

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. September 2001 (07.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/64181 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A61K 7/50** [DE/DE]; Danziger Strasse 31, 41352 Korschbroich (DE). **GARCES, Josep** [ES/ES]; C. Francesc Macia 19-3<sup>o</sup>-1<sup>a</sup>, E-08760 Martorell (ES).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/01886
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
20. Februar 2001 (20.02.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
00104116.9 29. Februar 2000 (29.02.2000) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **PRIMACARE S.A.** [ES/ES]; Avda/Santa Eulàlia 240, L'Hospitalet de Llobregat, E-08902 Barcelona (ES).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FABRY, Bernd**
- (74) Anwalt: **FABRY, Bernd**; Cognis Deutschland GmbH, CRT-IP, Postfach 13 01 64, 40551 Düsseldorf (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AU, JP, KR, US.
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*



**WO 01/64181 A1**

(54) Title: COSMETIC PREPARATIONS CONTAINING A CHEMOLUMINESCENT DYE

(54) Bezeichnung: KOSMETISCHE ZUBEREITUNGEN ENTHALTEND EINEN CHEMOLUMINESZENZ-FARBSTOFF

(57) Abstract: The invention relates to cosmetic preparations, containing (a) at least one chemoluminescent dye and (b) an oxidising agent in a quantity that is sufficient to bring about the chemoluminescence.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen werden kosmetische Zubereitungen, enthaltend (a) mindestens einen Chemolumineszenz-Farbstoff und (b) ein Oxidationsmittel in einer zur Auslösung der Chemolumineszenz ausreichenden Menge.

KOSMETISCHE ZUBEREITUNGEN ENTHALTEND EINEN CHEMOLUMINESZENZ-FARBSTOFF

5

**Gebiet der Erfindung**

10 Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der kosmetischen Zubereitungen und betrifft Mittel, welche während Anwendung auf Haut und Haaren eine Chemielumineszenz auslösen, ein Verfahren zur Behandlung von Haut und Haaren unter Einsatz der genannten Zubereitungen sowie die Verwendung spezieller Mischungen für die genannte Anwendung.

15

**Stand der Technik**

Gerade im Bereich kosmetischer Zubereitungen hat die Ästhetik für den Verbraucher schon immer eine besondere Rolle gespielt, da hier ein Zusammenhang einerseits zwischen dem Erscheinungsbild der Formulierung und seiner Qualität und andererseits der Qualität der Zubereitung mit der beabsichtigten pflegenden, verschönernden oder verjüngenden Wirkung in der Anwendung gesehen wird. Da wohl kein anderes Marktsegment so sehr von der Aufmachung und den darauf projizierten Erwartungen anstelle von nüchternen wissenschaftlichen Ergebnissen bestimmt wird, besteht seitens der Hersteller von derartigen Erzeugnissen ein ständiges und notwendiges Interesse an Anbietersformen, die das Interesse des Verbrauchers auf sich lenken und sein Kaufinteresse hervorrufen. Dies fängt damit an, dass beispielsweise Körperlotionen eine homogene Tröpfchengrößenverteilung aufweisen müssen, damit man sie mit Attributen wie „glatt“ oder „elegant“ belegen kann, und führt zu Zusatzstoffen, wie beispielsweise Perlganzmitteln, die den Zubereitungen ein schimmerndes Aussehen verleihen, ohne dass sie einem anwendungstechnischen Zweck dienen; bestenfalls kaschieren sie eine unerwünschte Trübung.

35 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, kosmetische Formulierungen in einer neuen, interessanten Anbietersform zur Verfügung zu stellen, die das Kaufinteresse des Verbrauchers weckt, wobei die Zubereitungen gleichzeitig weder in

ihren anwendungstechnischen Eigenschaften noch in ihrer dermatologischen Verträglichkeit nachteilig beeinflusst sein dürfen.

5 **Beschreibung der Erfindung**

Gegenstand der Erfindung sind kosmetische Zubereitungen, speziell Haarwaschmittel und insbesondere Shampoos für Kinder, enthaltend

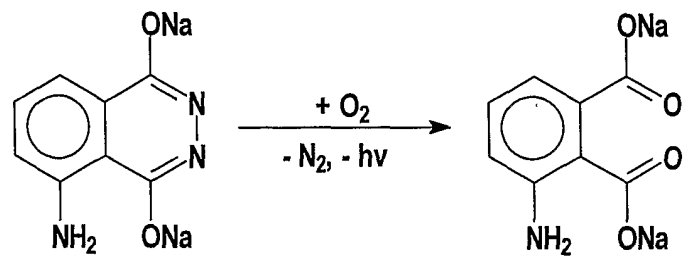
- 10 (a) mindestens einen Chemolumineszenz-Farbstoff und  
(b) ein Oxidationsmittel in einer zur Auslösung der Chemolumineszenz ausreichenden Menge.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen entwickeln beim bestimmungsgemäßen Gebrauch  
15 eine intensive, aber völlig ungefährliche und wärmetönungsfreie Chemilumineszenz, die insbesondere sehr junge Käuferschichten anspricht. Eine besondere Ausgestaltung sind beispielsweise wäßrige Haarwaschmittel, z.B. Kindershampoos. In Home-use Studien konnte beispielsweise die Erfahrung gemacht werden, dass sich selbst jugendliche notorische Körperpflege-Verweigerer auf diese Weise zu begeisterten „Dunkel-Duschern“  
20 entwickeln, da die Chemilumineszenz natürlich vorzugsweise im Dunkeln beobachtet wird und die Zubereitungen dementsprechend auch besonders im Dunkeln angewendet werden.

