



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 299 24 656 U1** 2004.09.23

(12)

## Gebrauchsmusterschrift

(22) Anmeldetag: **06.07.1999**

(67) aus Patentanmeldung: **P 99 93 2258.9**

(47) Eintragungstag: **19.08.2004**

(43) Bekanntmachung im Patentblatt: **23.09.2004**

(51) Int Cl.7: **A61K 7/42**

(30) Unionspriorität:

**09/276051 25.03.1999 US**

(74) Name und Wohnsitz des Vertreters:

**Eisenführ, Speiser & Partner, 28195 Bremen**

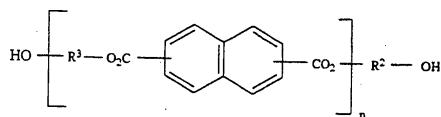
(71) Name und Wohnsitz des Inhabers:

**Symrise GmbH & Co. KG, 37603 Holzminden, DE**

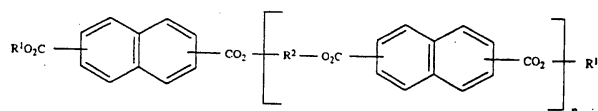
**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Photostabile Sonnenschutzmittel**

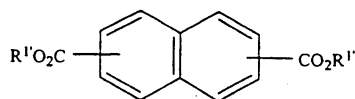
(57) Hauptanspruch: Sonnenschutzmittel mit einem SPF von zumindest 2 für die topische Anwendung auf menschlicher Haut zum Schutz gegen Ultraviolettstrahlung, umfassend in einem kosmetisch akzeptablen Träger zumindest 0,5 Gew.-% eines Dibenzoylmethanderivats und zumindest 0,5 Gew.-% eines Diesters oder Polyesters einer Naphthalincarbonsäure-Stabilisatorverbindung, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Formel (I), Formel (II), Formel (III) und ihren Mischungen:



(I)

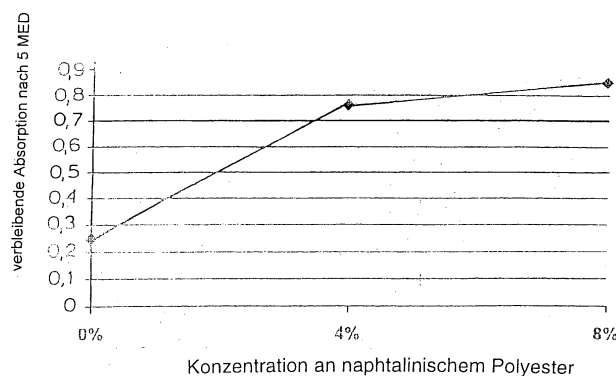


(II)



(III)

wobei jedes  $\text{R}^1$ , gleich oder unterschiedlich, ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus einer Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, einem Diol mit der Struktur  $\text{HO}-\text{R}^2-\text{OH}$  und einem Polyglykol mit der Struktur  $\text{HO}-\text{R}^3-(\text{O}-\text{R}^2)_m-\text{OH}$  besteht, wobei  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$ , gleich oder unterschiedlich, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind und wobei  $m$  und  $n$  jeweils im Bereich von 1 bis 100 sind, oder eine Mischung davon, wobei  $\text{R}^1$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen ist.



## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung ist auf ein fotostabiles, Breitband(UV-A/UV-B)-stabiles Sonnenschutzmittel für die topische Aufbringung auf die menschliche Haut gerichtet, um die Haut gegen UV-Strahlschäden zu schützen. Genauer gesagt, ist die vorliegende Erfindung auf die Verwendung von Diestern und/oder Polyestern einer Naphthalindicarbonsäure gerichtet, die erstaunlich effektiv beim Fotostabilisieren von Dibenzoylmethanderivaten, insbesondere 4-(1,1-Dimethylethyl)-4'-methoxy-dibenzoylmethan (Avobenzon oder PARSOL® 1789) sind. Die Diester und Polyester der Naphthalindicarbonsäure fotostabilisieren das PARSOL® 1789 und verbessern den Sonnenschutzfaktor (SPF), um ein effektiveres Sonnenschutzmittel im Vergleich zu derzeit erhältlichen Sonnenschutzmitteln mit denselben oder höheren Gehalten an UV-absorbierenden, aktiven Inhaltsstoffen zur Verfügung zu stellen. Diese verbesserte Leistung bedeutet, dass die Zusammensetzung ihren Effektivitätspegel über einen längeren Zeitraum aufrechterhält und daher nicht so häufig auf die Haut aufgebracht werden muss. Andere Sonnenschutzagenzien können enthalten sein, wie etwa Octylmethoxycinnamat (UV-B), Benzophenon-3 (UV-A/UV-B) (auch Oxybenzon genannt), Octylsalicylat (UV-B), Octyltriazon (UV-B), Phenylbenzimidazolsulfonsäure (UV-B), Methylbenzylidenkampher (UV-A/UV-B) oder Octocrylen (UV-A/UV-B), um den SPF auf einen Wert von zumindest 2, vorzugsweise zumindest 8, zu steigern, während die Stabilisierung des Dibenzoylmethanderivat-UV-A-Sonnenschutzagens, z.B. PARSOL 1789, erhalten bleibt.

### Hintergrund der Erfindung und Stand der Technik

[0002] Es ist bekannt, dass ultraviolettes Licht mit einer Wellenlänge zwischen etwa 280 nm oder 290 nm und 320 nm (UV-B) für die menschliche Haut schädlich ist und Verbrennungen verursacht, die der Entwicklung einer guten Sonnenbräune entgegenstehen. UV-A-Strahlung kann ebenfalls Schäden hervorrufen, während sie die Bräunung der Haut erzeugt, insbesondere bei sehr leicht gefärbter, sensibler Haut, was zur Verminderung der Hautelastizität und zu Falten führt.

[0003] Daher sollte ein Sonnenschutzmittel sowohl UV-A- als auch UV-B-Filter enthalten, um zu verhindern, dass der Hauptteil des Sonnenlichts innerhalb des vollen Bereichs von etwa 280 nm bis etwa 400 nm die menschliche Haut beschädigt.

[0004] Daher sollte ein Sonnenschutzmittel sowohl UV-A als auch UV-B Filter enthalten, um das meiste Sonnenlicht im gesamten Bereich von etwa 280 nm bis etwa 400 nm davon abzuhalten, die menschliche Haut zu schädigen.

[0005] Die UV-B-Filter, die am weitesten kommerziell bei Sonnenschutzmitteln verwendet werden, sind Paramethoxyzimtsäureester, wie etwa 2-Ethylhexylparamethoxycinnamat, das allgemein als Octylmethoxycinnamat oder PARSOL® MCX bezeichnet wird, das ein sich von der 2-Position des Hexyllangkettenrückgrads erstreckendes Ethylradikal aufweist; Oxybenzon und Octylsalicylat.

[0006] Die am häufigsten in kommerziellen Sonnenschutzmitteln verwendeten UV-A-Filter sind Dibenzoylmethanderivate, insbesondere 4-(1,1-Dimethylethyl)-4'-methoxydibenzoylmethan (PARSOL® 1789) und 4-Isopropylidibenzoylmethan (EUSOLEX 8020). Andere als UV-A-Filter beschriebene Dibenzoylmethanderivate sind in den US-Patenten Nrn. 4,489,057, 4,387,089 und 4,562,067 und 5,670,140 offenbart.

[0007] CA, Band 130, AN 158258 beschreibt eine fotostabile kosmetische Lichtschutzzusammensetzung, die zumindest eine Fettphase und etwa 0,5–6 % eines Dibenzoylmethanderivats und 0,5–5 % eines Naphthalinderivats enthält. Die Naphthalinderivate sind mono- oder mehrfach substituiert durch OH, NH<sub>2</sub>, HNR, NR oder SH, wobei R ein Alkyl oder Alkyl ist. Jedoch sind die besagten Naphthalinderivate keine effektiven UV-Absorber.

