kondensate, Alkylbetaine und Amidobetaine, Fettsäurealkanolamide, Polyglycoether-Derivate.

Kosmetische Zubereitungen, die kosmetische Reinigungszubereitungen für die Haut darstellen, können in flüssiger oder fester Form vorliegen. Sie enthalten vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz oder Gemische daraus, mindestens einen erfindungsgemäßes Elektrolyten und Hilfsmittel, wie sie

üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz kann bevorzugt in einer Konzentration zwischen 1 und 50 Gew.-% in den Reinigungszubereitungen vorliegen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Kosmetische Zubereitungen, die ein Shampooierungsmittel darstellen, enthalten vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz oder Gemische daraus, gegebenenfalls Elektrolyte und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz kann bevorzugt in einer Konzentration zwischen 1 und 50 Gew.-% in den Reinigungszubereitungen vorliegen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen. Vorteilhaft sind beispielsweise Cetyltrimethylammoniumsalze zu verwenden.

Die erfindungsgemäßen für die Reinigung des Haares oder der Haut vorgesehenen Zusammensetzungen enthalten außer den vorgenannten Tensiden Wasser und gegebenenfalls die in der Kosmetik üblichen Zusatzstoffe, beispielsweise Parfüm, Verdicker, Farbstoffe, Desodorantien, antimikrobielle Stoffe, rückfettende Agentien, Komplexierungs- und Sequestrierungsagentien, Perlglanzagentien, Pflanzenextrakte, Vitamine, Wirkstoffe und dergleichen.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen haben, trotz ihres Ölgehaltes, in erstaunlicher Weise hohe Reinigungskraft und wirken in hohem Maße regenerierend bzw. befeuchtend in bezug auf den allgemeinen Hautzustand. Insbesondere wirken die erfindungsgemäßen Zubereitungen hautglättend, vermindern das Trockenheitsgefühl der Haut und machen die Haut geschmeidig.

Sollen die erfindungsgemäßen Mikroemulsionsgele zur Haarpflege eingesetzt werden, können sie die üblichen Bestandteile enthalten, üblicherweise zum Beispiel filmbildende Polymere. Von solchen Polymeren mit wenigstens teilweise quaternisierten Stickstoffgruppen (im folgenden „Filmbildner“ genannt), eignen sich bevorzugt solche, welche gewählt werden aus der Gruppe der Substanzen, welche nach der INCI-Nomenklatur (International Nomenclature Cosmetic Ingredient) den Namen „Polyquaternium“ tragen, beispielsweise:

Polyquaternium-2 (Chemical Abstracts-Nr. 63451-27-4, z.B. Mirapol® A-15)

- 35 -

- Polyquaternium-5 (Copolymeres aus dem Acrylamid und dem β -Methacryloxyethyltrimethylammoniummethosulfat, CAS-Nr. 26006-22-4)
- Polyquaternium-6 (Homopolymer des N,N-Dimethyl-N-2-propenyl-2-propen-1-aminiumchlorids, CAS-Nr. 26062-79-3, z.B. Merquat® 100)
- Polyquaternium-7 N,N-Dimethyl-N-2-propenyl-2-propen-1-aminiumchlorid, Polymeres mit 2-Propenamid, CAS-Nr. 26590-05-6, z.B. Merquat® S
- Polyquaternium-10 Quaternäres Ammoniumsalz der Hydroxyethylcellulose, CAS-Nr. 53568-66-4, 55353-19-0, 54351-50-7, 68610-92-4, 81859-24-7, z.B. Celquat® SC-230M,
- Polyquaternium-11 Vinylpyrrolidon/dimethylaminoethyl-Methacrylat-Copolymer/Diethylsulfat-Reaktionsprodukt, CAS-Nr. 53633-54-8, z.B. Gafquat® 755N
- Polyquaternium-16 Vinylpyrrolidon/vinylimidazoliummethochlorid-Copolymer, CAS-Nr. 29297-55-0, z.B. Luviquat® HM 552
- Polyquaternium-17 CAS-Nr. 90624-75-2, z.B. Mirapol® AD-1
- Polyquaternium-19 Quaternisierter wasserlöslicher Polyvinylalkohol
- Polyquaternium-20 in Wasser dispergierbarer quaternisierter Polyvinyl-octadecylether
- Polyquaternium-21 Polysiloxan-polydimethyl-dimethylammoniumacetat-Copolymeres, z.B. Abil® B 9905
- Polyquaternium-22 Dimethyldiallylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymer, CAS-Nr. 53694-7-0, z.B. Merquat® 280
- Polyquaternium-24 Polymeres quaternäres Ammoniumsalz der Hydroxyethylcellulose, Reaktionsprodukt mit einem mit Lauryldimethylammonium substituierten Epoxid, CAS-Nr. 107987-23-5, z.B. Quatrisoft® LM-200
- Polyquaternium-28 Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid-Copolymer, z.B. Gafquat® HS-100
- Polyquaternium-29 z.B. Lexquat® CH
- Polyquaternium-31 CAS-Nr. 136505-02-7, z.B. Hypan® QT 100
- Polyquaternium-32 N,N,N-trimethyl-2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-Ethanaminiumchlorid, polymer mit 2-Propenamid, CAS-Nr. 35429-19-7
- Polyquaternium-37 CAS-Nr. 26161-33-1

