

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 174 123 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

**23.01.2002 Patentblatt 2002/04**

(51) Int Cl.7: **A61K 7/50**, C11D 10/04,  
C11D 17/00, C11D 3/12

(21) Anmeldenummer: **01116510.7**

(22) Anmeldetag: **07.07.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **20.07.2000 DE 10035207**

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

(72) Erfinder:

- **Schultz, Michael**  
**25337 Elmshorn (DE)**
- **Treu, Jens, Dr.**  
**22844 Norderstedt (DE)**

(54) **Geformtes Seifenprodukt, enthaltend Talkum, eine oder mehrere Fettsäuren in Form ihrer Alkaliseifen und ein oder mehrere amphotere Tenside bei gleichzeitiger Abwesenheit von Alkyl-(oligo)-glycosiden**

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

Form ihrer Alkaliseifen und ein oder mehrere amphotere  
Tenside bei gleichzeitiger Abwesenheit von Alkyl-(oli-  
go)-glycosiden.

**EP 1 174 123 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische Reinigungsmittel in Form geformter Seifenprodukte. Derartige Mittel sind an sich bekannt. Es handelt sich dabei im wesentlichen um oberflächenaktive Substanzen oder Stoffgemische, die dem Verbraucher in verschiedenen Zubereitungen angeboten werden. Die Erfindung betrifft insbesondere Stückseifen mit verbesserter Glätte und erhöhtem Kalkseifendispergiervermögen durch einen Gehalt an Talkum und einem oder mehreren amphoteren Tenside bei gleichzeitiger Abwesenheit von Alkyl-(oligo)-glycosiden.

**[0002]** Oberflächenaktive Stoffe - am bekanntesten die Alkalisalze der höheren Fettsäuren, also die klassischen "Seifen" - sind amphiphile Stoffe, die organische unpolare Substanzen in Wasser emulgieren können.

**[0003]** Diese Stoffe schwemmen nicht nur Schmutz von Haut und Haaren, sie reizen, je nach Wahl des Tensids oder des Tensidgemisches, Haut und Schleimhäute mehr oder minder stark. Es ist zwar eine große Zahl recht milder Tenside erhältlich, jedoch sind die Tenside des Standes der Technik entweder mild, reinigen aber schlecht, oder aber sie reinigen gut, reizen jedoch Haut oder Schleimhäute.

**[0004]** Schon bei einem einfachen Wasserbade ohne Zusatz von Tensiden kommt es zunächst zu einer Quellung der Hornschicht der Haut, wobei der Grad dieser Quellung beispielsweise von der Dauer des Bades und dessen Temperatur abhängt. Zugleich werden wasserlösliche Stoffe, z.B. wasserlösliche Schmutzbestandteile, aber auch hauteigene Stoffe, die für das Wasserbindungsvermögen der Hornschicht verantwortlich sind, ab- bzw. ausgewaschen.

**[0005]** Durch hauteigene oberflächenaktive Stoffe werden zudem auch Hautfette in gewissem Ausmaße gelöst und ausgewaschen. Dies bedingt nach anfänglicher Quellung eine nachfolgende deutliche Austrocknung der Haut, die durch waschaktive Zusätze nach verstärkt werden kann.

**[0006]** Diesen Übelständen galt es also, Abhilfe zu schaffen.

**[0007]** Bei gesunder Haut sind diese Vorgänge im allgemeinen belanglos, da die Schutzmechanismen der Haut solche leichten Störungen der oberen Hautschichten ohne weiteres kompensieren können. Aber bereits im Falle nicht-pathologischer Abweichungen vom Normalstatus, z.B. durch umweltbedingte Abnutzungsschäden bzw. Irritationen, Lichtschäden, Altershaut usw., ist der Schutzmechanismus der Hautoberfläche gestört. Unter Umständen ist er dann aus eigener Kraft nicht mehr imstande, seine Aufgabe zu erfüllen und muss durch externe Maßnahmen regeneriert werden. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war somit, diesem Mangel des Standes der Technik Abhilfe zu schaffen.

**[0008]** Bei der Körperreinigung spielen Stückseifen eine große Rolle, die heutzutage großtechnisch durch kontinuierliche Verseifung von freien Fettsäuren mit Alkalien, Aufkonzentrieren der Grundseifen und Sprühtrocknung hergestellt werden. Man unterscheidet dabei zwischen echten Alkaliseifen, die ausschließlich Fettsäuresalze und gegebenenfalls noch freie Fettsäuren enthalten und sogenannten "Combibars", Stückseifen, die neben Fettsäuresalzen noch weitere synthetische Tenside, in der Regel Fettalkoholethersulfate oder Fettsäureisothionate aufweisen. Eine Sonderstellung nehmen hingegen die Syndetstückseifen, sogenannte "Syndetbars" ein, die bis auf Verunreinigungen frei von Fettsäuresalzen sind und ausschließlich synthetische Tenside enthalten.

