



(11) **EP 2 561 774 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**27.02.2013 Patentblatt 2013/09**

(51) Int Cl.:  
**A45D 34/00** (2006.01) **A45D 40/00** (2006.01)  
**A61K 8/72** (2006.01) **A61Q 90/00** (2009.01)

(21) Anmeldenummer: **12164526.1**

(22) Anmeldetag: **18.04.2012**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB  
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO  
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**

(71) Anmelder: **Beiersdorf AG**  
**20253 Hamburg (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Der Erfinder hat auf seine Nennung verzichtet.**

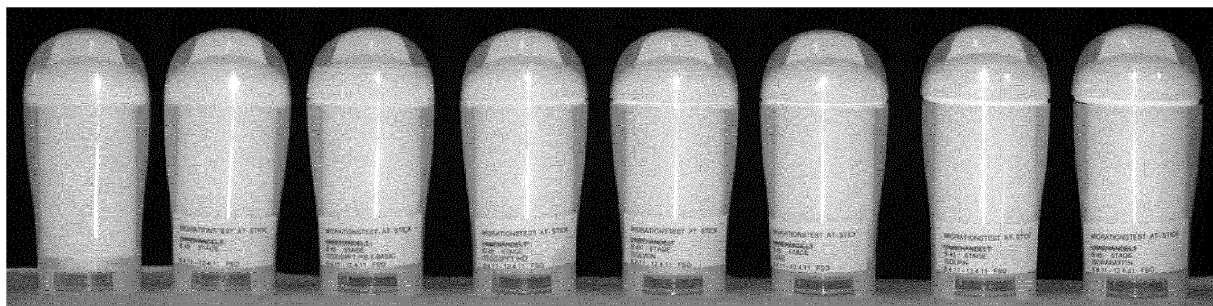
(30) Priorität: **02.05.2011 DE 102011075073**  
**13.07.2011 DE 102011079062**

(54) **Behältnisse für kosmetische und dermatologische Produkte**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf Behältnisse und Applikatoren für kosmetische und dermatologische Pro-

dukte, deren Quelleigenschaften durch Oberflächenbehandlung modifiziert wurden.

Abbildung 1



**EP 2 561 774 A2**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf Behältnisse, Funktions- und Systemverpackungen sowie Applikatoren für kosmetische und dermatologische Produkte, deren Stabilität, Funktionalität oder optischer Eindruck durch Interaktion mit dem Produkt oder den darin enthaltenen Zubereitungsbestandteilen (Rohstoffen) aufgrund von Migration derselben in und durch die verwendeten Packmaterialien (z.B. Kunststoff) beeinträchtigt werden. Die Quelleigenschaft genau dieser Produkt-/Packmittelsysteme wurden durch Oberflächenbehandlung modifiziert.

**[0002]** Kosmetische und dermatologische Zubereitungen werden zunehmend komplizierter. Waren die Grundlagen für kosmetische und dermatologische Zubereitungen in der Vergangenheit einfache Emulsionssysteme, so werden heutzutage eine ganze Palette von kosmetischen und dermatologischen Wirk- und Hilfsstoffen in die Zubereitungen eingearbeitet. Auch die Emulsionsgrundlagen basieren auf zunehmend komplexeren Emulgatorsystemen, die einen entscheidenden Beitrag zur Produktperformance liefern.

**[0003]** Die früher gebräuchlichen Applikationsformen als Krim oder Lotion wurde in den letzten Jahrzehnten durch neue Applikationsformen wie zum Beispiel Pumpsprays und Roll-on erweitert. Die dazu eingesetzten Packmittel sind damit nicht mehr die klassische Glasflasche oder Blechdose, sondern in der Regel Kunststoff-Behältnisse und -Applikatoren.

**[0004]** Glas stellt für moderne kosmetische und dermatologische Zubereitungen immer noch ein ideales Behältermaterial dar, da es nur in sehr seltenen Fällen mit den Inhaltsstoffen wechselwirkt und keinerlei Diffusion von Inhaltsstoffen in das Glas erfolgt.

**[0005]** Durch die eingeschränkten Gestaltungsmöglichkeiten und die Bruchanfälligkeit und das hohe Gewicht von Glas ist der Einsatz jedoch rückläufig und es wird auf moderne Materialien wie Kunststoffe zurückgegriffen. Die aus Kostengründen für Massenprodukte verwendbaren Kunststoffe haben jedoch den Nachteil, das relativ häufig Wechselwirkungen mit den Zubereitungen auftreten. Neben der Reaktion des Kunststoffes mit dem Inhalt, ist die Diffusion von Zubereitungsbestandteilen in und durch den Kunststoff das häufigste Problem.

