

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-538297

(P2004-538297A)

(43) 公表日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>A 6 1 K 7/00</b>	A 6 1 K 7/00	4 C O 8 3
<b>A 6 1 K 7/48</b>	A 6 1 K 7/00	A
	A 6 1 K 7/00	T
	A 6 1 K 7/48	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 45 頁)

(21) 出願番号	特願2003-516470 (P2003-516470)	(71) 出願人	591032596
(86) (22) 出願日	平成14年7月18日 (2002. 7. 18)		メルク パテント ゲゼルシャフト ミツ
(85) 翻訳文提出日	平成16年1月28日 (2004. 1. 28)		ト ベシュレンクテル ハフトング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/008010		Merck Patent Gesell
(87) 国際公開番号	W02003/011238		schaft mit beschræ
(87) 国際公開日	平成15年2月13日 (2003. 2. 13)		nkter Haftung
(31) 優先権主張番号	01117748.2		ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ
(32) 優先日	平成13年7月31日 (2001. 7. 31)		ルムシュタット フランクフルター シュ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		トラーセ 250
			Frankfurter Str. 25
			O, D-64293 Darmstadt
			, Federal Republic o
			f Germany
		(74) 代理人	100123788
			弁理士 宮崎 昭夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 サンスクリーン組成物

## (57) 【要約】

本発明は、少なくとも1種の疎水性有機サンスクリーン剤、および少なくとも1種の泡ビルダー/安定剤を含むUV防護特性を有する発泡性水性組成物に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも 1 種の疎水性有機サンスクリーン剤、および少なくとも 1 種の泡ビルダー / 安定剤を含む UV 防護特性を有する発泡性水性組成物。

## 【請求項 2】

前記組成物が、少なくとも 1 種の水溶性有機サンスクリーン剤を、好ましくは 0.01 から 20 質量%の量で含むことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

前記組成物が、少なくとも 1 種の無機サンスクリーン剤、好ましくは少なくとも 1 種の微粒子無機サンスクリーン、もっとも好ましくは二酸化亜鉛または二酸化チタンから選択された無機サンスクリーンを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の組成物。

10

## 【請求項 4】

少なくとも 1 種の疎水性有機サンスクリーンがカプセル化されており、前記サンスクリーンが好ましくは主として有機ポリマー材料および / または無機酸化物材料からなるカプセルにカプセル化されていることを特徴とする請求項 1 から 3 の少なくとも一項に記載の組成物。

## 【請求項 5】

少なくとも 1 種の疎水性有機サンスクリーンが、表面、好ましくは無機サンスクリーン粒子の表面、に結合されることによって固定化されていることを特徴とする請求項 1 から 4 の少なくとも一項に記載の組成物。

20

## 【請求項 6】

前記組成物が、3-(4'-メチルベンジリデン)-dl-カンファ-1-(4-tert-ブチルフェニル)-3-(4-メトキシフェニル)プロパン-1,3-ジオン、4-イソプロピルジベンゾイルメタン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、オクチルメトキシシナメート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルサリチレート、2-エチルヘキシル4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、2-エチルヘキシル2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、そのカリウム、ナトリウム、トリエタノールアミン塩、および被覆二酸化チタンからなるグループの少なくとも 1 種の化合物を含むことを特徴とする請求項 1 から 5 の少なくとも一項に記載の化合物。

## 【請求項 7】

少なくとも 1 種の泡ビルダー / 安定剤が、発泡界面活性剤、好ましくはアルキルグリコシド、アニオン性タンパク質誘導体、脂肪酸スルホネートから選択され、もっとも好ましくは少なくとも 1 種の泡ビルダー / 安定剤が、アニオン性タンパク質誘導体であることを特徴とする請求項 1 から 6 の少なくとも一項に記載の組成物。

30

## 【請求項 8】

前記組成物が、化粧品製剤であることを特徴とする請求項 1 から 7 の少なくとも一項に記載の組成物。

## 【請求項 9】

前記組成物が、薬剤製剤であることを特徴とする請求項 1 から 8 の少なくとも一項に記載の組成物。

40

## 【請求項 10】

前記組成物が、泡ディスペンサに含まれ、好ましくは噴射ガスを必要としない泡ディスペンサに含まれることを特徴とする請求項 1 から 9 の少なくとも一項に記載の組成物。

## 【請求項 11】

太陽光線に起因する皮膚の損傷を予防するのに適した薬剤を製造するための、特に日光皮膚炎および日光による紅斑を予防するのに適した薬剤を製造するための、請求項 1 から 10 の組成物の使用。

## 【請求項 12】

太陽光線に起因する皮膚の損傷の化粧予防するための、特に日光皮膚炎および日光による紅斑を予防するための、請求項 1 から 10 の少なくとも一項に記載の組成物の使用。

50

## 【請求項 13】

泡ディスペンサ、および請求項 1 から 10 の少なくとも一項に記載の組成物を含む部品キット。

## 【請求項 14】

カプセル化したサンスクリーンの水性分散液、および/または無機サンスクリーン粒子の水性分散液を組成物の他の成分と混合することを含むサンスクリーン組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、サンスクリーン組成物に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

今日の社会において、皮膚の日焼けはどのような程度であっても、魅力的であり、元気のよさやスポーティであることの表れであると考えられている。このような日光の皮膚への望ましい作用だけでなく、日光皮膚炎、または早発の皮膚老化およびしわの発生などの、いくつかの望ましくない副次的作用が生じる。一方、クリーム、ローション、またはゲルの形態で皮膚に適用され、太陽光線の入射が比較的強いときでも、日光皮膚炎の発生を有効に遅延することのできるいくつかの高性能なUVフィルタが開発されてきた。薬剤組成物または化粧品組成物に存在するUVフィルタは、皮膚の表面に薄膜または層を形成し、その組成物に存在する他のケア物質とともに皮膚の深層部に浸透することはない。知られているUVフィルタまたは日光防護剤は、このように日光のある領域を吸収することによってのみ作用し、この照射が皮膚の深層に浸透できないことを意味する。知られているように、日光照射のもっとも有害な部分は、400nm未満の波長を有する紫外線によって形成される。地球表面に到達する紫外線の下限值は、オゾン層における吸収により約280nmに限定される。現在化粧品に通常用いられる日光防護フィルタは、280から400nmまでの波長域を吸収する。この範囲には、日光紅斑の形成において決定的な役割を果たす280から320nmの波長を有するUV-B光線、および皮膚を日焼けさせるだけでなく、皮膚を老化させ、紅斑性反応の誘発に好適であり、あるいは一部の人々においてこの反応を増幅させるか、または光毒性もしくは光アレルギー刺激性反応までも誘発する可能性のある320から400nmの波長を有するUV-A光線が含まれる。

20

30

## 【0003】

ケア化粧品の目的は、可能な限り若い皮膚の印象を獲得することである。原理的には、この目的を達成する種々の方法が存在する。たとえば、不規則な色素沈着またはしわの発生などの、存在する皮膚損傷は、粉末またはクリームを被覆することによって均すことができる。別のアプローチは、永久的な損傷をもたらし、それによって皮膚を老化させる環境の影響から皮膚を保護することである。したがってこの考えは、予防的な方法で介入し、それによって老化のプロセスを遅らせるものである。この一例は、ある範囲の波長を吸収し、その結果として皮膚の損傷を防ぐか、または皮膚の損傷を少なくとも低減する前述のUVフィルタである。その吸収極大の位置に応じて、化粧品および皮膚用組成物のUV吸収剤は、UV-A吸収剤、およびUV-B吸収剤に分類される。UV-A吸収剤は、通常UV-B領域も吸収し、したがって広帯域吸収剤または広帯域フィルタとも呼ばれる。

40

## 【0004】

この製剤に決定的に重要であるのは、特に高い防護指数を確立するためにフィルタが製剤のすべての相に混合される必要があるため、油相および水相におけるフィルタ物質の溶解性である。油溶性UV-Bフィルタには、イソオクチルメトキシシナメート、イソアミルメトキシシナメート、およびメチルベンジリデンカンファーが含まれる。水溶性UVフィルタの例は、特に2-フェニルベンズイミダゾール-5-スルホン酸の塩であり、UV光線フィルタとしてそれを使用することは、すでに独逸ライヒ特許(German Reichspatent)第676103号に記載されている。

## 【0005】

50

DE - A - 19955375には、泡ディスペンサ中の水中油型エマルジョンである発泡性サンスクリーン製剤が記載されている。このエマルジョンは、2～50質量%の油相および50から98質量%の水相を含有し、この水相は界面活性剤を含有し、このエマルジョンは、水相が0から10質量%のフィルタを含有し、油相が1から30質量%のフィルタを含有するように分配された1～40質量%のUVフィルタを含有する。

【0006】

欧州特許出願EP - A - 0193932には、髪を防護するためのサンスクリーン組成物が記載されている。この組成物は、サンスクリーン剤を含有するムースベースまたは濃縮物を含み、前記ムースベースまたは濃縮物は、髪に実質性のカチオン性界面活性剤、および非イオン性界面活性剤と結合して組成物中に泡を生成し、髪に適用されたときに被覆を形成する非イオン性膜形成剤を含む。この組成物は、水溶性、または少なくとも水混和性サンスクリーン剤に限定されている。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

したがって、皮膚に適用されたときに油性感を与えない、高い日光防護指数(SPF)を有する発泡性サンスクリーン組成物が求められていた。

【課題を解決するための手段】

【0008】

驚いたことに、疎水性有機サンスクリーン剤および泡ビルダー/安定剤を含む水性組成物によってこれが達成され得ることがここに見出された。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

したがって本発明は第一に、少なくとも1種の疎水性有機サンスクリーン剤、および少なくとも1種の泡ビルダー/安定剤を含むUV防護特性を有する発泡性水性組成物を提供する。

【0010】

本発明による組成物の利点は、

- ・高い日光防護指数(SPF)
- ・組成物の良好な光安定性
- ・純粋に水性の製剤に疎水性UVフィルタが存在すること
- ・疎水性UVフィルタを含む調剤の適用において多くの場合不快であると知覚される油性感が回避されていること
- ・安定な泡による良好な適用性である。

30

【0011】

本発明による発泡性組成物は、噴射剤を用いて、または噴射剤を用いずに泡を生じることができる。本発明によれば、特に有機噴射剤を用いずに泡が生じる場合が好ましい。有機噴射剤を用いるスプレーは、直射日光下または高温で保管できない可能性があり、このような条件はたとえば夏の海辺でしばしば起こり得る。本発明による好ましい組成物の利点は、このような条件下であっても保管および使用できる可能性のあることである。

40

【0012】

したがって本発明の一実施形態は、泡ディスペンサ、および本発明による組成物を含む部品キットである。適切な泡ディスペンサは当分野の技術者に知られている。この部品キット用の好ましいディスペンサは、WO00/78629に記載されている。

【0013】

WO00/78629のディスペンサは、液体を、特に泡の形態で分配するのに適しており、少なくとも1つの液体容器、および少なくとも液密状態でそこに結合している分配アセンブリを含む。好ましい分配アセンブリは、液体注入口および液体排出口を備えた液体ポンプ、ならびに作動ヘッドを含む。この作動ヘッドは、排出路、および液体を分配するための分配開口部を含むが、作動ヘッドはさらに閉鎖した環状の保護キャップを含む。こ

50

のエアロゾルはさらに環状の凹部を含み、保護キャップはその中に動くことができ、凹部は閉鎖した内壁、外壁、および底部を含む。好ましくは、凹部の底部近くに1つまたは複数の排出開口部が存在し、そのエアロゾル内で凹部の形状は、底部から離れた側の内壁が保護キャップから半径距離  $p$  にあるような形状であり、その距離  $p$  は内壁に対して保護キャップの通常の間隙距離よりも大きい。WO 00 / 78629 の開示を参照により本明細書の一部とする。

【0014】

好ましい組成物は、発泡ディスペンサ、好ましくは上述のとおり有機噴射剤を必要としない発泡ディスペンサに含まれる。

【0015】

本発明における泡ビルダー/安定剤として、一般に泡を生じる、または安定させることのできるすべての物質を用いることができる。これらの物質は、一般に当分野の技術者に知られている。好ましい泡ビルダー/安定剤は、皮膚許容性であり、より好ましくは皮膚に利益を与えるものである。

【0016】

この泡ビルダー/安定剤は、通常約 0.01 から 20 質量%の量で、好ましくは 0.1 から 5 質量%の量で、より好ましくは 0.1 から 3 質量%の量で存在する。

【0017】

本発明の1つの実施形態において、好ましい泡ビルダー/安定剤は、リン酸セチル、セチルリン酸 DE A、ミリスチン酸 TE A、ステアリン酸 TE A、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、リシノール酸カリウム、ヤシ脂肪酸ナトリウム、牛脂脂肪酸ナトリウム、ヒマシ油脂肪酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、およびそれらの混合物である。