**[0009]** Allein in Deutschland werden jährlich mehrere Millionen Stück Seifen für die Körperhygiene verkauft. Die Anforderungen des Marktes an diesen Massenverbrauchsartikel werden dabei jedoch immer höher: Stückseifen müssen die Haut nicht nur reinigen, sondern auch pflegen, d. h. ein Austrocknen verhindern, rückfetten und einen Schutz gegen Einflüsse von außen bieten. Selbstverständlich wird erwartet, daß die Seife in besonderem Masse hautverträglich ist, sie soll aber in der Anwendung dennoch möglichst viel und cremigen Schaum ergeben und ein angenehmes Hautgefühl bewirken. In diesem Zusammenhang suchen Hersteller von Stückseifen ständig nach neuen Inhaltsstoffen, die diesem gestiegenen Anforderungsprofil Rechnung tragen.

**[0010]** Man unterscheidet feste, meist stückförmige, und flüssige Seifen. Hauptbestandteile sind die Alkalisalze der Fettsäuren natürlicher Öle u. Fette, vorzugsweise der Kettenlängen C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>. Da Laurinsäureseifen besonders gut schäumen, sind die laurinsäurereichen Kokos- und Palmkemöle bevorzugte Rohstoffe für die Feinseifenherstellung. Die Natriumsalze der Fettsäuregemische sind fest, die Kaliumsalze weich-pastös. Zur Verseifung wird die verdünnte Natron- oder Kalilauge den Fettrohstoffen im stöchiometrischen Verhältnis so zugesetzt, daß in der fertigen Seife ein Laugenüberschuß von höchstens 0,05% vorhanden ist. Vielfach werden die Seifen heute nicht mehr direkt aus den Fetten, sondern aus den durch Fettsäurehydrolyse gewonnenen Fettsäuren hergestellt.

**[0011]** Übliche Seifen-Zusätze sind Fettsäuren, Fettalkohole, Lanolin, Lecithin, pflanzliche Öle, Partialglyceride und andere fettähnliche Substanzen zur Rückfettung der gereinigten Haut, Antioxidantien wie Ascorbylpalmitat oder Tocopherol zur Verhinderung der Autoxidation der Seife (Ranzigkeit), Komplexmierungsmittel wie Nitrilotriacetat zur Bindung von Schwermetallspuren, die den autoxidativen Verderb katalysieren könnten, Parfümöle zur Erzielung der gewünschten Duftnoten, Farbstoffe zur Einfärbung der Seifenstücke und gewünschtenfalls spezielle Zusätze.

**[0012]** Wichtigste Typen der Feinseifen sind:

- Toilettenseifen mit 20 - 50 % Kokosöl im Fettansatz, bis 5 % Rückfetter-Anteil und 0,5
- 2 % Parfümöl, sie bilden den größten Anteil der Feinseifen;
- Luxusseifen mit bis zu 5% besonders kostbarer Parfümöle;

## EP 1 174 123 A1

- Deoseifen mit Zusätzen desodorierender Wirkstoffe, wie z. B. 3,4,4'-Trichlorcarbanilid (Triclocarban);
  - Cremeseifen mit besonders hohen Anteilen rückfettender und die Haut cremender Substanzen;
  - Babyseifen mit guter Rückfettung und zusätzlich pflegenden Anteilen wie z. B. Kamille-Extrakten, allenfalls sehr schwach parfümiert;
  - 5 - Hautschutzseifen mit hohen Anteilen rückfettender Substanzen sowie weiteren pflegenden und schützenden Zusätzen, wie z. B. Proteinen;
  - Transparentseifen mit Zusätzen von Glycerin, Zucker u. a., welche die Kristallisation der Fettsäuresalze in der erstarrten Seifenschmelze verhindern und so ein transparentes Aussehen bewirken;
  - 10 - Schwimmseifen mit einer Dichte < 1, hervorgerufen durch bei der Herstellung kontrolliert eingearbeitete Luftbläschen.
- Seifen mit abrasiven Zusätzen zur Reinigung stark verschmutzter Hände.

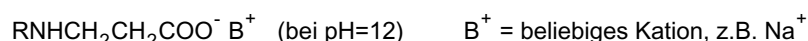
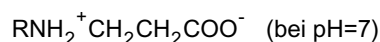
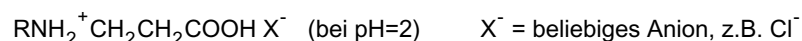
**[0013]** Beim Waschen mit Seife stellt sich in der Waschlauge ein pH-Wert von 8-10 ein. Diese Alkalität neutralisiert den natürlichen Säuremantel der Haut (pH-Wert 5-6). Dieser wird bei normaler Haut zwar relativ schnell rückgebildet, bei empfindlicher oder vorgeschädigter Haut kann es jedoch zu Irritationen kommen. Ein weiterer Nachteil der Seifen ist die Bildung unlöslicher Kalkseifen in hartem Wasser. Diese Nachteile liegen nicht vor bei Syndet-Seifen. Ihre Basis sind synthetische Aniontenside, die mit Gerüstsubstanzen, Rückfettung und weiteren Zusätzen zu seifenähnlichen Stücken verarbeitet werden können. Ihr pH-Wert ist in weiten Grenzen variierbar und wird meist neutral auf pH 7 oder dem Säuremantel der Haut angepaßt auf pH 5,5 eingestellt. Sie haben hervorragende Reinigungskraft, schäumen in jeder Wasserhärte, sogar in Meerwasser, der Anteil rückfettender Zusätze muß wegen ihrer intensiven Reinigungs- und Entfettungswirkung deutlich höher als bei normalen Seifen sein. Ihr Nachteil ist der relativ hohe Preis.