Vorteilhaft enthalten erfindungsgemäße Zubereitungen zur Haarpflege 0.2 - 50 Gew.-% eines oder mehrerer Filmbildner, bevorzugt 5 - 30 Gew.-%, insbesondere 10 - 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen. Derartige Ausführungsformen

- 36 -

der erfindungsgemäßen Zubereitungen pflegen durch Umwelteinflüsse geschädigtes oder strapaziertes Haar bzw. beugen solchen Umwelteinflüssen vor. Ferner verleihen die erfindungsgemäßen Zubereitungen der Haartracht lockere Fülle und Festigkeit, ohne klebrig zu wirken.

Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Zubereitungen als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden. Mutatis mutandis gelten entsprechende Anforderungen an die Formulierung medizinischer Zubereitungen. Die Übergänge zwischen reinen Kosmetika und reinen Pharmaka sind dabei fließend. Als pharmazeutische Wirkstoffe sind erfindungsgemäß grundsätzlich alle Wirkstoffklassen geeignet, wobei lipophile Wirkstoffe bevorzugt sind. Beispiele sind: Antihistaminika, Antiphlogistika, Antibiotika, Antimykotika, die Durchblutung fördernde Wirkstoffe, Keratolytika, Hormone, Steroide, Vitamine usw.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Viruzide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die färbende Wirkung haben, weitere, nicht unter die Definition der erfindungsgemäßen Verdicker fallende Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthalende Substanzen, entzündungshemmende Substanzen, Medikamente, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel.

Insbesondere vorteilhaft werden Gemische der vorstehend genannten Lösungsmittel verwendet.

Als weitere Bestandteile können verwendet werden Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren, Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl, -

monoethyl- oder -monobutylether, Diethylglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte.

Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionsgele werden z.B. nach folgenden Methoden hergestellt:

a) Die Ölphase wird bei RT mit dem Emulgator oder der Emulgatorkombination versetzt und gerührt. Es ist vorteilhaft, die Mischung zu erwärmen, wenn feste Inhaltsstoffe zugesetzt werden. Zu dieser auf RT befindlichen Mikroemulsion wird die auf RT befindliche Wasserphase portionsweise unter Rühren zugesetzt. Zu dieser Mikroemulsion gibt man den erfindungsgemäßen Verdicker unter Rühren und erhält ein Gel. Löst sich der Verdicker schlecht, kann er auch von vornherein zur Ölphase gegeben werden.

b) Die Ölphase wird mit dem erfindungsgemäßen Emulgator oder der Emulgatorkombination versetzt und erhitzt in einem Bereich von z.B. 40 - 85 °C. Zu dieser Mischung fügt man portionsweise die 40 - 85 °C heiße Wasserphase und kühlt ab auf RT. Der Verdicker kann zu jedem Zeitpunkt der Herstellung zugefügt werden.

c) Der Emulgator/die Emulgatorkombination wird nur mit einem Teil der Ölphase versetzt. Anschließend wird Wasser portionsweise zugefügt und die erhaltene W/O-Mikroemulsion beziehungsweise das erhältliche Mikroemulsionsgel wird anschließend mit der restlichen Ölphase verdünnt. Dabei können intermediär weitere kolloidchemische Phasen (lamellare Phasen, hexagonale Phasen, invers hexagonale Phasen, kubische Phasen etc.) durchlaufen werden.

Alle Mengenangaben, Prozentangaben oder Teile beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht, insbesondere auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen oder der jeweiligen Mischung.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen.