**[0006]** Diffundieren Zubereitungsbestandteile durch die Behälterwandung hindurch, so verändert sich die Zubereitung in ihrem Mischungsverhältnis, was im schlimmsten Fall zum Verderb der Zubereitung führen kann. Die Lagerstabilität ist damit eingeschränkt und kann zu Absatzschwierigkeiten führen. Um dieses Problem zu lösen werden in besonderen Fällen mehrschichtig aufgebaute Behälter, wie zum Beispiel Laminattuben oder mehrschichtige Flaschen, verwendet. Diese stellen eine befriedigende aber teure Lösung dar. Wenn Zubereitungsbestandteile in den Kunststoff hinein diffundieren geht dies im Allgemeinen mit einer Quellung, das bedeutet einer Volumenzunahme, des Kunststoffes einher, da sich das Polymernetzwerk aufweitet. Tritt eine Quellung bei mechanisch beanspruchten Teilen auf, kann dies zum Versagen der Mechanik führen, da zum Beispiel die mechanische Belastbarkeit herabgesetzt ist oder durch Passungenauigkeiten ein Funktionieren verhindert wird. Insbesondere bei Lotion-/Spraypumpen oder Roll-on Applikatoren führt eine Quellung unweigerlich zur Unbrauchbarkeit. Auch bei Applikatorsystemen für streichfähige Zubereitungen, wie zum Beispiel Mascara oder Nagellack, führt ein Quellen des Applikators zur Veränderung des Auftragsergebnisses.

**[0007]** Die EP 1722962 A2 schildert die Schwierigkeiten synthetischer Verpackungsmaterialien für kosmetische und pharmazeutische Produkte.

**[0008]** Es werden darin insbesondere einzelne Nachteile der Verpackungsmaterialien aus Polyvinylchloride (PVC), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) oder Polybuten (PB) dargestellt, durch die verschiedenen Öle migrieren können.

**[0009]** Als Problemlösung wird auf die Beschichtung der Packmittel mit resistenten Materialien, wie Acrylnitrile oder Polychlortrifluorethylen hingewiesen.

**[0010]** EP 1722962 A2 offenbart jedoch als Lösung Folien zur Verpackung flüssiger Produkte oder dergleichen, wobei die Folie eine erste Polyolefinschicht, eine Verbindungsschicht, gebildet aus Copolymer eines Polyolefins und Glycidylmethacrylat, und eine Schicht aus Polychlortrifluorethylen (PCTFE) umfasst.

**[0011]** Die DE 102008034957 A2 offenbart einen anderen Lösungsansatz zur Vermeidung der Ölmigration durch ein polyolefinisches Packmittel, indem Ölmigrationsinhibitoren der Emulsionszubereitung zugesetzt werden. Diese Inhibitoren vermindern bzw. verhindern die Migration verschiedener Öle in bzw. durch das polyolefinische Packmittel.

**[0012]** Wie die Ausführungen in der DE 102008034957 A2 zu Polyolefin-Verpackungen zeigen, ist die Chemikalienbeständigkeit bei allen Polyolefinen gut, jedoch beispielsweise die Diffusion von Gasen sowie von Aromastoffen und ätherischen Substanzen durch PE relativ hoch. Ebenso ist eine Quellung bei PE Verpackungen bei Kontakt mit aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen zu beobachten.

**[0013]** Es zeigt sich weiterhin, dass es Probleme bei der Verpackung von lipidhaltigen kosmetischen Zubereitungen in Polyolefinverpackungen gibt.

**[0014]** So sind beispielsweise kosmetische Deodorantien oder Antitranspirantien in Form von Mikroemulsionen nicht mit polyolefinischen Packmitteln, insbesondere Polypropylen-Packmitteln, kompatibel. D. h. die in diesen beispielhaften Deo-/AT-Zubereitungen enthaltene Lipidkomponente Dicaprylether diffundiert mit der Zeit durch das PP-Packmittel und bewirkt so eine Verölung der äußeren Packmitteloberfläche und das Ablösen von Etiketten.

**[0015]** Nachteilig ist, dass zur Lösung der Migrationsproblematik gemäß 102008034957 A2 der Zubereitung bestimmte

Migrationsinhibitoren zugesetzt werden müssen. Dies wiederum schränkt die Formulierungsfreiheit ein bzw. erfordert eine aufwendige Anpassung der Zubereitung an diese Migrationsinhibitoren.

**[0016]** Wünschenswert ist es daher Packmittel unterschiedlicher Materialien und Zubereitungen unterschiedlichen Inhalts zusammen zu führen ohne dass es zu den beschriebenen Quellungen oder Migrationsproblemen kommt.

**[0017]** Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es preisgünstige Behältnissen, Funktions- und Systemverpackungen sowie Applikatoren zur Verfügung zu stellen, deren Diffusionsbarriereigenschaften und insbesondere deren Quelleigenschaften eine Verwendung für kosmetische oder dermatologische Zubereitungen ermöglichen.

**[0018]** Diese Aufgabe wird durch die Verwendung von oberflächenbehandelten Behältnissen, Funktions- und Systemverpackungen sowie Applikatoren erreicht, wobei durch die Oberflächenbehandlung eine funktionale Schicht zumindest auf den zubereitungsberührenden Oberflächen erzeugt.

