

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. August 2006 (24.08.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/087066 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61Q 17/04 (2006.01) A61K 8/37 (2006.01)
A61K 8/11 (2006.01) A61K 8/25 (2006.01)
A61K 8/04 (2006.01) A61K 8/29 (2006.01)

Am Kühlenhof 18, 47918 Toenisvorst (DE). **JOHN, Stephan** [DE/DE]; Grenzstrasse 61, 47198 Duisburg (DE). **SCHULZE, Nicole** [DE/DE]; Haroldstrasse 71, 47057 Duisburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/000517

(74) Anwalt: **MERCK PATENT GMBH**; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

20. Januar 2006 (20.01.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2005 007 482.0

17. Februar 2005 (17.02.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE). **SACHTLEBEN CHEMIE GMBH** [DE/DE]; Dr. Rudolf-Sachtleben-Strasse 4, 47198 Duisburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PFLUECKER, Frank** [DE/DE]; Hartmuth-Pfeil-Weg 5, 64297 Darmstadt (DE). **BECK, Joem** [DE/DE]; Holzstrasse 11, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE). **HIRTHE, Bernd** [DE/DE];

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PREPARATION CONTAINING NANOPARTICULATE UV PROTECTION AGENTS

(54) Bezeichnung: ZUBEREITUNG ENTHALTEND NANOPARTIKULÄRES UV-SCHUTZMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to oleaginous dispersions of nanoparticulate UV protection agents comprising a silicon dioxide coating. Said dispersions are thixotropic and contain between 10 and 80 wt. %, preferably between 30 and 70 wt. %, of an ester of saturated and/or unsaturated, branched and/or unbranched alkane carboxylic acids having a chain length of between 3 and 30 C atoms, and saturated and/or unsaturated, branched and/or unbranched alkylene glycols having a chain length of between 2 and 30 C atoms, and between 0.5 and 20 wt. %, preferably between 2 and 15 wt. % of a dispersant, and between 10 and 80 wt. %, preferably between 25 and 60 wt. % of a nanoparticulate UV protection agent with a silicon dioxide coating. The invention also relates to the production and use of said dispersions, to novel compositions for topical application, that are especially used for the light protection of the skin and/or the hair from UV radiation, and to the use thereof for the cited cosmetic application.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ölige Dispersionen nanopartikulärer UV-Schutzmittel, welches eine Siliciumdioxid-Beschichtung aufweist, wobei die Dispersion thixotrop ist bzw. 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% eines Esters von gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkylenglykolen einer Kettenlänge von 2 bis 30 C-Atomen, und 0,5 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, und 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 60 Gew.-% nanopartikuläres UV-Schutzmittel mit Siliciumdioxid-Beschichtung enthält, deren Herstellung und Verwendung. Die vorliegende Erfindung betrifft weiter neue Zusammensetzungen zur topischen Anwendung, die insbesondere zum Lichtschutz der Haut und/oder der Haare gegen UV-Strahlung bestimmt sind, sowie ihre Verwendung bei der obengenannten kosmetischen Anwendung.

WO 2006/087066 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Zubereitung enthaltend nanopartikuläres UV-Schutzmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ölige Dispersionen nanopartikulärer UV-Schutzmittel, deren Herstellung und Verwendung. Die vorliegende Erfindung betrifft weiter neue Zusammensetzungen zur topischen Anwendung, die insbesondere zum Lichtschutz der Haut und/oder der Haare gegen UV-Strahlung bestimmt sind (Zusammensetzungen, die im folgenden einfach als Sonnenschutzmittel bezeichnet werden), sowie ihre Verwendung bei der obengenannten kosmetischen Anwendung.

Es ist bekannt, dass durch Lichtstrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 280 bis 400 nm die menschliche Epidermis gebräunt werden kann und dass Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 280 bis 320 nm, die unter Bezeichnung UV-B bekannt ist, Erytheme und Hautverbrennungen hervorruft, die der Ausbildung von natürlicher Bräune abträglich sein können. Die UV-B-Strahlung sollte deshalb ausgefiltert werden.