Herstellvorschrift für die Vernetzer der Gruppe der hydrophil substituierten Polyisoprene:

PI = Polyisopren

PEG = Polyethylenglycol

PS = Polystyrol

Die Zahlenangaben beziehen sich auf das Molekulargewicht.

a)

Polyisopren mit Ethylenoxidendgruppen (PI-50000 (PEG-5000)₂):

Isopren wurde über Calciumchlorid getrocknet über 12 Stunden und anschließend destilliert unter Argon. Direkt vor der Polymerisation wird eine Reinigung über Phenylmagnesiumchlorid angeschlossen. Das gereinigte Monomer wird in eine Ampulle über Argon aufbewahrt. Ethylenoxid wird auf gleiche Weise gereinigt. Die Polymerisation wird in einem Glasreaktor bei unter Argon durchgeführt. Es wird getrocknetes Tetrahydrofuran als Lösungsmittel benutzt. Die Polymerisation wird mit Kaliumnaphthaleid bei -40°C initiiert. Nach 3 h Stunden wird Ethylenoxid zugefügt. Nach zwei Stunden wird die Temperatur auf 60°C erhöht und es wird über Nacht gerührt. Die Reaktion wird mit Methacryloylchlorid abgebrochen. Das Polymer wird durch wiederholte Fällung aus Methanol gereinigt und anschließend unter Vakuum getrocknet. Die durch Lichtstreuung und Gelpermeationschromatographie ermittelten Molekulargewichte des ABA-Triblockpolymers ergeben folgende Werte:

Polyisopropen: 50000 g/mol

Polyethylenoxid: 5000 g/mol.

b)

Ferner wurden weitere ABA-Triblockcopolymere durch Variation des Initiator/Monomer-Verhältnisses nach dieser Vorschrift hergestellt.

(PI-50000 (PEG-10000)₂):

Polyisopropen: 50000 g/mol

Polyethylenoxid: 10000 g/mol.

c)

Ferner wurden weitere ABA-Triblockcopolymere durch Variation des Initiator/Monomer-Verhältnisses nach dieser Vorschrift hergestellt.

(PI-50000 (PEG-20000)₂):

Polyisopropen: 50000 g/mol

Polyethylenoxid: 20000 g/mol.

d)

Ferner wurden weitere ABA-Triblockcopolymere durch Variation des Initiator/Monomer-Verhältnisses nach dieser Vorschrift hergestellt.

PI-39000 (PEG-10000)₂

Polyisopropen: 39000 g/mol

Polyethylenoxid: 10000 g/mol.

Polyisopren mit ionischer Endgruppe (SO₃⁻):

Die Herstellung erfolgt analog zur o.a. Vorschrift bis zur Erzeugung des Polyisopren-Anions. Die anionischen Enden werden äquimolar mit 1,1 Diphenylethan (über Natrium destilliert) umgesetzt und die Lösung wird auf 168 K (Tetrahydrofuran/ fl. Stickstoff) abgekühlt und ein Überschuß an 1,3 Propansultan zugegeben. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Die Aufarbeitung erfolgt analog zur der des bis-Polyethylenoxid modifizierten Polyisoprens.

Die Variation des Gegenions kann durch Verwendung von Kalium oder Lithium bei der Startreaktion erreicht werden.

PI (SO₃Li)₂ (20000 g/mol)

PI (SO₃Na)₂ (50000 g/mol)

Polyisopren mit ionischer Endgruppe Carboxylat:

Man verwendet an Stelle des 1,3 Propansultons in der o.a. Vorschrift das Gamma-butyrolacton.

PI(CO₂Na)₂ (65000 g/mol)

Die folgenden Zahlenangaben sind Gew.-%.

Die Beispiele 1 bis 11 betreffen erfindungsgemäße niedrigviskose Mikroemulsionen, die Beispiele 12 bis 22 beinhalten die erfindungsgemäßen Mikoemulsionsgele.

Das verwendete Dimethicon Copolyol ist in der Beschreibung mit A1 eindeutig als Verdicker bzw. Vernetzer definiert.

Beispiel 1:

W/O-Mikroemulsion, niedrigviskos (Pumpspray, Deospray-Konzentrat)

PEG-5 Soya Sterol	4.70
Natrium Lauroyl Lactylat	2.30
Dicaprylylether	60.0
Wasser	33.0

Beispiel 2:

W/O-Mikroemulsion, niedrigviskos (Antiakne Lotion)

PEG-5 Soya Sterol	4.70
Natrium Lauroyl Lactylat	2.30
Dicaprylylether	60.0
Wasser	33.0

Beispiel 3:

W/O-Mikroemulsion, niedrigviskos (desodorierende Körperlotion)

Glycerylisostearat	5.00
Natrium Lauroyl Lactylat	2.00
Dicaprylylether	60.0
Wasser	33.0