**[0019]** Eine Oberflächenbehandlung im Sinne der erfindungsgemäßen Verwendung, ist die Beschichtung der entsprechenden Oberfläche mit Parylene.

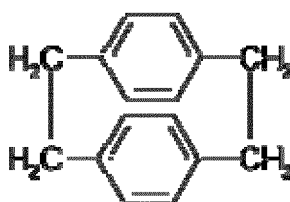
**[0020]** Parylene ist die gebräuchliche Bezeichnung für poly-(para-Xylol).

**[0021]** Parylene ist ein inertes, hydrophobes, optisch transparentes, biokompatibles, polymeres Beschichtungsmaterial mit einem weiten industriellen Anwendungsspektrum. Die Beschichtung des Substrates erfolgt im Vakuum durch Kondensation aus der Gasphase als porenfreier und transparenter Polymerfilm. Dabei ist praktisch jedes Substratmaterial wie z. B. Metall, Glas, Papier, Lack, Kunststoff, Keramik, Ferrit und Silikone mit Parylene beschichtbar. Durch die gasförmige Abscheidung werden auch Strukturen erreicht und beschichtet, die durch Abscheidung aus Flüssigkeiten nicht beschichtbar sind, wie z. B. scharfe Ränder und Spitzen oder enge und tiefe Spalte und Hinterschneidungen.

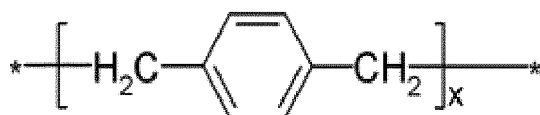
**[0022]** Als dünne und transparente Beschichtung mit hoher Spaltgängigkeit sind Parylenbeschichtungen geeignet für komplex gestaltete Substrate auch auf Kanten. Parylen besitzt gute elektrische Isolationseigenschaften mit hoher Spannungsfestigkeit und niedriger Dielektrizitätskonstante. Aufgrund dessen werden Parylenbeschichtungen hauptsächlich als Zwischenschichten für Isolatoren, zur Passivierung von Halbleitern und kraterfreien Beschichtung von gedruckten Leiterplatten verwendet. Weitere bekannte Anwendungsbereiche sind biokompatible Beschichtung medizinischer Implantate oder Bioreaktoren.

**[0023]** Parylene ist eine hydrophobe, chemisch resistente Beschichtung mit sehr guter Barrierenwirkung gegenüber anorganischen und organischen Medien (z. B. Ölen), starken Säuren, Laugen, Gasen und Wasserdampf. Als dünne und transparente Beschichtung mit hoher Spaltgängigkeit ist sie geeignet für komplex gestaltete Substrate auch auf Kanten. Sie besitzt gute elektrische Isolationseigenschaften mit hoher Spannungsfestigkeit und niedriger Dielektrizitätskonstante. Als biostabile und biokompatible Beschichtung besitzt sie eine FDA Zulassung. Ab 0,2 µm Schichtdicke ist sie mikroporen- und pinholefrei. Die Beschichtung erfolgt ohne Temperaturbelastung der Substrate bei Raumtemperatur im Vakuum. Dieses Verfahren bietet einen sehr hohen Korrosionsschutz und eine gleichförmige Schichtausbildung, welche temperaturbeständig bis zu 220 °C ist, mechanisch stabil von -200 °C bis +150 °C ist, niedrige mechanische Spannungen produziert, abriebfest ist und bei der kein Ausgasen erfolgt.

**[0024]** Parylene wird durch chemische Gasphasenabscheidung erzeugt. Das Ausgangsmaterial ist das para-Xylol Dimer (engl. di-para-Xylylen)



oder dessen halogenierte Derivate werden. Dieses wird pyrolysiert (thermo-chemische Spaltung organischer Verbindungen) und aus der Gasphase auf dem Substrat abgeschieden. Bei der Pyrolyse bildet sich ein hochreaktives Monomer, das para-Xylol Diradikal, das auf der Oberfläche sofort zu einem kettenförmigen Polymer, dem poly(para-Xylol)



abreagiert und einen dabei Polymerfilm ausbildet.

**[0025]** Die dadurch aufgebauten wenige µm starken funktionellen Dünnschichten beeinträchtigen die normalen Materialeigenschaften wie Festigkeit, Farbe, Elastizität nicht, führen jedoch zu deutlich verbesserten Diffusionsbarriereigenschaften und Quellverhalten. Durch Beschichtung mit Parylene wird das Korrosionsverhalten von Metallen verändert.

**[0026]** Die Modifikation von Kunststoffoberflächen durch Parylene-Beschichtung ist an sich bekannt. Ziel dieser herkömmlichen Modifizierungen ist es, die Bedruck- und Etikettierbarkeit von Oberflächen zu verbessern. Eine solche Behandlung wird daher auch nur auf den äußeren Oberflächen durchgeführt und nicht an den mit Zubereitung benetzten Oberflächen.

**[0027]** Vorteilhaft ist es, die zu beschichtenden Oberflächen vor der Beschichtung durch Plasmabehandlung zu reinigen.