Es ist ferner bekannt, dass UV-A-Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 320 bis 400 nm, die die Haut bräunt, eine Veränderung der Haut hervorrufen kann, insbesondere im Falle von empfindlicher Haut oder Haut, die kontinuierlich Sonnenstrahlung ausgesetzt ist. UV-A-Strahlung bewirkt insbesondere einen Verlust der Elastizität der Haut und das Auftreten von Falten, was zu einer vorzeitigen Alterung führt. Sie begünstigt das Auslösen einer Erythembildung oder verstärkt diese Reaktion bei manchen Personen, und sie kann sogar die Ursache für durch Licht ausgelöste toxische oder allergische Reaktionen sein. Es ist daher wünschenswert, auch die UV-A-Strahlung auszufiltern.

In der Kosmetik wurden bis jetzt zahlreiche organische Sonnenschutzfilter angegeben, welche die schädliche UV-A-Strahlung mehr oder weniger selektiv absorbieren können.

Eine diesbezüglich besonders interessante Gruppe von UV-A-Filtern besteht gegenwärtig aus den Dibenzoylmethanderivaten, insbesondere 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan, die ein starkes intrinsisches Absorptionsvermögen aufweisen. Diese Dibenzoylmethanderivate, die derzeit als im UV-A-Bereich wirksame Filter an sich wohlbekannte Produkte sind, sind insbesondere in den

französischen Patentanmeldungen FR-A-2 326 405 und FR-A-2 440 933 sowie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 114 607 beschrieben. Das 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan ist im Übrigen gegenwärtig unter der Handelsbezeichnung Eusolex® 9020 von der Fa. Merck im Handel erhältlich.

5

Diese Dibenzoylmethanderivate können mit einem UV-B-Filter kombiniert werden, um einen vollständigen Schutz über das gesamte Spektrum des Sonnenlichts im UV-Bereich zu erhalten.

10

Es ist ferner bekannt, dass durch die Zugabe eines anorganischen Pigments und insbesondere eines Pigments von Titandioxid (TiO₂) die Lichtschutzeigenschaften der Sonnenschutzmittel, die UV-Filter enthalten, verbessert werden können.

15

Deshalb ist die Kombination von Dibenzoylmethanderivaten und nanopartikuläre Metalloxiden von Metalloxiden auf dem Gebiet der Sonnenschutzmittel sehr geschätzt.

20

Es zeigt sich aber, dass die Kombinationen von Dibenzoylmethanderivaten und anorganischen nanopartikuläre Metalloxiden und insbesondere die Kombination von 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan und Metalloxiden mehrere Nachteile aufweisen, die sich nicht nur auf die Art und damit die Qualität der Produkte, die sie enthalten, sondern auch auf ihre Attraktivität für die Verbraucher auswirkt. Bei den Zusammensetzungen, die diesen Typ von Kombination enthalten, wird zum einen häufig ein verstärkter Abbau von Dibenzoylmethanderivaten in Formulierungen beobachtet, wenn Titandioxid-Partikel anwesend sind. Zum anderen entstehen in kosmetischen Formulierungen, welche diese Kombination enthalten immer wieder Schwierigkeiten durch Auskristallisation von komplexen des Dibenzoylmethanderivats. Weiter wird häufig eine Farbänderung beobachtet, die in einer mehr oder weniger intensiven Gelb- oder Rotfärbung der Formulierungen zum Ausdruck kommt. Abgesehen davon, dass dieses Phänomen das Lichtschutzvermögen der Dibenzoylmethanderivate und insbesondere des 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan vermindert, ist diese Färbung aus kosmetischer Sicht natürlich nicht wünschenswert.

30

35

Es wird ferner beobachtet, dass diese Phänomene im Falle der Nanopigmente von TiO₂ besonders ausgeprägt sind.

Im Stand der Technik wurden bereits verschiedene Versuche, einzelne dieser Probleme zu lösen, angegeben: In der japanischen Patentanmeldung JP61-215314 wurde die Verwendung von Maskierungsmitteln empfohlen, welche unter
5 Edetinsäure, Metaphosphorsäure, Polyphosphorsäure und/oder den Salzen dieser Säuren ausgewählt sind, um das Phänomen der Gelbfärbung zu vermindern. Diese Lösung ist jedoch nicht völlig zufriedenstellend.