[0008] Es ist auch wohlbekannt, dass die oben beschriebenen und häufigst verwendeten UV-A-Filter, insbesondere die Dibenzoylmethanderivate, wie etwa PARSOL® 1789, hinsichtlich ihrer fotochemischen Stabilität leiden, wenn sie allein oder in Verbindung mit den oben beschriebenen, am häufigsten kommerziell verwendeten UV-B-Filtern verwendet werden. Demgemäß wird, wenn allein oder in Kombination mit einem UV-B-Filter, wie etwa 2-Ethylhexylparamethoxycinnamat (PARSOL® MCX), Oxybenzon und/oder Octylsalicylat verwendet, das PARSOL® 1789 weniger fotochemisch stabil, was wiederholte, häufige Abdeckungen auf der Haut für einen hinreichenden UV-Strahlungsschutz erforderlich macht.

[0009] In Übereinstimmung mit den Prinzipien der vorliegenden Erfindung ist recht überraschend gefunden worden, dass durch Einschließen eines Diesters und/oder Polyesters einer oder mehrere Naphthalindicarbonsäuren der Formel (1) in eine kosmetische Sonnenschutzformulierung, die ein UV-A-Dibenzoylmethanderivat enthält, insbesondere PARSOL® 1789 und/oder 4-Isopropylidibenzoylmethan (EUSOLEX 8020), das Dibenzoylmethanderivat fotochemisch so stabilisiert wird, dass die Dibenzoylmethanderivat enthaltene Sonnenschutzzusammensetzung mit oder ohne zusätzliche Sonnenschutzagenzien, wie etwa Oxybenzon und/oder Octylmethoxycinnamat (ESCALOL 567), beim Herausfiltern von UV-A-Strahlung effektiver ist, die Zusammensetzung mehr UV-A-Strahlung für längere Zeiträume filtert und daher die Sonnenschutzformulierung nicht so häufig auf die Haut aufgebracht werden muss, während ein effektiver Hautschutz gegen UV-A-Strahlung aufrecht-

erhalten bleibt.

[0010] In Übereinstimmung mit einem anderen wichtigen Vorteil der Erfindung ist gefunden worden, dass die Diester und Polyester von Naphthalindicarbonsäuren auch UV-Licht im schädlichsten Bereich von 280–300 nm, insbesondere bei den in **Fig. 9** gezeigten 280- und 295 nm-Wellenlängenabsorptionsspitzen absorbieren können, um weiter den SPF des Sonnenschutzmittels zu verstärken.

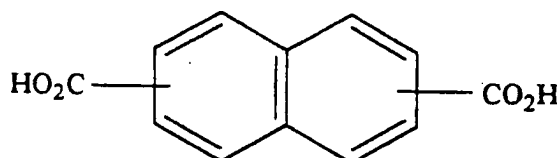
[0011] Durch das Zusetzen von UV-B-Filterverbindungen, wie etwa Octylmethoxycinnamat, Octylsalicylat und/oder Oxybenzon, kann das kosmetische Sonnenschutzmittel erstaunlich effektiven Hautschutz gegen UV-Strahlung sowohl im UV-A- als auch im UV-B-Bereich aufrechterhalten, mit oder ohne übliche Sonnenschutzadditive, wie etwa Octocrylen und/oder Titandioxid. Die Zusammensetzung erreicht ohne feste Zusätze, wie etwa Titandioxid, einen erstaunlich hohen SPF, wodurch eine außerordentlich elegante Empfindung erreicht wird, die leicht in einer kontinuierlichen Beschichtung für eine komplette Abdeckung und Sonnenschutz aufgebracht werden kann. Das Verhältnis von UV-A- zu UV-B-Filterverbindungen liegt im Bereich von 0,1:1 bis 3:1, vorzugsweise 0,1:1 bis 0,5:1 und am bevorzugtesten 0,3:1 bis 0,5:1. Ganz erstaunlicherweise erzielen die bevorzugten Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung unerwartet hohe SPF, z.B. höher als SPF 12 bei einer bevorzugten Zusammensetzung und höher als SPF 20 bei einer anderen bevorzugten Zusammensetzung, unter Hinzufügung von erstaunlich niedrigen Mengen anderer UV-B- und UV-A-Filter zum PARSOL® 1789 und ohne feste Sperrverbindungen, wie etwa  $\text{TiO}_2$ .

### Zusammenfassung der Erfindung

[0012] Kurz gesagt, ist die vorliegende Erfindung auf Sonnenschutzmittel gerichtet, die eine Dibenzoylmethanderivat-UV-A-Filterverbindung enthalten, wie etwa 4-(1,1-Dimethylethyl)-4'-methoxydibenzoylmethan (PARSOL® 1789), und einen Diester und/oder Polyester einer Naphthalindicarbonsäure, welche das Dibenzoylmethanderivat fotostabilisiert.

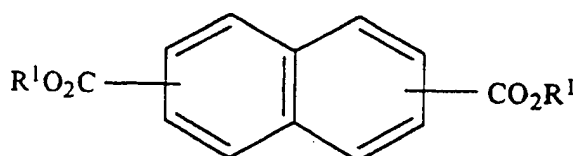
[0013] Die vorliegende Erfindung ist auch auf die Verwendung der obigen Verbindungen für die Herstellung einer Verbindung zum Ausfiltern von ultravioletter Strahlung von der menschlichen Haut gerichtet.

[0014] Die vorliegenden Fotostabilisatoren sind Diester und Polyester einer Naphthalindicarbonsäure. Die Ester und Polyester sind Reaktionsprodukte von (a) einer Naphthalindicarbonsäure mit der Struktur:



und (b) einem Alkohol mit der Struktur  $\text{R}^1\text{-OH}$  oder einem Diol mit der Struktur  $\text{HO-R}^2\text{-OH}$ , oder einem Polyglykol der Struktur  $\text{HO-R}^3\text{-(O-R}^2\text{)}_m\text{-OH}$ , wobei  $\text{R}^1$  eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen ist,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  jede eine gleiche oder unterschiedliche Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind und wobei m und n beide 1 bis 100, vorzugsweise 1 bis 10, bevorzugterweise 2 bis 7 sind, oder eine Mischung davon.

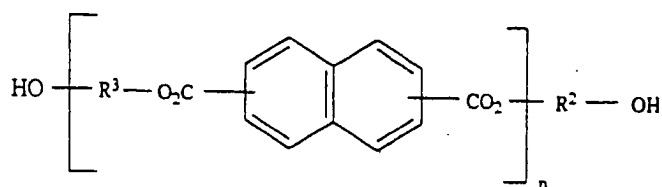
[0015] Ein Diester der vorliegenden Erfindung hat die Struktur:



(I),

wobei  $\text{R}^1$  wie oben definiert ist.

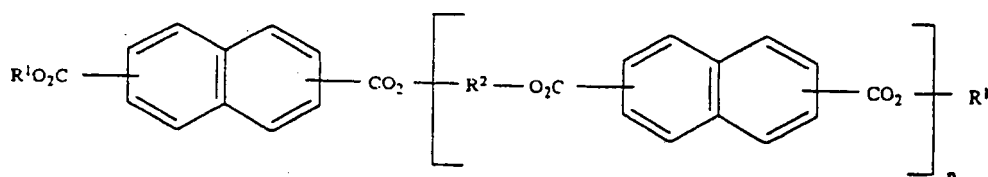
[0016] Die Diester und Polyester von Naphthalindicarbonsäuren, welche die Dibenzoylmethanderivate fotostabilisieren, haben die allgemeine Formel (II):



(II),

wobei  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  jede eine gleiche oder unterschiedliche Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind und  $n = 1$  bis 100, vorzugsweise 1 bis 10, bevorzugterweise 2 bis 7, sind.

[0017] Alternativ können die fotostabilisierenden Diester und Polyester der vorliegenden Erfindung mit einem Alkohol oder einer Säure endverkappt sein. Die endverkappten Polyester haben die Strukturformel (III):



(III),

wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  und  $n$  wie oben unter Bezugnahme auf Formel (II) definiert sind. Die zwei  $\text{R}^1$  in Formel (III) können gleich oder unterschiedlich sein.