**[0028]** Im Sinne der erfindungsgemäßen Verwendung ist es daher sinnvoll, oberflächenbehandelte Behältnissen, Funktions- und Systemverpackungen sowie Applikatoren aus Polyethylen (PE, insbesondere HDPE), Polypropylen (PP) und Polyethylenterephthalat (PET) zu verwenden. Aber auch der Einsatz bei 'commodity Polyolefinen' wie PE-LD, PE-LLD, PE-MD, PE-ULD ist vorteilhaft.

**[0029]** Vorzugsweise beträgt die Schichtdicke auf dem Substrat 0,1 bis 50 µm.

**[0030]** Applikatoren im Sinne der Erfindung sind vorzugsweise

- Pumpen, ganz besonders Lotionpumpen oder Sprühpumpen,
- Schleppkolbenspender bzw. Schubkolbenspender, bei denen die Zubereitung durch Verschiebung eines Kolbens aus dem Behältnis gefördert wird bzw. das hinausbeförderte Volumen durch das Verschieben eines Kolbens ausgeglichen wird.
- Flüssigkeitsapplikatoren, ganz besonders Roll-on Applikatoren, welche eine Auftragskugel aufweisen, die in einem Fitment gehalten wird,
- Pinsel oder Bürsten, ganz besonders Nagellackpinsel und Mascarabürsten,
- Schwämme aus offen- oder geschlossen porigen Polymeren, insbesondere Polyurethan,
- Pads aus Watte oder Vliesmaterialien, insbesondere Microfasermaterialien.

**[0031]** Ganz besonders vorteilhaft ist es, die in den Applikatoren gleitend miteinander in Kontakt stehenden Bauteile zumindest an ihren Gleitflächen eine modifizierte Oberfläche der erfindungsgemäßen Art aufweisen, insbesondere Kolben und Zylinder in Pumpen und Auftragskugel und Fitment in Roll-on Applikatoren.

**[0032]** Positiv wirkt sich auch eine Beschichtung von Metalloberflächen auf, da hierdurch die Korrosion herabgesetzt wird. Insbesondere Metallfedern aus Stahl oder sowie Aluminium die in Applikatoren, insbesondere Sprüh- oder Lotionpumpen enthalten sind und vom zu fördern Gut umspült werden, zeigen eine geringere Korrosion.

**[0033]** Bei Pinseln, Bürsten, Pads und Schwämmen führt eine Oberflächenmodifikation der erfindungsgemäßen Art zusätzlich zu einer besseren und vollständigeren Abgabe der zu applizierenden Zubereitung. Auch wird die Restentleerung bei auf der Innenseite oberflächenbehandelten Behältnisse besser, da die Zubereitungen besser von der Wandung ablaufen.

**[0034]** Besonders vorteilhaft ist die erfindungsgemäße Verwendung für kosmetische oder dermatologische Zubereitungen die mindestens eine Substanz aus der Gruppe A enthalten, da diese besonders häufig zur Quellung führen.

**[0035]** Die Gruppe (A) umfasst: 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-gamma-2-benzopyran, 2,6-Dimethyl-7-octen-2-ol, 2-Acetonaphthone-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2,3,8,8-tetramethyl, 2-Isobutyl-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran, 2-tert-Pentylcyclohexylacetat, 3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol, 3-Methyl-5-phenyl-1-pentanol, 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin, Adipinsäurediester, alpha-Amylcinnamaldehyd, alpha-Isomethylionon, Alpha-Methylionon, Amyl C Butylphenylmethylpropionalcinnamal, Amylcinnamylalkohol, Amylsalicylat, Anisalkohol, Benzoin, Benzylacetat, Benzylalkohol, Benzylbenzoat, Benzylcinnamat, Benzylsalicylat, Bergamotöl, bitteres Orangenöl, Butylphenylmethylpropioal, C12-C15-Alkylbenzoat, Caprylic/capric Triglyceride, Cardamomöl, Cedrol, Cetearyl-Isonononoat, Cinnamal, Cinnamylalkohol, Citral, Citronellol, Citronellylmethylcrotonat, Citronenöl, Coco-caprylat/caprat, Coumarin, Cyclopentasiloxan (Cyclomethicone), Decyloleat, Diethylhexylcarbonat, Dicaprylcarbonat, Diethylsuccinat, d-Limonene, Ethylenbrassyolate, Ethylhexylcocoat, Ethylhexylsalicylat, Ethyllinalool, Eugenol, Evernia Furfuracea Extract, Evernia Prunastri Extract, Farnesol, Geraniol, Guajakholzöl, Heliotropin, Hexylcinnamal, Hexylsalicylat, Hydroxycitronellal, Hydroxyisohexyl 3-Cyclohexencarboxaldehyde, Isoeugenol, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Lavendelöl, Lemonenöl, Limonen, Linalool, Linalylacetat, Mandarinöl, Menthyl PCA, Methyl-2 Octynoat, Methylbenzoat, BHT, Methylcedrylketone, Methylidihydrojasmonate, Methylheptenon, Muskatnussöl, p-t-Butyl-alpha-methyldihydrocinnamic aldehyde, Rosmarinöl, süßes Orangenöl, Terpeneol, Tonkabohnenöl, Triethylcitrat, Vanillin.