**[0014]** Tenside sind amphiphile Stoffe, die organische, unpolare Substanzen in Wasser lösen können. Sie sorgen, bedingt durch ihren spezifischen Molekulaufbau mit mindestens einem hydrophilen und einem hydrophoben Molekülteil, für eine Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers, die Benetzung der Haut, die Erleichterung der Schmutzentfernung und -lösung, ein leichtes Abspülen und - je nach Wunsch - für Schaumregulierung.

**[0015]** Bei den hydrophilen Anteilen eines Tensidmoleküls handelt es sich meist um polare funktionelle Gruppen, beispielsweise  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{OSO}_3^{2-}$ ,  $-\text{SO}_3^-$ , während die hydrophoben Teile in der Regel unpolare Kohlenwasserstoffreste darstellen. Tenside werden im allgemeinen nach Art und Ladung des hydrophilen Molekülteils klassifiziert. Hierbei können vier Gruppen unterschieden werden:

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

**[0016]** Anionische Tenside weisen als funktionelle Gruppen in der Regel Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen auf. In wäßriger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu negativ geladene organische Ionen. Kationische Tenside sind beinahe ausschließlich durch das Vorhandensein einer quaternären Ammoniumgruppe gekennzeichnet. In wäßriger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu positiv geladene organische Ionen. Amphotere Tenside enthalten sowohl anionische als auch kationische Gruppen und verhalten sich demnach in wäßriger Lösung je nach pH-Wert wie anionische oder kationische Tenside. Im stark sauren Milieu besitzen sie eine positive und im alkalischen Milieu eine negative Ladung. Im neutralen pH-Bereich hingegen sind sie zwitterionisch, wie das folgende Beispiel verdeutlichen soll:



**[0017]** Typisch für nicht-ionische Tenside sind Polyether-Ketten. Nicht-ionische Tenside bilden in wäßrigem Medium keine Ionen.

**[0018]** Es ist bekannt, daß Feinseifen auf Basis von Talg- und Kokosfettsäuren durch zahlreiche Zusatzstoffe in ihren anwendungstechnischen Eigenschaften verändert und verbessert werden können. In gängigen Handbüchern, z. B.

Geoffrey Martin: The Modern Soap and Detergent Industry, Vol. 1, (1959), Kapitel VI, sind zwar anorganische Füllstoffe als Streckmittel für Seifen beschrieben, dabei wird dem Talkum jedoch eher eine nachteilige Wirkung in Stückseifen zugeschrieben. Der Zusatz von 5-20% Talkum in Combibars wird in DE 196 49 896 beschrieben. Durch diesen Zusatz soll die Glätte und das Kalkseifendispersgiervermögen verbessert werden.

**[0019]** Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Stückseifen zur Verfügung zu stellen, die frei von den geschilderten Nachteilen sind. Dabei war insbesondere auch zu berücksichtigen, daß neue Stückseifenzusammensetzungen auch großtechnisch herstellbar sein müssen, d. h. daß die Zusammensetzungen beispielsweise eine ausreichende, aber nicht zu hohe Verformbarkeit besitzen und beim Trocknen nicht zur Rißbildung neigen.

**[0020]** Entgegen den aus dem Stand der Technik zu erwartenden Einbußen wurde überraschend festgestellt, daß bei Stückseifen, die bereits Alkylglycoside als Zusatz enthalten, durch einen Zusatz von Talkum eine weitere Verbesserung der physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften, insbesondere des Wasch- und Kalkseifendispersgiervermögens und der Seifenglätte erzielt wird.

**[0021]** Gegenstand der Erfindung ist daher ein geformtes Seifenprodukt, enthaltend Talkum, eine oder mehrere Fettsäuren mit 12-22 C-Atomen in Form ihrer Alkaliseifen und ein oder mehrere amphotere Tenside bei gleichzeitiger Abwesenheit von Alkyl-(oligo)-glycosiden.

**[0022]** Trotz geringen Gesamtgehalts an oberflächenaktiven Substanzen in der Formulierung bleiben die Reinigungsleistung und Schaumentwicklung unbeeinflusst. Das Hautgefühl wird bei der Verwendung dieses Waschstücks selbst ohne zusätzliche Hautpflegesubstanzen entscheidend verbessert.

**[0023]** Der Schaum bekommt zudem noch eine bessere Cremigkeit und mehr Volumen, was ebenfalls nicht zu erwarten war. Ein weiterer Vorteil dieser Erfindung ist, das die Verträglichkeit des Waschstücks verbessert wird, da der Gesamtgehalt an oberflächenaktiven Substanzen reduziert wird.