25 **Chemilumineszenzfarbstoffe**

Unter Chemilumineszenz wird die mit einer chemischen Reaktion verbundene Aussendung von sichtbarem oder ultraviolettem, gegebenenfalls auch infrarotem Licht unterhalb der Glühtemperatur der beteiligten Substanzen verstanden. Bei der Chemilumineszenz wird chemische Energie in elektronische oder – seltener – in Schwingungsenergie  
30 umgewandelt, vorausgesetzt, dass diese Energiefreisetzung auf einmal und nicht in mehreren Stufen erfolgt. Vorzugsweise enthalten die Zubereitungen als Chemolumineszenzfarbstoff 5-Amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazindion, welches auch unter dem Freinamen Luminol bekannt ist. Die Oxidation von Luminol mit molekularem Sauerstoff in alkalischer  
35 Lösung läuft dabei wie folgt ab:

5



### Oxidationsmittel

10

Zur Anregung der Chemilumineszenz benötigen die Chemolumineszenzfarbstoffe in der Regel Oxidationsmittel. Vorzugsweise handelt es sich bei der anspruchsgemäßen Komponente (b) daher um Peroxidverbindungen, welche beispielsweise ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Wasserstoffperoxid sowie Alkali- und/oder Erdalkaliperboraten, -percarbonaten und -percarboxylaten. Die genannten Peroxidverbindungen müssen bezüglich Art und Menge die Anforderungen an die Zulassung in kosmetischen Zubereitungen erfüllen. Für Hautbehandlungsmittel liegt der höchst zulässige Wert – bezogen auf freigesetztes Wasserstoffperoxid – gemäß Blauer Liste (Inhaltsstoffe kosmetischer Mittel) bei 4, für Haarbehandlungsmittel sogar bei 12 Gew.-%. Solch hohe Konzentrationen sind jedoch für den beabsichtigten Effekt jedoch keineswegs erforderlich. In der Regel ist es ausreichend, wenn die Komponenten (a) und (b) unabhängig voneinander in Mengen von jeweils 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,5 bis 1 Gew.-% - bezogen auf die Mittel – enthalten sind.

25

In einer Vielzahl von Fällen bedarf es für die Entwicklung von Lumineszenz einer alkalischen Umgebung, wobei natürlich zu beachten ist, dass der pH-Wert noch hautverträglich ist. Der Fachmann wird die Zubereitungen daher nach Bedarf auf pH-Werte im Bereich von 7,5 bis 10, vorzugsweise 8 bis 9 einstellen.

30

### Verkapselung

35

In der Regel wird es das Bestreben sein, zu verhindern, dass Chemolumineszenzfarbstoff und Oxidationsmittel frühzeitig miteinander reagieren und die Chemolumineszenz erschöpft ist, bevor die eigentliche Anwendung beginnt. Eine Möglichkeit besteht natürlich darin, den pH-Wert erst während der Anwendung auf den erforderlichen Wert einzustellen. In der Praxis darf man aber wohl erwarten, dass ein Verbraucher einem solchen

Produkt wohl wenig Aufmerksamkeit schenken wird, da es in der Anwendung unkomfortabel ist. Das Ziel muß dementsprechend sein, auf anderem Wege sicherzustellen, dass die beiden Reaktanten unter den für ihre Umsetzung erforderlichen Bedingungen nebeneinander in der Endformulierung vorliegen, ohne unmittelbar miteinander in Kontakt zu treten. Die innige Vermischung soll statt dessen erst während der Anwendung erfolgen.

Als besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind daher solche Zubereitungen anzusehen, bei denen beide oder wenigstens eine der beiden Komponenten in verkapselter Form vorliegen. Die Verkapselung verhindert zunächst den direkten Kontakt und die unerwünschte frühzeitige Umsetzung. Im Verlauf der Anwendung des Produktes kommt es jedoch zu einer Zerstörung der Kapselhülle und Freisetzung der bislang abgeschirmten Komponente, die dann der mit der anderen zum gewünschten Zeitpunkt reagieren und die Chemolumineszenz freisetzen kann.

Die Verkapselung von Wirkstoffen ist hinreichend bekannt. In der Regel handelt es sich bei den Verkapselungsprodukten um sogenannte „Mikrokapseln“, unter denen der Fachmann sphärische Aggregate mit einem Durchmesser im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 5 mm versteht, die mindestens einen festen oder flüssigen Kern enthalten, der von mindestens einer kontinuierlichen Hülle umschlossen ist. Genauer gesagt handelt es sich um mit filmbildenden Polymeren umhüllte feindisperse flüssige oder feste Phasen, bei deren Herstellung sich die Polymere nach Emulgierung und Koazervation oder Grenzflächenpolymerisation auf dem einzuhüllenden Material niederschlagen. Nach einem anderen Verfahren werden flüssige Wirkstoffe in einer Matrix aufgenommen („microsponge“), die als Mikropartikel zusätzlich mit filmbildenden Polymeren umhüllt sein können. Die mikroskopisch kleinen Kapseln, auch Nanokapseln genannt, lassen sich wie Pulver trocknen. Neben einkernigen Mikrokapseln sind auch mehrkernige Aggregate, auch Mikrosphären genannt, bekannt, die zwei oder mehr Kerne im kontinuierlichen Hüllmaterial verteilt enthalten. Ein- oder mehrkernige Mikrokapseln können zudem von einer zusätzlichen zweiten, dritten etc. Hülle umschlossen sein. Die Hülle kann aus natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Materialien bestehen. Natürlich Hüllmaterialien sind beispielsweise Gummi Arabicum, Agar-Agar, Agarose, Maltodextrine, Alginsäure bzw. ihre Salze, z.B. Natrium- oder Calciumalginat, Fette und Fettsäuren, Cetylalkohol, Collagen, Chitosan, Lecithine, Gelatine, Albumin, Schellack, Polysaccharide, wie Stärke oder Dextran, Polypeptide, Proteingehydrolysate, Sucrose und Wachse. Halbsynthetische Hüllmaterialien sind unter anderem chemisch modifizierte Cellulosen, insbesondere Celluloseester und -ether, z.B. Celluloseacetat, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropyl-

methylcellulose und Carboxymethylcellulose, sowie Stärkederivate, insbesondere Stärkeether und -ester. Synthetische Hüllmaterialien sind beispielsweise Polymere wie Polyacrylate, Polyamide, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon.

Beispiele für Mikrokapseln des Stands der Technik sind folgende Handelsprodukte (in Klammern angegeben ist jeweils das Hüllmaterial) : *Hallcrest Microcapsules* (Gelatine, Gummi Arabicum), *Coletica Thalaspheeres* (maritimes Collagen), *Lipotec Millicapseln* (Alginsäure, Agar-Agar), *Induchem Unispheres* (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose); *Unicerin C30* (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose), *Kobo Glycospheres* (modifizierte Stärke, Fettsäureester, Phospholipide), *Softspheres* (modifiziertes Agar-Agar) und *Kuhs Probiol Nanospheres* (Phospholipide).