[0018] Die bevorzugten Diester und Polyester der vorliegenden Erfindung haben ein gewichtsdurchschnittliches Molekulargewicht von 244 bis 4.000 und bevorzugterweise 450 bis 1.500. Um den vollen Vorteil der vorliegenden Erfindung zu erzielen, weist der Diester oder Polyester ein gewichtsdurchschnittliches Molekulargewicht von 500 bis 1.000 auf.

[0019] Die Naphthalindicarbonsäure ist aus der Gruppe ausgewählt, die besteht aus 1,2-Naphthalindicarbonsäure; 1,3-Naphthalindicarbonsäure; 1,4-Naphthalindicarbonsäure; 1,5-Naphthalindicarbonsäure; 1,6-Naphthalindicarbonsäure; 1,7-Naphthalindicarbonsäure; 1,8-Naphthalindicarbonsäure; 2,3-Naphthalindicarbonsäure; 2,6-Naphthalindicarbonsäure; 2,7-Naphthalindicarbonsäure und ihre Mischungen. Bevorzugte Dicarbonsäuren sind die 2,6-, 1,5- und 1,8-Naphthalindicarbonsäuren.

[0020] Der Alkohol  $\text{R}^1\text{-OH}$  kann beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropylalkohol, n-Butanol, sek-Butanol, Isobutylalkohol, tert-Butylalkohol, Amylalkohol, 1-Hexanol, 1-Octanol, 1-Decanol, Isodecylalkohol, 1-Undecanol, 1-Dodecanol, 1-Tridecylalkohol, 1-Tetradecanol, 1-Hexadecanol, 1-Octadecanol, 1-Eicosanol, 1-Decosanol, 2-Ethylhexylalkohol, 2-Butyloctanol, 2-Butyldecanol, 2-Hexyldecanol, 2-Octyldecanol, 2-Hexyldodecanol, 2-Octyldodecanol, 2-Decyltetradecanol und ihre Mischungen sein.

[0021] Das Glykol oder Polyglykol kann beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,2-Propandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Methylpropandiol, 1,6-Hexandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, PEG-4 bis PEG-100, PPG-9 bis PPG-34, Pentylenglykol, Neopentylglykol, Trimethylpropandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol und deren Mischungen sein.

[0022] Erstaunlicherweise ist gefunden worden, dass diese Diester und Polyester von Naphthalindicarbonsäuren beim Stabilisieren der Dibenzoylmethanderivat-UV-A-Filterverbindungen recht effektiv sind, was sie effektiver macht; effektiver für längere Zeiträume und daher muss das Sonnenschutzmittel nicht so oft wieder aufgetragen werden, um einen effektiven UV-Strahlungshautschutz aufrechtzuerhalten. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die 2,6-Naphthalindisäure-di-2-ethylhexylester als stabilisierende Verbindung enthalten.

[0023] Demgemäß ist ein Aspekt der vorliegenden Erfindung, eine stabile Sonnenschutzzusammensetzung bereitzustellen, die einen Diester oder Polyester einer oder mehrerer Naphthalindicarbonsäuren als eine fotostabilisierende Verbindung enthält, wobei die Naphthalindicarbonsäurediester/-polyester-Fotostabilisierer die Formeln (I), (II) oder (III) haben, und in der Lage sind, einen UV-A-Filter eines Dibenzoylmethanderivats, insbesondere PARSOL® 1789 zu stabilisieren.

[0024] Ein anderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist es, fotochemische Stabilisatorverbindungen für Di-

benzoylmethanderivate, insbesondere PARSOL® 1789, und Verfahren zum Herstellen der Stabilisatorverbindungen, die zum Stabilisieren von Dibenzoylmethanderivaten in der Lage sind und zum Steigern des Sonnenschutzfaktors (SPF) auf einen SPF von zumindest 2, insbesondere höher als SPF B. in der Lage sind, der für Sonnenschutzverbindungen erzielbar ist, die die Dibenzoylmethanderivate enthalten, bereitzustellen.

[0025] Ein anderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist es, ein stabiles Sonnenschutzmittel bereitzustellen, das einen SPF von zumindest 12, vorzugsweise von zumindest etwa 20, aufweist, ohne ein Sonnenschutzmitteladditiv, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Octocrylen oder Kampher-Derivaten, wie etwa Methylbenzylidenkampher oder substituierten Dialkylbenzalmalonaten oder substituierten Dialkylmalonaten, oder festen Sperragenzien, wie etwa  $\text{TiO}_2$  oder Zinkoxid. Man sollte jedoch verstehen, dass diese Sonnenschutzmitteladditive in der Verbindung der vorliegenden Erfindung ohne schädliche Effekte enthalten sein können.

[0026] Ein anderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes stabiles Sonnenschutzmittel bereitzustellen, das einen Diester und/oder Polyester einer Naphthalindicarbonsäure enthält, welche die Effektivität von Dibenzoylmethanderivat-Sonnenschutzverbindungen, insbesondere 4-(1,1-Dimethylethyl)-4'-methoxydibenzoylmethan (PARSOL®) hinsichtlich des SPF und der Wirkdauer steigert.

[0027] Ein anderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist es, eine stabile Breitbandsonnenschutzzusammensetzung bereitzustellen, die einen SPF von mindestens 12 aufweist und substantiellen Schutz gegenüber dem vollen Bereich von solarer UV-Strahlung (280 bis 400 nm) aufweist, die 4–15 Gew.-% eines Esters und/oder Polyesters von Naphthalindicarbonsäure beinhaltet und weniger als 7% und vorzugsweise weniger als 6,1% Sonnenschutzmitteladditive enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe Oxybenzon und Avobenzon (PARSOL 1789).

[0028] Noch ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung liegt darin, ein Sonnenschutzmittel bereitzustellen, das eine Kombination von Acrylat/ $\text{C}_{10-30}$ -Alkylacrylat-Blockcopolymeren, z.B. PEMULEN TR-1 und PEMULEN TR-2, in einem Gewichtsverhältnis von TR-1 kleiner als, gleich oder größer als TR-2, vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 3:1 TR-1:TR-2, bevorzugterweise 1:1 bis 2:1, in einer kombinierten Menge von zumindest 25 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, enthält, zur Verwendung bei der Emulgierung der Ölphase und vergrößerter Viskosität, während ein vollständig nicht-fettiges Nachempfinden aufrechterhalten wird. Das hydrophobe PEMULEN TR-2 beinhaltet ein molares Verhältnis von  $\text{C}_{10-30}$ -Alkylacrylat zu Acrylat etwa doppelt so hoch wie das Verhältnis von  $\text{C}_{10-30}$ -Alkylacrylat zu Acrylat aus PEMULEN TR-1, um mehr Hydrophobizität und bessere Ölemulgierung bereitzustellen.

[0029] Es ist gefunden worden, dass die Acrylat/ $\text{C}_{10-30}$ -Alkylacrylat-Kreuzpolymere in einem bevorzugten Gewichtsverhältnis von 1:1-2:1 TR-1:TR-2 die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung so emulgieren, dass die Zusammensetzung ohne Gasblasen oder Lücken auf der Haut verteilt werden kann, während sie ein nichtfettiges Nachempfinden und hinreichende Viskosität und eine vollständige Emulgierung der Ölphase der Zusammensetzung bereitstellt, so dass eine komplette Abdeckung der Haut erzielt wird, ohne mit dem von den Sonnenschutz- und Stabilisatorverbindungen der Zusammensetzung bereitgestellten hohen SPF zu interferieren.

[0030] Noch ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist es, ein befeuchtendes Sonnenschutzmittel bereitzustellen, das einen SPF von zumindest 20 bereitstellt und 4–15 Gew.-% eines Esters und/oder Polyesters von Naphthalindicarbonsäure enthält und weniger als 5,1 %, vorzugsweise 1–3 Gew.-%, PARSOL® 1789, und weniger als eine Gesamtmenge von 7 Gew.-%, vorzugsweise etwa 6 Gew.-% oder weniger an Sonnenschutzadditiven enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die besteht aus Octylmethoxycinnamat, Oxybenzon, Octyltriazon und Octylsalicylat, vorzugsweise 2 Gew.-% oder weniger Octylmethoxycinnamat und 4 Gew.-% oder weniger Oxybenzon.