【0018】

好ましい実施形態において、本発明における泡安定剤は、いわゆる泡ブースタである。泡ブースタは、発泡体の個々の泡を包囲する液体の表面粘度を上昇させる物質である。これらの薬剤は、一般に髭剃り石鹸、洗髪剤、気泡入浴剤、液体石鹸、ムース、またはエアロゾル用泡剤に用いられる。さらに、膜形成剤または粘度上昇剤も、泡ブースタとして用いることができる。以下の一覧は泡ブースタの例であり、これらは界面活性剤として分類することもできる (INCI 名)。

アセトアミド ME A、アーモンドアミド DE A、アーモンドアミドプロピルアミンオキシド、アーモンドアミドプロピルベタイン、アプリコットアミド DE A、アプリコットアミドプロピルベタイン、アボカドアミド DE A、アボカドアミドプロピルベタイン、ババサアミド DE A、ババサアミドプロピルアミンオキシド、ババサアミドプロピルベタイン、ベヘンアミド DE A、ベヘンアミド ME A、ベヘンアミドプロピルベタイン、ベヘンアミンオキシド、ベヘニルベタイン、カノールアミドプロピルベタイン、カブラミド DE A、カルニチン、セテアリアルコール、セチルアルコール、セチルベタイン、ココミド DE A、ココミド ME A、ココミド MI PA、ココミドエチルベタイン、ココミドプロピルアミンオキシド、ココミドプロピルベタイン、ココミドプロピルヒドロキシスルタイン、ココミンオキシド、カカオアンホジプロピオン酸、ココベタインアミドアンホプロピオネート、ココベタイン、ココ-ヒドロキシスルタイン、ココ-モルホリンオキシド、ヤシアルコール、ココ/オレアミドプロピルベタイン、ココ-スルタイン、ココイルサルコシニアミド DE A、DE A-カカオアンホジプロピオネート、DE A-ラウラミノプロピオネート、デシルアルコール、デシルアミンオキシド、デシルベタイン、ジエタノールアミノオレアミド DE A、ジヒドロキシエチル C8-10 アルコキシプロピルアミンオキシド、ジヒドロキシエチル C9-11 アルコキシプロピルアミンオキシド、ジヒドロキシエチル C12-15 アルコキシプロピルアミンオキシド、ジヒドロキシエチルココミンオキシド、ジヒドロキシエチルラウリンオキシド、ジヒドロキシエチルステアラミンオキシド、ジヒドロキシエチル牛脂アミンオキシド、ジメチコンプロピル PG-ベタイン、カプロアンホジ酢酸二ナトリウム、カプロアンホジプロピオン酸二ナトリウム、カプリルアンホジ酢

10

20

30

40

50

酸二ナトリウム、カプリルアンホジプロピオン酸二ナトリウム、セテアリルスルホコハク  
 酸二ナトリウム、コカミドM I P Aスルホコハク酸二ナトリウム、コカミドP E G - 3ス  
 ルホコハク酸二ナトリウム、コカミノプロピルイミノジ酢酸二ナトリウム、カカオアンホ  
 カルボキシエチルヒドロキシプロピルスルホン酸二ナトリウム、カカオアンホジ酢酸二ナ  
 トリウム、カカオアンホジプロピオン酸二ナトリウム、C 1 2 - 1 5パレススルホコハク  
 酸二ナトリウム、デセス - 5スルホコハク酸二ナトリウム、デセス - 6スルホコハク酸二  
 ナトリウム、水添綿実グリセリドスルホコハク酸二ナトリウム、イソデシルスルホコハク  
 酸二ナトリウム、イソステアラミドM E Aスルホコハク酸二ナトリウム、イソステアラミ  
 ドM I P Aスルホコハク酸二ナトリウム、イソステアロアンホジ酢酸二ナトリウム、イソ  
 ステアロアンホジプロピオン酸二ナトリウム、イソステアリルスルホコハク酸二ナトリウ  
 ム、ラネス - 5スルホコハク酸二ナトリウム、ラウラミドM E Aスルホコハク酸二ナトリ  
 ユム、ラウラミドP E G - 2スルホコハク酸二ナトリウム、ラウレス - 5カルボキシア  
 ンホジ酢酸二ナトリウム、ラウレススルホコハク酸二ナトリウム、ラウレス - 6スルホコハ  
 ク酸二ナトリウム、ラウレス - 9スルホコハク酸二ナトリウム、ラウレス - 1 2スルホコ  
 ハク酸二ナトリウム、ラウロアンホジ酢酸二ナトリウム、ラウロアンホジプロピオン酸二  
 ナトリウム、ラウリルスルホコハク酸二ナトリウム、ミリスタミドM E Aスルホコハク酸  
 二ナトリウム、ノンオキシノール - 1 0スルホコハク酸二ナトリウム、オレアミドM E A  
 スルホコハク酸二ナトリウム、オレアミドM I P Aスルホコハク酸二ナトリウム、オレア  
 ミドP E G - 2スルホコハク酸二ナトリウム、オレオアンホジプロピオン酸二ナトリウム  
 、オレス - 3スルホコハク酸二ナトリウム、オレイルスルホコハク酸二ナトリウム、パル  
 ミトアミドP E G - 2スルホコハク酸二ナトリウム、パルミトールアミドP E G - 2スル  
 ホコハク酸二ナトリウム、P E G - 4コカミドM I P Aスルホコハク酸二ナトリウム、P  
 P G - 2イソデセス - 7カルボキシア  
 ンホジ酢酸二ナトリウム、リシノールアミドM E A  
 スルホコハク酸二ナトリウム、ステアラミドM E Aスルホコハク酸二ナトリウム、ステア  
 ロアンホジ酢酸二ナトリウム、ステアリルスルホコハク酸二ナトリウム、トールアミドM E A  
 スルホコハク酸二ナトリウム、牛  
 脂アミドM E Aスルホコハク酸二ナトリウム、牛脂アンホジ酢酸二ナトリウム、牛脂スル  
 ホコハク酸二ナトリウム、トリデシルスルホコハク酸二ナトリウム、ウンデシレ  
 ンアミドM E Aスルホコハク酸二ナトリウム、ウンデシレンアミドP E G - 2スルホコハ  
 ク酸二ナトリウム、麦芽アミドM E Aスルホコハク酸二ナトリウム、麦芽アミドP E G -  
 2スルホコハク酸二ナトリウム、麦芽アンホジ酢酸二ナトリウム、ジT E AオレアミドP  
 E G - 2スルホコハク酸、ジトリデシルスルホコハク酸ナトリウム、エルカミドプロピル  
 ヒドロキシルタイン、水添牛脂アルコール、水添牛脂アミドD E A、水添牛脂アミンオ  
 キシド、水添牛脂ベタイン、ヒドロキシエチルカルボキシメチルコカミドプロピルアミン  
 、ヒドロキシエチルヒドロキシプロピルC 1 2 - 1 5アルコキシプロピルアミンオキシド  
 、ヒドロキシステアラミドM E A、イソステアラミドD E A、イソステアラミドM E A、  
 イソステアラミドM I P A、イソステアラミドプロピルアミンオキシド、イソステアラミ  
 ドプロピルベタイン、イソステアラミドプロピルホルリンオキシド、ラクトアミドM E  
 A、ラノリンアミドD E A、ラウラミドD E A、ラウラミドM E A、ラウラミドM I P A  
 、ラウラミド/ミリスタミドD E A、ラウラミドプロピルアミンオキシド、ラウラミド  
 プロピルベタイン、ラウラミンオキシド、ラウロアンホジプロピオン酸、ラウリルアルコー  
 ル、ラウリルベタイン、ラウリルヒドロキシルタイン、ラウリルスルタイン、レシチン  
 アミドD E A、リノレンアミドD E A、リノレンアミドM E A、リノレンアミドM I P A  
 、メチルホルリンオキシド、ミンクアミドD E A、ミンクアミドプロピルアミンオキシ  
 ド、ミンクアミドプロピルベタイン、ミリスタミドD E A、ミリスタミドM E A、ミリス  
 タミドM I P A、ミリスタミドプロピルアミンオキシド、ミリスタミドプロピルベタイン  
 、ミリスタミンオキシド、ミリスタミンプロピオン酸、ミリスチルアルコール、ミリスチ  
 ルベタイン、ミリスチル/セチルアミンオキシド、オレアミドD E A、オレアミドM E A  
 、オレアミドM I P A、オレアミドプロピルアミンオキシド、オレアミドプロピルベタイン  
 、オレアミドプロピルヒドロキシルタイン、オレアミンオキシド、オレイルベタイン

10

20

30

40

50

、オリーブアミド D E A、オリーブアミドプロピルアミンオキシド、オリーブアミドプロピルベタイン、パームアミド D E A、パームアミド M E A、パームアミド M I P A、パームアミドプロピルベタイン、パルミトアミド D E A、パルミトアミド M E A、パルミトアミドプロピルアミンオキシド、パルミトアミドプロピルベタイン、パルミトアミンオキシド、パーム核アルコール、パーム核アミド D E A、パーム核アミド M E A、パーム核アミド M I P A、パーム核アミドプロピルベタイン、落花生アミド M E A、落花生アミド M I P A、P E G - 3 コカミド、P E G - 2 水添牛脂アミン、P E G - 3 ラウラミド、P E G - 3 ラウラミドオキシド、P E G - 2 オレアミド、P E G - 3 オレアミド、P E G - 2 オレアミン、P E G - 2 ダイズアミン、P E G - 2 ステアラミン、ジヒドロキシエチルココミンオキシドリン酸カリウム、リシノールアミド D E A、リシノールアミド M E A、リシノールアミド M I P A、リシノールアミドプロピルベタイン、セサミド D E A、セサミドプロピルアミンオキシド、セサミドプロピルベタイン、カプロアンホ酢酸ナトリウム、カプロアンホヒドロキシプロピルスルホン酸ナトリウム、カプロアンホプロピオン酸ナトリウム、カプリロアンホ酢酸ナトリウム、カプリロアンホヒドロキシプロピルスルホン酸ナトリウム、カプリルアンホプロピオン酸ナトリウム、カカオアンホ酢酸ナトリウム、カカオアンホヒドロキシプロピルスルホン酸ナトリウム、カカオアンホプロピオン酸ナトリウム、コーンアンホプロピオン酸ナトリウム、イソステアロアンホ酢酸ナトリウム、イソステアロアンホプロピオン酸ナトリウム、ラウラミドプロピルヒドロキシホスタインナトリウム、ラウラミノプロピオン酸ナトリウム、ラウルイミノジプロピオン酸ナトリウム、ラウロアンホ酢酸ナトリウム、ナトリウム / M E A ラウレス - 2 スルホコハク酸、ミリストアンホ酢酸ナトリウム、オレオアンホ酢酸ナトリウム、オレオアンホヒドロキシプロピルスルホン酸ナトリウム、オレオアンホプロピオン酸ナトリウム、リシノールアンホ酢酸ナトリウム、ステアロアンホ酢酸ナトリウム、ステアロアンホヒドロキシプロピルスルホン酸ナトリウム、ステアロアンホプロピオン酸ナトリウム、トールアンホプロピオン酸ナトリウム、牛脂アンホ酢酸ナトリウム、牛脂脂肪酸ナトリウム、ウンデシレノアンホ酢酸ナトリウム、ウンデシレノアンホプロピオン酸ナトリウム、麦芽アンホ酢酸ナトリウム、ダイズアミド D E A、ダイズアミドプロピルベタイン、ステアラミド A M P、ステアラミド D E A、ステアラミド D E A - ジステアリン酸、ステアラミド M E A、ステアラミド M E A - ステアリン酸、ステアラミド M I P A、ステアラミドプロピルアミンオキシド、ステアラミドプロピルベタイン、ステアラミンオキシド、ステアリルアルコール、ステアリルベタイン、トールアミド D E A、牛脂アミド D E A、牛脂アミド M E A、牛脂アミドプロピルアミンオキシド、牛脂アミドプロピルベタイン、牛脂アミドプロピルヒドロキシスルホベタイン、牛脂アミンオキシド、牛脂ベタイン、T E A - ラウラミノプロピオネート、T E A - ミリストアミノプロピオネート、トリデセス - 2 カルボキサミド M E A、ラウロアンホ P G - 酢酸リン酸クロリド三ナトリウム、ウンデシレンアミド D E A、ウンデシレンアミド M E A、ウンデシレンアミドプロピルアミンオキシド、ウンデシレンアミドプロピルベタイン、麦芽アミド D E A、麦芽アミドプロピルアミンオキシド、麦芽アミドプロピルベタイン。