Als ein besonders tensidstabiles und hautverträgliches Verkapselungsmaterial haben sich Chitosane erwiesen. In diesem Zusammenhang sei auch auf die deutsche Patentanmeldung **DE 19712978 A1** (Henkel) hingewiesen, aus der Chitosanmikrosphären bekannt sind, die man erhält, indem man Chitosane oder Chitosanderivate mit Ölkörpern vermischt und diese Mischungen in alkalisch eingestellte Tensidlösungen einbringt. Aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19756452 A1** (Henkel) ist ferner auch die Verwendung von Chitosan als Verkapselungsmaterial für Tocopherol bekannt. Chitosanmikrokapseln und Verfahren zu ihrer Herstellung sind Gegenstand früherer Patentanmeldungen der Patentanmelderin. Man unterscheidet dabei im wesentlichen die beiden folgenden Verfahren:

(A) Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer mindestens einen Wirkstoff enthaltenden Matrix, erhältlich, indem man

- (a) aus Gelbildnern, Chitosanen und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
- (b) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
- (c) die dispergierte Matrix mit wäßrigen Lösungen anionischer Polymere behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

(B) Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer mindestens einen Wirkstoff enthaltenden Matrix, erhältlich, indem man

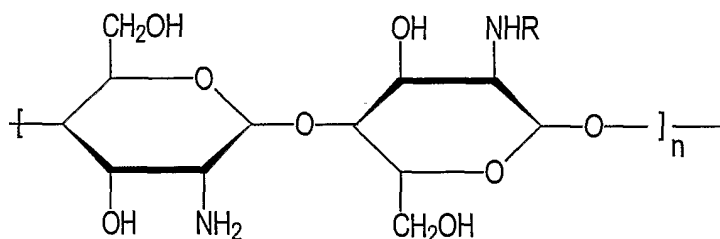
- (a) aus Gelbildnern, anionischen Polymeren und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
- (b) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
- (c) die dispergierte Matrix mit wäßrigen Chitosanlösungen behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

5

Als Gelbildner werden vorzugsweise solche Stoffe in Betracht gezogen, welche die Eigenschaft zeigen in wäßriger Lösung bei Temperaturen oberhalb von 40 °C Gele zu bilden. Typische Beispiele hierfür sind Heteropolysaccharide und Proteine. Als thermogelierende Heteropolysaccharide kommen vorzugsweise Agarosen in Frage, welche in Form des aus Rotalgen zu gewinnenden Agar-Agar auch zusammen mit bis zu 30 Gew.-% nichtgelbildenden Agaropektinen vorliegen können. Hauptbestandteil der Agarosen sind lineare Polysaccharide aus D-Galaktose und 3,6-Anhydro-L-galaktose, die alternierend  $\beta$ -1,3- und  $\beta$ -1,4-glykosidisch verknüpft sind. Die Heteropolysaccharide besitzen vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich von 110.000 bis 160.000 und sind sowohl farb- als auch geschmacklos. Als Alternativen kommen Pektine, Xanthane (auch Xanthan Gum) sowie deren Mischungen in Frage. Es sind weiterhin solche Typen bevorzugt, die noch in 1-Gew.-%iger wäßriger Lösung Gele bilden, die nicht unterhalb von 80 °C schmelzen und sich bereits oberhalb von 40 °C wieder verfestigen. Aus der Gruppe der thermogelierenden Proteine seien exemplarisch die verschiedenen Gelatine-Typen genannt.

20

Chitosane stellen Biopolymere dar und werden zur Gruppe der Hydrokolloide gezählt. Chemisch betrachtet handelt es sich um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den folgenden – idealisierten – Monomerbaustein enthalten:



25

Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitosane unter diesen Bedingungen kationische Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitosane können mit entgegengesetzt geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln sowie pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt (vgl. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A6, Weinheim, Verlag Che-**

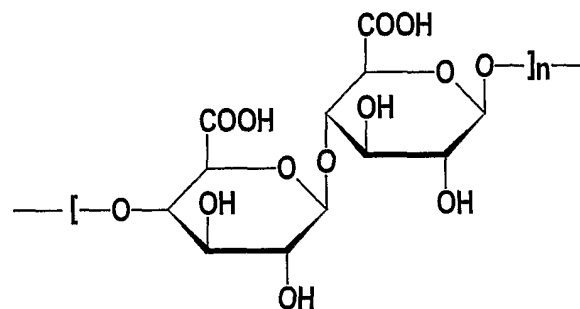
30

mie, 1986, S. 231-232). Übersichten zu diesem Thema sind auch beispielsweise von  
 B. Gesslein et al. in **HAPPI 27, 57 (1990)**, O. Skaugrud in **Drug Cosm.Ind. 148, 24**  
**(1991)** und E. Onsoyen et al. in **Seifen-Öle-Fette-Wachse 117, 633 (1991)** er-  
 schienen. Zur Herstellung der Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Scha-  
 5 lenresten von Krustentieren aus, die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfü-  
 gung stehen. Das Chitin wird dabei in einem Verfahren, das erstmals von Hackmann et  
 al. beschrieben worden ist, üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deprotei-  
 niert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von  
 10 starken Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum ver-  
 teilt sein können. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise aus **Makromol. Chem.**  
**177, 3589 (1976)** oder der französischen Patentanmeldung **FR 2701266 A** bekannt.  
 Vorzugsweise werden solche Typen eingesetzt, wie sie in den deutschen Patentanmel-  
 dungen **DE 4442987 A1** und **DE 19537001 A1** (Henkel) offenbart werden und die  
 ein durchschnittliches Molekulargewicht von 10.000 bis 500.000 bzw. 800.000 bis  
 15 1.200.000 Dalton aufweisen und/oder eine Viskosität nach Brookfield (1 Gew.-%ig in  
 Glycolsäure) unterhalb von 5000 mPas, einen Deacetylierungsgrad im Bereich von 80 bis  
 88 % und einem Aschegehalt von weniger als 0,3 Gew.-% besitzen. Aus Gründen der  
 besseren Wasserlöslichkeit werden die Chitosane in der Regel in Form ihrer Salze, vor-  
 zugsweise als Glycolate eingesetzt.