[0031] Die obigen und anderen Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der nachfolgenden detaillierten Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen in Verbindung mit den Zeichnungen ersichtlicher werden.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0032] **Fig. 1** ist eine Graph, welche die Fotostabilität von PARSOL® 1789 oder 4-(1,1-Dimethylethyl)-4'-Methoxydibenzoylmethan als eine Funktion der Konzentration der Naphthalindicarbonsäureester-Fotostabilisatoren der vorliegenden Erfindung zeigt;

[0033] **Fig. 2** ist eine Graph, der die Fotostabilität (Fotoinstabilität) oder UV-Absorptionsfähigkeit eines Sonnenschutzmittels zeigt, welches 1 Gew.-% Avobenzon enthält, wenn es ultraviolettem Licht unterschiedlicher Wellenlängen ausgesetzt wird;

[0034] **Fig. 3** ist ein Graph, welcher die Fotostabilität oder UV-Absorptionsfähigkeit eines Sonnenschutzmittels zeigt, welches 1 Gew.-% Avobenzon enthält, wenn mit 4 Gew.-% eines der Naphthalindicarbonsäurepolyester der vorliegenden Erfindung stabilisiert;

[0035] **Fig. 4** ist ein Graph, der die Fotostabilität oder UV-Absorptionsfähigkeit eines Sonnenschutzmittels

zeigt, welches 1 Gew.-% Avobenzon enthält, wenn mit 8 Gew.-% einer der Naphthalindicarbonsäurepolyester der vorliegenden Erfindung stabilisiert;

[0036] **Fig. 5** ist ein Graph, welcher die Fotostabilität eines Sonnenschutzmittels zeigt, welches 3 Gew.-% Oxybenzon/1 Gew.-% Avobenzon ohne einen Fotostabilisator der vorliegenden Erfindung enthält;

[0037] **Fig. 6** ist ein Graph, welcher die Fotostabilität eines Sonnenschutzmittels zeigt, welches 3 Gew.-% Oxybenzon/1 Gew.-% Avobenzon und 8 Gew.-% eines der Naphthalindicarbonsäurepolyester-Fotostabilisatoren der vorliegenden Erfindung enthält;

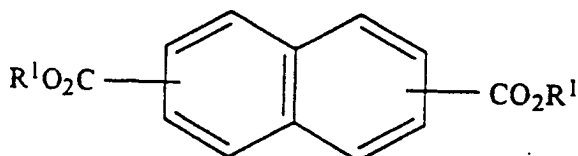
[0038] **Fig. 7** ist ein Graph, welcher die Fotostabilität eines Sonnenschutzmittels zeigt, das 1 Gew.-% Avobenzon und 4 Gew.-% eines Octocrylenfotostabilisators enthält;

[0039] **Fig. 8** ist ein Graph, welcher die Fotostabilität eines Sonnenschutzmittels zeigt, das 1 Gew.-% Avobenzon und 4 Gew.-% eines Oligomers (MG = 1.500) eines Naphthalindicarbonsäureesters der vorliegenden Erfindung enthält; und

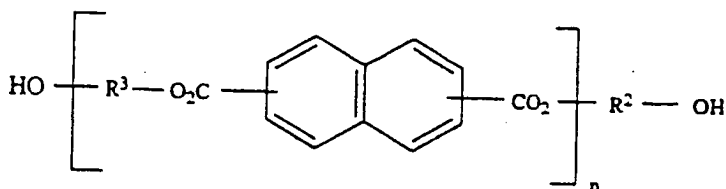
[0040] **Fig. 9** ist ein Graph, welcher die UV-Absorption der naphthalischen Dicarbonsäure von Beispiel 1 bei 17,5 ppm in Tetrahydrofuran (THF) zeigt.

#### Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

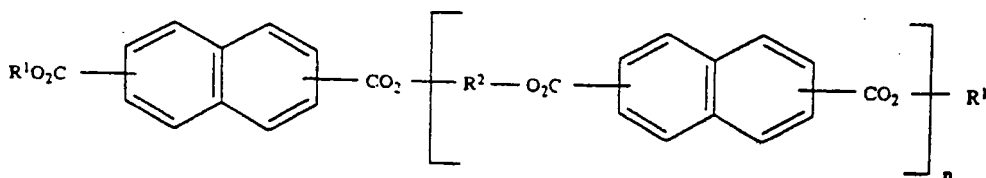
[0041] Die Sonnenschutzmittel der vorliegenden Erfindung enthalten 0,5 % bis 5 %, vorzugsweise 0,5 % bis 3 % einer Dibenzoylmethanderivat-UV-A-Filterverbindung, wie etwa 4-(1,1-Dimethylethyl)-4'-Methoxy-dibenzoylmethan (PARSOL® 1789) und 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% eines Diesters und/oder Polyesters einer oder mehrerer Naphthalindicarbonsäure-Fotostabilisatoren/Solubilisatoren für das Dibenzoylmethanderivat, das Formel (I), (II) oder (III) besitzt:



(I)



(II)



(III)

wobei jedes R¹, gleich oder unterschiedlich, Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder ein Diol mit der Struktur HO-R²-OH oder ein Polyglykol mit der Struktur HO-R³-(-O-R²-)ₘ-OH ist und wobei R² und R³, gleich oder unterschiedlich, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, wobei m und n jeweils 1 bis 100, vorzugsweise 1 bis 10, bevorzugterweise 2 bis 7, sind, oder deren Mischungen.

[0042] Die Verbindungen von Formel (I), (II) und (III) sind für andere Zwecke wohlbekannt.

## BEISPIELE

### Beispiel 1

[0043] Der fotostabilisierende Effekt eines Polyesters von 2,6-Naphthalindicarbonsäure und Tripropylenglykol mit einem 2-Butyloctanolterminator wurde wie folgt bestimmt. Zuerst wurden die folgenden Formulierungen auf üblichem Wege hergestellt, die 1 % PARSOL® 1789 enthielten, indem das PARSOL® 1789 in der öligen Phase gelöst und die Wasserphase vollgemischt wurde, wobei dann das Öl durch Hinzufügen zur Wasserphase emulgiert wurde:

| Bestandteil                                        | Formel A<br>(Standard) | Formel<br>B | Formel<br>C | Funktion                            |
|----------------------------------------------------|------------------------|-------------|-------------|-------------------------------------|
| Hexyldecylbenzoat<br>und Butyloctylbenzoat         | 7,50 %                 | 7,50 %      | 7,50 %      | Weichmacher,<br>Lösungsmittel       |
| Isoproylmyristat                                   | 5,00 %                 | 5,00 %      | 1,00 %      | Co-Lösungsmittel                    |
| Avobenzon                                          | 1,00 %                 | 1,00 %      | 1,00 %      | UV-A-<br>Sonnenschutz               |
| Myristylmyristat                                   | 4,00 %                 | 0,00 %      | 0,00 %      | Verdickungsmittel                   |
| Polyester von 2,6-<br>Naphthalindicarbonsäure      | 0,00 %                 | 4,00 %      | 8,00 %      | Fotostabilisator                    |
| Sorbitanoleat                                      | 0,20 %                 | 0,20 %      | 0,20 %      | Partikelgrößen-<br>Reduzierer       |
| Dimethicon-Copolyol                                | 0,10 %                 | 0,10 %      | 0,10 %      | Schmiermittel                       |
| Carbomer                                           | 0,20 %                 | 0,20 %      | 0,20 %      | Verdicker,<br>Stabilisator          |
| Acrylate/C10-30-<br>Alkylacrylate-<br>Kreuzpolymer | 0,25 %                 | 0,25 %      | 0,25 %      | Emulgator                           |
| deionisiertes Wasser                               | q.s.                   | q.s.        | q.s.        | Lösungsmittel,<br>Träger            |
| Dinatrium-EDTA                                     | 0,05 %                 | 0,05 %      | 0,05 %      | Chelator                            |
| Hydroxypropylmethylcell<br>ulose                   | 0,20 %                 | 0,20 %      | 0,20 %      | Filmbildner                         |
| Glycerin                                           | 4,00 %                 | 4,00 %      | 4,00 %      | Feuchthaltemittel                   |
| Butylenglykol                                      | 2,00 %                 | 2,00 %      | 2,00 %      | Feuchthaltemittel,<br>Lösungsmittel |
| Phenoxyethanol und<br>Parabene                     | 0,50 %                 | 0,50 %      | 0,50 %      | Konservierungsmittel                |
| Triethanolamin                                     | 0,45 %                 | 0,45 %      | 0,45 %      | Neutralisator                       |

[0044] Die Fotostabilisator des PARSOL® 1789 wurde durch Ausbreiten einer abgemessenen Menge der Emulsionen auf 5 cm<sup>2</sup>-Trägern von Vitro-skin, dann Bestrahlen der Träger mit einem Sonnen-Simulator bestimmt. Absorptionmessungen im UV-A-Bereich (315–380 nm) wurden mit einem Labsphere UV-Durchlässigkeitsanalysator vor und nach Bestrahlung durchgeführt und die Ergebnisse verglichen.