**[0024]** Die erfindungsgemäßen geformten Seifenprodukte besitzen darüber hinaus nach der mechanischen Verformung eine besonders glatte Oberfläche. Bei der Anwendung erzeugen sie einen cremigen, stabilen Schaum. Der in hartem Wasser gebildete Kalkseifenniederschlag bleibt im Wasser dispergiert und führt nicht zu den grau-schmierigen Belägen auf der Oberfläche von Sanitäröbekten.

**[0025]** Talkum ist ein hydratisiertes Magnesiumsilikat der Zusammensetzung  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$  bzw.  $\text{Mg}_6(\text{OH})_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$  bzw.  $\text{Mg}_{12}[\text{Si}_{16}\text{O}_{40}]$ , das jedoch Anteile an hydratisiertem Magnesiumaluminiumsilikat von bis zu 12 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bezogen auf das gesamte Produkt, enthalten kann. Talkum ist ein weißes, meist sehr feines, praktisch geruchloses bis etwas erdig riechendes Pulver, das sich beim Reiben fettig anfühlt, ohne fetthaltig zu sein. Es ist unlöslich in Wasser, kalten Säuren oder Alkalien. Je nach Ursprungsland soll die chemische Reinheit des Talkums (bezogen auf den Gehalt an wasserfreiem Magnesiumsilikat) 93-98 % betragen. Talkum wird zur Herstellung von pharmazeutischen, vor allem aber zur Herstellung kosmetischer Puder, die der Körperpflege dienen, verwendet, ist aber auch zur Tablettenherstellung als Schmier- bzw. Fließmittel geeignet.

**[0026]** Der Teilchendurchmesser (equivalent spherical diameter) des Talkums sollte im Bereich von 0,5-50 µm liegen. Im allgemeinen haben sich solche Talkumqualitäten bewährt, die nicht mehr als 5 Gew.-% an Teilchen unter 1 µm und nicht mehr als 5 Gew.-% an Teilchen über 50 µm Größe enthalten. Vorzugsweise ist der Anteil an Teilchen, die größer als 40 µm im Durchmesser sind (Siebrückstand), höchstens 2 Gew.-%. Der mittlere Teilchendurchmesser (D 50) liegt bevorzugt bei 5 - 15 µm.

**[0027]** Der Gehalt an Begleitstoffen sollte nicht mehr als 1,6 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1 Gew.-% CaO und 1 Gew.-% an ungebundenem Wasser (Trockenverlust bei 1050 °C) ausmachen. Der Gehalt an hydratisiertem Magnesiumaluminiumsilikat kann bis zu 60 Gew.-%, berechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bis zu 12 Gew.-% liegen.

**[0028]** Erfindungsgemäß vorteilhaft enthalten die geformten Seifenprodukte 1 - 20 Gew.-% Talkum.

**[0029]** Erfindungsgemäß vorteilhaft enthalten die geformten Seifenprodukte 20-50 Gew.-% amphotere Tenside.

**[0030]** Erfindungsgemäß gegebenenfalls vorteilhaft enthalten die geformten Seifenprodukte (oder Combibars) ebenfalls 5 - 40 Gew.-% an einer Grundseife, beispielsweise einer solchen, deren Seifenbestandteile sich aus Natriumtallowat, Natriumcocoat und Natrium-Palmerkernfettsäuresalz zusammensetzen.

**[0031]** Die erfindungsgemäßen geformten Seifenprodukte enthalten darüber hinaus vorteilhaft Wasser in einer Menge von 5-35 Gew.-%. Der Wassergehalt ist einerseits bedingt durch das Herstellungsverfahren, andererseits wirkt er sich günstig auf die Gebrauchseigenschaften der Seife aus.

**[0032]** Als Fettsäuren zur Herstellung der Grundseife werden die linearen Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, z. B. die Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure, aber auch die ungesättigten Fettsäuren, z. B. die Palmitolein-, Öl-, Linol-, Linolen-, Arachidon- und Erucasäure verwendet. Bevorzugt werden technische Gemische, wie sie aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen erhältlich sind, eingesetzt, z. B. Kokosölfettsäure und Talgfettsäure. Besonders bevorzugt sind Gemische aus Kokos- und Talgfettsäureschnitten, insbesondere ein Gemisch aus 50-80 Gew.-%  $\text{C}_{16}$ - $\text{C}_{18}$ - Talgfettsäure und 20-50 Gew.-%  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{14}$ -Kokosfettsäure.