20

Die anionische Polymere haben die Aufgabe, mit den Chitosanen Membranen zu bilden.  
 Je nach Herstellverfahren können sie in der Matrix enthalten sein (dann erfolgt die Mem-  
 branbildung durch Behandlung mit den Chitosanlösungen) oder als Fällungsmittel für die  
 in der Matrix enthaltenen Chitosane dienen. Als anionische Polymere eignen sich vor-  
 25 zugsweise Salze der Alginsäure. Bei der Alginsäure handelt es sich um ein Gemisch car-  
 boxylgruppenhaltiger Polysaccharide mit folgendem idealisierten Monomerbaustein:

30



35



Das durchschnittliche Molekulargewicht der Alginsäuren bzw. der Alginate liegt im Bereich von 150.000 bis 250.000. Dabei sind als Salze der Alginsäure sowohl deren vollständige als auch deren partiellen Neutralisationsprodukte zu verstehen, insbesondere die Alkalisalze und hierunter vorzugsweise das Natriumalginat ("Algin") sowie die Ammonium- und Erdalkalisalze. besonders bevorzugt sind Mischalginat, wie z.B. Natrium/Magnesium- oder Natrium/Calciumalginat. In einer alternativen Ausführungsform der Erfindung kommen für diesen Zweck jedoch auch anionische Chitosanderivate, wie z.B. Carboxylierungs- und vor allem Succinylierungsprodukte in Frage, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentschrift **DE 3713099 C2** (L'Oréal) sowie der deutschen Patentanmeldung **DE 19604180 A1** (Henkel) beschrieben werden.

Zur Herstellung der Chitosanmikrokapseln stellt man beispielsweise eine 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%ige wäßrige Lösung des Gelbildners, vorzugsweise des Agar-Agars her und erhitzt diese unter Rückfluß. In der Siedehitze, vorzugsweise bei 80 bis 100°C, wird eine zweite wäßrige Lösung zugegeben, welche das Chitosan in Mengen von 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,25 bis 0,5 Gew.-% und den Wirkstoff in Mengen von 0,1 bis 25 und insbesondere 0,25 bis 10 Gew.-% enthält; diese Mischung wird als Matrix bezeichnet. Die Beladung der Mikrokapseln mit Wirkstoffen kann daher ebenfalls 0,1 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Kapselgewicht betragen. Falls gewünscht, können zu diesem Zeitpunkt zur Viskositätseinstellung auch wasserunlösliche Bestandteile, beispielsweise anorganische Pigmente zugegeben werden, wobei man diese in der Regel in Form von wäßrigen oder wäßrig/alkoholischen Dispersionen zusetzt. Zur Emulgierung bzw. Dispergierung der Wirkstoffe kann es ferner von Nutzen sein, der Matrix Emulgatoren und/oder Lösungsvermittler hinzuzugeben.

25

### **Gewerbliche Anwendbarkeit**

Wie schon ausgeführt, besteht die bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darin, bei der Behandlung von Haut und Haaren, insbesondere beim Shampooieren der Haare eingesetzt werden. Demzufolge handelt es sich bei den Zubereitungen vorzugsweise um wäßrige Haarbehandlungsmittel.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Haut und Haaren, bei dem man wäßrige Zubereitungen einsetzt, welche (a) mindestens einen Chemolumineszenz-Farbstoff in verkapselter Form und (b) ein Oxidationsmittel in einer zur Auslösung der Chemolumineszenz ausreichenden Menge enthalten, und bei dem es

in der Folge durch mechanische Zerstörung der Kapseln oder verzögerte Freisetzung des Farbstoffs zum Kontakt mit dem Oxidationsmittel und zur Emittierung von Chemielumineszenz kommt.

- 5 Ein letzter Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von Mischungen aus (a) mindestens einen Chemolumineszenz-Farbstoff und (b) einem Oxidationsmittel in einer zur Auslösung der Chemolumineszenz ausreichenden Menge, zur Herstellung von kosmetischen Zubereitungen.

10

#### Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen

Die erfindungsgemäßen Tensidgemische können zur Herstellung von Zubereitungen, wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Duschbäder, Cremes, Gele,  
15 Lotionen, alkoholische und wäßrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/ Fett-Massen, Stiftpräparaten, Pudern und dergleichen dienen. Diese Mittel können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Ölkörper, Emulgatoren, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Polymere, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Lecithine, Phospholipide, biogene Wirkstoffe, UV-  
20 Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Deodorantien, Antitranspirantien, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Tyrosininhibitoren (Depigmentierungsmittel), Hydrotrope, Solubilisatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen enthalten.

25

#### Tenside

Als oberflächenaktive Stoffe können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere bzw. amphotere Tenside enthalten sein, deren Anteil an den Mitteln üblicherweise bei etwa 1 bis 70, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% be-  
30 trägt. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,  $\alpha$ -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate,  
35 Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllac-

tylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglycosidsulfate, Protein-  
fettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Al-  
kyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten,  
können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homo-  
5 logenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalko-  
holpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäurea-  
midpolyglycoether, Fettaminpolyglycoether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw.  
Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäu-  
rederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche  
10 Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate  
und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, kön-  
nen diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenvertei-  
lung aufweisen. Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammonium-  
verbindungen, wie beispielsweise das Dimethyldistearylammoniumchlorid, und Ester-  
15 quats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele  
für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine,  
Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliumbetaine und Sulfobetaine. Bei den ge-  
nannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich  
Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten bei-  
20 spielsweise **J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag,  
Berlin, 1987, S. 54-124** oder **J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mine-  
ralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217** verwiesen. Typische  
Beispiele für besonders geeignete milde, d.h. besonders hautverträgliche Tenside sind  
Fettalkoholpolyglycoethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkyl-  
25 sulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäu-  
reglutamate,  $\alpha$ -Olefinsulfonate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglycoside, Fettsäuregluca-  
mide, Alkylamidobetaine, Amphoacetale und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere  
vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

30

### Ölkörper

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6  
bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren  
35 mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-Carbonsäuren mit linea-  
ren C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, wie z.B. Myristylmyristat, Myristylpalmitat, Myristylstearat, My-  
ristylisostearat, Myristyloleat, Myristylbehenat, Myristylrucat, Cetylmyristat, Cetylalmi-

5 tat, Cetylstearat, Cetylisostearat, Cetyloleat, Cetylbehenat, Cetylerucat, Stearylmyristat, Stearylpalmitat, Stearylstearat, Stearylisostearat, Stearyloleat, Stearylbehenat, Stearyl-  
10 lerucat, Isostearylmyristat, Isostearylpalmitat, Isostearylstearat, Isostearylisostearat, Isostearyloleat, Isostearylbehenat, Isostearyloleat, Oleylmyristat, Oleylpalmitat, Oleylste-  
15 arat, Oleylisostearat, Oleyloleat, Oleylbehenat, Oleylerucat, Behenylmyristat, Behenyl-  
palmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenylleat, Behenylbehenat, Behenyl-  
lerucat, Erucylmyristat, Erucylpalmitat, Erucylstearat, Erucylisostearat, Erucyloleat,  
Erucylbehenat und Erucylrucat. Daneben eignen sich Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-  
10 Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von C<sub>18</sub>-C<sub>38</sub>-  
Alkylhydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen (vgl. **DE**  
**19756377 A1**), insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten  
Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimer-  
trio)l) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, flüssige Mo-  
15 no-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, Ester von C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-  
Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere  
Benzoessäure, Ester von C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen  
mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis  
6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclo-  
20 hexane, lineare und verzweigte C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester  
der Benzoessäure mit linearen und/oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN),  
lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22  
Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäu-  
reestern mit Polyolen, Siliconöle (Cyclomethicone, Siliciummethicontypen u.a.) und/oder  
25 aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. wie Squalan, Squalen oder  
Dialkylcyclohexane in Betracht.