Beispiel 4:

W/O-Mikroemulsion, niedrigviskos (Aftershave-Lotion)

2-Ethylhexylglycerinether	6.00
Natrium Lauroyl Lactylat	1.00
Dicaprylylether	60.0
Wasser	33.0

- 41 -

Beispiel 5:

W/O-Mikroemulsion, niedrigviskos (Augenmakeup-Entferner Lotion)

PEG-5 Soya Sterol	3.50
Natrium Caproyl Lactylat	3.50
Dicaprylylether	60.0
Wasser	33.0

Beispiel 6:

W/O-Mikroemulsion, niedrigviskos (Rasierlotion)

Natrium Lauroyl Lactylat	5.00
Glyceryl Caprylat	2.00
Dicaprylylether	60.0
Wasser	33.0

Beispiel 7:

W/O-Mikroemulsion, niedrigviskos (Lotion für trockene Haut)

Natrium Lauroyl Lactylat	5.00
Glyceryl Caprylat	2.00
Dicaprylylether	60.0
Wasser	33.0

Beispiel 8:

W/O-Mikroemulsion, niedrigviskos (Duschlotion)

2-Ethylhexylglycerinether	4.43
Natrium laureth sulfat	1.77
Dicaprylylether	53.09
Wasser	40.71

Beispiel 9

W/O-Mikroemulsion, niedrigviskos (Grundlage für Antitranspirant-Lotion, Enzyme, Proteine)

Polyglycerinmonoisostearat (Polydermanol GE 14 DA)	5.00
Polyglycerinindisostearat (Polydermanol GE 60 DS)	2.00
Isopropylmyristat	60.0
Wasser	32.0

Beispiel 10:

Polyglycerin Triisostearat	5.88
(W/O-Mikroemulsion, niedrigviskos (Grundlage für Vitamin C, wasserlösliche UV-Filter) Polydermanol GE 40 DS)	
PEG(15) Cetylether	2.35
Isopropylmyristat	70.59
Wasser	21.18

Beispiel 11

W/O-Mikroemulsion, niedrigviskos (Haarlotion, Haarspray-Konzentrat)

Cetyltrimethylamoniumbromid	1.10
2-Ethylhexylglycerinether	6.90
Diocylcyclohexan	69.0
Wasser	23.0

Beispiel 12:

W/O-Mikroemulsion, Gel (Deogel)

PEG-5 Soya Sterol	4.70
Natrium Lauroyl Lactylat	2.30
Dicaprylylether	52.02
Wasser	33.0
PI-50000 (PEG-5000)2	7.98

Beispiel 13:

W/O-Mikroemulsion, Gel (Anti-Akne-Gel, Rasiergel-Konzentrat)

PEG-5 Soya Sterol	4.70
Natrium Lauroyl Lactylat	2.30
Dicaprylylether	53.0
Wasser	33.0
PI (SO ₃ Li) ₂ (20000 g/mol)	7.00

Beispiel 14:

W/O-Mikroemulsion, Gel (Rasierschaum-Grundlage)

Glycerylisostearat	5.00
Natrium Lauroyl Lactylat	2.00
Dicaprylylether	52.9
Wasser	33.0
PI(CO ₂ Na) ₂ (65000 g/mol)	7.10

Beispiel 15:

W/O-Mikroemulsion, Gel (Aftershave-Gel)

2-Ethylhexylglycerinether	6.00
Natrium Lauroyl Lactylat	1.00
Dicaprylylether	52.60

- 44 -

Wasser	33.0
PI-39000 (PEG-10000) ₂	7.40

Beispiel 16:

W/O-Mikroemulsion, Gel (Augenmakeup-Entfernergel)

PEG-5 Soya Sterol	3.50
Natrium Caproyl Lactylat	3.50
Dicaprylylether	52.72
Wasser	33.0
PI-50000 (PEG-10000) ₂	7.28

Beispiel 17:

W/O-Mikroemulsion, Gel (Hautpflegegel)

Natrium Lauroyl Lactylat	5.00
Glyceryl Caprylat	2.00
Dicaprylylether	52.72
Wasser	33.0
PI-50000 (PEG-20000) ₂	7.28

Beispiel 18:

W/O-Mikroemulsion, Gel (Gel für trockene Haut)

Natrium Lauroyl Lactylat	5.00
Glyceryl Caprylat	2.00
Dicaprylylether	53.9
Wasser	33.0
PI (SO ₃ Li) ₂ (20000 g/mol)	6.40