**[0033]** Die Fettsäuren werden in Form ihrer Alkaliseife, üblicherweise als Natriumseifen eingesetzt. Die Seifen können aber auch aus den Fetten und Ölen direkt durch Verseifung (Hydrolyse) mit Natronlauge und Abtrennen des Glycerins erzeugt werden. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen geformten Seifenprodukte einen zusätzlichen

Anteil von 5 - 30 Gew.-% an freien Fettsäuren mit 12-22 C-Atomen. Diese können mit den Fettsäuren der Grundseife identisch sein und durch einen entsprechenden Alkaliunterschluß bei der Verseifung in die Grundseife eingebracht werden. Bevorzugt werden die freien Fettsäuren aber nach der Verseifung und nach dem Aufkonzentrieren, vor der Trocknung, zugesetzt.

**[0034]** Vorteilhaft zu verwendende amphotere Tenside sind

1. Acyl-/dialkylethylendiamin, beispielsweise Natriumacylamphoacetat, Dinatriumacylamphodipropionat, Dinatriumalkylamphodiaceat, Natriumacylamphohydroxypropylsulfonat, Dinatriumacylamphodiaceat und Natriumacylamphopropionat,
2. N-Alkylaminosäuren, beispielsweise Aminopropylalkylglutamid, Alkylaminopropionsäure, Natriumalkylimidodipropionat und Lauroamphocarboxyglycinat.

**[0035]** Zusätzlich zu den amphoteren Tensiden können die erfindungsgemäßen geformten Seifenprodukte als Bestandteile weiterhin auch kationische, anionische und/oder nichtionische Tenside enthalten.

**[0036]** Vorteilhaft zu verwendende anionische Tenside sind

Acylaminosäuren (und deren Salze), wie

1. Acylglutamate, beispielsweise Natriumacylglutamat, Di-TEA-palmitoylaspartat und Natrium Caprylic/ Capric Glutamat,
  2. Acylpeptide, beispielsweise Palmitoyl-hydrolysiertes Milchprotein, Natrium Cocoylhydrolysiertes Soja Protein und Natrium-/ Kalium-Cocoyl-hydrolysiertes Kollagen,
  3. Sarcosinate, beispielsweise Myristoyl Sarcosin, TEA-lauroyl Sarcosinat, Natriumlauroylsarcosinat und Natrium-cocoylsarcosinat,
  4. Taurate, beispielsweise Natriumlauroyltaurat und Natriummethylcocoyltaurat,
  5. Acyllactylate, Lauroyllactylat, Caproyllactylat
  6. Alaninate
- Carbonsäuren und Derivate, wie

1. Carbonsäuren, beispielsweise Laurinsäure, Aluminiumstearat, Magnesiumalkanolat und Zinkundecylenat,
2. Ester-Carbonsäuren, beispielsweise Calciumstearoyllactylat, Laureth-6-Citrat und Natrium PEG-4-Lauramid-carboxylat,
3. Ether-Carbonsäuren, beispielsweise Natriumlaureth-13-Carboxylat und Natrium PEG-6-Cocamide Carboxylat,

**[0037]** Phosphorsäureester und Salze, wie beispielsweise DEA-Oleth-10-Phosphat und Dilaureth-4 Phosphat,

**[0038]** Sulfonsäuren und Salze, wie

1. Acyl-isethionate, z.B. Natrium-/ Ammoniumcocoyl-isethionat,
2. Alkylarylsulfonate,
3. Alkylsulfonate, beispielsweise Natriumcocosmonoglyceridsulfat, Natrium C<sub>12-14</sub> Olefinsulfonat, Natriumlaurylsulfoacetat und Magnesium PEG-3 Cocamidsulfat,
4. Sulfosuccinate, beispielsweise Dioctylnatriumsulfosuccinat, Dinatriumlaurethsulfosuccinat, Dinatriumlaurylsulfosuccinat und Dinatriumundecylenamido-MEA-Sulfosuccinat

sowie

Schwefelsäureester, wie

1. Alkylethersulfat, beispielsweise Natrium-, Ammonium-, Magnesium-, MIPA-, TIPA- Laurethsulfat, Natriummyrethsulfat und Natrium C<sub>12-13</sub>-Parethsulfat,
2. Alkylsulfate, beispielsweise Natrium-, Ammonium- und TEA-Laurylsulfat.

**[0039]** Vorteilhaft zu verwendende nicht-ionische Tenside sind

1. Alkohole,
2. Alkanolamide, wie Cocamide MEA/ DEA/ MIPA,
3. Aminoxyde, wie Cocoamidopropylaminoxid,
4. Ester, die durch Veresterung von Carbonsäuren mit Ethylenoxid, Glycerin, Sorbitan oder anderen Alkoholen entstehen,
5. Ether, beispielsweise ethoxylierte/propoxylierte Alkohole, ethoxylierte/ propoxylierte Ester, ethoxylierte/ pro-

poxylierte Glycerinester, ethoxylierte/ propoxylierte Cholesterine, ethoxylierte/ propoxylierte Triglyceridester, ethoxyliertes propoxyliertes Lanolin, ethoxylierte/ propoxylierte Polysiloxane, propoxylierte POE-Ether und Alkylpolyglycoside wie Laurylglucosid, Decylglycosid und Cocoglycosid.