### Emulgatoren

30 Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer  
der folgenden Gruppen in Frage:

- 35 > Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylen-  
oxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-  
Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe sowie Alkylamine  
mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;

- Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alk(en)ylrest und deren ethoxylierte Analoga;
  - Anlagerungsprodukte von 1 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
  - 5 ➤ Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
  - Partialester von Glycerin und/oder Sorbitan mit ungesättigten, linearen oder gesättigten, verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol
  - 10 Ethylenoxid;
  - Partialester von Polyglycerin (durchschnittlicher Eigenkondensationsgrad 2 bis 8), Polyethylenglycol (Molekulargewicht 400 bis 5000), Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zuckeralkoholen (z.B. Sorbit), Alkylglucosiden (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucosiden (z.B. Cellulose) mit gesättigten und/oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen
  - 15 und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;
  - Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß **DE 1165574 PS** und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,
  - 20 Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin.
  - Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
  - Wollwachsalkohole;
  - Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
  - 25 ➤ Block-Copolymere z.B. Polyethylenglycol-30 Dipolyhydroxystearate;
  - Polymeremulgatoren, z.B. Pemulen-Typen (TR-1,TR-2) von Goodrich;
  - Polyalkylenglycole sowie
  - Glycerincarbonat.
- 30 Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C<sub>12/18</sub>-
- 35 Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus **DE 2024051 PS** als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

10

Typische Beispiele für geeignete Partialglyceride sind Hydroxystearinsäuremonoglycerid, Hydroxystearinsäurediglycerid, Isostearinsäuremonoglycerid, Isostearinsäurediglycerid, Ölsäuremonoglycerid, Ölsäurediglycerid, Ricinolsäuremonoglycerid, Ricinolsäurediglycerid, Linolsäuremonoglycerid, Linolsäurediglycerid, Linolensäuremonoglycerid, Linolensäurediglycerid, Erucasäuremonoglycerid, Erucasäurediglycerid, Weinsäuremonoglycerid, Weinsäurediglycerid, Citronensäuremonoglycerid, Citronendiglycerid, Äpfelsäuremonoglycerid, Äpfelsäurediglycerid sowie deren technische Gemische, die untergeordnet aus dem Herstellungsprozeß noch geringe Mengen an Triglycerid enthalten können. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Partialglyceride.

20

Als Sorbitanester kommen Sorbitanmonoisostearat, Sorbitansesquiisostearat, Sorbitandiiisostearat, Sorbitantriisostearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitansesquiioleat, Sorbitandioleat, Sorbitantrioleat, Sorbitanmonoerucat, Sorbitansesquierucat, Sorbitandierucat, Sorbitantrierucat, Sorbitanmonoricinoleat, Sorbitansesquiricinoleat, Sorbitandiricinoleat, Sorbitantriricinoleat, Sorbitanmonohydroxystearat, Sorbitansesquihydroxystearat, Sorbitandihydroxystearat, Sorbitantrihydroxystearat, Sorbitanmonotartrat, Sorbitansesquitartrat, Sorbitanditartrat, Sorbitantritartrat, Sorbitanmonocitrat, Sorbitansesquicitrat, Sorbitandicitrat, Sorbitantricitrat, Sorbitanmonomaleat, Sorbitansesquimaleat, Sorbitandimaleat, Sorbitantrimaleat sowie deren technische Gemische. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Sorbitanester.

30

Typische Beispiele für geeignete Polyglycerinester sind Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (Dehymuls® PGPH), Polyglycerin-3-Diisostearate (Lameform® TGI), Polyglyceryl-4 Isostearate (Isolan® GI 34), Polyglyceryl-3 Oleate, Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Diisostearate (Isolan® PDI), Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate (Tego Care® 450), Polygly-

35

ceryl-3 Beeswax (Cera Bellina®), Polyglyceryl-4 Caprate (Polyglycerol Caprate T2010/90), Polyglyceryl-3 Cetyl Ether (Chimexane® NL), Polyglyceryl-3 Distearate (Cremophor® GS 32) und Polyglyceryl Polyricinoleate (Admul® WOL 1403) Polyglyceryl Dimerate Isostearate sowie deren Gemische. Beispiele für weitere geeignete Polyolester sind die gegebenenfalls mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid umgesetzten Mono-, Di- und Triester von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit mit Laurinsäure, Kokosfettsäure, Talgfettsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Behensäure und dergleichen.

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

Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, d.h. feste oder flüssige pflanzliche oder tierische Produkte, die im wesentlichen aus gemischten Glycerinestern höherer Fettsäuren bestehen, als Wachse kommen u.a. natürliche Wachse, wie z.B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett, Ceresin, Ozokerit (Erdwachs), Petrolatum, Paraffinwachse, Mikrowachse; chemisch modifizierte Wachse (Hartwachse), wie z.B. Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse sowie synthetische Wachse, wie z.B. Polyalkylenwachse und Polyethylenglycolwachse in Frage. Neben den Fetten kommen als Zusatzstoffe auch fettähnliche Substanzen, wie Lecithine und Phospholipide in Frage. Unter der Bezeichnung Lecithine versteht der Fachmann diejenigen Glycerophospholipide, die sich aus Fettsäuren, Glycerin, Phosphorsäure und Cholin durch Veresterung bilden. Lecithine werden in der Fachwelt daher auch häufig als Phosphatidylcholine (PC). Als Beispiele für natürliche Lecithine seien die Kephaline genannt, die auch als Phosphatidsäuren bezeichnet werden und Derivate der 1,2-Diacyl-sn-glycerin-3-phosphorsäuren darstellen. Dem gegenüber versteht man unter Phospholipiden gewöhnlich Mono- und vorzugsweise Diester der Phosphorsäure mit Glycerin (Glycerinphosphate), die allgemein zu den Fetten gerechnet werden. Daneben kommen auch Sphingosine bzw. Sphingolipide in Frage.