- 45 -

Beispiel 19:

W/O-Mikroemulsion, Gel (Duschgel)

2-Ethylhexylglycerinether	4.43
Natrium laureth sulfat	1.77
Dicaprylylether	45.59
PI-50000 (PEG-5000) ₂	7.50
Wasser	40.71

Beispiel 20:

W/O-Mikroemulsion, Gel (Antitranspirant-Grundlage, Gel zur Solubilisierung von Enzymen, Proteinen))

Polyglycerinmonoisostearat (Polydermanol GE 14 DA)	5.00
Polyglycerinindisostearat (Polydermanol GE 60 DS)	2.00
Isopropylmyristat	60.0
PI-50000 (PEG-10000) ₂	7.50
Wasser	32.0

Beispiel 21:

W/O-Mikroemulsion, Gel (Grundlage für Vitamin C, wasserlösliche UV-Filter)

Polyglycerin Triisostearat (Polydermanol GE 40 DS)	5.88
PEG(15) Cetylether	2.35
Isopropylmyristat	63.09
Dimethicon Copolyol A1 (Goldschmidt)	7.50
Wasser	21.18

- 46 -

Beispiel 22:

W/O-Mikroemulsion, Gel (Haargel)

Cetyltrimethylamoniumbromid	1.10
2-Ethylhexylglycerinether	6.90
Dioctylcyclohexan	62.00
PI-50000 (PEG-10000) ₂	7.00
Wasser	23.0

W/O Mikroemulsionen ohne Verdicker (Beispiele 23 - 29):

Beispiel 23:

PEG-20 Sorbitan Monolaurate	2.15
Polyglycerin Triisostearate (Polydermanol GE 40 DS)	5.38
Isopropyl Myristate	64.47
Wasser	28

Beispiel 24:

Polyglycerin Diisostearate	7.45
Isopropyl Myristate	63.82
Wasser	28.73

Beispiel 25:

Steareth-2	5.66
Steareth-16	2.77
Cetearyl Isononanoate	72.29
Wasser	19.28

Beispiel 26:

PEG-20 Octyldodecylether	4.12
Ethylhexylglycerinether	4.12
Dicaprylylether	70.58
Wasser	21.18

Beispiel 27:

Sorbitanlaurate	3.53
PEG-20 Sorbitantrioleate	4.71
Dicaprylylether	70.58
Wasser	21.18

- 47 -

Beispiel 28:

Glyceryl Isostearate	3.0
PEG-12 Distearate	4.0
Dicaprylylether	60.0
Wasser	33.0

Beispiel 29:

Lecithin	6.71
Polyglyceryl-2 Caprate	1.83
Caprylic/Capric Triglyceride	68.16
Wasser	17.20
Propylenglycol	6.1

W/O Mikroemulsionen mit Verdicker, Gele

Beispiel 30 :

PEG-20 Sorbitan Monolaurate	2.15
Polyglycerin Triisostearate (Polydermanol GE 40 DS)	5.38
Isopropyl Myristate	56.97
Wasser	28
PI-50000(PEG-10000) ₂	7.5

Beispiel 31:

Polyglycerin Diisostearate	7.45
Isopropyl Myristate	55.82
Wasser	28.73
PI-50000(PEG-10000) ₂	8

Beispiel 32:

Steareth-2	5.66
Steareth-16	2.77
Cetearyl Isononanoate	65.29
Wasser	19.28
PI-50000(PEG-10000) ₂	7

Beispiel 33:

PEG-20 Octyldodecylether	4.12
Ethylhexylglycerinether	4.12
Dicaprylylether	63.28
Wasser	21.18
PI-50000(PEG-10000) ₂	7.3

- 48 -

Beispiel 34:

Sorbitanlaurate	3.53
PEG-20 Sorbitantrioleate	4.71
Dicaprylylether	63.58
Wasser	21.18
PI-50000(PEG-10000) ₂	7

Beispiel 35:

Glyceryl Isostearate	3.0
PEG-12 Distearate	4.0
Dicaprylylether	53.0
Wasser	33.0
PI-50000(PEG-10000) ₂	7

Beispiel 36:

Lecithin	6.71
Polyglyceryl-2 Caprate	1.83
Caprylic/Capric Triglyceride	61.16
Wasser	17.20
PI-50000(PEG-10000) ₂	7
Propylenglycol	6.1

Patentansprüche:

1. Mikroemulsionsgele,

- (a) beruhend auf Mikroemulsionen vom Typ Wasser in Öl, welche umfassen
- eine Ölphase, welche im wesentlichen aus schwerflüchtigen Bestandteilen zusammengesetzt ist, und eine Wasserphase
 - enthaltend:
 - einen oder mehrere polyethoxylierte W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere polypropoxylierte W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere polyethoxylierte und polypropoxylierte W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Monoester, Diester, Polyester von Polyolen als W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Monoether, Diether, Polyether von Polyolen als W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Dimethicon copolyole als W/O Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Fettalkohole oder Fettsäuren als W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Sorbitanester als W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Methylglucoseester als W/O-Emulgatoren
- gewünschtenfalls ferner enthaltend einen oder mehrere O/W-Emulgatoren
- erhältlich auf die Weise, daß ein Gemisch aus den Grundkomponenten, umfassend Wasserphase, Ölphase, einen oder mehrere der erfindungsgemäßen Emulgatoren hergestellt wird, wobei der HLB-Wert des Emulgators oder der Emulgatorkombination im Bereich von 2 - 14 liegt,
- (b) bei welcher die Tröpfchen der diskontinuierlichen Wasserphase durch eine oder mehrere Vernetzersubstanzen miteinander verbunden sind, deren Moleküle sich durch mindestens einen hydrophoben Bereich auszeichnen, welcher eine Ausdehnung aufweist, die geeignet ist, den Abstand der Mikroemulsionströpfchen untereinander

- 50 -

ander zu überbrücken, und durch mindestens einen hydrophilen Bereich, welcher mit den Mikroemulsionströpfchen in hydrophile Wechselwirkung zu treten vermag.

2. Mikroemulsionsgele,

- (a) beruhend auf Mikroemulsionen vom Typ Wasser-in-Öl, welche umfassen
- eine kontinuierliche Ölphase und eine diskontinuierliche Wasserphase
 - enthaltend mindestens einen
 - einen oder mehrere polyethoxylierte W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere polypropoxylierte W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere polyethoxylierte und polypropoxylierte W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Monoester, Diester, Polyester von Polyolen als W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Monoether von Polyolen und deren Ester als W/O-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Sorbitanester als W/O-Emulgatoren
 - einen oder mehrere Silikonemulgatoren als W/O Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere Fettalkohole oder Fettsäuren als W/O-Emulgatoren
 - wobei dieser W/O-Emulgator ausgewählt wird aus der Gruppe der
 - der Fettalkoholethoxylate der allgemeinen Formel $R-O(-CH_2-CH_2-O)_n-H$, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl-, Aryl- oder Alkenylrest und n eine Zahl von 1 bis 10 darstellen
 - der Polyethylenglycolether der allgemeinen Formel $R-O(-CH_2-CH_2-O)_n-R'$, wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste und n eine Zahl von 1 bis 30 darstellen
 - der Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel $R-COO(-CH_2-CH_2-O)_n-H$, wobei R einen verzweigte oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylreste und n eine Zahl von 1 bis 20 darstellen,

- 51 -

- der veresterten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel $R-COO-(-CH_2-CH_2-O-)_n-C(O)-R'$, wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste und n eine Zahl von 1 bis 20 darstellen,
- der veresterten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel $R-COO-(-CH_2-CH_2-O-)_n-C(O)-R'$, wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl, Hydroxyalkyl - oder Alkenylreste und n eine Zahl von 1 bis 40 darstellen,
- der veretherten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel $R-COO-(-CH_2-CH_2-O-)_n-R'$, wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste und n eine Zahl von 1 bis 40 darstellen
- der Fettalkoholpropoxylate der allgemeinen Formel $R-O-(-CH_2-CH(CH_3)-O-)_n-H$, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest und n eine Zahl von 1 bis 30 darstellen,
- der Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, basierend auf verzweigten oder unverzweigten Alkan- oder Alkensäuren und einen Ethoxylierungsgrad von 1 bis 10 aufweisend
- der Cholesterinethoxylate mit einem Ethoxylierungsgrad zwischen 1 und 10,
- der ethoxlierten Glyceride mit einem Ethoxylierungsgrad von 1 bis 30
- der ethoxylierten Triglyceride mit einem Ethoxylierungsgrad zwischen 1 und 30,
- der Monoglycerinether des Typs $R-O-CH_2-C(H)OH-CH_2OH$ wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl-, Aryl- oder Alkenylrest darstellen und
- der Monoglycerinester des Typs $RC(O)OCH_2-C(H)OH-CH_2OH$ wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl-, Hydroxyalkyl, Aryl- oder Alkenylrest darstellen