6. Sucroseester, -Ether

7 Polyglycerinester, Diglycerinester, Monoglycerinester

8. Methylglucosester, Ester von Hydroxysäuren

**[0040]** Vorteilhaft zu verwendende kationische Tenside sind

1. Alkylamine,
2. Alkylimidazole,
3. Ethoxylierte Amine und
4. Quatemäre Tenside.
5. Esterquats

**[0041]** Quaternäre Tenside enthalten mindestens ein N-Atom, das mit 4 Alkyl- und/oder Arylgruppen kovalent verbunden ist. Dies führt, unabhängig vom pH Wert, zu einer positiven Ladung. Vorteilhafte quatemäre Tenside sind Alkylbetain, Alkylamidopropylbetain und Alkyl-amidopropylhydroxysulfain. Kationische Tenside können ferner bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung gewählt werden aus der Gruppe der quatemären Ammoniumverbindungen, insbesondere Benzyltrialkylammoniumchloride oder -bromide, wie beispielsweise Benzyltrimethylstearylammmoniumchlorid, ferner Alkyltrialkylammoniumsalze, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchloride oder -bromide, Dialkyldimethylammoniumchloride oder -bromide, Alkylamidethyltrimethylammoniumethersulfate, Alkylpyridiniumsalze, beispielsweise Lauryl- oder Cetylpyrimidiniumchlorid, Imidazolinderivate und Verbindungen mit kationischem Charakter wie Aminoxide, beispielsweise Alkyldimethylaminoxide oder Alkylaminoethyltrimethylaminoxide. Vorteilhaft sind insbesondere Cetyltrimethylammoniumsalze zu verwenden.

**[0042]** Erfindungsgemäß ist die Abwesenheit von Alkyl-(oligo)-Glycosiden. Alkyl-(oligo)-glycoside sind bekannte, im Handel erhältliche nichtionogene Tenside, die nach einschlägigen Verfahren der organischen Chemie zugänglich sind und der Formel  $R^1-O(G)_x$  entsprechen, in der  $R^1$  eine primäre  $C_{12}$ - $C_{16}$ -Alkylgruppe und  $(G)_x$  ein Oligoglycosidrest ist, dessen Oligomerisationsgrad  $x = 1$  bis 2 ist. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf EP-A-0 301 298 und WO-A-90/3977 verwiesen. Die Alkyl-(oligo)-glycoside können sich von Aldosen oder Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen ableiten. Wegen der leichten Zugänglichkeit werden im großtechnischen Maßstab hauptsächlich von Glucose abgeleitete Alkyl-(oligo)-glucoside hergestellt. Abwesenheit dieser Substanzen bedeutet, daß sie allenfalls als Verunreinigungen in der dem erfindungsgemäßen Combibar zugrundeliegenden Masse zugegen sein dürfen, jedenfalls weniger als 1 Gew.-% betragen müssen.

**[0043]** Die erfindungsgemäßen geformten Seifenprodukt können als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Ölkörper (Rückfetter), Emulgatoren, Überfettungsmittel, Fette, Wachse, Stabilisatoren, kationische Polymere, Siliconverbindungen, Pigmente, biogene Wirkstoffe, Konservierungsmittel, Farb- und Duftstoffe enthalten.

**[0044]** Als erfindungsgemäß einzusetzende Rückfetter können beispielsweise vorteilhaft zum Einsatz kommen:

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

**[0045]** Als Rückfetter kommen ferner beispielsweise Ölkörper wie etwa Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen  $C_6$ - $C_{20}$ -Fettsäuren mit linearen  $C_6$ - $C_{20}$ -Fettalkoholen, Ester von verzweigten  $C_6$ - $C_{13}$ -Carbonsäuren mit linearen  $C_6$ - $C_{20}$ -Fettalkoholen, Ester von linearen  $C_6$ - $C_{18}$ -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Dimerdiol oder Trimerdiol) und/oder Guerbetalkohole Triglyceride auf Basis  $C_6$ - $C_{10}$ -Fettsäuren, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbon Dialkylether und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

**[0046]** Als Emulgatoren bzw. Co-Emulgatoren können nichtionogene, ampholytische und/oder zwitterionische grenzflächenaktive Verbindungen verwendet werden, die sich durch eine lipophile, bevorzugt lineare, Alkyl- oder Alkenylgruppe und mindestens eine hydrophile Gruppe auszeichnen. Diese hydrophile Gruppe kann sowohl eine ionogene als auch eine nichtionogene Gruppe sein.

**[0047]** Nichtionogene Emulgatoren enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglycolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglycolethergruppe. Bevorzugt sind solche Mittel, die als O/W-Emulgatoren nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen enthalten: (a1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe; (a2)  $C_{12/18}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin; (a3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte und (a4) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl; (a5) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z. B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen. Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht.  $C_{12/14}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

**[0048]** Als W/O-Emulgatoren kommen in Betracht: (b1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl; (b2) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter  $C_{12/22}$ -Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z. B. Sorbit) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose); (b3) Trialkylphosphate; (b4) Wollwachsalkohole; (b5) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate; (b6) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 sowie (b7) Polyalkylenglycole.