10

20

30

## 【0019】

本発明の好ましい一実施形態において、本発明の発泡サンスクリーン製剤の発泡組成物は

40

(1) 式  $RO(R^1O)_tZ_x$  を有するアルキル多糖界面活性剤であって、式中、Z は、5 から 6 個の炭素原子を含有する還元糖から誘導された部分、好ましくはグルコース、ガラクトースから誘導された、グルコシル、またはガラクトシル残基、あるいはそれら残基の混合であり；R は、アルキル、アルキルフェニル、ヒドロキシアルキルフェニル、またはヒドロキシアルキル基、あるいはそれらの基の混合からなるグループから選択された疎水性基であって、前記アルキル基は、約 8 から約 20 個の炭素原子、もっとも好ましくは約 12 から約 14 個の炭素原子を含有し；R<sup>1</sup> は、2 から 4 個の炭素原子を含有し、好ましくはエチレン、プロピレン、および / またはグリセリルであり、t は、0 から約 30、好ましくは 0 から約 10、もっとも好ましくは 0 であり；x は、約 1.5 から約 10、好ま

50

しくは1.5から4、もっとも好ましくは1.6から2.7の数である、アルキル多糖界面活性剤、および

(2) 1つまたは複数のカチオン性部分(M)で中和されて式を完成するスルフェート、スルホネート、および/またはカルボキシレート、あるいはそれらの混合物であるアニオン性共界面活性剤であって、好ましくはこのアニオン性共界面活性剤は式 $R^q(SO_3)_y(COO)_zM_q$ を有し、式中、 $R^q$ は、アルキル、アルキルフェニル、ヒドロキシアルキルフェニル、またはヒドロキシアルキル、あるいはそれらの基の混合であって、前記アルキル基は、約6から約30個の炭素原子、好ましくは約10から約18個の炭素原子を含有し、yは、0から約4の数であり、zは、0から約4の数であり、y+zは、少なくとも1であり、Mは、カチオン性部分であり、qは、この式を完成させるように選択された、アニオン性共界面活性剤を含み、ここで(2)と(1)の比は、約1:10から約10:1(すなわち0.1から10)である。これらの界面活性剤混合物は、EP-A-070074に記載されている。その中で、この共界面活性剤がアルキル多糖界面活性剤と相互作用して、安定な泡を提供することが見出されている。

10

#### 【0020】

さらに好ましい他の実施形態において、少なくとも1種の泡ビルダー/安定剤は、発泡性界面活性剤から選択され、好ましくはアルキルグリコシド、アニオン性タンパク質誘導体、または脂肪酸スルホネートから選択される。

#### 【0021】

特に好ましい泡ビルダー/安定剤は、WO98/09611、WO99/27902、およびWO99/45899に記載されているリポアミノ酸などの、アニオン性タンパク質誘導体である。これらのアニオン性タンパク質誘導体のなかで、もっとも好ましいのは、たとえばProteol(商標)Oat(Seppicの商品名)として知られているラウロイルオートムギアミノ酸ナトリウムである。

20

#### 【0022】

原理的には、知られているすべてのUVフィルタが本発明による組成物に適している。親水性フィルタは溶解形態で含まれることができ、疎水性フィルタは固体の形態で、分散された形態で、またはカプセル化された形態で含まれる。特に好ましくは、その生理的安全性がすでに実証されているUVフィルタである。多くの試験済みの物質がUVAおよびUVBフィルタに関して専門の文献から知られている。

30

#### 【0023】

たとえば

ベンジリデンカンファ-誘導体、たとえば

・3-(4'-メチルベンジリデン)-dl-カンファ(たとえばEusolex(登録商標)6300)

・3-ベンジリデンカンファ(たとえばMexoryl(登録商標)SD)

・N-{(2および4)-[(2-オキソボルン-3-イリデン)メチル]ベンジル}アクリルアミドのポリマー(たとえばMexoryl(登録商標)SW)

・N,N,N-トリメチル-4-(2-オキソボルン-3-イリデンメチル)アニリニウムメチルスルフェート(たとえばMexoryl(登録商標)SK)または

40

・-(2-オキソボルン-3-イリデン)トルエン-4-スルホン酸(たとえばMexoryl(登録商標)SL)など、

ベンゾイルまたはジベンゾイルメタン、たとえば

・1-(4-tert-ブチルフェニル)-3-(4-メトキシフェニル)プロパン-1,3-ジオン(たとえばEusolex(登録商標)9020)または

・4-イソプロピルジベンゾイルメタン(たとえばEusolex(登録商標)8020)など、

ベンゾフェノン、たとえば

・2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン(たとえばEusolex(登録商標)4360)または

50

・ 2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン - 5 - スルホン酸およびそのナトリウム塩（たとえば Uv in ul（登録商標）MS - 40）など、

EP - A - 0916335 に記載の 4, 4 - ジアリアルブタジエン、

メトキシ桂皮酸エステル、たとえば

・ オクチルメトキシシナメート（たとえば E u s o l e x（登録商標）2292）

・ イソペンチル 4 - メトキシシナメート、たとえば異性体の混合物として（たとえば N e o H e l i o p a n（登録商標）1000）など、

サリチレート誘導体、たとえば

・ 2 - エチルヘキシルサリチレート（たとえば E u s o l e x（登録商標）OS）、

・ 4 - イソプロピルベンジルサリチレート（たとえば M e g a s o l（登録商標））または

・ 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシルサリチレート（たとえば E u s o l e x（登録商標）HMS）など

・ 4 - アミノ安息香酸および誘導体、たとえば

・ 4 - アミノ安息香酸、

・ 2 - エチルヘキシル 4 - (ジメチルアミノ)ベンゾエート（たとえば E u s o l e x（登録商標）6007）

・ エトキシ化エチル 4 - アミノベンゾエート（たとえば U v i n u l（登録商標）P25）

【0024】

および他の物質、たとえば、

・ 2 - エチルヘキシル 2 - シアノ - 3, 3 - ジフェニルアクリレート（たとえば E u s o l e x（登録商標）OCR）

・ 2 - フェニルベンズイミダゾール - 5 - スルホン酸およびそのカリウム、ナトリウム、トリエタノールアミン塩（たとえば E u s o l e x（登録商標）232）、

・ 3, 3' - (1, 4 - フェニレンジメチレン) - ビス(7, 7 - ジメチル - 2 - オキソピシクロ[2.2.1]ヘプタ - 1 - イルメタンスルホン酸およびその塩（たとえば M e x o r y l（登録商標）SX）、および

・ 2, 4, 6 - トリアニリノ - (p - カルボ - 2' - エチルヘキシル - 1' - オキシ) - 1, 3, 5 - トリアジン（たとえば U v i n u l（登録商標）T - 150）などである。

【0025】

一覧に挙げた化合物は単なる例であるとみなされる。当然ながら、他のUVフィルタも用いることができる。

【0026】

他の適切な有機UVフィルタは、たとえば

・ 2 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - メチル - 6 - (2 - メチル - 3 - (1, 3, 3, 3 - テトラメチル - 1 - (トリメチルシリルオキシ)ジシロキサニル)プロピル)フェノール（たとえば S i l a t r i z o l e（登録商標））、

・ ビス(2 - エチルヘキシル)4, 4' - [(6 - [4 - ((1, 1 - ジメチルエチル)アミノカルボニル) - フェニルアミノ] - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル)ジイミノ]ビスベンゾエート（たとえば U v a s o r b（登録商標）HEB）、

・ (トリメチルシリル) - [トリメチルシリル)オキシ]ポリ[オキシ(ジメチル[および約6%メチル[2 - [p - [2, 2 - ビス(エトキシカルボニル)ビニル]フェノキシ] - 1 - メチレンエチル]、および約1.5%メチル[3 - [p - [2, 2 - ビス(エトキシカルボニル)ビニル)フェノキシ]プロピニル]、および0.1から0.4% (メチル - 水素)シリレン]] (n 60) (CAS No. 207 574 - 74 - 1)、

・ 2, 2' - メチレンビス(6 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル)フェノール) (CAS No. 103 597 - 45 - 1)、

10

20

30

40

50

・ 2, 2' - (1, 4 - フェニレン) ビス (1H - ベンズイミダゾール - 4, 6 - ジスルホン酸、ナトリウム塩) (CAS No. 180 898 - 37 - 7)、および  
 ・ 2, 4 - ビス { [4 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 2 - ヒドロキシル] フェニル } - 6 - (4 - メトキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン (CAS No. 103 597 - 45 -, 187 393 - 00 - 6) である。

【0027】

これらの有機UVフィルタは、通常0.5から20質量%、好ましくは1から15質量%の量で化粧品製剤に混合される。

【0028】

無機UVフィルタとして考えられるものは、二酸化チタン、たとえば被覆二酸化チタンなど (たとえばEusolex (登録商標) T-2000、Eusolex (登録商標) T-AQUA)、酸化亜鉛 (たとえばSachtotec (登録商標))、酸化鉄、および酸化セリウムのグループのものである。これらの無機UVフィルタは、一般に0.5から20質量%、好ましくは2から10質量%の量で化粧品製剤に混合される。

10

【0029】

UVフィルタ特性を有する好ましい化合物は、3 - (4' - メチルベンジリデン) - d1 - カンファー、1 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 3 - (4 - メトキシフェニル) プロパン - 1, 3 - ジオン、4 - イソプロピルジベンゾイルメタン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、オクチルメトキシシンナメート、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシルサリチレート、2 - エチルヘキシル 4 - (ジメチルアミノ) ベンゾエート、2 - エチルヘキシル 2 - シアノ - 3, 3 - ジフェニルアクリレート、2 - フェニルベンズイミダゾール - 5 - スルホン酸、そのカリウム、ナトリウム、トリエタノールアミン塩、および被覆二酸化チタンである。

20

【0030】

上に挙げた2種以上の化合物を組み合わせることによって、UV照射の有害な影響に対する保護作用を最適化することができる。製剤における上述のUVフィルタの組み合わせが、光防護と皮膚に対する特に穏やかな作用を合わせた組成物を提供する。指定されたすべてのUVフィルタは、カプセル化された形態でも用いることができる。特に本発明によれば、カプセル化した形態で疎水性UVフィルタを使用することが有利である。

【0031】

本発明の好ましい実施形態において、組成物は、少なくとも1種の水溶性有機サンスクリーン剤を、好ましくは0.01から20質量%の量で、含む。

30

【0032】

この組成物が少なくとも1種の無機サンスクリーン剤を含む場合、好ましくは少なくとも1種の微粒子無機サンスクリーンが選択され、もっとも好ましくは二酸化亜鉛または二酸化チタンから選択される。

【0033】

したがって上述の1種または複数のUVフィルタがカプセル化された形態で存在する場合は本発明により好ましい。この点に関連して、カプセルが小さく肉眼で認めることのできない場合が有利である。上述の作用を得るために、カプセルが安定であり、カプセル化された有効成分 (UVフィルタ) が周囲に放出されないか、またはわずかな量のみが放出されることも必要である。

40

【0034】

適切なカプセルは、無機または有機ポリマー製の壁を有することができる。たとえば、US 6 242 099 B1は、キチン、キチン誘導体、またはポリヒドロキシル化ポリアミンから作られた球体を用いた適切なカプセルの調製を記載している。本発明によって特に好ましく用いられるカプセルは、出願WO 00 / 09 652、WO 00 / 72 806、およびWO 00 / 71 084に記載されているように、ゾルゲル法によって得ることのできる壁を有する。同様に好ましくは、壁がシリカゲルから作られるカプセルである (シリカ、不定酸化水酸化ケイ素)。対応するカプセルの調製は、たとえば前述の特許出願から当分

50

野の技術者に知られており、前述の特許出願の内容を特に本出願の主題の一部とする。

【0035】

好ましいカプセルは、約10nmから約10000nmまで、好ましくは5000nmまで、もっとも好ましくは2000nmまでの平均粒径を有する。これらのカプセルの最小粒径は、皮膚への浸透を回避するために必要な大きさによって決まる。他方、最大粒径はその適用例の要求によって限定される。カプセルは肉眼で識別されるべきではない。

【0036】

ここでカプセルは、好ましくはカプセル化されたUVフィルタが上記の量で製剤に存在することを確実にする量で本発明による製剤に存在する。

【0037】

本発明の好ましい実施形態において、少なくとも1種の疎水性有機サンスクリーンはカプセル化され、このサンスクリーンは、上述のとおり好ましくは主として有機ポリマー材料または無機酸化物材料からなるカプセルにカプセル化される。

【0038】

本発明の他の好ましい実施形態において、少なくとも1種の疎水性有機サンスクリーンは、表面、好ましくは無機サンスクリーン粒子の表面に付着させることによって固定化されている。このサンスクリーンは、物理的または化学的に結合させることができる。サンスクリーンが表面に化学的に結合している場合、直接に、あるいは有機または無機スペーサを介する、結合であることができる。