[0045] Nach Bestrahlung mit 5 MED (minimaler erythraler Dosis) war der Verlust an UV-A-Absorption

durch das PARSOL® 1789 beachtlich niedriger bei den das PARSOL® 1789 in Verbindung mit 4 % und 8 % des Naphthalindicarbon-Polymers enthaltenen Formulierungen, im Vergleich zu der das PARSOL® 1789 allein enthaltenden Formulierung (vergleiche **Fig. 2, 3 und 4**). Weiterhin wird der Absorptionsverlust im UV-A-Bereich in einer Weise vermindert, die auf die Konzentration des Naphthalindicarbon-Polymers gerichtet ist, wie im Graph von **Fig. 1** ersichtlich.

#### Beispiel 2

[0046] Der fotostabilisierende Effekt eines Polyesters von 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Tripropylenglykol und Diethylenglykol mit einem 2-Ethylhexanolterminator wurde mit Octocrylen, einem wohlbekannten Fotostabilisator für PARSOL® 1789, verglichen. Die folgenden Formulierungen wurden in der üblichen Weise hergestellt und enthielten jede 1 % PARSOL® 1789 und 4 % entweder an Octocrylen oder einem Polyester von 2,6-Naphthalindicarbonsäure:

| Bestandteil                               | Formel A | Formel B | Funktion                         |
|-------------------------------------------|----------|----------|----------------------------------|
| Hexyldecylbenzoat und Butyloctylbenzoat   | 7,50 %   | 7,50 %   | Weichmacher<br>Lösungsmittel     |
| Isopropylmyristat                         | 5,00 %   | 5,00 %   | Co-Lösungsmittel                 |
| Avobenzon                                 | 1,00 %   | 1,00 %   | UV-A-Sonnenschutz                |
| Octocrylen                                | 4,00 %   | 0,00 %   | UV-B/UV-A-Sonnenschutz           |
| Polyester von 2,6-Naphthalindicarbonsäure | 0,00 %   | 4,00 %   | Fotostabilisator                 |
| Sorbitanoleat                             | 0,20 %   | 0,20 %   | Partikelgrößen-Reduzierer        |
| Dimethicon-Copolyol                       | 0,10 %   | 0,10 %   | Schmiermittel                    |
| Carbomer                                  | 0,20 %   | 0,20 %   | Verdickungsmittel, Stabilisator  |
| Arylate/C10-30-Alkylacrylate-Kreuzpolymer | 0,25 %   | 0,25 %   | Emulgator                        |
| deionisiertes Wasser                      | q.s.     | q.s.     | Lösungsmittel, Träger            |
| Dinatrium-EDTA                            | 0,05 %   | 0,05 %   | Chelator                         |
| Hydroxypropylmethylcellulose              | 0,20 %   | 0,20 %   | Filmbildner                      |
| Glycerin                                  | 4,00 %   | 4,00 %   | Feuchthaltemittel                |
| Butylenglykol                             | 2,00 %   | 2,00 %   | Feuchthaltemittel, Lösungsmittel |
| Phenoxyethanol & Parabene                 | 0,50 %   | 0,50 %   | Konservierungsmittel             |
| Triethanolamin                            | 0,45 %   | 0,45 %   | Neutralisator                    |

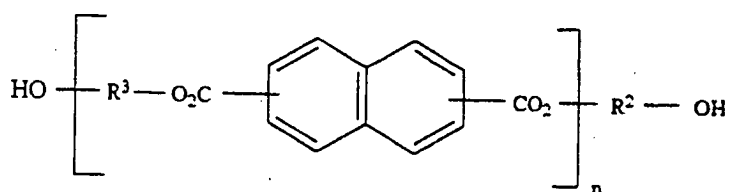
[0047] Nach Durchlaufen des im obigen Beispiel 1 beschriebenen Protokolls wurden folgende Ergebnisse erhalten:

|                                    | Formel A | Formel B |
|------------------------------------|----------|----------|
| durchschnittlicher Verlust an UV-A | 26,33 %  | 22,36 %  |
| durchschnittlicher Verlust an UV-B | 25,15 %  | 18,29 %  |
| durchschnittlicher Verlust an SPF  | 26,82 %  | 20,35 %  |

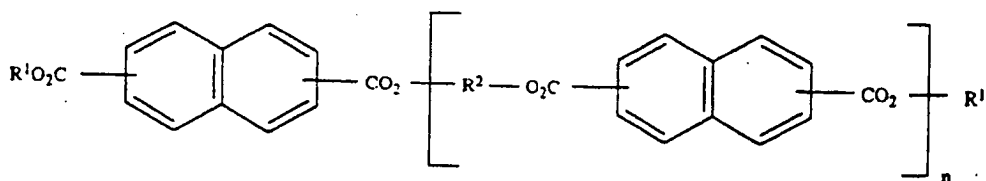
[0048] Der Test zeigte, dass das Naphthalindicarbonsäure-abgeleitete Polyester mit Octocrylen in seiner Fähigkeit vergleichbar ist, PARSOL® 1789 zu fotostabilisieren.

### Schutzansprüche

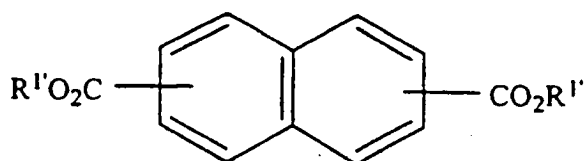
1. Sonnenschutzmittel mit einem SPF von zumindest 2 für die topische Anwendung auf menschlicher Haut zum Schutz gegen Ultraviolettstrahlung, umfassend in einem kosmetisch akzeptablen Träger zumindest 0,5 Gew.-% eines Dibenzoylmethanderivats und zumindest 0,5 Gew.-% eines Diesters oder Polyesters einer Naphthalincarbonsäure-Stabilisatorverbindung, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Formel (I), Formel (II), Formel (III) und ihren Mischungen:



(I)



(II)



(III)

wobei jedes  $\text{R}^1$ , gleich oder unterschiedlich, ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus einer Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, einem Diol mit der Struktur  $\text{HO}-\text{R}^2-\text{OH}$  und einem Polyglykol mit der Struktur  $\text{HO}-\text{R}^3-(\text{O}-\text{R}^2)_m-\text{OH}$  besteht, wobei  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$ , gleich oder unterschiedlich, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind und wobei  $m$  und  $n$  jeweils im Bereich von 1 bis 100 sind, oder eine Mischung davon, wobei  $\text{R}^1$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen ist.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das molare Verhältnis der stabilisierenden Verbindung, welche Formel (I), (II) oder (III) hat, zu dem Dibenzoylmethanderivat 0,1:1 bis 10:1 ist.

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das molare Verhältnis der stabilisierenden Verbindung, welche die Formel (I), (II) oder (III) besitzt, zu dem Dibenzoylmethanderivat 0,1:1 bis 0,3:1 ist.

4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, wobei das Dibenzoylmethanderivat ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus 4-(1,1-Dimethylethyl)-4'-Methoxydibenzoylmethan, 4-Isopropyldibenzoylmethan, und deren

Mischungen besteht.

5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, wobei das Dibenzoylmethanderivat 4-(1,1-Dimethylethyl)-4'-Methoxydibenzoylmethan ist.

6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, wobei das Dibenzoylmethanderivat in der Zusammensetzung in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-% der Zusammensetzung enthalten ist.