**[0036]** Insbesondere Caprylic/capric Triglyceride, C12-C15-Alkylbenzoat, Diethylhexylcarbonat, Cetearyl-Isonononoat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Dicaprylcarbonat, Ethylhexylsalicylat, Ethylhexylcocoat, Decyloleat, Cyclopentasiloxan (Cyclomethicone), Coco-caprylat/caprat, Isoparaffin, Phenoxyethanol, Glycerin, Dioctylcarbonat, Dicaprylther, Parffinöl, Dimethicone, Cetylalkohol.

**[0037]** Ganz besonders Caprylic/capric Triglyceride, C12-C15-Alkylbenzoat, Diethylhexylcarbonat, Cetearyl-Isonononoat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Dicaprylcarbonat, Ethylhexylsalicylat, Ethylhexylcocoat, Decyloleat, Cyclopentasiloxan (Cyclomethicone), Coco-caprylat/caprat.

**[0038]** Die Erfindung betrifft auch ein Kombinationsprodukt umfassend ein Packmittel enthaltend eine kosmetische

und/oder dermatologische Zubereitung umfassend ein oder mehrere Lipide, dadurch gekennzeichnet, dass das Packmittel an den Berührungsflächen mit der Zubereitung mit Parylen beschichtet ist.

**[0039]** Die erfindungsgemäßen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen umfassen ein oder mehrere Lipide. Lipid ist ein Sammelbegriff für alle Fettstoffe, wie Öle und Wachse und lipophile Emulgatoren, UV Filter, Spreiter und umfassen auch Fettstoffe natürlichen Ursprungs, die beispielsweise aus Erdöl hergestellt sind. Fettstoffe schützen die Haut vor dem Austrocknen und schädlichen Umwelteinflüssen. Sie spenden Feuchtigkeit und glätten die Hautstruktur. Lipide haben einen positiven Effekt auf die Pflegeeigenschaften des kosmetischen oder dermatologischen Produkts. Sie verbessern die Verteilbarkeit, Reichhaltigkeit und erzeugen ein glattes und geschmeidiges Hautgefühl. Das Aussehen wird durch den Anteil an Lipiden ebenfalls positiv beeinflusst: Je höher der Anteil, desto weißer, reichhaltiger und glänzender sieht beispielsweise eine Emulsion aus.

**[0040]** Aufgrund dieser Vorteile ist ein einfacher Verzicht auf Lipidkomponenten in der kosmetischen Zubereitung um die Problematik der Packmittelmigration zu verhindern nicht möglich.

**[0041]** Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, UV-Filter, Antioxidantien, wasserlösliche Vitamine, Mineralstoffe, suspendierte Festkörperpartikel, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren oder Silikonderivate.

**[0042]** Neben anderen in der Kosmetik üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, können die erfindungsgemäßen Zubereitungen selbstverständlich auch Pflanzenextrakte, insbesondere auch solche auf einer lipophilen Trägermatrix beinhalten. Derartige Extrakte können z.B. durch Pressen von Fruchtfleisch oder Samen, oder durch die Verwendung zusätzlicher Extraktions- bzw. Trägermittel an Teilen der entsprechenden Pflanze oder deren Frucht bereit gestellt werden.

**[0043]** Bevorzugt sind die Packmittel aus Polyolefinen aufgebaut oder zumindest beinhalten sie Polyolefine (PE, PP). Aber auch andere Packmaterialien wie Kunststoffe (inkl. deren Blends) wie Styrol-Polymere (PS, SAN, ABS, etc.), PET, PMMA, PC, die Familie der PHA's, PHB's, PLA, Cellulose,-Derivate - aber auch Aluminium, Stahl, Karton oder Glas können Bestandteil erfindungsgemäßer Packmittel sein. Auch Roll-on Verpackungen deren Kugel und/oder Fitment aus PE bzw. PP aufgebaut sind, sind als erfindungsgemäße polyolefinische Packmittel zu verstehen.

**[0044]** Ebenso sind unter polyolefinischen Packmitteln alldiejenigen Packmittel zu verstehen, die vollständig aus Polyolefinen bestehen oder nur Teile aus Polyolefinen, insbesondere Polypropylen, umfassen, die in Kontakt mit der Zubereitungen stehen können.

**[0045]** Da ein Packmittel beispielsweise auch ein bag-in-can System darstellen kann, indem eine Zubereitung in einem im Packmittel enthaltenen zusätzlichen Beutel aufbewahrt wird, ist erfindungsgemäß sowohl der innere beutel als auch das äußere Packmittel als Packmittel zu verstehen.