In der Europäischen Patentanmeldung EP-A-0 748 624 wird festgestellt, dass die
10 Verwendung von nanopartikuläre Metalloxiden von Titandioxid, die mit einem Silicon (Silanderivat oder Siloxanderivat) behandelt sind, die Gelbfärbung, die üblicherweise bei den Sonnenschutzmitteln beobachtet wird, welche herkömmliche Kombinationen vom Typ Dibenzoylmethanderivat/Pigment von TiO_2 enthalten, deutlich verringert.

Weiter sind aus der Druckschrift WO-A-94/04131 gegenüber Licht stabile Filterzusammensetzungen bekannt, die in wohldefinierten Mengenanteilen ein Dibenzoylmethanderivat in Kombination mit einem Benzylidencampherderivat
15 enthalten. Nach dieser Druckschrift kann das Dibenzoylmethanderivat durch den Benzylidencampher in den angegebenen Mengenanteilen gegenüber Licht stabilisiert, d.h. seine Zersetzung unter der Einwirkung von UV-Strahlung und insbesondere UV-A-Strahlung eingeschränkt werden. In der gleichen Druckschrift ist angegeben, dass diese photostabilen Zusammensetzungen ferner ein organi-
20 sches Pigment, das UV-Strahlung abblockt, und insbesondere ein Pigment von Titandioxid enthalten können, das mit einer Verbindung und insbesondere mit einer siliconhaltigen Verbindung umhüllt sein kann.

Trotz dieser Versuche, die oben genannten Probleme bei Kombination von Dibenzoylmethanderivaten mit Metalloxid-Partikeln zu lösen, besteht nach wie vor
30 Bedarf nach einer Metalloxid-Qualität, die alle genannten Probleme gleichzeitig in befriedigender Weise löst.

In der Deutschen Patentanmeldung DE 10333029 wird ein nanopartikuläres UV-Schutzmittel, welches eine Siliciumdioxid-Beschichtung aufweist und
35 erhältlich ist durch hydrothermale Behandlung eines nanopartikulären Metalloxids und anschließendes Aufbringen einer Siliciumdioxid-

Beschichtung beschrieben, das sich mit Dibenzoylmethan-Derivaten kombinieren läßt. Bevorzugt ist dabei ein Titandioxid mit einem Siliciumdioxidgehalt bezogen auf das gesamte nanopartikuläre UV-Schutzmittel von 12 bis 20 Gew.-%.

5

Es hat sich jedoch gezeigt, dass es für die Anwendung in kosmetischen Zubereitungen wünschenswert ist, das nanopartikuläre Metalloxid direkt in einer vordispersierten Form vorliegen zu haben.

10 Jetzt wurde überraschend gefunden, dass nanopartikuläre UV-Schutzmittel, die eine Siliciumdioxid-Beschichtung aufweisen in hohen Konzentrationen in Estern von gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkylenglykolen
15 einer Kettenlänge von 2 bis 30 C-Atomen dispersiert werden können und sich diese Dispersionen hervorragend zur Einarbeitung in Lichtschutzzubereitungen eignen. Weiter wurde gefunden, dass ölige Dispersionen nanopartikulärer UV-Schutzmittel, welche eine Siliciumdioxid-Beschichtung aufweisen, besonders Lagerstabil sind, wenn Sie thixotropes Verhalten zeigen.

20

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine ölige Dispersion eines nanopartikulären UV-Schutzmittels, welches eine Siliciumdioxid-Beschichtung aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion thixotropes Verhalten zeigt. Dabei sind solche Dispersionen, die 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% eines Esters von gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkylenglykolen einer Kettenlänge von 2 bis 30 C-Atomen, und 0,5 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%
25 Dispergierhilfsmittel, und 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 60 Gew.-% nanopartikuläres UV-Schutzmittel mit Siliciumdioxid-Beschichtung enthalten, ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

30

Das thixotrope Verhalten im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet dabei,
35 dass die Dispersion sich bei Einwirkung mechanischer Kräfte – z.B. beim Rühren, Schütteln, unter Ultraschalleinwirkung – verflüssigen läßt, nach Aufhören der

mechanischen Beanspruchung aber – insbesondere bei Lagerung bei erhöhter Temperatur - wieder verfestigen bzw. in den plastischen Zustand überführen läßt.