【0039】

酸化ストレスまたはフリーラジカルの影響に対する防護作用は、製剤が1種または複数の抗酸化剤を含む場合、さらに改善され得る。

【0040】

専門の文献から知られている用いることのできる多くの試験された物質があり、たとえばアミノ酸（たとえばグリシン、ヒスチジン、チロシン、トリプトファン）およびそれらの誘導体、イミダゾール（たとえばウロカニン酸）およびそれらの誘導体、D、L-カルノシン、D-カルノシン、L-カルノシンなどのペプチドおよびそれらの誘導体（たとえばアンセリン）、カロチノイド、カロチン（たとえばβ-カロチン、α-カロチン、リコピン）およびそれらの誘導体、クロロゲン酸およびその誘導体、リポ酸およびその誘導体（たとえばジヒドロリポ酸）、アウロチオグルコース、プロピルチオウラシルおよび他のチオール（たとえばチオレドキシン、グルタチオン、システイン、シスチン、シスタミンおよびそのグリコシル、N-アセチル、メチル、エチル、プロピル、アミル、ブチルおよびラウリル、パルミトイル、オレイル、γ-リノレイル、コレステリル、およびグリセリルエステル）およびそれらの塩、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、チオジプロピオン酸およびその誘導体（エステル、エーテル、ペプチド、リポド、ヌクレオチド、ヌクレオシド、および塩）、および非常に低い許容用量（たとえばpmolからμmol/kg）のスルホキシミン化合物（たとえばブチオニン-スルホキシイミン、ホモシステイン-スルホキシイミン、ブチオニン-スルホン、ペンタ-、ヘキサ-、およびヘプタチオニン-スルホキシイミン）、さらに（金属）キレート剤（たとえばβ-ヒドロキシ脂肪酸、パルミチン酸、フィチン酸、ラクトフェリン）、α-ヒドロキシ酸（たとえばクエン酸、乳酸、リンゴ酸）、フミン酸、胆汁酸、胆汁抽出物、ピリルピン、ピリベルジン、EDTA、EGTA、およびそれらの誘導体、不飽和脂肪酸およびそれらの誘導体、ビタミンCおよび誘導体（たとえばアスコルビン酸パルミテート、アスコルビン酸リン酸マグネシウム、アスコルビン酸アセテート）、トコフェロールおよび誘導体（たとえばビタミンEアセテート）、ビタミンAおよび誘導体（たとえばビタミンAパルミテート）、およびベンゾイン樹脂のコニフェリルベンゾエート、ルチンおよびルチンの硫酸エステルの塩ならびにその誘導体、β-グリコシルルチン、フェルラ酸、フルフリリジングルシトール、カロシン、ブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、ノルジヒドログアレチン酸、トリヒドロキシブチロフェノン、ケルセチン、尿酸およびその誘導体、マンノースおよびその誘導体、亜鉛およびその誘導体（たとえばZnO

10

20

30

40

50

、 $ZnSO_4$ ）、セレンおよびその誘導体（たとえばセレノメチオニン）、スチルベンおよびその誘導体（たとえばスチルベンオキシド、*trans*-スチルベンオキシド）である。

【0041】

抗酸化剤の混合物も同様に本発明による化粧品製剤における使用に適している。知られている市販の混合物は、たとえば有効成分としてレシチン、L-(+)-アスコルビン酸パルミテート、およびクエン酸を含む混合物（たとえばOxyneX（登録商標）AP）、天然トコフェロール、L-(+)-アスコルビン酸パルミテート、L-(+)-アスコルビン酸、およびクエン酸を含む混合物（たとえばOxyneX（登録商標）K LIQUID）、天然源由来のトコフェロール抽出物、L-(+)-アスコルビン酸パルミテート、L-(+)-アスコルビン酸、およびクエン酸を含む混合物（たとえばOxyneX（登録商標）L LIQUID）、DL-トコフェロール、L-(+)-アスコルビン酸パルミテート、クエン酸、およびレシチンを含む混合物（たとえばOxyneX（登録商標）LM）、またはブチルヒドロキシトルエン（BHT）、L-(+)-アスコルビン酸パルミテート、およびクエン酸を含む混合物（たとえばOxyneX（登録商標）2004）である。

10

【0042】

本発明による製剤は、さらなる成分としてビタミンを含むことができる。好ましくは、ビタミンA、ビタミンAプロピオネート、ビタミンAパルミテート、ビタミンAアセテート、レチノール、ビタミンB、塩化チアミン塩酸塩（ビタミンB<sub>1</sub>）、リボフラビン（ビタミンB<sub>2</sub>）、ニコチンアミド、ビタミンC（アスコルビン酸）、ビタミンD、エルゴカルシフェロール（ビタミンD<sub>2</sub>）、ビタミンE、DL-トコフェロール、トコフェロールEアセテート、コハク酸水素トコフェロール、ビタミンK<sub>1</sub>、エスクリン（ビタミンP活性成分）、チアミン（ビタミンB<sub>1</sub>）、ニコチン酸（ナイアシン）、ピリドキシン、ピリドキサル、ピリドキサミン（ビタミンB<sub>6</sub>）、パントテン酸、ピオチン、葉酸、およびコバラミン（ビタミンB<sub>12</sub>）から選択されたビタミンおよびビタミン誘導体が発明による化粧品製剤に存在し、特に好ましくは、ビタミンAパルミテート、ビタミンC、DL-トコフェロール、トコフェロールEアセテート、ニコチン酸、パントテン酸、およびピオチンである。

20

【0043】

本発明の組成物は、化粧品製剤または薬剤製剤であることができる。

30

【0044】

任意の通常用いられる担体、補助剤、および場合によって他の有効成分を製剤に添加することができる。好ましい補助剤は、保存剤、抗酸化剤、安定剤、溶解促進剤、ビタミン、着色剤、臭気改善剤のグループから得られる。

【0045】

他の典型的な化粧品適用形態は、サンスクリーン、日焼け前および日焼け後組成物である。

【0046】

この化粧品または薬剤製剤に用いることのできるすべての化合物または成分は、知られており、市販され入手可能であるか、または知られている方法によって合成できる。

40

【0047】

本発明による組成物は、特に日光におけるUV成分の有害な影響に対してヒトの皮膚を防護するのに適しており、さらにたとえば皮膚の老化プロセス、および酸化ストレス、すなわち、日光の照射、熱、または他の作用によって生ずるフリーラジカルに起因する損傷、に対する防護を提供する。

【0048】

したがって、太陽光線に起因する皮膚の損傷を予防、特に日光皮膚炎および日光による紅斑を予防するのに適した薬剤を製造するための本発明による組成物の使用が、本発明の他の実施形態である。さらなる実施形態は、太陽光線に起因する皮膚の損傷の化粧予防、特

50

に日光皮膚炎および日光による紅斑の予防である。

【0049】

この製剤は、この種の組成物に通常用いられる種々の補助剤を含むことができ、たとえば増粘剤、軟化剤、保湿剤、界面活性剤、乳化剤、保存剤、香料、ワックス、ラノリン、噴射剤、組成物自体または皮膚を着色する染料および/または顔料、および化粧品に通常用いられる他の成分などである。

【0050】

組成物がエアロゾルとして配合される場合、通常用いられる噴射剤、たとえばアルカン、フルオロアルカン、およびクロロフルオロアルカンなどを用いることができる。

【0051】

この化粧品製剤は、色の濃淡の変化、脱色、または機械的性質の損傷を防ぐために、光化学的損傷に対して髪を保護するために用いることもできる。この場合、適切な製剤は、洗浄用のローション剤または洗髪剤の形態であり、対象となる製剤は洗髪の前または後、染色または脱色の前または後、あるいはパーマネントウェーブの前または後に適用される。さらに、髪をスタイリングまたは処理するためのローションまたはゲルの形態、ブラッシングまたはブローウェーブするためのローションまたはゲルの形態、髪用塗料、パーマネントウェーブ組成物、髪用着色剤または脱色剤の形態の製剤とすることができる。この化粧品製剤は、この種の組成物に用いられる種々の補助剤を含むことができ、たとえば界面活性剤、増粘剤、ポリマー、軟化剤、保存剤、泡安定剤、電解質、有機溶媒、シリコーン誘導体、抗グリース剤、組成物または髪を着色する染料および/または顔料、あるいは髪

10

20

【0052】

太陽光線から皮膚および/あるいは自然な髪、または感作された髪を防護するために、この化粧品組成物は皮膚または髪に適用される。ここで感作された髪とは、パーマネントウェーブ処理、着色プロセス、または脱色プロセスなどの化学的処理を受けた髪を意味するものであると理解される。

【0053】

本発明の組成物は、カプセル化された有機サンスクリーンの水性分散液、および/または無機サンスクリーン粒子の水性分散液を組成物の他の成分と混合することによって製造することができる。サンスクリーンを製造するこの方法は、本発明の他の好ましい実施形態

30

【0054】

以下の例は、本発明の範囲を限定することなく、本発明をより詳細に例示する。これらの例の製剤には、以下の商品名を用いる。

これらの例に用いるシリカカプセルは、出願W000/09652、W000/72806、およびW000/71084に記載されているように、ゾルゲル法によって得ることができる。対応するカプセルの調製は、たとえば前述の特許出願から、当分野の技術者に知られており、前述の特許出願の内容を特に本出願の主題の一部とする。

【実施例】

【0055】

(例1) 日光防護スプレームース剤

【0056】

【表1】

40

	供給元	質量%
A相		
水、二酸化チタン、アルミナ、メタリン酸ナトリウム、フェノキシエタノール、メチルパラベンナトリウム (Eusolex (商標) T aqua)	1	16.5
B相		
フェニルベンズイミダゾールスルホン酸 (Eusolex (商標) 232)	1	3
水酸化ナトリウム	1	0.44
水		10
C相		
CI 77891 (二酸化チタン)、マイカ、シリカ (Tim iron (商標) Splendid gold)	1	1
ラウロイルOATアミノ酸ナトリウム (Proteol (商標) oat)	2	5
ジメチコンコポリオールホスフェート (Pecosil (商標) PS100)	2	0.5
EDTA二ナトリウム	1	0.1
クロルフェネシン	1	0.3
グリセロール	1	3
水 (脱塩水)		全量 100
D相		
シリカカプセルOMC (オクチルメトキシシナメート42%)	1	23

10

## 【0057】

20

手順

A相をC相に分散する。次いで、B相およびD相を添加し、pH = 8で中和する。

供給元 1 Merck

2 Seppic

## 【0058】

(例2) 日光防護スプレームース剤

## 【0059】

## 【表2】

	供給元	質量%
A相		
水、二酸化チタン、アルミナ、メタリン酸ナトリウム、フェノキシエタノール、メチルパラベンナトリウム (Eusolex (商標) T aqua)	1	16
B相		
ラウロイルOATアミノ酸ナトリウム (Proteol (商標) oat)	2	5
EDTA二ナトリウム	1	0.1
クロルフェネシン	1	0.3
グリセロール	1	3
水 (脱塩水)		全量 100
C相		
シリカカプセルOMC (オクチルメトキシシナメート42%)	1	23

30

40

## 【0060】

手順

B相をA相に分散する。次いでC相を添加し、pH = 5.5で中和する。

供給元 1 Merck

2 Seppic

## 【0061】

(例3) 日光防護スプレームース剤

## 【0062】

## 【表3】

	供給元	質量%
A相		
水、二酸化チタン、アルミナ、メタリン酸ナトリウム、フェノキシエタノール、メチルパラベンナトリウム (Eusolex (商標) T aqua)	1	16.5
B相		
フェニルベンズイミダゾールスルホン酸 (Eusolex (商標) 232)	1	3
水酸化ナトリウム	1	0.44
水		10
C相		
ラウロイルOATアミノ酸ナトリウム (Proteol (商標) oat)	2	5
EDTA二ナトリウム	1	0.1
クロルフェネシン	1	0.3
グリセロール	1	3
水 (脱塩水)		全量 100
D相		
シリカカプセルOMC (オクチルメトキシシナメート42%)	1	23

10

## 【0063】

手順

A相をC相に分散する。次いで、B相およびD相を添加し、pH = 8で中和する。

供給元 1 Merck

20

2 Seppic

## 【0064】

適用20分後、Transpore (商標) Tape (3Mの商品名) 上2mg/cm<sup>2</sup>の層に関して測定した平均SPC (3回測定) は22.4である。

## 【0065】

(例4)

Eusolex (商標) T aqua	16.5
Eusolex (商標) 232	3
シリカカプセル中Eusolex (商標) 9020	23
水酸化ナトリウム	0.44
Proteol (商標) oat	5
EDTA二ナトリウム	0.1
クロルフェネシン1	0.3
グリセロール	3
水 (脱塩水)	全量 100

30

## 【0066】

(例5)

Eusolex (商標) T aqua	16.5
Eusolex (商標) 232	3
シリカカプセル中Eusolex (商標) 6300	20
水酸化ナトリウム	0.44
Proteol (商標) oat	5
EDTA二ナトリウム	0.1
クロルフェネシン1	0.3
グリセロール	3
水 (脱塩水)	全量 100