**[0046]** Ebenso erfindungsgemäß ist eine Beschichtung des Packmittels mit Parylen nur an den Stellen notwendig an denen das Packmittel in Berührung mit der sie enthaltenen Zubereitungen kommen kann. Am Beispiel bag-in can wäre dabei das umgebende Packmittel beispielsweise nur an der Ausgabeöffnung, an der die Zubereitung aus dem Beutel trifft, mit Parylen zu beschichten. Dies ermöglicht einen resourcesparenden Einsatz der Parylenbeschichtung.

**[0047]** Als Packmittel werden erfindungsgemäß insbesondere Tuben, Flaschen wie Roll-ons und andere stabile Kleinhohlkörper, Tiegel, Sticks, Lotion- und Zerstäuberpumpen und Pumpenbauteile, Deckel, Applikatoren, Aerosol-Header (Sprühhöpfe), Steigrohre, Sachets und dafür geeignete Folien bzw. Verbundmaterialien angesehen.

**[0048]** Vergleichsversuche zu unbehandelten Polymerproben haben gezeigt, dass die Quellung in allen Fällen auf weniger als ein Zehntel gesenkt werden kann. Die übliche Beschichtungsdicken der Parylenschicht liegen bei einigen Mikrometer, maximal 10 Mikrometer. Bevorzugt werden Schichten von 1,5 bis 3 Mikrometer.

**[0049]** Dazu wurden kreisrunde, eigens für die Versuche hergestellte Kunststoff-Plättchen (Durchmesser 5 mm, Höhe 1-2 mm) im Vakuum wie unten erläutert mit Parylene beschichtet und anschließend ausgewogen (Ausgangsmasse) und für 28 Tage bei 40 °C in einer der Substanzen der Gruppe A (Lösungsmittel) gelagert. Anschließend wurde, nachdem die Materialproben durch Abtrocknen von Lösungsmittelresten befreit wurden, die Endmasse festgestellt. Das Ergebnis ist für Polypropylen in Abhängigkeit von verschiedenen Lösungsmitteln in Tabelle 1 wiedergegeben. Zum Vergleich dienten unbehandelte Proben so wie sie beim Spritzgussprozess direkt erhalten werden. Parylene-Beschichtung erfolgte auf folgende Weise: Die Probekörper werden nach einer Reinigung von anhaftenden Schmutzpartikeln mit angewärmter Luft getrocknet und in die Beschichtungskammer verbracht. Die Parylene-Beschichtung erfolgt nachdem die Kammer auf < 1 mbar evakuiert wurde durch Begasung mit Parylene bei Raumtemperatur. Bei der Beschichtung kann sich der Reaktor bis auf 50 Grad Celsius erwärmen. Beim Begasen stellt sich ein Druck von 5-6 Pascal ein. Die Spaltung des Dimers erfolgt bei ca. 700 Grad Celsius. Die Beschichtung ist nach 2 bis 5 Stunden abgeschlossen, wobei die Beschichtungsgeschwindigkeit bei ca. 1 Mikrometer pro Stunde liegt. Tabelle 1:

| Polymer                  | Lösungsmittel                         | unbehandelt<br>[%]-Gew.-zunahme<br>nach 7 Tagen | Parylene<br>beschichtet<br>[%]-Gew.-zunahme<br>nach 7 Tagen | Verhältnis<br>Gew.-zunahme<br>unbehandelt/<br>beschichtet |
|--------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Borealis<br>RJ370MO [PP] | Caprylic/capric<br>Triglyceride       | 0,35                                            | 0,03                                                        | 11,67                                                     |
|                          | C12-C15-Alkylbenzoat                  | 4,04                                            | 0,25                                                        | 16,16                                                     |
|                          | Diethylhexylcarbonat                  | 4,27                                            | 0,36                                                        | 11,86                                                     |
|                          | Cetearyl-Isonononoat                  | 2,42                                            | 0,05                                                        | 48,4                                                      |
|                          | Isopropylpalmitat                     | 6,87                                            | 0,20                                                        | 34,35                                                     |
|                          | Isopropylstearat                      | 6,42                                            | 0,44                                                        | 14,59                                                     |
|                          | Dicaprylcarbonat                      | 6,64                                            | 0,30                                                        | 22,13                                                     |
|                          | Ethylhexylsalicylat                   | 4,84                                            | 0,16                                                        | 30,25                                                     |
|                          | Ethylhexylcocoat                      | 4,93                                            | 0,44                                                        | 11,20                                                     |
|                          | Decyloleat                            | 3,30                                            | 0,08                                                        | 41,25                                                     |
|                          | Cyclopentasiloxan<br>(Cyclomethicone) | 0,49                                            | 0,01                                                        | 49,00                                                     |
|                          | Coco-caprylat/caprat                  | 6,27                                            | 0,27                                                        | 23,22                                                     |

**[0050]** In einem Vergleichsversuch wurde das Quellverhalten HDPE Flaschen untersucht.

**[0051]** Die Flaschen ohne Parylenbeschichtung zeigten eine so starke Quellung, dass eine enorme Flaschendeformation entstanden ist. Identische Flaschen mit einer Parylenschicht und identische Zubereitungen, weisen auch nach 9 Wochen, im Gegensatz zu den unbeschichteten Flaschen, keinerlei Deformation oder Quellung auf.