Die im Sinne der Erfindung bevorzugt einzusetzenden Dispergierhilfsmittel leiten sich von Polyolen ab, die über mindestens zwei, vorzugsweise 3 bis 12 und insbesondere 3 bis 8 Hydroxylgruppen und 2 bis 12 Kohlenstoffatome verfügen. Typische Beispiele sind:

- (1) Glycerin,
- (2) Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Polyglycerin;
- (3) Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- (4) Alkyloligoglucoside mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- (5) Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- (6) Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- (7) Aminosucker, wie beispielsweise Glucamin.

Unter den Dispergierhilfsmitteln kommt Umsetzungsprodukten auf Basis von Polyglycerin wegen ihrer ausgezeichneten anwendungstechnischen Eigenschaften eine besondere Bedeutung zu. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von ausgewählten Polyglycerinen erwiesen, die die folgende Homologenverteilung aufweisen (in Klammern angegeben sind die bevorzugten Bereiche; Oligoglycerine jeweils ad 100 Gew.-%):

Glycerin: 5 bis 35 (15 bis 30) Gew.-%

Diglycerine: 15 bis 40 (20 bis 32) Gew.-%

Triglycerine: 10 bis 35 (15 bis 25) Gew.-%

Tetraglycerine: 5 bis 20 (8 bis 15) Gew.-%

Pentaglycerine: 2 bis 10 (3 bis 8) Gew.-%

Entsprechende Dispergierhilfsmittel sind z.B. aus WO 95/34528 bzw. DE-A-196 43 062 bekannt, wo auch deren Eignung zur Dispergierung von Titandioxid-Partikeln beschrieben wird. Im Handel sind entsprechende Produkte beispielsweise unter der Bezeichnung Dehymuls von der Firma Cognis erhältlich.

Als Dispergierhilfsmittel wird dabei erfindungsgemäß vorzugsweise mindestens ein Ester einer gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäure einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen mit einem Polyol, vorzugsweise mit einem Polyglycerin und insbesondere bevorzugt ein Polyglyceryldipolyhydroxystearat eingesetzt wird, wobei das Dispergierhilfsmittel vorzugsweise in Mengen von 2,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in Mengen von 3 bis 6 Gew.-% bezogen auf die gesamte Dispersion in der Dispersion enthalten ist. Ganz besonders bevorzugt ist erfindungsgemäß dabei der Einsatz von Polyglyceryl-12-dipolyhydroxystearat, das unter der Bezeichnung Dehymuls® PGPH (Fa. Cognis) erhältlich ist.

Bei dem Ester von gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkylenglykolen einer Kettenlänge von 2 bis 30 C-Atomen handelt es sich erfindungsgemäß bevorzugt um einen Ester von Butylenglykol, vorzugsweise einen Ester von gesättigten unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 6 bis 12 C-Atomen mit Butylenglykol und insbesondere bevorzugt Butylenglykoldicaprylat/dicaprat. Butylenglykoldicaprylat/dicaprat ist beispielsweise unter der Bezeichnung Migylol® 8810 (Fa. Sasol) erhältlich.

Der Ester ist dabei vorzugsweise in Mengen von 40 bis 65 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in Mengen von 50 bis 60 Gew.-% bezogen auf die gesamte Dispersion, in der Dispersion enthalten.

Ein erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzendes nanopartikuläres UV-Schutzmittel ist dabei erhältlich durch hydrothermale Behandlung eines nanopartikulären Metalloxids und anschließendes Aufbringen einer Siliciumdioxid-Beschichtung eingesetzt wird, wobei es sich bei dem Metalloxid vorzugsweise im wesentlichen um Titandioxid handelt, das gegebenenfalls mit Eisen dotiert sein kann, wobei das Titandioxid mit Siliciumdioxid-Beschichtung in der Dispersion vorzugsweise in Mengen von 30 bis 50 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in Mengen von 33 bis 40 Gew.-% bezogen auf die gesamte Dispersion, in der Dispersion enthalten ist.