**[0049]** Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationischen Cellulosederivate, kationischen Starke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/ Vinylimidazol-Polymere wie z. B. Luviquat TM (BASF AG), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise "Lauryldimonium-hydroxypropyl-hydrolyzed-collagen" (Lamequat TM L, Grünau GmbH) oder "Lauryldimmonium-hydroxypropyl-hydroxylated-wheat-protein" (Gluadin TM WQ, Grünau GmbH), Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z. B. Amidomethicone oder Dow Corning, Dow Corning Co./US, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyl-diethylentriamin (Cartaretine TM, Sandoz/CH), Polyaminopolyamide wie z. B. beschrie in der FR 22 52 840-A sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, kationischer Guar-Gum wie z. B. Jaguar TM CBS, Jaguar TM C-17, Jaguar TM C-16 (Celanese) oder Cosmedia Guar TM C 261 (Henkel KGaA), quaternierte Ammoniumsalz-Polymere wie z. B. Mirapol TM A-15, Mirapol TM AD-1, Mirapol TM AZ-1 der Miranol/US. Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen. Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u. a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z. B. Cetylstearylalkohol in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z. B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Als Pigment kommt beispielsweise Titandioxid in Frage. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81-106 zusammengestellt sind. Diese 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 die Mittel - betragen.

**[0050]** Schließlich können die erfindungsgemäßen geformten Seifenprodukte Duftstoffe und weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in einer Menge von bis zu 5 Gew.-% enthalten. Geeignete Hilfsstoffe sind z. B. Bindemittel oder Plastifikatoren. Als solche eignen sich z. B. Glycerin, Fettsäurepartialglyceride oder Fettalkohole mit 12-22 C-Atomen.

**[0051]** Weitere Hilfsstoffe sind z. B. Farbstoffe, antimikrobielle Stoffe, Deodorantwirkstoffe, Pigmente ( $TiO_2$ ), optische Aufheller und Komplexbildner.

**[0052]** Die Herstellung der erfindungsgemäßen geformten Seifenprodukte kann in der für Seifen üblichen Weise erfolgen. Dabei wird zunächst aus Fettsäureansatz und Natronlauge eine Grundseife mit einem Feststoffgehalt von 25-50 Gew.-% hergestellt und auf einen Feststoffgehalt von 50-70 Gew.-% aufkonzentriert. In diese z. B. 60%-ige Grundseife kann bereits das Talkum, gegebenenfalls auch freie Fettsäure, ein amphoter Tensid und ein Komplex-

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

**[0053]** Die Weiterverarbeitung dieser Grundseife stellt dann die Konfektionierung zur Feinseife dar. Sie erfolgt in einem Seifenmischer, in dem ein Slurry aus dem oder den amphoteren Tensiden und den übrigen Hilfs- und Zusatzmitteln in die Seifennudeln eingemischt wird. Dabei werden die Grundseifennudeln und der Slurry aus oder den amphoteren Tensiden und z. B. Duftstoffen, Farbstoffen, Pigmenten und anderen Hilfsmitteln in einem Schneckenmischer mit Lochsieben intensiv gemischt und schließlich über eine Strangpresse ausgetragen und gegebenenfalls einer Stückpresse zugeführt, wenn Seifenstücke hergestellt werden sollen.

**[0054]** Geformte Seifenprodukte im Sinne der Erfindung können aber auch als Nudeln, Nadeln, Granulate, Extrudate, Schuppen und in jeder anderen für Seifenprodukte übliche Formgebung vorliegen.

**[0055]** Alternativ zu dem beschriebenen Verfahren kann das Talkum auch erst bei der Konfektionierung in die 73-85%ige Grundseife eingearbeitet werden. In diesem Falle wird das Talkumpulver über geeignete Dosiergeräte, z. B. Bandwaage und Schütteldosierer gleichzeitig mit dem Slurry aus den amphoteren Tensiden, Duftstoffen und Hilfsmitteln dem Seifenmischer zugeführt.

**[0056]** Die erfindungsgemäßen Seifenprodukte zeichnen sich durch eine besonders glatte Oberfläche aus, was sich insbesondere bei Verarbeitung zu Stückseife angenehm bemerkbar macht. Bei Gebrauch bildet sich reichlich feinblasiger, cremiger Schaum. In hartem Wasser bilden sich zwar auch Kalkseifenausfällungen, diese bleiben aber in der Lösung dispergiert und schlagen sich auf harten Oberflächen nicht als schmierig-graue Flecken oder käsiger Rand, sondern allenfalls als leichter, feinteiliger Schleier nieder.