40

## 【0067】

(例6)

Eusolex (商標) T aqua	16.5
Eusolex (商標) 232	3

50

シリカカプセル中Eusolex(商標)OCR	1 2	
シリカカプセル中Eusolex(商標)9020	1 2	
水酸化ナトリウム	0 . 4 4	
Proteol(商標)oat	5	
EDTA二ナトリウム	0 . 1	
クロルフェネシン1	0 . 3	
グリセロール	3	
水(脱塩水)	全量 1 0 0	
【0068】		
(例7)		10
Eusolex(商標)T aqua	1 6 . 5	
Eusolex(商標)232	3	
シリカカプセル中Eusolex(商標)9020/OCR	1 2	
シリカカプセル中Eusolex(商標)6300	1 2	
水酸化ナトリウム	0 . 4 4	
Proteol(商標)oat	5	
EDTA二ナトリウム	0 . 1	
クロルフェネシン1	0 . 3	
グリセロール	3	
水(脱塩水)	全量 1 0 0	20
【0069】		
(例8)		
Eusolex(商標)T-2000	1 2	
Eusolex(商標)232	3	
シリカカプセル中Eusolex(商標)9020	2 3	
水酸化ナトリウム	0 . 4 4	
Proteol(商標)oat	5	
EDTA二ナトリウム	0 . 1	
クロルフェネシン1	0 . 3	
グリセロール	3	
水(脱塩水)	全量 1 0 0	30

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
13 February 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/011238 A2

- (51) International Patent Classification: A61K 7/42 (81) Designated States (national): AU, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/EP02/08010 (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KR, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) International Filing Date: 18 July 2002 (18.07.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 01117748.2 31 July 2001 (31.07.2001) EP
- (71) Applicant (for all designated States except US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

- (72) Inventor: and  
(75) Inventor/Applicant (for US only): HARIVEL, Anne-Cécile [FR/FR], 9, rue de la Mairie, F-94370 Sucy-en-Brie (FR).
- (74) Common Representative: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

**Published:**  
without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/011238 A2

(54) Title: SUNSCREEN COMPOSITION

(57) Abstract: The present invention relates to a foamable aqueous composition having UV protection properties comprising at least one hydrophobic organic sunscreen agent and at least one foam builder / stabiliser.

- 1 -

**Sunscreen composition**

The present invention relates to sunscreen compositions.

5 A suntan of the skin to whatever degree is regarded in today's society as attractive and as an expression of vigour and sportiness. As well as this desired effect of the sun on the skin, a number of undesired secondary effects arise, such as sunburn or premature skin ageing and the development of wrinkles. In the meantime, a number of performance UV  
10 filters have been developed which, applied to the skin in the form of creams, lotions or gels, can effectively delay the development of sunburn even when the incidence of solar rays is relatively high. The UV filter present in the pharmaceutical or cosmetic composition forms a film or a layer on the surface of the skin and does not penetrate into deeper skin  
15 layers with other care substances present in the composition. Known UV filters or sun protection agents thus act only by absorbing certain regions of sunlight, meaning that this radiation cannot penetrate into deeper layers of the skin. As is known, the most hazardous part of solar radiation is formed by the ultraviolet rays having a wavelength of less than 400 nm. The lower  
20 limit of the ultraviolet rays which reach the surface of the earth is limited by the absorption in the ozone layer to about 280 nm. The sun protection filters which are nowadays customary in cosmetics absorb in a wavelength range from 280 to 400 nm. This range includes UV-B rays having a wavelength between 280 and 320 nm, which play a decisive role in the  
25 formation of a solar erythema, and also UV-A rays, having a wavelength between 320 and 400 nm, which tan the skin but also age it, favour the triggering of an erythematous reaction or can exacerbate this reaction in certain people or even trigger phototoxic or photoallergic and irritative reactions.

30 The object of care cosmetics is wherever possible to obtain the impression of a youthful skin. In principle, there are various ways of achieving this object. For example, existing skin damage, such as irregular pigmentation or the development of wrinkles can be smoothed out by covering powders  
35 or creams. Another approach is to protect the skin against environmental influences which lead to permanent damage and thus ageing of the skin. The idea is therefore to intervene in a preventative manner and thus to delay the ageing process. One example of this is the UV filters already

WO 03/011238

PCT/EP02/08010

- 2 -

mentioned which, as a result of absorption of certain wavelength regions, prevent or at least reduce skin damage. Depending on the position of their absorption maxima, UV absorbers for cosmetic and dermatological compositions are divided into UV-A and UV-B absorbers. UV-A absorbers are usually also absorbing in the UV-B region and thus alternatively also being referred to as broad-band absorbers or broad-band filters.

Of decisive importance for the formulation is the solubility of the filter substances in the oil and water phases since it is necessary, particularly for establishing a high protection factor, to incorporate filters into all phases of the formulation. The oil-soluble UV-B filters include isooctyl methoxycinnamate, isoamyl methoxycinnamate and methylbenzylidene-camphor. Examples of water-soluble UV filters are, in particular, the salts of 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid, the use of which as UV ray filter has already been described in German Reichspatent No. 676 103.

In DE-A-199 55 375 a foamable sunscreen formulation being a oil-in-water-emulsion in a foam dispenser is described. The emulsion contains 2-50 % by weight of a oil phase and 50 to 98 % by weight of a water phase, wherein the water phase contains a surfactant and the emulsion contains 1-40 % by weight of UV filters being divided between the oil and water phase in a manner that the water phase contains 0 to 10 % by weight of the filters and the oil phase contains 1 to 30 % by weight of the filters.

In the European patent application EP-A-0 193 932 a sunscreen composition for hair protection is disclosed. The composition comprises a mousse base or concentrate containing a sunscreen agent therein, said mousse base or concentrate comprising a cationic surfactant substantive to hair and a non-ionic film former which in combination with non-ionic surfactant produces foam in the composition and upon application to hair forms a coating thereon. The composition is limited to water soluble or at least water miscible sunscreen agents.

There was therefore a need for a foamable sunscreen composition with high sun protection factor (SPF) without giving an oily feeling when applied to the skin.

WO 03/011238

PCT/EP02/08010

- 3 -

It has now surprisingly been found that this can be achieved with a aqueous composition comprising hydrophobic organic sunscreen agents and foam builder / stabilisers.

5 The present invention thus firstly provides a foamable aqueous composition having UV protection properties comprising at least one hydrophobic organic sunscreen agent and at least one foam builder / stabiliser.

10 Advantages of the compositions according to our invention are:

- High Sun protection factor (SPF).
- Good photostability of the composition.
- Hydrophobic UV filters are present in a purely aqueous formulation.
- The oily impression which is often perceived as unpleasant upon  
15 application of the preparation comprising hydrophobic UV filters is prevented.
- Good applicability due to stable foam.

The foamable composition according to our invention is able to be foamed  
20 up with or without an propellant. According to our invention it is especially preferred if the foam is produced without the use of a organic propellant. Sprays using organic propellents may not be stored in direct sun or at higher temperatures; conditions that for example can often be found on the beach during summer. An advantage of preferred compositions according  
25 to our invention is that they may be stored and used even under these conditions.

Therefore an embodiment of our invention is a kit of parts comprising a foam dispenser and a composition according to our invention. Suitable  
30 foam dispensers are known to those skilled in the art. A preferred dispenser for this kit-of-parts is described in WO 00/78629.

The dispenser of WO 00/78629 is suitable for dispensing a liquid, in particular in the form of a foam, and comprises at least a liquid container  
35 and a dispensing assembly which is coupled thereto at least in liquid-tight manner. A preferred dispensing assembly comprises a liquid pump with a liquid inlet and a liquid outlet and an actuating head. The actuating head comprises an outlet passage and a dispensing opening for dispensing the

WO 03/011238

PCT/EP02/08010

- 4 -

liquid, while the actuating head furthermore comprises a closed, circumferential protective cap. The aerosol furthermore comprises a circumferential recess, into which the protective cap can move, which recess comprises a closed inner wall, an outer wall and a base. Preferably one or more outlet openings are present in the vicinity of the base of the recess, in which aerosol the shape of the recess is such that the inner wall, on the side which is remote from the base, is at a radial distance  $p$  from the protective cap, which distance  $p$  is greater than the usual clearance distance of the protective cap with respect to the inner wall. The disclosure of WO 00/78629 is enclosed herein by reference.

Preferred compositions are included in a foam dispenser, preferably in a foam dispenser that requires no organic propellant as described above.

As foam builders / stabilisers according to our invention in general all substances able to build or stabilise a foam may be used. Those substances in general are known to those skilled in the art. Preferred foam builders / stabilisers are those which are skin tolerant or even more preferably give a benefit to the skin.

The foam builders / stabilisers are usually present in an amount of about 0.01 to 20 % by weight, preferably in an amount of 0.1 to 5 % by weight and even more preferred in an amount of 0.1 to 3 % by weight.

In one embodiment of the invention preferred foam builders / stabilisers are cetyl phosphate, DEA cetyl phosphate, TEA myristate, TEA stearate, magnesium stearate, sodium stearate, potassium laurate, potassium ricinoleate, sodium cocoate, sodium tallowate, potassium castorate, sodium oleate and mixtures thereof.

In an preferred embodiment the foam stabilisers according to our invention are so called foam boosters. Foam boosters are substances which increase the surface viscosity of the liquid which surrounds the individual bubbles in a foam. These agents are commonly used in shaving soaps, shampoos, bubble baths, liquid soaps, mousses, or aerosol-dispensed foams. Also *Film Formers* or *Viscosity-Increasing Agents* maybe used as foam boosters. The listing below gives examples for foam boosters which can also be classified as surfactants (INCI names):

WO 03/011238

PCT/EP02/08010

- 5 -

Acetamide MEA, Almondamide DEA, Almondamidopropylamine Oxide,  
 Almondamidopropyl Betaine, Apricotamide DEA, Apricotamidopropyl  
 Betaine, Avocadamide DEA, Avocadamidopropyl Betaine, Babassuamide  
 5 DEA, Babassuamidopropylamine Oxide, Babassuamidopropyl Betaine,  
 Behenamide DEA, Behenamide MEA, Behenamidopropyl Betaine,  
 Behenamine Oxide, Behenyl Betaine, Canolamidopropyl Betaine,  
 Capramide DEA, Carnitine, Cetearyl Alcohol, Cetyl Alcohol, Cetyl Betaine,  
 Cocamide DEA, Cocamide MEA, Cocamide MIPA, Cocamidoethyl Betaine,  
 Cocamidopropylamine Oxide, Cocamidopropyl Betaine, Cocamidopropyl  
 10 Hydroxysultaine, Cocamine Oxide, Cocoamphodipropionic Acid,  
 Cocobetainamido Amphopropionate, Coco-Betaine, Coco-Hydroxysultaine,  
 Coco-Morpholine Oxide, Coconut Alcohol, Coco/Oleamidopropyl Betaine,  
 Coco-Sultaine, Cocoyl Sarcosinamide DEA, DEA-Cocoamphodipropionate,  
 DEA-Lauraminopropionate, Decyl Alcohol, Decylamine Oxide, Decyl  
 15 Betaine, Diethanolaminooleamide DEA, Dihydroxyethyl C8-10  
 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C9-11 Alkoxypropylamine Oxide,  
 Dihydroxyethyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl  
 Cocamine Oxide, Dihydroxyethyl Lauramine Oxide, Dihydroxyethyl  
 Stearamine Oxide, Dihydroxyethyl Tallowamine Oxide, Dimethicone Propyl  
 20 PG-Betaine, Disodium Caproamphodiacetate, Disodium  
 Caproamphodipropionate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium  
 Caprylamphodipropionate, Disodium Cetearyl Sulfosuccinate, Disodium  
 Cocamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Cocamido PEG-3  
 Sulfosuccinate, Disodium Cocaminopropyl Iminodiacetate,  
 25 Disodium Cocoamphocarboxyethylhydroxypropylsulfonate, Disodium  
 Cocoamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium C12-  
 15 Pareth Sulfosuccinate, Disodium Deceth-5 Sulfosuccinate, Disodium  
 Deceth-6 Sulfosuccinate, Disodium Hydrogenated Cottonseed Glyceride  
 Sulfosuccinate, Disodium Isodecyl Sulfosuccinate, Disodium Isostearamido  
 30 MEA-Sulfosuccinate, Disodium Isostearamido MIPA-Sulfosuccinate,  
 Disodium Isostearoamphodiacetate, Disodium  
 Isostearoamphodipropionate, Disodium Isostearyl Sulfosuccinate,  
 Disodium Laneth-5 Sulfosuccinate, Disodium Lauramido MEA-  
 Sulfosuccinate, Disodium Lauramido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium  
 35 Laureth-5 Carboxyamphodiacetate, Disodium Laureth Sulfosuccinate,  
 Disodium Laureth-6 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-9 Sulfosuccinate,  
 Disodium Laureth-12 Sulfosuccinate, Disodium Lauroamphodiacetate,  
 Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Lauryl Sulfosuccinate,