20

#### Perlglanzwachse

Als Perlglanzwachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

35



### Konsistenzgener und Verdickungsmittel

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® und Pemulen-Typen von Goodrich; Synthale-  
ne® von Sigma; Keltrol-Typen von Kelco; Sepigel-Typen von Seppic; Salcare-Typen von Allied Colloids), Polyacrylamide, Polymere, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

### Überfettungsmittel

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

### Stabilisatoren

Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

### Polymere

35

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR

400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen (Lamequat®L/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amodimethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyl-diallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der **FR 2252840 A** sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/ Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidpropyltrimethylammoniumchlorid/ Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/ Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage. Weitere geeignete Polymere und Verdickungsmittel sind in **Cosmetics & Toiletries Vol. 108, Mai 1993, Seite 95ff** aufgeführt.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in **Cosm.Toil. 91, 27 (1976)**.

### UV-Lichtschutzfilter und Antioxidantien

Unter UV-Lichtschutzfaktoren sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 10 ➤ 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidenorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher wie in der **EP 0693471 B1** beschrieben;
- 4-Aminobenzoesäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;
- 15 ➤ Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester(Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- 20 ➤ Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Trianiolino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der **EP 0818450 A1** beschrieben oder Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB);
- 25 ➤ Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert. Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der **EP 0694521 B1** beschrieben.

30

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- 35 ➤ Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;

- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

- 5 Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen, wie beschrieben in der **DE 19712033 A1** (BASF). Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. In Sonnenschutzmitteln werden bevorzugt sogenannte Mikro- oder Nanopigmente eingesetzt. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in **SÖFW-Journal 122, 543 (1996)** sowie **Parfümerie und Kosmetik 3 (1999), Seite 11ff** zu entnehmen.
- 30 Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z.B. Glycin, 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.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydrolipon-
- 35

säure), 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, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), 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 und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), 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.

## 25 Biogene Wirkstoffe

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, (Desoxy)Ribonucleinsäure sowie deren Fragmente, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudo-ceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

## Deodorantien und keimhemmende Mittel

35 Kosmetische Deodorantien (Desodorantien) wirken Körpergerüchen entgegen, überdecken oder beseitigen sie. Körpergerüche entstehen durch die Einwirkung von Hautbakterien auf apokrinen Schweiß, wobei unangenehm riechende Abbauprodukte gebildet wer-

den. Dementsprechend enthalten Deodorantien Wirkstoffe, die als keimhemmende Mittel, Enzyminhibitoren, Geruchsabsorber oder Geruchsüberdecker fungieren. Als keimhemmende Mittel sind grundsätzlich alle gegen grampositive Bakterien wirksamen Stoffe geeignet, wie z. B. 4-Hydroxybenzoesäure und ihre Salze und Ester, N-(4-Chlorphenyl)-  
5 N'-(3,4-dichlorphenyl)harnstoff, 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Triclosan), 4-Chlor-3,5-dimethylphenol, 2,2'-Methylen-bis(6-brom-4-chlorphenol), 3-Methyl-4-(1-methylethyl)-phenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 3-(4-Chlorphenoxy)-1,2-propandiol, 3-Iod-2-propinylbutyl-carbamat, Chlorhexidin, 3,4,4'-Trichlorcarbanilid (TTC), antibakterielle Riechstoffe, Thymol, Thymianöl, Eugenol, Nelkenöl, Menthol, Minzöl, Farnesol,  
10 Phenoxyethanol, Glycerinmonocaprinat, Glycerinmonocaprylat, Glycerinmonolaurat (GML), Diglycerinmonocaprinat (DMC), Salicylsäure-N-alkylamide wie z. B. Salicylsäure-n-octylamid oder Salicylsäure-n-decylamid.

Als Enzyminhibitoren sind beispielsweise Esteraseinhibitoren geeignet. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind  
15 Sterolsulfate oder -phosphate, wie beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin-, Stigmasterin- und Sitosterinsulfat bzw -phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester, sowie Zinkglycinat.  
20

25 Als Geruchsabsorber eignen sich Stoffe, die geruchsbildende Verbindungen aufnehmen und weitgehend festhalten können. Sie senken den Partialdruck der einzelnen Komponenten und verringern so auch ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit. Wichtig ist, daß dabei Parfums unbeeinträchtigt bleiben müssen. Geruchsabsorber haben keine Wirksamkeit  
30 gegen Bakterien. Sie enthalten beispielsweise als Hauptbestandteil ein komplexes Zinksalz der Ricinolsäure oder spezielle, weitgehend geruchsneutrale Duftstoffe, die dem Fachmann als "Fixateure" bekannt sind, wie z. B. Extrakte von Labdanum bzw. Styrax oder bestimmte Abietinsäurederivate. Als Geruchsüberdecker fungieren Riechstoffe oder Parfümöle, die zusätzlich zu ihrer Funktion als Geruchsüberdecker den Deodorantien ihre  
35 jeweilige Duftnote verleihen. Als Parfümöle seien beispielsweise genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten, Stengeln und Blättern, Früchten, Fruchtschalen, Wurzeln, Hölzern, Kräutern und

Gräsern, Nadeln und Zweigen sowie Harzen und Balsamen. Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labdanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyral, Citronellol, Phenylethylalkohol,  $\alpha$ -Hexylzimaldehyd, Geraniol, Benzylacetone, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl,  $\beta$ -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenyllessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romilat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Antitranspirantien (Antiperspirantien) reduzieren durch Beeinflussung der Aktivität der ekkrienen Schweißdrüsen die Schweißbildung, und wirken somit Achselnässe und Körpergeruch entgegen. Wässrige oder wasserfreie Formulierungen von Antitranspirantien enthalten typischerweise folgende Inhaltsstoffe:

- adstringierende Wirkstoffe,
- Ölkomponenten,
- nichtionische Emulgatoren,
- Coemulgatoren,
- Konsistenzgeber,
- Hilfsstoffe wie z. B. Verdicker oder Komplexmierungsmittel und/oder
- nichtwässrige Lösungsmittel wie z. B. Ethanol, Propylenglykol und/oder Glycerin.