Entsprechende nanopartikuläre UV-Schutzmittel sind dabei in DE 10333029 beschrieben. Als Hydrothermalbehandlung wird dabei das Erhitzen einer

wässrigen Lösung, bzw. Suspension oder Dispersion in einem geschlossenen Behälter, gegebenenfalls unter Druck, bezeichnet (vgl. auch Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, 1978, Band 15, S.117 ff: K.Recker, Einkristallzüchtung).

5

Unter einem nanopartikulären UV-Schutzmittel wird im Sinne der vorliegenden Erfindung vorzugsweise ein nanopartikuläres Metalloxid mit Siliciumdioxid-Beschichtung verstanden. Die Kristallitgröße des nanopartikulären Metalloxides in dem nanopartikulären UV-Schutzmittel bestimmt nach der Scherrer-Methode liegt üblicherweise im Bereich von 5 nm bis 100 nm, vorzugsweise im Bereich 8 bis 50 nm und insbesondere bevorzugt unterhalb von 25 nm. Die im Transmissionselektronenmikroskop ermittelbaren Abmessungen des nanopartikulären Metalloxides liegen üblicherweise bei einer Länge von 5 bis 150 nm und einer Breite von 5 bis 60 nm. Vorzugsweise liegt die Länge im Bereich von 20 bis 60 nm und die Breite im Bereich von 8 bis 30 nm.

10

15

Als nanopartikuläre Metalloxide kommen dabei für den erfindungsgemäßen Einsatz insbesondere Titandioxid, Eisenoxide, Zinkoxid oder auch Ceroxide zum Einsatz, wobei Titandioxid als Metalloxid erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt ist, da es die erfindungsgemäßen Aufgaben in besonderer Weise erfüllt. Titandioxid kann dabei in Form von Rutil oder Anatas oder in amorpher Form, vorzugsweise aber in Form von Rutil und/oder Anatas, vorliegen. Bevorzugte Primärpartikelgröße liegt im Bereich vom 5 bis 50 nm. Dabei sind die Primärpartikel insbesondere bei Anatas vorzugsweise rund, während Rutil-Primärpartikel häufig in Nadel- oder Spindelform bis hin zu Ovalen („eiförmig“) auftreten. Es können erfindungsgemäß jedoch auch runde Rutil-Primärpartikel eingesetzt werden.

20

25

Die Siliciumdioxid-Beschichtung soll das nanopartikulären Metalloxid möglichst vollständig bedecken, und da es als UV-Filter jedoch inert ist, dennoch nicht in zu großen Mengen vorliegen. Es hat sich gezeigt, dass es vorteilhaft ist, wenn der Siliciumdioxidgehalt bezogen auf das gesamte nanopartikuläre UV-Schutzmittel 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 12 bis 20 Gew.-% beträgt.

30

35

Das resultierende nanopartikuläre UV-Schutzmittel zeigt üblicherweise eine Partikelgröße nach der Scherrer-Methode im Bereich von 5 nm bis 100 nm, vorzugsweise im Bereich 8 bis 50 nm und insbesondere bevorzugt unterhalb von 25 nm. Die im Transmissionselektronenmikroskop ermittelbaren Abmessungen des nanopartikulären UV-Schutzmittels liegen üblicherweise bei einer Länge von 5 bis 160 nm und einer Breite von 10 bis 70 nm. Vorzugsweise liegt die Länge im Bereich von 30 bis 70 nm und die Breite im Bereich von 18 bis 40 nm.

Insbesondere bevorzugt ist dabei erfindungsgemäß der Einsatz von dem Siliciumdioxid-beschichteten Titandioxid, das unter der Bezeichnung Eusolex® T-AVO (Fa. Merck KGaA) erhältlich ist.