WO 03/011238

PCT/EP02/08010

- 6 -

Disodium Myristamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Nonoxynol-10  
 Sulfosuccinate, Disodium Oleamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium  
 Oleamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Oleamido PEG-2  
 Sulfosuccinate, Disodium Oleoamphodipropionate, Disodium Oleth-3  
 5 Sulfosuccinate, Disodium Oleyl Sulfosuccinate, Disodium Palmitamido  
 PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Palmitoleamido PEG-2 Sulfosuccinate,  
 Disodium PEG-4 Cocamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium PPG-2-  
 Isodeceth-7 Carboxyamphodiacetate, Disodium Ricinoleamido MEA-  
 Sulfosuccinate, Disodium Stearamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium  
 10 Stearoamphodiacetate, Disodium Stearyl Sulfosuccinamate, Disodium  
 Stearyl Sulfosuccinate, Disodium Tallamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium  
 Tallowamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Tallowamphodiacetate,  
 Disodium Tallow Sulfosuccinamate, Disodium Tridecylsulfosuccinate,  
 Disodium Undecylenamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium  
 15 Undecylenamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Wheat Germamido  
 MEA-Sulfosuccinate, Disodium Wheat Germamido PEG-2 Sulfosuccinate,  
 Disodium Wheatgermamphodiacetate, Di-TEA-Oleamido PEG-2  
 Sulfosuccinate, Ditridecyl Sodium Sulfosuccinate, Erucamidopropyl  
 Hydroxysultaine, Hydrogenated Tallow Alcohol, Hydrogenated  
 20 Tallowamide DEA, Hydrogenated Tallowamine Oxide, Hydrogenated  
 Tallow Betaine, Hydroxyethyl Carboxymethyl Cocamidopropylamine,  
 Hydroxyethyl Hydroxypropyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide,  
 Hydroxystearamide MEA, Isostearamide DEA, Isostearamide MEA,  
 Isostearamide MIPA, Isostearamidopropylamine Oxide,  
 25 Isostearamidopropyl Betaine, Isostearamidopropyl Morpholine Oxide,  
 Lactamide MEA, Lanolinamide DEA, Lauramide DEA, Lauramide MEA,  
 Lauramide MIPA, Lauramide/Myristamide DEA, Lauramidopropylamine  
 Oxide, Lauramidopropyl Betaine, Lauramine Oxide,  
 Lauroamphodipropionic Acid, Lauryl Alcohol, Lauryl Betaine, Lauryl  
 30 Hydroxysultaine, Lauryl Sultaine, Lecithinamide DEA, Linoleamide DEA,  
 Linoleamide MEA, Linoleamide MIPA, Methyl Morpholine Oxide,  
 Minkamide DEA, Minkamidopropylamine Oxide, Minkamidopropyl Betaine,  
 Myristamide DEA, Myristamide MEA, Myristamide MIPA,  
 Myristamidopropylamine Oxide, Myristamidopropyl Betaine, Myristamine  
 35 Oxide, Myristaminopropionic Acid, Myristyl Alcohol, Myristyl Betaine,  
 Myristyl/Cetyl Amine Oxide, Oleamide DEA, Oleamide MEA, Oleamide  
 MIPA, Oleamidopropylamine Oxide, Oleamidopropyl Betaine,  
 Oleamidopropyl Hydroxysultaine, Oleamine Oxide, Oleyl Betaine,

WO 03/011238

PCT/EP02/08010

- 7 -

Olivamide DEA, Olivamidopropylamine Oxide, Olivamidopropyl Betaine, Palmamide DEA, Palmamide MEA, Palmamide MIPA, Palmamidopropyl Betaine, Palmitamide DEA, Palmitamide MEA, Palmitamidopropylamine Oxide, Palmitamidopropyl Betaine, Palmitamine Oxide, Palm Kernel

5 Alcohol, Palm Kernelamide DEA, Palm Kernelamide MEA, Palm Kernelamide MIPA, Palm Kernelamidopropyl Betaine, Peanutamide MEA, Peanutamide MIPA, PEG-3 Cocamide, PEG-2 Hydrogenated Tallow Amine, PEG-3 Lauramide, PEG-3 Lauramide Oxide, PEG-2 Oleamide, PEG-3 Oleamide, PEG-2 Oleamine, PEG-2 Soyamine, PEG-2 Stearamine,

10 Potassium Dihydroxyethyl Cocamine Oxide Phosphate, Ricinoleamide DEA, Ricinoleamide MEA, Ricinoleamide MIPA, Ricinoleamidopropyl Betaine, Sesamide DEA, Sesamidopropylamine Oxide, Sesamidopropyl Betaine, Sodium Caproamphoacetate, Sodium Caproamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Caproamphopropionate, Sodium Capryloamphoacetate, Sodium Capryloamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Capryloamphopropionate, Sodium Cocoamphoacetate, Sodium Cocoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Cocoamphopropionate, Sodium Cornamphopropionate, Sodium Isostearoamphoacetate, Sodium Isostearoamphopropionate, Sodium Lauramidopropyl Hydroxyphostaine, Sodium Lauraminopropionate, Sodium Lauriminodipropionate, Sodium Lauroamphoacetate, Sodium/MEA Laureth-2 Sulfosuccinate, Sodium Myristoamphoacetate, Sodium Oleoamphoacetate, Sodium Oleoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Oleoamphopropionate, Sodium Ricinoleoamphoacetate, Sodium Stearoamphoacetate, Sodium Stearoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Stearoamphopropionate, Sodium Tallamphopropionate, Sodium Tallowamphoacetate, Sodium Tallowate, Sodium Undecylenoamphoacetate, Sodium Undecylenoamphopropionate, Sodium Wheat Germamphoacetate, Soyamide DEA, Soyamidopropyl Betaine, Stearamide AMP, Stearamide DEA, Stearamide DEA-Distearate, Stearamide MEA, Stearamide MEA-Stearate, Stearamide MIPA, Stearamidopropylamine Oxide, Stearamidopropyl Betaine, Stearamine Oxide, Stearyl Alcohol, Stearyl Betaine, Tallamide DEA, Tallowamide DEA, Tallowamide MEA, Tallowamidopropylamine Oxide, Tallowamidopropyl

35 Betaine, Tallowamidopropyl Hydroxysultaine, Tallowamine Oxide, Tallow Betaine, TEA-Lauraminopropionate, TEA-Myristaminopropionate, Trideceth-2 Carboxamide MEA, Trisodium Lauroampho PG-Acetate Phosphate Chloride, Undecylenamide DEA, Undecylenamide MEA,

WO 03/011238

PCT/EP02/08010

- 8 -

Undecylenamidopropylamine Oxide, Undecylenamidopropyl Betaine, Wheat Germamide DEA, Wheat Germamidopropylamine Oxide, Wheat Germamidopropyl Betaine.

- 5 In one preferred embodiment of our invention the foaming composition of our foaming sunscreen formulation comprises
- (1) an alkylpolysaccharide surfactant having the formula  $RO(R^1O)_tZ_x$ ,  
wherein Z is a moiety derived from a reducing saccharide containing  
10 from 5 to 6 carbon atoms, preferably a glucose, galactose, glucosyl, or galactosyl residue or mixtures thereof; R is a hydrophobic group selected from the group consisting of alkyl, alkyl phenyl, hydroxyalkyl phenyl or hydroxyalkyl groups or mixtures thereof in which said alkyl groups contain from about 8 to about 20 carbon atoms, most preferably from about 12 to about 14 carbon atoms; R<sup>1</sup> contains from 2 to 4  
15 carbon atoms, preferably ethylene, propylene and/or glyceryl, t is from 0 to about 30, preferably 0 to about 10, most preferably 0; wherein x is a number from about 1.5 to about 10, preferably 1.5 to 4, most preferably 1.6 to 2.7; and
- (2) an anionic cosurfactant which is a sulfate, sulfonate and/or carboxylate  
20 or mixtures thereof neutralized with one or more cationic moieties (M) to complete the formula, preferably the anionic cosurfactant has the formula  $R^9(SO_3)_y(COO)_zM_q$ ; wherein R<sup>9</sup> is an alkyl, alkylphenyl, hydroxyalkylphenyl or hydroxyalkyl, or mixtures thereof, said alkyl groups containing from about 6 to about 30 carbon atoms, preferably  
25 about 10 to about 18 carbon atoms; y is a number from 0 to about 4, z is a number from 0 to about 4, y + z is at least 1, and M is a cationic moiety with q being selected to complete the formula, wherein the ration of (2) to (1) is from about 1:10 to about 10:1 (i.e., 0.1 to 10.0).  
30 These surfactants mixtures are described in EP-A-070 074. It was found there that the cosurfactants interact with the alkylpolysaccharide surfactant to provide a stable foam.

In another even more preferred embodiment at least one foam  
builder / stabiliser is selected from foaming surfactants, preferably from  
35 alkylglycosides, anionic protein derivatives or fatty acid sulfonates.

An especially preferred foam builder / stabilisers are anionic protein derivatives, such as lipoaminoacids described in WO 98/09611,

WO 03/011238

PCT/EP02/08010

- 9 -

WO 99/27902 and WO 99/45899. Most preferred under these anionic protein derivatives are sodium lauroyl oat amino acids, for example known as Proteol™ Oat (Tradename of Seppic).

- 5 In principle, all known UV filters are suitable for compositions according to our invention. Hydrophilic filters can be included in soluted form, while hydrophobic filters are included either in solid, dispersed or in encapsulated form. Particular preference is given to those UV filters whose physiological safety has already been demonstrated. There are many tried and tested
- 10 substances known from the specialist literature for both UVA and also UVB filters, e.g.

Benzylidenecamphor derivatives, such as

- 3-(4'-methylbenzylidene)-dl-camphor (e.g. Eusolex® 6300),
  - 15 - 3-benzylidenecamphor (e.g. Mexoryl® SD),
  - polymers of N-[(2 and 4)-(2-oxoborn-3-ylidene)-methyl]benzyl]acrylamide (e.g. Mexoryl® SW),
  - N,N,N-trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenemethyl)anilinium methylsulfate (e.g. Mexoryl® SK) or
  - 20 -  $\alpha$ -(2-oxoborn-3-ylidene)toluene-4-sulfonic acid (e.g. Mexoryl® SL),
- benzoyl- or dibenzoylmethanes, such as
- 1-(4-tert-butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propane-1,3-dione (e.g. Eusolex® 9020) or
  - 4-isopropylidibenzoylmethane (e.g. Eusolex® 8020),
  - 25 benzophenones, such as
  - 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone (e.g. Eusolex® 4360) or
  - 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulfonic acid and its sodium salt (e.g. Uvinul® MS-40),
- 4,4'-diarylbutadienes as described in EP-A-0 916 335,
- 30 methoxycinnamic esters, such as
- octyl methoxycinnamate (e.g. Eusolex® 2292),
  - isopentyl 4-methoxycinnamate, e.g. as a mixture of the isomers (e.g. Neo Heliopan® 1000),
- salicylate derivatives, such as
- 35 - 2-ethylhexyl salicylate (e.g. Eusolex® OS),
  - 4-isopropylbenzyl salicylate (e.g. Megasol®) or
  - 3,3,5-trimethylcyclohexyl salicylate (e.g. Eusolex® HMS),
  - 4-aminobenzoic acid and derivatives, such as

WO 03/011238

PCT/EP02/08010

- 10 -

- 4-aminobenzoic acid,
  - 2-ethylhexyl 4-(dimethylamino)benzoate (e.g. Eusolex® 6007),
  - ethoxylated ethyl 4-aminobenzoate (e.g. Uvinul® P25),
- 5 and further substances, such as
- 2-ethylhexyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate (e.g. Eusolex® OCR),
  - 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid, and its potassium, sodium and triethanolamine salts (e.g. Eusolex® 232),
  - 3,3'-(1,4-phenylenedimethylene)-bis(7,7-dimethyl-2-
  - 10 oxobicyclo[2.2.1]hept-1-ylmethanesulfonic acid and its salts (e.g. Mexoryl® SX) and
  - 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazine (e.g. Uvinul® T 150).

15 The compounds given in the list are only to be regarded as examples. It is of course also possible to use other UV filters.