**[0052]** Es zeigte sich somit, dass mit der Parylenschicht eine sehr gute Barriere gegen das darin abgefüllte Lipid enthaltene Füllgut erreicht wird.

**[0053]** Das Problem der Restentleerbarkeit von Zubereitungen aus der Verpackung, wie Tuben oder Dispenser, die mit Parylen beschichtet sind, ist - wie Untersuchungen zeigen konnten - um 2 - 3 % und bei 40°C um 14 - 16% verbessert.

**[0054]** Vergleichsversuche mit handelsüblichen Kosmetikprodukten:

Zerstäuberpumpengehäuse aus Polypropylen (PP) - ein Bauteil welches Abmessungen von ca. 2 cm + 1 cm x 1 cm hat.

Beschichtungsart: Poly(p-xylylene)polymer vs. unbeschichtet

Beschichtungsstärke: 3-5 Micrometer

Produkte im Test: Nivea Sun Spray SPF 20 und Nivea Sun Kids Spray SPF 30

#### Ergebnis:

**[0055]** Ohne Beschichtung: beginnende Undichtigkeiten der Pumpe nach 4-5 Monaten. Volumetrische Ausdehnung des Bauteils von 5-10%. Diese Quellung führt zu Funktionsbeeinträchtigungen der Pumpe insgesamt.

**[0056]** Mit Beschichtung: Keinerlei Auffälligkeiten hinsichtlich der Bauteilquellung - Pumpen sind zu 100% funktionsfähig und dicht.

**[0057]** Lagertest A:

Deo Sticks (nur Packmittel ohne Stickzubereitung) aus Polypropylen (PP) - ein Bauteil welches Abmessungen von ca. 10 cm + 4 cm x 3 cm hat und Innen hohl ist.

Beschichtungsart: Poly(p-xylylene)polymer vs. unbeschichtet

Beschichtungsstärke: 3-5 Micrometer

## EP 2 561 774 A2

Packmittel unbeschichtet vs. parylenebeschichtet im Test über Kopf in folgenden Ölen 6 Tage bei 45°C gelagert: ISOLVON, ISOLPIN, ISOPARAFFIN, LILAC, TEGOSOFT IHD, TEGOSOFT PIB 5 BASIC, SILIKON 245

### [0058] Ergebnis:

Ohne Parylenebeschichtung tritt eine Spaltbildung bei fast allen Rohstoffen bis zu 1.5 mm durch Quellung der PP Innenhülse auf (Abbildung 1)

Mit Parylenebeschichtung tritt keine Spaltbildung auf (Abbildung 2)

### [0059] Lagertest B:

Lagertemperatur: Raumtemperatur und 40°C

### [0060] Proben:

- 6 Flaschen ohne Parylen bei Raumtempertur
- 6 Flaschen mit Prylen bei Raumtempertur
- 6 Flaschen ohne Parylen bei 40C°
- 6 Flaschen mit Parylen bei 40C°

### [0061] Ergebnis:

1. In den ersten vier Einlagerungswochen wurde bei keiner der eingelagerten Flaschen eine Veränderung in der Flaschenform beobachtet.

2. In der sechsten Woche war bei drei Flaschen ohne Parylenbeschichtung, gelagert bei Raumtemperatur, eine Veränderung der Flaschenform zu fühlen. Sichtbare Veränderungen gab es nicht.

a. Keine Verformungen bei Flaschen ohne Parylenbeschichtung und Lagerung bei 40°C.

3. In der siebten Woche weisen fünf von sechs Flaschen ohne Parylenbeschichtung, gelagert bei Raumtemperatur, sichtbare Verformungen auf.

a. Keine Verformung bei Flaschen mit Parylenbeschichtung.

b. Keine Verformung bei Flaschen ohne Parylenbeschichtung, gelagert bei 40°C.

4. In der achten Woche tritt bei allen Flaschen ohne Parylenbeschichtung, gelagert bei Raumtemperatur, eine deutlich sichtbare Einbeulung und Verformung auf.

a. Flaschen ohne Parylenbeschichtung, gelagert bei 40°C, weisen keine Verformungen auf.

b. Alle Flaschen mit Parylenbeschichtung haben keine Veränderung in der Flaschenform.

5. Die Verformungen und Dellen sind in der neunten und damit letzten Beobachtungswoche bei allen Flaschen ohne Parylenbeschichtung, die bei Raumtemperatur gelagert wurden, extrem deutlich.

a. Flaschen ohne Parylenbeschichtung, gelagert bei 40°C, weisen keine Verformungen auf.

b. Alle Flaschen mit Parylenbeschichtung haben keine Veränderung in der Flaschenform.

[0062] Der Test wird nach neun Wochen beendet.