7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 6, wobei das Dibenzoylmethanderivat in der Zusammensetzung in einer Menge von 0,5 bis 3 Gew.-% der Zusammensetzung enthalten ist.

8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, wobei die stabilisierende Verbindung in der Zusammensetzung in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-% der Zusammensetzung enthalten ist.

9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, wobei die stabilisierende Verbindung ein Polyester von 2,6-Naphthalindicarbonsäure ist.

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–9, wobei die stabilisierende Verbindung in der Zusammensetzung 2,6-Naphthalindisäure-di-2-ethylhexylester ist.

11. Sonnenschutzzusammensetzung, die den in Anspruch 1 definierten Stabilisator enthält und die folgende Zusammensetzung aufweist:

| Chemischer Name                                                          | % Gew./Gew. |
|--------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Dibenzoylmethanderivat                                                   | 1-10        |
| Stabilisator nach Anspruch 1                                             | 1-15        |
| Octocrylen                                                               | 0-10        |
| Hexyldecylbenzoat und Butyloctylbenzoat                                  | 0-10        |
| UV-A/UV-B-Sonnenschutz Nr. 1                                             | 0-10        |
| UV-A/UV-B-Sonnenschutz Nr. 2                                             | 0-10        |
| UV-A/UV-B-Sonnenschutz Nr. 3                                             | 0-10        |
| UV-A/UV-B-Sonnenschutz Nr. 4                                             | 0-10        |
| Dimethicon-Copolyol                                                      | 0-2         |
| Isopropylmyristat                                                        | 0-5         |
| Oxybenzon                                                                | 0-8         |
| Verdickungsmittel                                                        | 0-2         |
| Sorbitanoleat                                                            | 0-5         |
| Acrylat/C <sub>10-30</sub> -Alkylacrylat-Kreuzpolymer                    | 0-5         |
| Wasser                                                                   | 50-90       |
| Carbomer                                                                 | 0-2         |
| Dinatrium-EDTA                                                           | 0-2         |
| Glycerin                                                                 | 0-10        |
| Butylenglykol                                                            | 0-5         |
| Phenoxyethanol/Methylparaben/Ethylparaben/<br>Propylparaben/Butylparaben | 0-5         |
| Chorphenisen                                                             | 0-5         |

12. Sonnenschutzzusammensetzung nach Anspruch 11 mit der folgenden Zusammensetzung:

| Chemischer Name                                 | % Gew.-/Gew. |
|-------------------------------------------------|--------------|
| 4-(1,1-Dimethylethyl)-4'-Methoxydibenzoylmethan | 1-10         |
| Stabilisator nach Anspruch 1                    | 1-15         |
| Butyloctylsalicylat                             | 5-10         |
| UV-A/UV-B-Sonnenschutz                          | 0,5-10       |
| Wasser                                          | 50-90        |

13. Sonnenschutzzusammensetzung, welche den in Anspruch 1 definierten Stabilisator enthält, mit der folgenden Zusammensetzung:

| Chemischer Name                                                      | % Gew.-/Gew. |
|----------------------------------------------------------------------|--------------|
| Dibenzoylmethanderivat                                               | 1-8          |
| Polyester von 2,6-Naphthalindicarbonsäure                            | 1-10         |
| Octocrylen                                                           | 1-5          |
| Butyloctylsalicylat                                                  | 5-10         |
| UV-B/UV-A-Sonnenschutz                                               | 0,5-5        |
| Isopropylmyristat                                                    | 3-7          |
| Acrylat/C <sub>10-30</sub> -Alkylacrylat-Kreuzpolymer                | 0,1-1        |
| Wasser                                                               | 50-90        |
| Carbomer                                                             | 0,1-0,5      |
| Phenoxyethanol/Methylparaben/Ethylparaben/Propylparaben/Butylparaben | 0,1-1        |

14. Sonnenschutzzusammensetzung, die den in Anspruch 1 definierten Stabilisator enthält und die folgende Zusammensetzung aufweist:

| Chemischer Name             | % Gew.-/Gew. |
|-----------------------------|--------------|
| Dibenzoylmethanderivat      | 1-8          |
| Stabilisator von Anspruch 1 | 1-10         |
| Butyloctylsalicylat         | 1-10         |
| UV-A-Sonnenschutz           | 0,5-5        |
| Wasser                      | 50-90        |