Further suitable organic UV filters are, for example,

- 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyloxy)disiloxanyl)propyl)phenol (e.g. Silatrizole®),
- 20 - bis(2-ethylhexyl) 4,4'-[[6-[[4-[(1,1-dimethylethyl)aminocarbonyl]-phenylamino]-1,3,5-triazine-2,4-diyl]diimino]bisbenzoate (e.g. Uvasorb® HEB),
- $\alpha$ -(trimethylsilyl)- $\omega$ -[trimethylsilyloxy]poly[oxy(dimethyl [and about
- 25 methyl[2-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy]-1-methylen-ethyl] and about 1.5% methyl[3-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)-vinyl]phenoxy]propenyl] and 0.1 to 0.4% (methylhydrogen]silylene]] (n=60) (CAS No. 207 574-74-1)
- 2,2'-methylenebis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol) (CAS No. 103 597-45-1)
- 30 - 2,2'-(1,4-phenylene)bis(1H-benzimidazol-4,6-disulfonic acid, monosodium salt) (CAS No. 180 898-37-7) and
- 2,4-bis[[4-(2-ethylhexyloxy)-2-hydroxy]phenyl]-6-(4-methoxy-phenyl)-1,3,5-triazine (CAS No. 103 597-45-, 187 393-00-6).

35

These organic UV filters are usually incorporated into cosmetic formulations in an amount of from 0.5 to 20% by weight, preferably 1 - 15%.

WO 03/011238

PCT/EP02/08010

- 11 -

Conceivable as inorganic UV filters are those from the group of titanium dioxides, such as, for example, coated titanium dioxide (e.g. Eusolex<sup>®</sup> T-2000, Eusolex<sup>®</sup> T-AQUA), zinc oxides (e.g. Sachtolec<sup>®</sup>), iron oxides and also cerium oxides. These inorganic UV filters are generally incorporated into cosmetic formulations in an amount of from 0.5 to 20% by weight, preferably 2 - 10%.

Preferred compounds with UV-filtering properties are 3-(4'-methylbenzylidene)-dl-camphor, 1-(4-tert-butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propane-1,3-dione, 4-isopropylidibenzoylmethane, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, octyl methoxycinnamate, 3,3,5-trimethylcyclohexyl salicylate, 2-ethylhexyl 4-(dimethylamino)benzoate, 2-ethylhexyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate, 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid, its potassium, sodium and triethanolamine salts and coated titanium dioxide.

By combining two or more compounds listed above it is possible to optimize the protective action against harmful effects of UV radiation. The combination of the above-mentioned UV filters in a formulation gives a composition which combines light protection with particular mildness to the skin. All of the UV filters specified can also be used in encapsulated form. In particular according to our invention it is advantageous to use hydrophobic UV filters in encapsulated form.

In a preferred embodiment of our invention, the composition comprises at least one water-soluble organic sunscreen agent, preferably in an amount from 0.01 to 20 % by weight.

It is also preferred, if the composition comprises at least one inorganic sunscreen agent, preferably at least one microparticulate inorganic sunscreen, most preferably selected from zinc or titanium dioxide.

It is therefore preferred according to the invention if one or more of the above-mentioned UV filters are present in encapsulated form. In this connection, it is advantageous if the capsules are so small that they can not be observed with the naked eye. To achieve the above-mentioned effects, it is also necessary for the capsules to be sufficiently stable and not

WO 03/011238

PCT/EP02/08018

- 12 -

to release the encapsulated active ingredient (UV filter) into the surroundings, or to release it only to a slight extent.

Suitable capsules can have walls made of inorganic or organic polymers.

5 For example, US 6,242,099 B1 describes the preparation of suitable capsules with balls made of chitin, chitin derivatives or polyhydroxylated polyamines. Capsules which are to be used particularly preferably according to the invention have walls which can be obtained by a sol-gel process, as is described in the applications WO 00/09652, WO 00/72806  
10 and WO 00/71084. Preference is given here in turn to capsules whose walls are made of silica gel (silica; undefined silicon oxide hydroxide). The preparation of corresponding capsules is known to the person skilled in the art, for example, from the cited patent applications, the contents of which also expressly belonging to the subject-matter of the present application.

15 Preferred capsules have a average particle size in the range from about 10 nm up to about 10000 nm, preferably up to 5000 nm and most preferred up to 2000 nm. The minimal particle size of those capsules depends on necessary size to prevent penetration of the skin. On the other side, the  
20 maximum particle size is limited by the application needs. The capsules shouldn't be discernible with blank eyes.

Here, the capsules are present in formulations according to the invention preferably in amounts which ensure that the encapsulated UV filters are  
25 present in the formulation in the amounts given above.

In a preferred embodiment of our invention at least one hydrophobic organic sunscreen is encapsulated, wherein the sunscreen is preferably  
30 encapsulated in capsules mainly consisting of organic polymeric materials or inorganic oxidic materials as described above.

In another preferred embodiment of our invention at least one hydrophobic organic sunscreen is immobilised by being attached to a surface, preferably to the surface of inorganic sunscreen particles. The sunscreen  
35 can be attached physically or chemically bonded. If the sunscreen is chemically bonded to the surface this may be directly or via an organic or inorganic spacer group.

WO 03/011238

PCT/EP02/08010

- 13 -

The protecting action against oxidative stress or against the effect of free radicals can be further improved if the formulation comprises one or more antioxidants.

- 5 There are many tried and tested substances known from the specialist literature which can be used, e.g. amino acids (e.g. glycine, histidine, tyrosine, tryptophan) and derivatives thereof, imidazoles (e.g. urocanic acid) and derivatives thereof, peptides, such as D,L-carnosine, D-carnosine, L-carnosine and derivatives thereof (e.g. anserine), carotinoids, carotenes (e.g.  $\alpha$ -carotene,  $\beta$ -carotene, lycopene) and derivatives thereof, chlorogenic acid and derivatives thereof, lipoic acid and derivatives thereof (e.g. dihydrolipoic acid), aurothioglucose, propylthiouracil and other thiols (e.g. thioredoxin, glutathione, cysteine, cystine, cystamine and the glycosyl, N-acetyl, methyl, ethyl, propyl, amyl, butyl and lauryl, palmitoyl, oleyl,  $\gamma$ -linoleyl, cholesteryl and glycerylestere thereof), and salts thereof, dilauryl thiodipropionate, distearyl thiodipropionate, thiodipropionic acid and derivatives thereof (esters, ethers, peptides, lipids, nucleotides, nucleosides and salts), and sulfoximine compounds (e.g. buthionine-sulfoximine, homocysteine-sulfoximine, buthionine-sulfone, penta-, hexa- and heptathionine-sulfoximine) in very low tolerated doses (e.g. pmol to  $\mu$ mol/kg), and also (metal) chelating agents, (e.g.  $\alpha$ -hydroxy fatty acids, palmitic acid, phytic acid, lactoferrin),  $\alpha$ -hydroxy acids (e.g. citric acid, lactic acid, malic acid), humic acid, bile acid, bile extracts, bilirubin, biliverdin, EDTA, EGTA and derivatives thereof, unsaturated fatty acids and derivatives thereof, vitamin C and derivatives (e.g. ascorbyl palmitate, magnesium ascorbyl phosphate, ascorbyl acetate), tocopherols and derivatives (e.g. vitamin E acetate), vitamin A and derivatives (e.g. vitamin A palmitate), and coniferyl benzoate of benzoin resin, rutin and salts of the sulfuric ester of rutin and derivatives thereof,  $\alpha$ -glycosyl rutin, ferulic acid, furfurylidineglucitol, carosine, butylhydroxytoluene, butylhydroxyanisol, nordihydroguaretic acid, trihydroxybutyrophenone, quercetin, uric acid and derivatives thereof, mannose and derivatives thereof, zinc and derivatives thereof (e.g. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>), selenium and derivatives thereof (e.g. selenomethionine), stilbenes and derivatives thereof (e.g. stilbene oxide, trans-stilbene oxide).
- 10  
15  
20  
25  
30  
35

Mixtures of antioxidants are likewise suitable for use in the cosmetic formulations according to the invention. Known and commercial mixtures

- 14 -

are, for example, mixtures comprising, as active ingredients, lecithin, L-(+)-ascorbyl palmitate and citric acid (e.g. Oxyne<sup>®</sup> AP), natural tocopherols, L-(+)-ascorbyl palmitate, L-(+)-ascorbic acid and citric acid (e.g. Oxyne<sup>®</sup> K LIQUID), tocopherol extracts from natural sources, L-(+)-ascorbyl palmitate, L-(+)-ascorbic acid and citric acid (e.g. Oxyne<sup>®</sup> L LIQUID), DL- $\alpha$ -tocopherol, L-(+)-ascorbyl palmitate, citric acid and lecithin (e.g. Oxyne<sup>®</sup> LM) or butylhydroxytoluene (BHT), L-(+)-ascorbyl palmitate and citric acid (e.g. Oxyne<sup>®</sup> 2004).

10 The formulations according to the invention can comprise vitamins as further ingredients. Preferably, vitamins and vitamin derivatives chosen from vitamin A, vitamin A propionate, vitamin A palmitate, vitamin A acetate, retinol, vitamin B, thiamine chloride hydrochloride (vitamin B<sub>1</sub>), riboflavin (vitamin B<sub>2</sub>) nicotinamide, vitamin C (ascorbic acid), vitamin D,  
15 ergocalciferol (vitamin D<sub>2</sub>), vitamin E, DL- $\alpha$ -tocopherol, tocopherol E acetate, tocopherol hydrogensuccinate, vitamin K<sub>1</sub>, esculin (vitamin P active ingredient), thiamine (vitamin B<sub>1</sub>) nicotinic acid (niacin), pyridoxine, pyridoxal, pyridoxamine, (vitamin B<sub>6</sub>), panthothenic acid, biotin, folic acid and cobalamine (vitamin B<sub>12</sub>) are present in the cosmetic formulations  
20 according to the invention, particularly preferably vitamin A palmitate, vitamin C, DL- $\alpha$ -tocopherol, tocopherol E acetate, nicotinic acid, panthothenic acid and biotin.

The composition of our invention can be a cosmetic formulation or a  
25 pharmaceutical formulation.

Any customary carriers, auxiliaries and optionally further active ingredients may be added to the formulation. Preferred auxiliaries originate from the group of preservatives, antioxidants, stabilizers, solubility promoters,  
30 vitamins, colorants, odour improvers.

Further typically cosmetic application forms are also sunscreen, presun and aftersun compositions.

35 All compounds or components which can be used in the cosmetic or pharmaceutical formulations are either known and available commercially or can be synthesized by known processes.

WO 03/011238

PCT/EP02/08010

- 15 -

The composition according to the invention is particularly suitable for protecting human skin against the harmful influences of the UV constituents in sunlight, in addition they also offer protection against ageing processes of the skin and against oxidative stress, i.e. against damage caused by free radicals, as are produced, for example, by solar irradiation, heat or other influences.

Therefore the use of a composition according to our invention for the manufacture of a medicament suitable for the prophylaxis of damages of the skin caused by sunray, especially for the prophylaxis of sunburn and sun-caused erythema is another embodiment of our invention. A further embodiment is the cosmetic prophylaxis of damages of the skin caused by sunray, especially for the prophylaxis of sunburn and sun-caused erythema.

The formulation may comprise adjuvants which are customarily used in this type of composition, such as, for example, thickeners, softeners, moisturizers, surface-active agents, emulsifiers, preservatives, perfumes, waxes, lanolin, propellants, dyes and/or pigments which colour the composition itself or the skin, and other ingredients customarily used in cosmetics.

If a composition is formulated as an aerosol, the customary propellants, such as alkanes, fluoroalkanes and chlorofluoroalkanes may be used.

The cosmetic formulation can also be used to protect the hair against photochemical damage in order to prevent changes of colour shades, decoloration or damage of a mechanical nature. In this case, a suitable formulation is in the form of a shampoo or lotion for rinsing out, the formulation in question being applied before or after shampooing, before or after colouring or bleaching or before or after permanent waving. It is also possible to choose a formulation in the form of a lotion or gel for styling or treating the hair, in the form of a lotion or gel for brushing or blow-waving, in the form of a hair lacquer, permanent waving composition, colorant or bleach for the hair. The cosmetic formulation may comprise various adjuvants used in this type of composition, such as surface-active agents, thickeners, polymers, softeners, preservatives, foam stabilizers, electrolytes, organic solvents, silicone derivatives, antigrease agents, dyes

WO 03/011238

PCT/EP02/08010

- 16 -

and/or pigments which colour the composition itself or the hair, or other ingredients customarily used for hair care.

5 To protect the skin and/or natural or sensitized hair against solar rays, the cosmetic composition is applied to the skin or the hair. Sensitized hair is understood here as meaning hair which has been subjected to a chemical treatment, such as a permanent waving treatment, a colouring process or bleaching process.

10 the compositions of our invention can be produced by mixing aqueous dispersions of encapsulated organic sunscreens and/or aqueous dispersions of inorganic sunscreen particles with other ingredients of the composition. This method for producing a sunscreen is another preferred embodiment of our invention.

15 The examples below illustrate the present invention in more detail without limiting the scope of the invention. The following trade names are used in the example formulations:

20 The silica capsules used in the examples can be obtained by a sol-gel process, as is described in the applications WO 00/09652, WO 00/72806 and WO 00/71084. The preparation of corresponding capsules is known to the person skilled in the art, for example, from the cited patent applications,  
25 the contents of which also expressly belonging to the subject-matter of the present application.