[0063] Die Ergebnisse der Tests waren für den Fachmann überraschend, da bisherige Versuche mit anderen Beschichtungsverfahren, beispielsweise mit Acetylen gezeigt haben, das keine oder kaum eine Wirkung hatten.

## Patentansprüche

1. Verwendung von oberflächenbehandelten Behältnissen, Funktions- und Systemverpackungen sowie Applikatoren

zur Bereitstellung und Applikation von kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch die Oberflächenbehandlung eine funktionale Schicht aus Parylene zumindest auf den zubereitungsberührenden Oberflächen erzeugt.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die bereitgestellte oder applizierte kosmetische und/oder dermatologische Zubereitung mindestens eine Substanz aus der Gruppe A enthält, wobei die Gruppe A umfasst:

C12-C15-Alkylbenzoat, aromatische Fettsäureester, 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-gamma-2-benzopyran, Cetylalkohol, Dicaprylether, Dioctylcarbonat, 2,6-Dimethyl-7-octen-2-ol, 2-Acetonaphthone-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2,3,8,8-tetramethyl, 2-Isobutyl-4-hydroxy-4-methyltetrahydropyran, 2-tert-Pentylcyclohexylacetat, 3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol, 3-Methyl-5-phenyl-1-pentanol, 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin, Adipinsäurediester, alpha-Amylcinnamaldehyd, alpha-Isomethylionon, Alpha-Methylionon, Amyl C Butylphenylmethylpropionalcinnamal, Amylcinnamylalkohol, Amylsalicylat, Anisalkohol, Benzoin, Benzylacetat, Benzylalkohol, Benzylbenzoat, Benzylcinnamat, Benzylsalicylat, Bergamotöl, bitteres Orangenöl, Butylphenylmethylpropioal, Cardamomöl, Cedrol, Cinnamal, Cinnamylalkohol, Citral, Citronellol, Citronellylmethylcrotonat, Citronenöl, Coumarin, Diethylsuccinat, Dimethicone, d-Limonene, Ethylenbrassylate, Ethyllinalool, Eugenol, Evernia Furfuracea Extract, Evernia Prunastri Extract, Farnesol, Geraniol, Glycerin, Guajakholzöl, Heliotropin, Hexylcinnamal, Hexylsalicylat, Hydroxycitronellal, Hydroxyisohexyl 3-Cyclohexencarboxaldehyde, Isoeugenol, Isoparaffin, Lavendelöl, Lemonenöl, Limonen, Linalool, Linalylacetat, Mandarinenöl, Menthyl PCA, Methyl-2 Octynoat, Methylbenzoat, BHT, Methylcedrylketone, Methylidihydrojasmonate, Methylheptenon, Muskatnussöl, p-t-Butyl-alpha-methyldihydrocinnamic aldehyde, Rosmarinöl, süßes Orangenöl, Paraffinöl, Phenoxyethanol, Silikonöl, Terpeneol, Tonkabohnenöl, Triethylcitrat, Vanillin.

3. Verwendung nach Anspruch mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die die bereitgestellte oder applizierte kosmetische und/oder dermatologische Zubereitung mindestens eine Substanz aus der Gruppe B enthält, wobei die Gruppe B umfasst:

Caprylic/capric Triglyceride, C12-C15-Alkylbenzoat, Diethylhexylcarbonat, Cetearyl-Isonononoat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Dicaprylcarbonat, Ethylhexylsalicylat, Ethylhexylcocoat, Decyloleat, Cyclopentasiloxan (Cyclomethicone), Coco-caprylat/caprat.

4. Behältnisse für kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen, aufweisend eine zumindest partiell durch Parylenebeschichtung modifizierte Oberfläche.

5. Behältnisse nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zubereitungsberührenden Oberflächenanteile oder Bauteiloberflächen, insbesondere die Innenwand, mit Parylene beschichtet sind.

6. Applikatoren für kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen, aufweisend eine zumindest partielle durch Beschichtung mit Parylene modifizierte Oberfläche.

7. Applikator nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Applikator eine Lotionspumpe, eine Sprühpumpe, ein Roll-on Applikator, ein Pinsel, eine Bürste, ein Schwamm oder eine Pad ist.

8. Applikator nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die gleitend miteinander in Kontakt stehenden Bauteile zumindest an ihren Gleitflächen eine modifizierte Oberfläche aufweisen, insbesondere Kolben und Zylinder in Pumpen, Pumpenfedern und Auftragskugel und Fitment in Roll-on Applikatoren.

9. Applikatoren oder Behältnisse nach einem der Ansprüche 4 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Parylenschicht eine Dicke von 1,5 bis 3 Mikrometer aufweist.

10. Kombinationsprodukt umfassend ein Packmittel enthaltend eine kosmetische und/oder dermatologische Zubereitung, wobei die Zubereitung ein oder mehrere Lipide aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Packmittel an den Berührungsflächen mit der Zubereitung zumindest teilweise mit Parylen beschichtet ist.

Abbildung 1



Abbildung 2



**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- EP 1722962 A2 [0007] [0010]
- DE 102008034957 A2 [0011] [0012] [0015]