- 52 -

- der Diglycerinester des Typs $RC(O)OCH_2-C(H)OH-CH_2OC(O)R'$, wobei wo- bei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Hydroxyalkyl oder Alkenylreste und n eine Zahl von 1 bis 30 oder darstellen,
- der Polyglycerinmono- oder di- oder polyester, wobei die Fettsäuren unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Hydroxyalkyl oder Alkenylreste darstellen,
- der Pentaerythritester wobei die Fettsäuren unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Hydroxyalkyl oder Alkenylreste dar- stellen,
- der Propylenglycolester, wobei die Fettsäuren unabhängig voneinander ver- zweigte oder unverzweigte Alkyl-, Hydroxyalkyl oder Alkenylreste dar- stellen,
- der Sorbitanester, wobei die Fettsäuren unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Hydroxyalkyl oder Alkenylreste darstellen,
- der Fettalkohole R-OH und Fettsäuren RCOOH, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest darstellen,
- der Silikonemulgatoren
- der Methylglucoseester, wobei die Fettsäuren unabhängig voneinander ver- zweigte oder unverzweigte Alkyl-, Hydroxyalkyl oder Alkenylreste darstellen,
- gewünschtenfalls enthaltend einen oder mehrere O/W-Emulgatoren
- einen Gesamt-emulgatorgehalt vorzugsweise kleiner als 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion, aufweisend,
- erhältlich auf die Weise, daß ein Gemisch aus den Grundkomponenten, umfas- send Wasserphase, Ölphase, einen oder mehrere der erfindungsgemäßen W/O- Emulgatoren, gewünschtenfalls einen oder mehrere O/W-Emulgatoren hergestellt wird, wobei der HLB-Wert des Emulgators oder der Emulgatorkombination im Bereich von 2 - 14 liegt,

- (b) bei welcher die Tröpfchen der diskontinuierlichen Wasserphase durch eine oder mehrere Vernetzersubstanzen miteinander verbunden sind, deren Moleküle sich durch mindestens einen hydrophoben Bereich auszeichnen, welcher eine Ausdehnung aufweist, die geeignet ist, den Abstand der Mikroemulsionströpfchen untereinander zu überbrücken, und durch mindestens einen hydrophilen Bereich, welcher mit den Mikroemulsionströpfchen in hydrophile Wechselwirkung zu treten vermag.