Als adstringierende Antitranspirant-Wirkstoffe eignen sich vor allem Salze des Aluminiums, Zirkoniums oder des Zinks. Solche geeigneten antihydrotisch wirksamen Wirkstoffe sind z.B. Aluminiumchlorid, Aluminiumchlorhydrat, Aluminiumdichlorhydrat, Aluminiumsesquichlorhydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Propylenglycol-1,2. Aluminiumhydroxyallantoinat, Aluminiumchloridtartrat, Aluminium-Zirkonium-Trichlorhydrat, Aluminium-Zirkonium-tetrachlorhydrat, Aluminium-Zirkonium-pentachlorhydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Aminosäuren wie Glycin. Daneben können in Antitranspirantien übliche öllösliche und wasserlösliche Hilfsmittel in geringeren Mengen enthalten sein. Solche öllöslichen Hilfsmittel können z.B. sein:

- entzündungshemmende, hautschützende oder wohlriechende ätherische Öle,
- synthetische hautschützende Wirkstoffe und/oder
- öllösliche Parfümöle.

15

Übliche wasserlösliche Zusätze sind z.B. Konservierungsmittel, wasserlösliche Duftstoffe, pH-Wert-Stellmittel, z.B. Puffergemische, wasserlösliche Verdickungsmittel, z.B. wasserlösliche natürliche oder synthetische Polymere wie z.B. Xanthan-Gum, Hydroxyethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon oder hochmolekulare Polyethylenoxide.

20

### Filmbildner

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

### 30 Antischuppenwirkstoffe

Als Antischuppenwirkstoffe kommen Pirocton Olamin (1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl)-2-(1H)-pyridinonmonoethanolaminsalz), Baypival® (Climbazole), Ketoconazol®, (4-Acetyl-1-{4-[2-(2,4-dichlorphenyl) r-2-(1H-imidazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxylan-c-4-ylmethoxyphenyl]piperazin, Selendisulfid, Schwefel kolloidal, Schwefelpolyethylenglykolsorbitan-monooleat, Schwefelrizinolpolyethoxylat, Schwefel-teer Destillate, Salicylsäure (bzw. in Kombination mit Hexachlorophen), Undexylensäure Monoethanola-

35



mid Sulfosuccinat Na-Salz, Lamepon® UD (Protein-Undecylensäurekondensat), Zinkpyrithion, Aluminiumpyrithion und Magnesiumpyrithion / Dipyrrithion-Magnesiumsulfat in Frage.

5

#### Quellmittel

Als Quellmittel für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R.Lochead in **Cosm.Toil. 108, 95 (1993)** entnommen werden.

10

#### Insekten-Repellentien

Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Ethyl Butylacetylaminopropionate in Frage

15

#### Selbstbräuner und Depigmentierungsmittel

20

Als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyaceton. Als Tyrosinhibitoren, die die Bildung von Melanin verhindern und Anwendung in Depigmentierungsmitteln finden, kommen beispielsweise Arbutin, Kojisäure, Cumarinsäure und Ascorbinsäure (Vitamin C) in Frage.

25

#### Hydrotrope

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind

30

- Glycerin;
- 35 ➤ Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;

- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit;
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin;
- Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

#### 15 Konservierungsmittel

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen.

20

#### Parfümöle

Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen.

- 25 Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B.
- 30 Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu
- 35

den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyral, Citronello, Phenylethylalkohol,  $\alpha$ -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylaceton, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl,  $\beta$ -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylelessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

20

#### Farbstoffe

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "**Kosmetische Färbemittel**" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

## Beispiele

---

**Beispiel 1.** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 25 g Chitosan (Hydagen® DCMF, 1 Gew.-%ig in Glycolsäure, Cognis Deutschland GmbH), 1,5 g Luminol, 0,5 g Phenonip® in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 60 °C erwärmt und in eine 0,5 Gew.-%ige Natriumalginatlösung getropft. Zum Erhalt von Mikrokapseln gleichen Durchmessers wurden die Zubereitungen anschließend gesiebt. Die Mikrokapseln erwiesen sich in Gegenwart von Tensiden über eine Lagerung von 4 Wochen bei 40 °C beständig.

**Beispiel 2.** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 25 g Chitosan (Hydagen® DCMF, 1 Gew.-%ig in Glycolsäure, Cognis Deutschland GmbH), 1,5 g Luminol, 0,5 g Phenonip® und 0,5 g Cetareth-20 in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 50 °C temperiert und unter starken Rühren im 2,5fachen Volumen Paraffinöl, das zuvor auf 15 °C gekühlt worden war, dispergiert. Die Dispersion wurde anschließend mit einer wäßrigen Lösung enthaltend 1 Gew.-% Natriumlaurylsulfat und 0,5 Gew.-% Natriumalginat und dann mehrfach mit einer 0,5 Gew.-%igen wäßrigen Phenoniplösung gewaschen, wobei die Ölphase entfernt wurde. Nach dem Sieben wurde eine wäßrige Zubereitung erhalten, die 8 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

In Tabelle 1 finden sich eine Reihe von Formulierungsbeispielen.