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

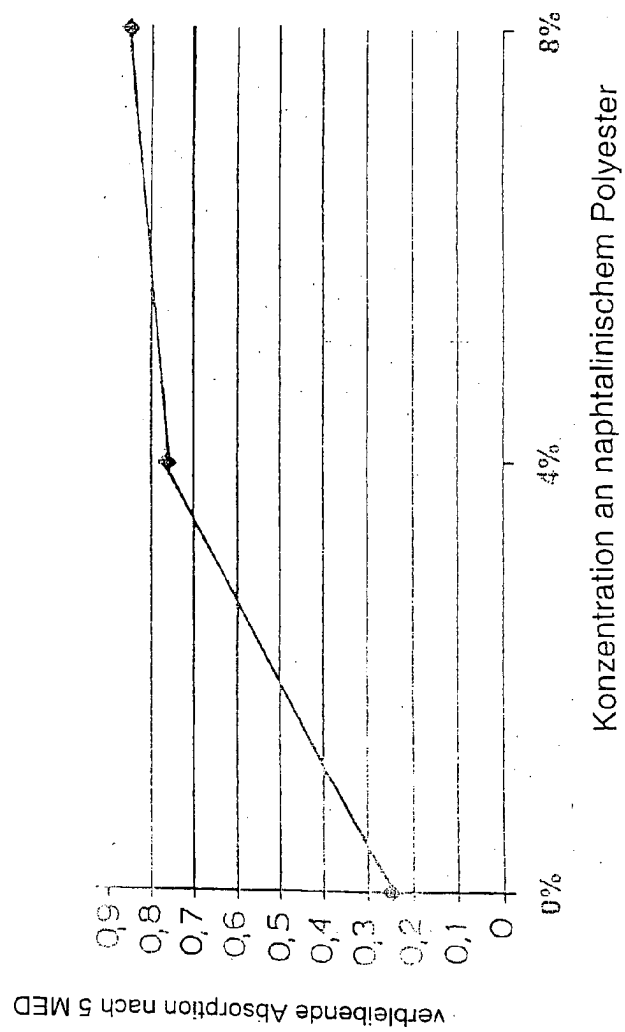


FIG. 1

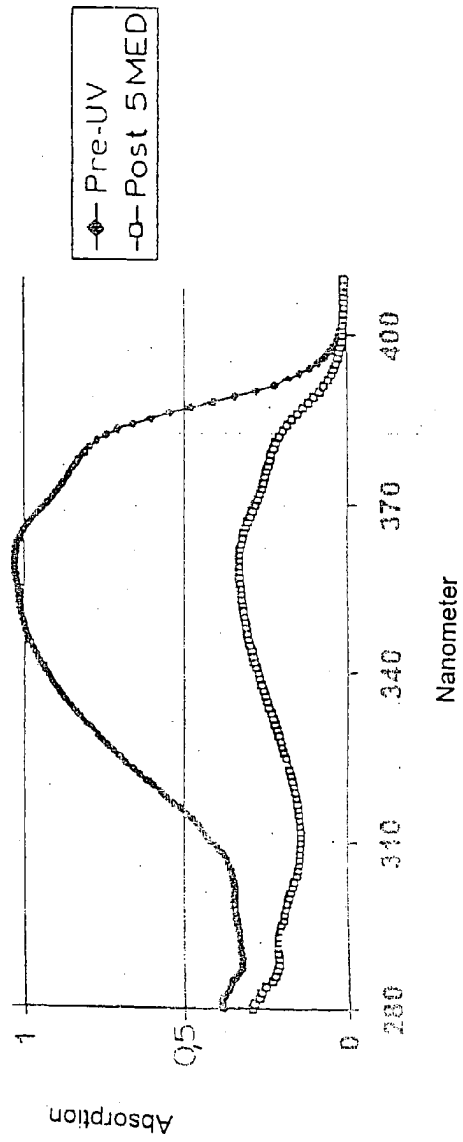


FIG. 2

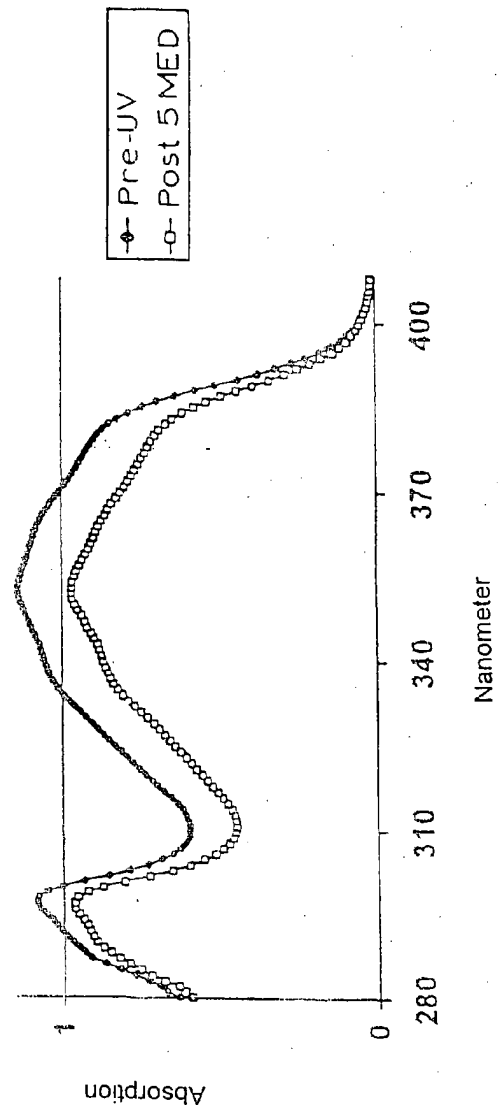


FIG. 3

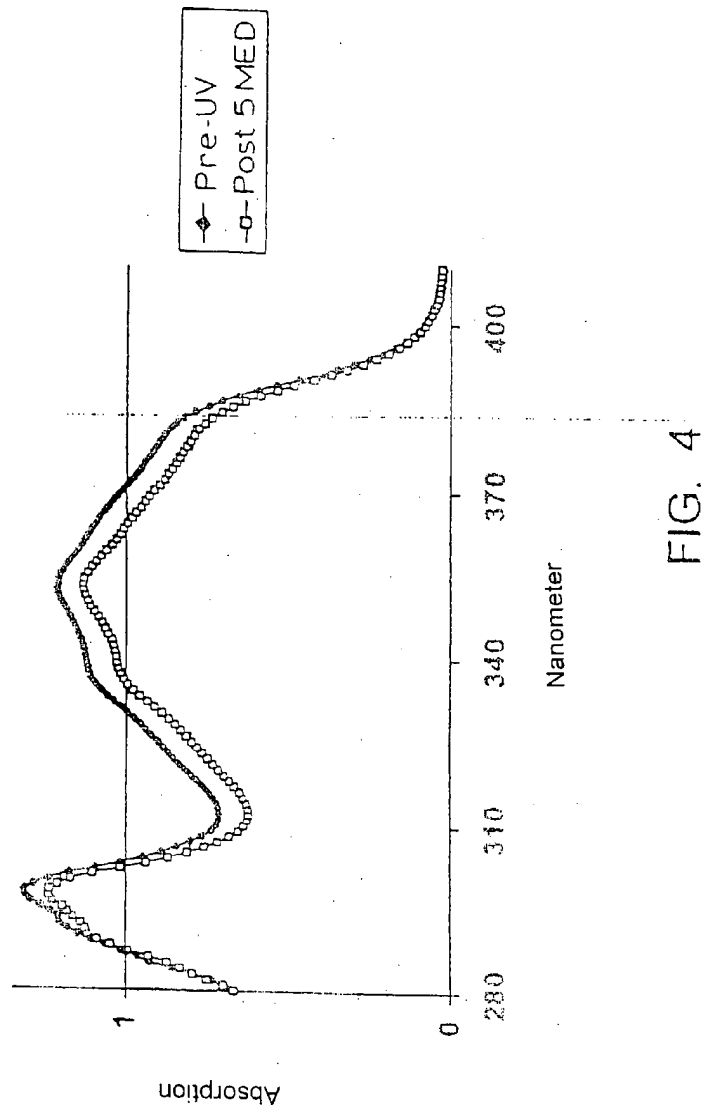


FIG. 4