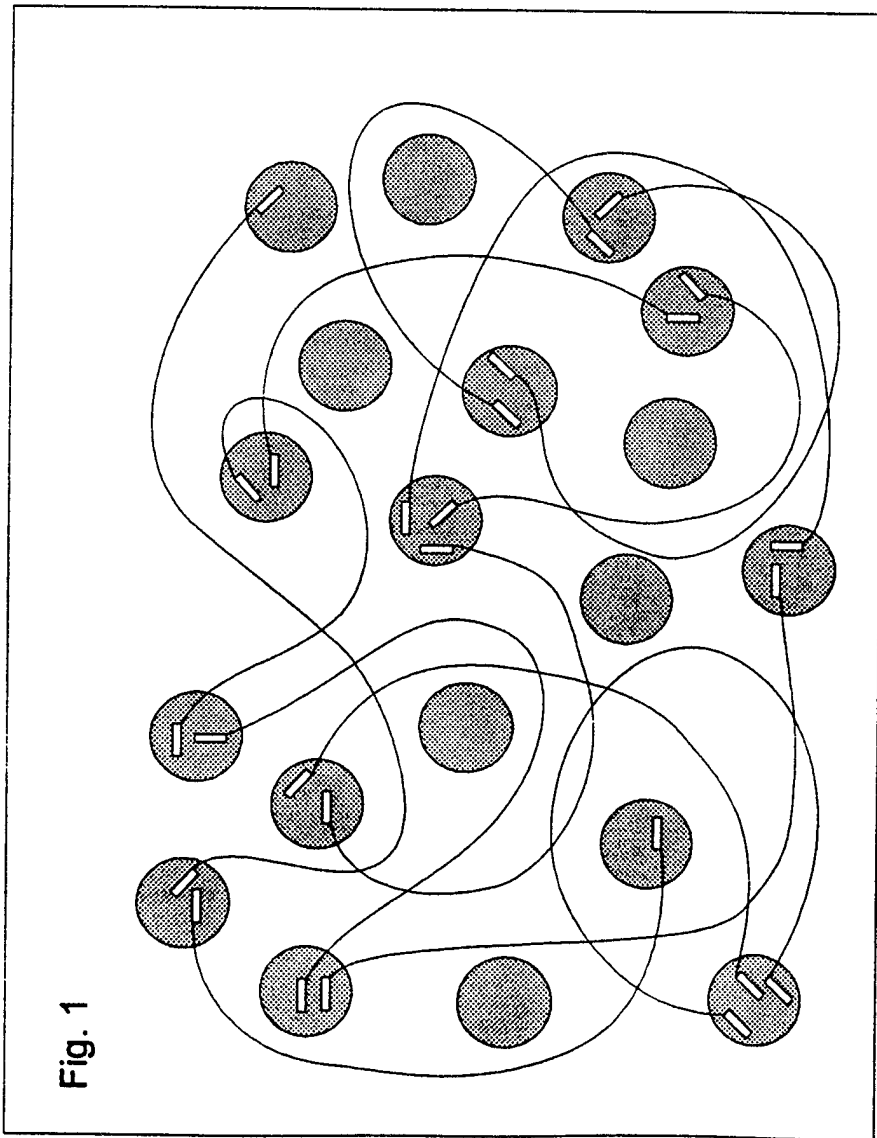


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/EP 97/05418

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/00

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.
E	EP 0 815 837 A (HENKEL) 7 January 1998 see example 3; table 2 ---	1,2
A	DE 44 11 557 A (HENKEL) 5 October 1995 see the whole document ---	1,2
A	EP 0 529 883 A (UNILEVER) 3 March 1993 see the whole document ---	1,2
A	WO 96 28132 A (BEIERSDORF) 19 September 1996 see the whole document -----	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

24 February 1998

Date of mailing of the international search report

11. 03.98

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

Fischer, J.P.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP97/05418

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims nos. 1-2
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

In view of the numerous possibilities covered by the claims and the imprecise definitions of part (b) of the claims it is basically impossible to carry out a full search.
2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal	Application No
PCT/EP 97/05418	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 815837 A	07-01-98	DE 19626905 A	08-01-98
DE 4411557 A	05-10-95	WO 9526707 A	12-10-95
EP 529883 A	03-03-93	AT 147964 T	15-02-97
		AU 651236 B	14-07-94
		AU 2104092 A	18-02-93
		CA 2075767 A	17-02-93
		DE 69216953 D	06-03-97
		DE 69216953 T	12-06-97
		ES 2098453 T	01-05-97
		JP 5194142 A	03-08-93
		JP 7080740 B	30-08-95
		KR 9615951 B	25-11-96
		ZA 9206141 A	14-02-94
WO 9628132 A	19-09-96	DE 19509079 A	19-09-96
		DE 19629951 A	29-01-98
		WO 9628131 A	19-09-96
		EP 0814752 A	07-01-98
		EP 0814753 A	07-01-98

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/05418

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K7/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 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 ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	EP 0 815 837 A (HENKEL) 7. Januar 1998 siehe Beispiel 3; Tabelle 2 ---	1,2
A	DE 44 11 557 A (HENKEL) 5. Oktober 1995 siehe das ganze Dokument ---	1,2
A	EP 0 529 883 A (UNILEVER) 3. März 1993 siehe das ganze Dokument ---	1,2
A	WO 96 28132 A (BEIERSDORF) 19. September 1996 siehe das ganze Dokument -----	1,2

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^o 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Februar 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

1. 1. 98

Name und Postanschrift der Internationalen 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

Fischer, J.P.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05418

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 1 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr. 1-2
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
Angesichts der zahlreichen Möglichkeiten, die die Patentansprüche umfassen, und der unpräzisen Definitionen des Teils (b) der Ansprüche ist eine vollständige Recherche im grunde genommen unmöglich.
2. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.
2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die internationale Recherchenbehörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05418

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 815837 A	07-01-98	DE 19626905 A	08-01-98
DE 4411557 A	05-10-95	WO 9526707 A	12-10-95
EP 529883 A	03-03-93	AT 147964 T	15-02-97
		AU 651236 B	14-07-94
		AU 2104092 A	18-02-93
		CA 2075767 A	17-02-93
		DE 69216953 D	06-03-97
		DE 69216953 T	12-06-97
		ES 2098453 T	01-05-97
		JP 5194142 A	03-08-93
		JP 7080740 B	30-08-95
		KR 9615951 B	25-11-96
		ZA 9206141 A	14-02-94
WO 9628132 A	19-09-96	DE 19509079 A	19-09-96
		DE 19629951 A	29-01-98
		WO 9628131 A	19-09-96
		EP 0814752 A	07-01-98
		EP 0814753 A	07-01-98