**Tabelle 1****Kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%, Alkali ad pH = 8)**

Zusammensetzung (INCI)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Texapon® NSO</b> Sodium Laureth Sulfate	20,0	20,0	12,4	-	25,0	11,0	-	-	-	-
<b>Texapon® K 14 S</b> Sodium Myreth Sulfate	-	-	-	-	-	-	-	-	11,0	23,0
<b>Texapon® SB 3</b> Disodium Laureth Sulfosuccinate	-	-	-	-	-	7,0	-	-	-	-
<b>Plantacare® 818</b> Coco Glucosides	5,0	5,0	4,0	-	-	-	-	-	6,0	4,0
<b>Plantacare® 2000</b> Decyl Glucoside	-	-	-	-	5,0	4,0	-	-	-	-
<b>Plantacare® PS 10</b> Sodium Laureth Sulfate (and) Coco Glucosides	-	-	-	40,0	-	-	16,0	17,0	-	-
<b>Dehyton® PK 45</b> Cocamidopropyl Betaine	20,0	20,0	-	-	8,0	-	-	-	-	7,0
<b>Eumulgin® B1</b> Ceteareth-12	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
<b>Eumulgin® B2</b> Ceteareth-20	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
<b>Lameform® TGI</b> Polyglyceryl-3 Isostearate	-	-	-	4,0	-	-	-	-	-	-
<b>Dehymuls® PGPH</b> Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
<b>Monomuls® 90-L 12</b> Glyceryl Laurate	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0
<b>Cetiol® HE</b> PEG-7 Glyceryl Cocoate	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Eutanol® G</b> Octyldodecanol	-	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-
<b>Nutrilan® Keratin W</b> Hydrolyzed Keratin	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	2,0
<b>Nutrilan® I</b> Hydrolyzed Collagen	1,0	-	-	-	-	2,0	-	2,0	-	-
<b>Lamesoft® LMG</b> Glyceryl Laurate (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
<b>Lamesoft® 156</b> Hydrogenated Tallow Glyceride (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0
<b>Gluidin® WK</b> Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein	1,0	1,5	4,0	1,0	3,0	1,0	2,0	2,0	2,0	-
<b>Euperlan® PK 3000 AM</b> Glycol Distearate (and) Laureth-4 (and) Cocamidopropyl Betaine	5,0	3,0	4,0	-	-	-	-	3,0	3,0	-
<b>Arlypon® F</b> Laureth-2	2,6	1,6	-	1,0	1,5	-	-	-	-	-
<b>Luminol-Mikrokapseln gemäß Beispiel 1</b>	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Hydagen® CMF</b> Chitosan	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Natriumpercarbonat</b>	-	1,0	-	1,0	-	1,0	-	1,0	-	1,0
<b>Wasserstoffperoxid (33 Gew.-%ig)</b>	1,0	-	1,0	-	1,0	-	1,0	-	1,0	-
<b>Sodium Chloride</b>	-	-	-	-	-	1,6	2,0	2,2	-	3,0
<b>Glycerin (86 Gew.-%ig)</b>	-	5,0	-	-	-	-	-	1,0	3,0	-

## Patentansprüche

---

1. Kosmetische Zubereitungen, enthaltend  
5  
    (a) mindestens einen Chemolumineszenz-Farbstoff und  
    (b) ein Oxidationsmittel in einer zur Auslösung der Chemolumineszenz ausreichenden Menge.
- 10 2. Zubereitungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie als Komponente (a) 5-Amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazindion (Luminol) enthalten.
3. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie als Komponente (b) Peroxidverbindungen enthalten.
- 15 4. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie als Komponente (b) Peroxidverbindungen enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Wasserstoffperoxid sowie Alkali- und/oder Erdalkaliperboraten, -percarbonaten und -percarboxylaten.
- 20 5. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie die Komponenten (a) und (b) unabhängig voneinander in Mengen von jeweils 0,1 bis 2 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.
- 25 6. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie einen pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 10 aufweisen.
7. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens eine der beiden Komponenten (a) und (b) in verkapselter Form vorliegt.  
30
8. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich um wäßrige Haarbehandlungsmittel handelt.
- 35 9. Verfahren zur Behandlung von Haut und Haaren, bei dem man wäßrige Zubereitungen einsetzt, welche (a) mindestens einen Chemolumineszenz-Farbstoff in verkapselter Form und (b) ein Oxidationsmittel in einer zur Auslösung der Chemolu-

mineszzenz ausreichenden Menge enthalten, und bei dem es in der Folge durch mechanische Zerstörung der Kapseln oder verzögerte Freisetzung des Farbstoffs zum Kontakt mit dem Oxidationsmittel und zur Emittierung von Chemielumineszenz kommt.

5

10. Verwendung von Mischungen aus (a) mindestens einen Chemolumineszenz-Farbstoff und (b) einem Oxidationsmittel in einer zur Auslösung der Chemolumineszenz ausreichenden Menge, zur Herstellung von kosmetischen Zubereitungen.

10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PC...P 01/01886

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A61K7/50

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 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)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 876 995 A (BRYAN BRUCE) 2 March 1999 (1999-03-02) column 13, line 37 -column 18, line 57 column 51, line 65 -column 57, line 28	1,5-10
Y	the whole document	2-4
X	DE 20 26 038 A (UNILEVER N.V.) 3 December 1970 (1970-12-03) the whole document	1-10
Y		2-4

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

2 July 2001

Date of mailing of the international search report

09/07/2001

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

Simon, F



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/01886

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5876995	A	02-03-1999	AU 2255597 A	28-08-1997
			CA 2245594 A	14-08-1997
			EP 0879383 A	25-11-1998
			JP 11504822 T	11-05-1999
			WO 9729319 A	14-08-1997
			US 6152358 A	28-11-2000
			US 6113886 A	05-09-2000
<hr/>				
DE 2026038	A	03-12-1970	AT 306901 B	15-03-1973
			BE 751207 A	30-11-1970
			CH 531560 A	15-12-1972
			ES 380192 A	16-02-1973
			FR 2043849 A	19-02-1971
			GB 1317183 A	16-05-1973
			IE 34225 B	05-03-1975
			JP 50004204 B	17-02-1975
			LU 61027 A	24-06-1971
			NL 7007778 A	02-12-1970
			NO 132282 B	07-07-1975
			SE 385595 B	12-07-1976
			US 3669891 A	13-06-1972
			ZA 7003605 A	26-01-1972
<hr/>				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/SA/210 01/01886

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

IPK 7 A61K7/50

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

**B. RESEARCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 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)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 876 995 A (BRYAN BRUCE) 2. März 1999 (1999-03-02) Spalte 13, Zeile 37 - Spalte 18, Zeile 57 Spalte 51, Zeile 65 - Spalte 57, Zeile 28	1,5-10
Y	---	2-4
X	DE 20 26 038 A (UNILEVER N.V.) 3. Dezember 1970 (1970-12-03) das ganze Dokument	1-10
Y	-----	2-4

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Juli 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/07/2001

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

Simon, F

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP 01/01886

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5876995 A	02-03-1999	AU 2255597 A	28-08-1997
		CA 2245594 A	14-08-1997
		EP 0879383 A	25-11-1998
		JP 11504822 T	11-05-1999
		WO 9729319 A	14-08-1997
		US 6152358 A	28-11-2000
		US 6113886 A	05-09-2000
		DE 2026038 A	03-12-1970
BE 751207 A	30-11-1970		
CH 531560 A	15-12-1972		
ES 380192 A	16-02-1973		
FR 2043849 A	19-02-1971		
GB 1317183 A	16-05-1973		
IE 34225 B	05-03-1975		
JP 50004204 B	17-02-1975		
LU 61027 A	24-06-1971		
NL 7007778 A	02-12-1970		
NO 132282 B	07-07-1975		
SE 385595 B	12-07-1976		
US 3669891 A	13-06-1972		
ZA 7003605 A	26-01-1972		