WO 03/011238

PCT/EP02/08010

- 17 -

**Example 1: SUN PROTECTION SPRAY-Mousse**

	supplier	% by weight
<b>PHASE A</b>		
Water, Titanium dioxide, Alumina, sodium metaphosphate, phenoxyethanol, sodium methyl paraben (Eusolex™ T aqua)	1	16.5
<b>PHASE B</b>		
Phenyl benzimidazole Sulfonic Acid (Eusolex™ 232)	1	3
Sodium hydroxyde	1	0.44
Water		10
<b>PHASE C</b>		
CI 77891 (Titanium dioxide), Mica, Silica (Timiron™ Splendid gold)	1	1
Sodium Lauroyl OAT Aminoacids (Proteol™ oat)	2	5
Dimethicone Copolyol Phosphate (Pecosil™ PS 100)	2	0.5
Disodium EDTA	1	0.1
Chlorphenesin	1	0.3
Glycerol	1	3
Water, demineralized		Qsp 100
<b>PHASE D</b>		
silica capsules OMC (Octylmethoxycinnamate: 42%)	1	23

5 **PROCEDURE :**

Phase A is dispersed in the Phase C. Then phase B and phase D are added and neutralized at pH=8.

Suppliers: 1 Merck  
2 Seppic

10

WO 03/011238

PCT/EP02/08010

- 18 -

**Example 2: SUN PROTECTION SPRAY-Mousse**

	supplier	% by weight
<b>PHASE A</b>		
Water, Titanium dioxide, Alumina, sodium metaphosphate, phenoxyethanol, sodium methyl paraben (Eusolex™ T aqua)	1	16
<b>PHASE B</b>		
Sodium Lauroyl OAT Aminoacids (Proteol™ oat)	2	5
Disodium EDTA	1	0.1
Chlorphenesin	1	0.3
Glycerol	1	3
Water, demineralized		Qsp 100
<b>PHASE C</b>		
silica capsules OMC (Octylmethoxycinnamate: 42%)	1	23

**PROCEDURE :**

- 5 Phase B is dispersed in the Phase A. Then phase C is added and neutralized at pH=5,5.

Suppliers: 1 Merck  
2 Seppic

**Example 3: SUN PROTECTION SPRAY-Mousse**

	supplier	% by weight
<b>PHASE A</b>		
Water, Titanium dioxide, Alumina, sodium metaphosphate, phenoxyethanol, sodium methyl paraben (Eusolex™ T aqua)	1	16.5
<b>PHASE B</b>		
Phenyl benzimidazole Sulfonic Acid (Eusolex™ 232)	1	3
Sodium hydroxyde	1	0.44
Water		10
<b>PHASE C</b>		
Sodium Lauroyl OAT Aminoacids (Proteol™ oat)	2	5
Disodium EDTA	1	0.1
Chlorphenesin	1	0.3
Glycerol	1	3
Water, demineralized		Qsp 100
<b>PHASE D</b>		
silica capsules OMC ( Octylmethoxycinnamate: 42%)	1	23

**PROCEDURE :**

- 5 Phase A is dispersed in the Phase C. Then phase B and phase D are added and neutralized at pH=8.  
Suppliers: 1 Merck  
              2 Seppic
- 10 The average SPC (3 measurements), measured for a layer of 2 mg/cm<sup>2</sup> on Transpore™ Tape (trademark of 3M) 20 min after application, is 22,4.

WO 03/011238

PCT/EP02/08010

- 20 -

## Example 4:

	Eusolex™ T aqua	16.5
	Eusolex™ 232	3
5	Eusolex™ 9020 in silica capsule	23
	Sodium hydroxyde	0.44
	Proteol™ oat	5
	Disodium EDTA	0.1
	Chlorphenesin1	0.3
10	Glycerol	3
	Water, demineralized	Qsp 100

## Example 5:

15	Eusolex™ T aqua	16.5
	Eusolex™ 232	3
	Eusolex™ 6300 in silica capsule	20
	Sodium hydroxyde	0.44
20	Proteol™ oat	5
	Disodium EDTA	0.1
	Chlorphenesin1	0.3
	Glycerol	3
25	Water, demineralized	Qsp 100

## Example 6:

	Eusolex™ T aqua	16.5
30	Eusolex™ 232	3
	Eusolex™ OCR in silica capsule	12
	Eusolex™ 9020 in silica capsule	12
	Sodium hydroxyde	0.44
	Proteol™ oat	5
35	Disodium EDTA	0.1
	Chlorphenesin1	0.3
	Glycerol	3
	Water, demineralized	Qsp 100

WO 03/011238

PCT/EP02/08010

- 21 -

## Example 7:

5	Eusolex™ T aqua	16.5
	Eusolex™ 232	3
	Eusolex™ 9020/OCR in silica capsule	12
	Eusolex™ 6300 in silica capsule	12
	Sodium hydroxyde	0.44
10	Proteol™ oat	5
	Disodium EDTA	0.1
	Chlorphenesin1	0.3
	Glycerol	3
	Water, demineralized	Qsp 100

15

## Example 8:

	Eusolex™ T-2000	12
20	Eusolex™ 232	3
	Eusolex™ 9020 in silica capsule	23
	Sodium hydroxyde	0.44
	Proteol™ oat	5
	Disodium EDTA	0.1
25	Chlorphenesin1	0.3
	Glycerol	3
	Water, demineralized	Qsp 100

WO 03/011238

PCT/EP02/08010

- 22 -

**Patent claims**

1. Foamable aqueous composition having UV protection properties  
5 comprising at least one hydrophobic organic sunscreen agent and at  
least one foam builder / stabiliser.
2. Composition according to Claim 1, characterised in that the  
composition comprises at least one water-soluble organic sunscreen  
10 agent, preferably in an amount from 0.01 to 20 % by weight.
3. Composition according to at least one of the claims 1 or 2,  
characterised in that, the composition comprises at least one  
15 inorganic sunscreen agent, preferably at least one microparticulate  
inorganic sunscreen, most preferably selected from zink or titanium  
dioxide.
4. Composition according to at least one of the claims 1 to 3,  
characterised in that, at least one hydrophobic organic sunscreen is  
20 encapsulated, wherein the sunscreen is preferably encapsulated in  
capsules mainly consisting of organic polymeric materials and/or  
inorganic oxidic materials.
5. Composition according to at least one of the claims 1 to 4,  
25 characterised in that, at least one hydrophobic organic sunscreen is  
immobilised by being coupled to a surface, preferably to the surface  
of inorganic sunscreen particles.
6. Composition according to at least one of the claims 1 to 5,  
30 characterised in that the composition, comprises at least one  
compound from the group consisting of 3-(4'-methylbenzylidene)-di-  
camphor, 1-(4-tert-butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propane-1,3-  
dione, 4-isopropylidibenzoylmethane, 2-hydroxy-4-  
methoxybenzophenone, octyl methoxycinnamate, 3,3,5-trimethyl-  
35 cyclohexyl salicylate, 2-ethylhexyl 4-(dimethylamino)benzoate,  
2-ethylhexyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate, its potassium, sodium  
and triethanolamine salts and coated titanium dioxide.

WO 03/011238

PCT/EP02/08010

- 23 -

7. Composition according to at least one of the claims 1 to 6, characterised in that the at least one foam builder / stabiliser is selected from foaming surfactants, preferably from alkylglycosides, anionic protein derivatives, fatty acid sulfonates ... and most preferred the at least one foam builder / stabiliser is an anionic protein derivative.
8. Composition according to at least one of the claims 1 to 7, characterised in that the composition is a cosmetic formulation.
9. Composition according to at least one of the claims 1 to 8, characterised in that the composition is a pharmaceutical formulation.
10. Composition according to at least one of the claims 1 to 9, characterised in that the composition is included in a foam dispenser, preferably in a foam dispenser that requires no propellant gas.
11. Use of a composition according to at least one of the claims 1 to 10 for the manufacture of a medicament suitable for the prophylaxis of damages of the skin caused by sunray, especially for the prophylaxis of sunburn and sun-caused erythrema.
12. Use of a composition according to at least one of the claims 1 to 10 for the cosmetic prophylaxis of damages of the skin caused by sunray, especially for the prophylaxis of sunburn and sun-caused erythrema.
13. Kit of parts comprising a foam dispenser and a composition according to at least one of the claims 1 to 10.
14. Method for producing a sunscreen composition by mixing aqueous dispersions of encapsulated sunscreens and/or aqueous dispersions of inorganic sunscreen particles with other ingredients of the composition.

## 【 国際公開パンフレット ( コレクション ) 】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
13 February 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/011238 A3

- (51) International Patent Classification: A61K 7/42 (81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/JP02/08010 (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SI, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- (22) International Filing Date: 18 July 2002 (18.07.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 01117748.2 31 July 2001 (31.07.2001) EP
- (71) Applicant (for all designated States except US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) Inventor; and (75) Inventor/Applicant (for US only): HARIVEL, Anne-Cécile [FR/FR]; 9, rue de la Marnière, 1-94370 Suicy-en-Brie (FR).
- (74) Common Representative: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- Published: — with international search report
- (88) Date of publication of the international search report: 28 August 2003
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*



WO 03/011238 A3

(54) Title: SUNSCREEN COMPOSITION

(57) Abstract: The present invention relates to a foamable aqueous composition having UV protection properties comprising at least one hydrophobic organic sunscreen agent and at least one foam builder / stabiliser.

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/08010
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/42		
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 lists searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 05366 A (PLAYTEX PRODUCTS) 25 January 2001 (2001-01-25) page 8, line 20 -page 9, line 2; claims 1,7,8,11,17	1-3,6-9, 11,12
X	FR 2 209 561 A (VEB JENAPHARM) 5 July 1974 (1974-07-05) claims 1-4; examples 1,2	1-3,6, 8-12
X	DATABASE WPI Week 199421 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1994-173640 XP002230541 & JP 06 116129 A (PIAS KK ), 26 Apr 11 1994 (1994-04-26) abstract ----- -/-	1-4,6, 8-12,14
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> 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		*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
*E* earlier document but published on or after the international filing date		*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
*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)		*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.
*O* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*Z* document member of the same patent family
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 10 February 2003		Date of mailing of the international search report 20/02/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5516 Patentstrasse 2 NL - 2500 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 540-2040, Tx. 31 651 6001 Fac. (+31-70) 540-3016		Authorized officer Willekens, G

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.  
 PCT/EP 02/08010

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 765 104 A (J.N. THOREL) 31 December 1998 (1998-12-31) claims 1-24; example 1	1-3, 6, 8, 10
A	US 5 849 274 A (H. GERS-BARLAG ET AL.) 15 December 1998 (1998-12-15) column 10, line 20 - column 11, line 42; claims 1-19; example 4	1-3, 6-13
A	EP 0 329 032 A (L'ORÉAL) 23 August 1989 (1989-08-23) claims 1-3, 5-12; example 3	1, 2, 7, 10, 13

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 Information on patent family members

 International Application No.  
 PCT/EP 02/08010

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0105366	A	25-01-2001	AU 6106500 A 05-02-2001
			EP 1200054 A1 02-05-2002
			WO 0105366 A1 25-01-2001
FR 2209561	A	05-07-1974	DD 101101 A1 20-10-1973
			AT 1001373 A 15-06-1975
			CH 590056 A5 29-07-1977
			FR 2209561 A1 05-07-1974
			NL 7316802 A 13-06-1974
JP 6116129	A	26-04-1994	NONE
FR 2765104	A	31-12-1998	FR 2765104 A1 31-12-1998
US 5849274	A	15-12-1998	DE 19631222 A1 12-02-1998
			EP 0821946 A2 04-02-1998
			JP 10067634 A 10-03-1998
EP 329032	A	23-08-1989	LU 87131 A1 20-09-1989
			AT 71279 T 15-01-1992
			CA 1310914 A1 01-12-1992
			DE 68900657 D1 20-02-1992
			EP 0329032 A1 23-08-1989
			ES 2027804 T3 16-06-1992
			GR 3003546 T3 16-03-1993
			JP 1294614 A 28-11-1989
			US 5227153 A 13-07-1993

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100088328

弁理士 金田 暢之

(74)代理人 100106297

弁理士 伊藤 克博

(74)代理人 100106138

弁理士 石橋 政幸

(72)発明者 アリヴェル、 アン セ シル

フランス国 エフ 9 4 3 7 0 スシ アン ブリ ル ド ラ マルニエール 9

Fターム(参考) 4C083 AB032 AB172 AB211 AB222 AB241 AB242 AB282 AB432 AC122 AC172

AC211 AC311 AC482 AC511 AC512 AC522 AC662 AC852 AD162 AD391

AD411 BB01 BB46 DD08 DD14