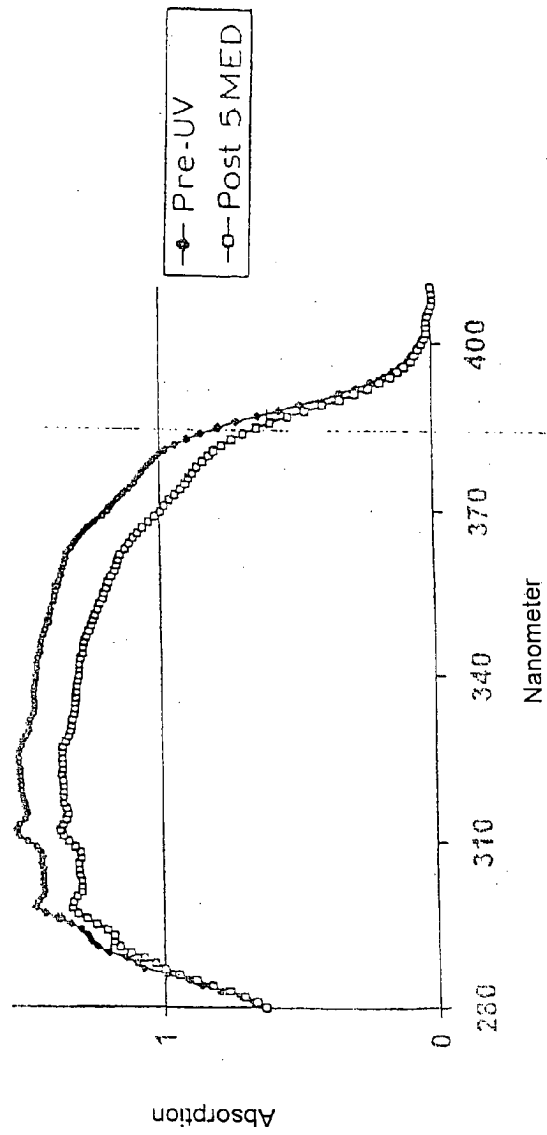


FIG. 5

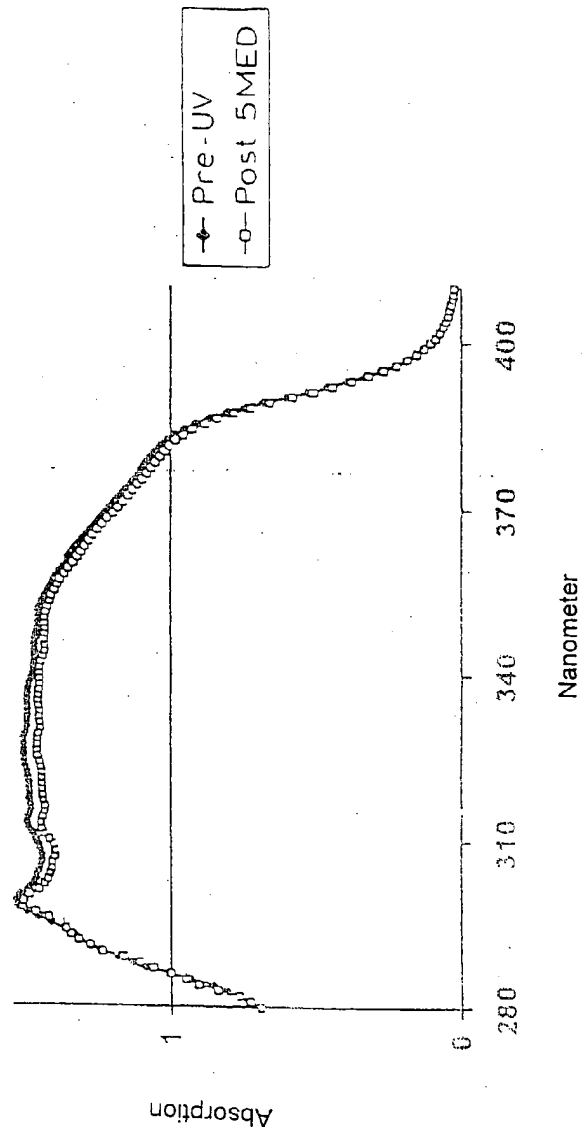


FIG. 6

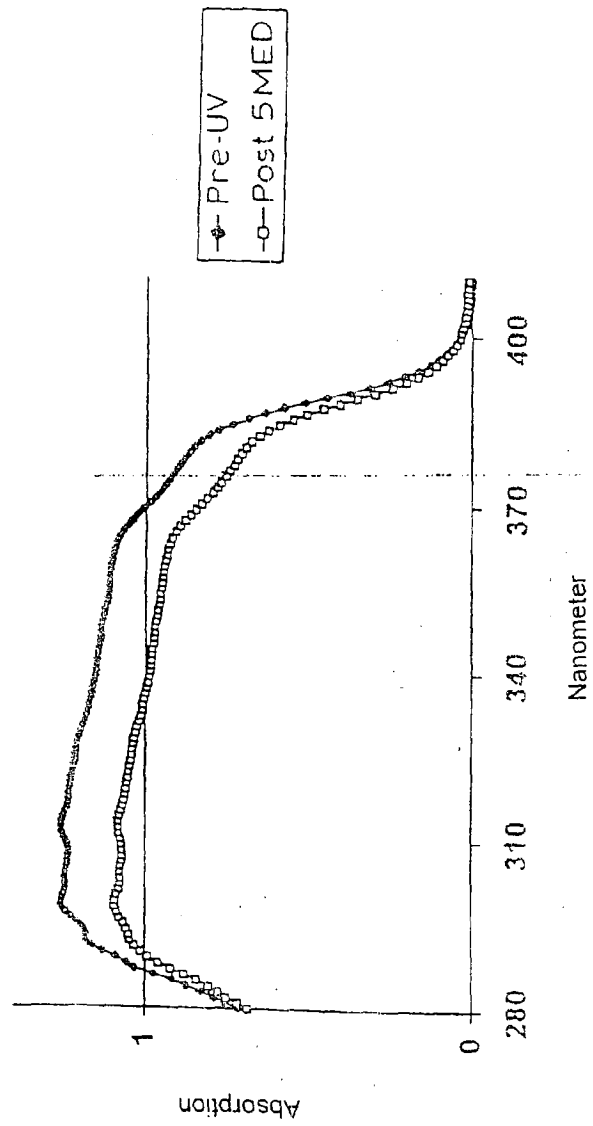


FIG. 7

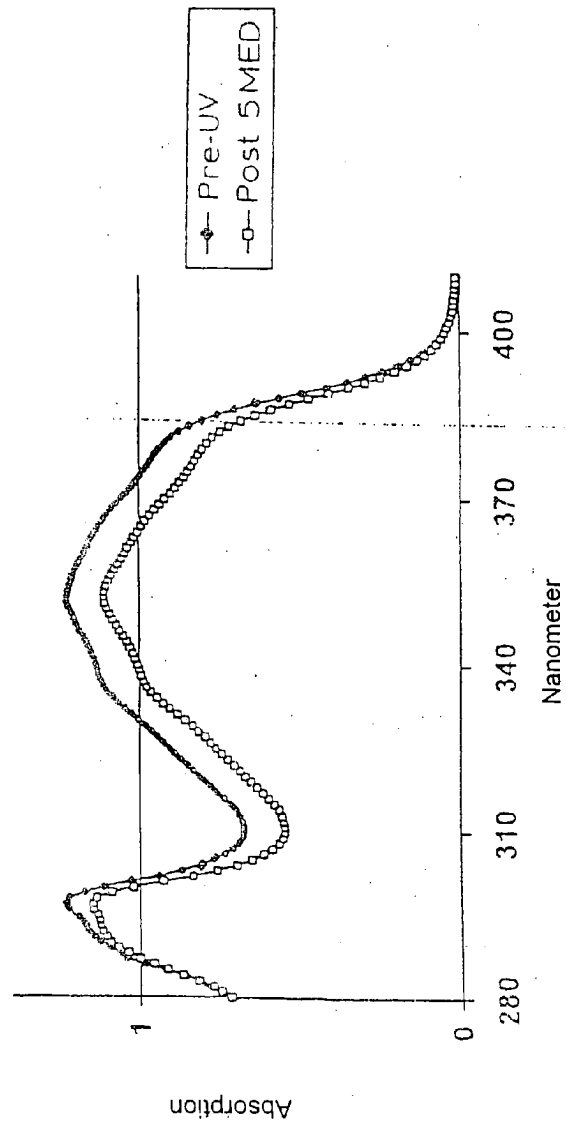


FIG. 8

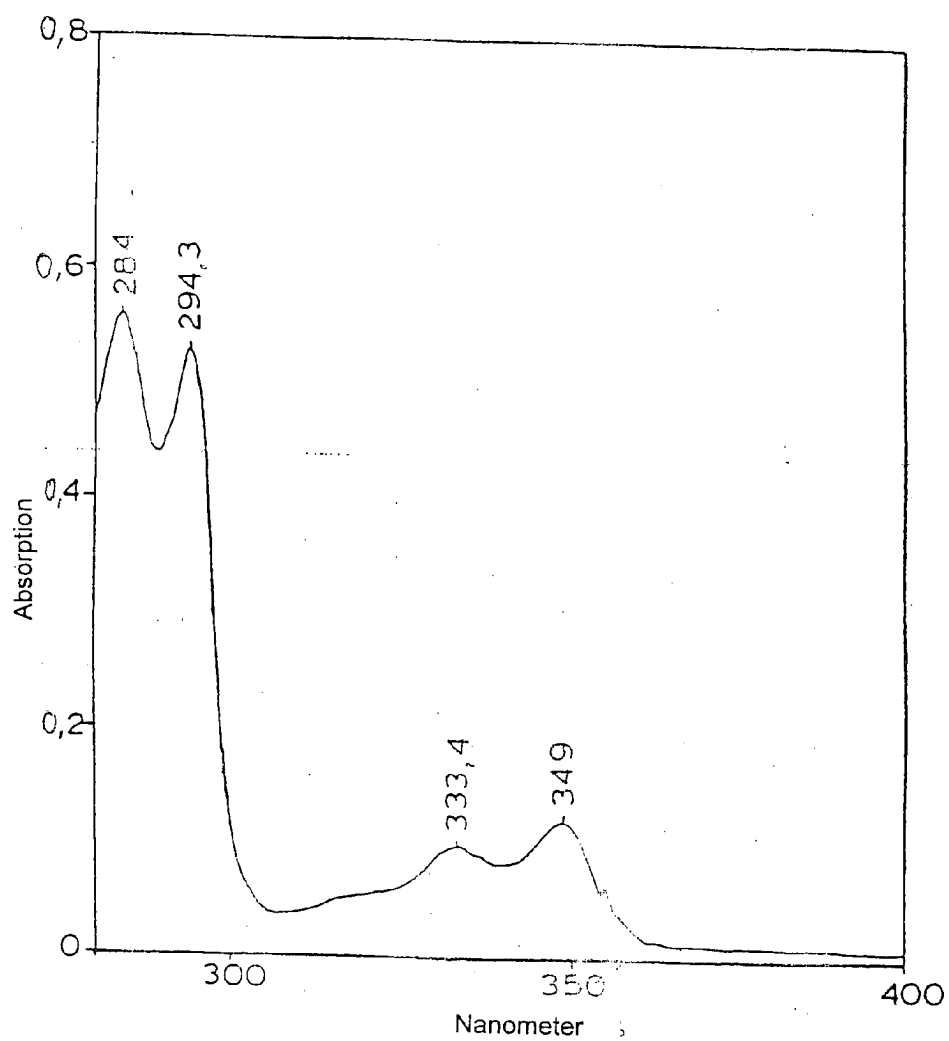


FIG 9