Die erfindungsgemäße ölige Dispersion nanopartikulärer UV-Schutzmittel zeigt dabei vorteilhafte Eigenschaften gegenüber dem Stand der Technik hinsichtlich:

- UV-Absorption, insbesondere Breitband- bzw. UV-A- und auch UV-B-Absorption,
- Transparenz im sichtbaren Licht (VIS),
- gute, insbesondere erhöhte Photostabilität,
- verringerte bzw. verhinderte Photoaktivität,
- hydrophile Oberfläche, gute Einarbeitung und Absetzstabilität in wässrigen Phasen;
- leichte Einarbeitung in Emulsionen, insbesondere Öl-in-Wasser-Emulsionen,
- niedrige Dispergierhilfsmittelkonzentration bei hohem UV-Schutzmittel-Gehalt,
- gute Lagerstabilität in bevorzugten Ausführungsformen verbunden mit thixotropem Verhalten,
- ein hohes Aufnahmevermögen für öllösliche, bei 25°C feste organische UV-Filter in dem Öl,
- sehr geringes Allergiepotential und damit verbunden insbesondere auch Eignung für Lichtschutzmittel für Kinder bzw. Kleinkinder,
- in Kombination mit Dibenzoylmethan-Derivaten, insbesondere:
 - o verringerte Verfärbung der Formulierung und/oder
 - o nachlassende Verfärbung der Formulierung während der Lagerung und/oder

- o keine oder reduzierte Auskristallisation von Komplexen der Dibenzoylmethan-Derivate und/oder
 - o erhöhte Lagerstabilität der Dibenzoylmethan-Derivate und/oder
 - o verbesserte Lichtschutzwirkung, insbesondere nach Lagerung,
- 5 - in Kombination mit Selbstbräunern, insbesondere Dihydroxyaceton, wird keine oder eine gegenüber dem stand der Technik verminderte Destabilisierung des Selbstbräuners beobachtet,
- 10 - in Kombination mit Benzophenon-Derivaten, insbesondere 2-Hydroxy-4-Methoxy-Benzophenon, wird eine Stabilisierung der Benzophenon-Derivate beobachtet.

15 Die hervorragende UV-Absorption der erfindungsgemäßen öligen Dispersion zeigt sich dabei insbesondere im sogenannten Boots Star Rating, dessen Bestimmung in T. Rudolf „UV-A-Protection assessment of Sunscreens – a critical review on the UV-A- to UV-B-absorbance ratio“, SÖFW-Journal 130 (9), 2004, S.28ff. beschrieben ist.

20 Es hat sich dabei gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Vorteile in besonderer Weise bei ölige Dispersionen eines nanopartikulären UV-Schutzmittels mit Siliciumdioxid-Beschichtung enthaltend 30 bis 70 Gew.-% mindestens eines Esters von gesättigten unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 6 bis 12 C-Atomen mit Butylenglykol, vorzugsweise Butylenglykoldicaprylat/dicaprat, 2 bis 15 Gew.-% mindestens eines Esters einer gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten

25 und/oder unverzweigten Alkancarbonsäure einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen mit einem Polyol, vorzugsweise mit einem Polyglycerin und insbesondere bevorzugt eines Polyglyceryldipolyhydroxystearats und 25 bis 60 Gew.-% eines nanopartikulären Titandioxids mit Siliciumdioxid-Beschichtung, jeweils bezogen auf die gesamte Dispersion, verwirklicht sind.

30 Dabei hat es sich insbesondere gezeigt, dass es zur gleichzeitigen Verwirklichung der oben genannten Vorteile vorteilhaft sein kann, wenn das nanopartikuläre Metalloxid mit Cer oder Eisen, vorzugsweise Eisen, dotiert ist.

35 In einer anderen ebenfalls bevorzugten Variante der vorliegenden Erfindung ist das nanopartikuläre Metalloxid jedoch frei von Dotierstoffen.