**[0057]** Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu beschränken.

<b>Grundseife</b>	
	Gew.-%
Natriumtallowat	67,80
Natriumcocoat/ Natrium-Palmkernfettsäuresalze	16,95
NaCl	0,40
EDTA	0,20
Natriumetidronat	0,09
Glycerin	2,50
Wasser	ad 100,00

<b>Beispiel 1</b>	
	Gew.-%
Natriumacylamphoacetat	31,00
Stearinsäure	23,00
Grundseife	11,00
Paraffin	8,00
Kokosnußfettsäuren	3,00
Paraffin	2,00
Polyethylenglycol-150	2,00
Talkum	5,00
TiO <sub>2</sub>	0,50
Panthenol	0,15
Wollwachsalkohol	0,10
Wasser	ad 100,00



**[0058]** Die Grundseifennudeln werden mit den übrigen Komponenten in einen üblichen Seifenmischer (Schneckenmischer mit Lochsieb) dosiert, durch mehrmaliges Vermischen homogenisiert, über eine Strangpresse ausgetragen, geschnitten und in üblicher Weise zu Stücken verarbeitet.

## Patentansprüche

1. Geformtes Seifenprodukt, enthaltend Talkum, eine oder mehrere Fettsäuren mit 12-22 C-Atomen in Form ihrer Alkaliseifen und ein oder mehrere amphotere Tenside bei gleichzeitiger Abwesenheit von Alkyl-(oligo)-glycosiden.
2. Seifenprodukt nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das oder die amphoteren Tenside gewählt werden aus der Gruppe der Acyl-/dialkylethylendiamine, beispielsweise Natriumacylamphoacetat, Dinatriumacylamphodipropionat, Dinatriumalkylamphodiaceat, Natriumacylamphohydroxypropylsulfonat, Dinatriumacylamphodiaceat und Natriumacylamphopropionat, der N-Alkylaminosäuren, beispielsweise Aminopropylalkylglutamid, Alkylaminopropionsäure, Natriumalkylimidodipropionat und Lauroamphocarboxyglycinat.
3. Seifenprodukt nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Fettsäuren aus 50-80 Gew.-% C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren und aus 20-50 Gew.-% C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettsäuren zusammengesetzt sind.
4. Seifenprodukt gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich 5 - 30 Gew.-% freie Fettsäuren mit 12-22 C-Atomen darin enthalten sind.
5. Seifenprodukt gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 20-50 Gew.-% amphotere Tenside enthält.
6. Seifenprodukt gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 1 - 20 Gew.-% Talkum enthält.
7. Seifenprodukt gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 5 - 40 Gew.-% an Fettsäuren mit 12-22 C-Atomen, in Form ihrer Alkaliseifen enthält, insbesondere einer Grundseife, beispielsweise einer solchen, deren Seifenbestandteile sich aus Natriumtallowat, Natriumcocoat und Natrium-Palmkernfettsäuresalz zusammensetzen.
8. Seifenprodukt gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Wasser in einer Menge von 5-35 Gew.-% enthält.
9. Seifenprodukt gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es bis zu 15 Gew.-% synthetischer, kationischer, anionischer, oder nichtionischer Tenside enthält.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 11 6510

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	GB 2 317 396 A (CUSSONS INT LTD) 25. März 1998 (1998-03-25) * Ansprüche * * Tabelle 1 * * Seite 3, Absatz 3 - Seite 4, Absatz 1 * * Seite 6, Absatz 1 * ---	1-6,9	A61K7/50 C11D10/04 C11D17/00 C11D3/12
X	US 5 340 492 A (CAMDEN JAMES BERGER ET AL) 23. August 1994 (1994-08-23) * Ansprüche 1-11,18 * * Beispiele I-IV,24,28 * * Tabelle 4 * * Tabelle auf Seite 14-15 * * Spalte 14, Zeile 29 - Zeile 35 * -----	1,2,5-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C11D A61K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>2. November 2001</b>	Prüfer <b>Neys, P</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

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

EP 01 11 6510

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

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02-11-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2317396 A	25-03-1998	AU 3417597 A	26-02-1998
		PL 321585 A1	02-03-1998
US 5340492 A	23-08-1994	AT 129522 T	15-11-1995
		AU 657295 B2	09-03-1995
		AU 9176391 A	25-06-1992
		BR 9107125 A	09-11-1993
		CA 2095351 A1	27-05-1992
		CN 1062759 A , B	15-07-1992
		CZ 9300987 A3	13-07-1994
		DE 69114143 D1	30-11-1995
		DE 69114143 T2	25-04-1996
		DK 559837 T3	04-03-1996
		EG 19580 A	30-08-1995
		EP 0559837 A1	15-09-1993
		ES 2079180 T3	01-01-1996
		FI 932366 A	25-05-1993
		GR 3017892 T3	31-01-1996
		HK 1006179 A1	12-02-1999
		HU 76489 A2	29-09-1997
		IE 914094 A1	03-06-1992
		JP 6503122 T	07-04-1994
		KR 226393 B1	15-10-1999
		MX 9102229 A1	08-07-1992
		NO 931848 A	23-07-1993
		NZ 240709 A	27-04-1995
		PT 99606 A	30-10-1992
		RU 2080365 C1	27-05-1997
		SG 59939 A1	22-02-1999
		SK 52693 A3	12-01-1994
		WO 9209679 A1	11-06-1992
		TR 27291 A	28-12-1994

EPO FORM P0461

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