Die nachlassende Verfärbung der Formulierung während der Lagerung bei Kombination mit Dibenzoylmethanderivaten zeigt sich dabei bei allen üblichen Lagertemperaturen für kosmetische Formulierungen, insbesondere bei 4°C, Raumtemperatur und 50°C. Diese positive Wirkung beginnt direkt nach Herstellung der Formulierung. Eine erneute Intensivierung der Verfärbung tritt - soweit bislang bekannt - in der üblichen Lebensdauer einer kosmetischen Formulierung nicht ein.

Es hat sich weiter gezeigt, dass es von Vorteil sein kann, wenn die erfindungsgemäße Dispersion mindestens einen bei 25°C festen, öllöslichen, organischen UV Filter enthält. Bei der Herstellung von Lichtschutzzubereitungen ist die Einarbeitung dieser organischen UV-Filter oft eine formulierungstechnische Hürde. Die erfindungsgemäße ölige Dispersion weist ein hohes Aufnahmevermögen für derartige UV Filter auf. Die weitere Verarbeitung der so bereits vorgelöst vorliegenden UV Filter stellt dann kein problem mehr dar.

Bevorzugt enthält die ölige Dispersion daher vorzugsweise mindestens einen Filter aus der Gruppe der Dibenzoylmethan-Derivate, wobei insbesondere bevorzugt Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan enthalten ist, der benzophenon-Derivate, wobei Benzophenone-3 bevorzugt enthalten ist, der Benzyldiden-Kampher-Derivate, wobei 4-Methylbenzylidene Camphor bevorzugt enthalten ist, Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazin, Ethylhexyl Triazon oder Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoat.

Dabei kann die dispersion feste organische UV Filter in Mengen von 1 bis 20 Gew.-% bezogen auf die gesamte Dispersion, enthalten, wobei Gehalte von 5 bis 15 Gew.-% insbesondere bevorzugt sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer öligen Dispersion eines nanopartikulären UV-Schutzmittels, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Ester von gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkylenglykolen einer Kettenlänge von 2 bis

30 C-Atomen mit einem Dispergierhilfsmittel und einem pulverförmigen nanopartikulären UV-Schutzmittel mit Siliciumdioxid-Beschichtung vermischt wird.

5 Dabei kann das Mischen durch Rühren in einem üblichen Mischer oder durch Vermahlung in einem Naßmahlaggregat, z.B. mittels einer Perl- oder Kugelmühle, oder in einem Homogenisator erfolgen.

10 Vorzugsweise wird dabei eine Vormischung aus dem Ester und dem Dispergierhilfsmittel hergestellt und die Vormischung mit pulverförmigen nanopartikulären UV-Schutzmittel mit Siliciumdioxid-Beschichtung vermischt.

15 Wie bereits oben erwähnt, werden die öligen Dispersionen von nanopartikulären UV-Schutzmitteln mit den erfindungsgemäßen Eigenschaften beispielsweise erhalten, wenn für das nanopartikulären UV-Schutzmittel ein bestimmtes Herstellverfahren eingehalten wird. Die Hydrothermalbehandlung wird dabei vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 360°C, vorzugsweise im Bereich von 80 bis 220°C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 140 bis 200°C durchgeführt .
20 Durch die Hydrothermalbehandlung kommt es zur Ausbildung stabiler Nano-Kristallite mit gleichmäßiger Größe und Form. Bei niedrigen Temperaturen entstehen „nadelförmige“ Kristallite. Mit zunehmende Temperatur verrunden die Kristallite. Es bilden sich ovale Fomen, die bis zu runden Partikeln bei sehr hohen Temperaturen gehen. Zusätzlich kommt es zu einem gleichmäßigem Kristallwachstum, was zu einer
25 Erniedrigung der Reaktivität und Photoaktivität führt. Vorteile der Hydrothermalbehandlung gegenüber einer üblichen thermischen Behandlung (Temperaturbehandlung eines getrockneten Pulvers) sind : Ausbildung gleichmäßiger Kristallitgrößen mit enger Kornverteilung und Verhinderung von Sintereffekten (Bildung von unerwünschten Aggregaten).

30 Die Siliciumdioxid-Beschichtung wird vorzugsweise als Sol-Gel-Prozess durchgeführt, wobei insbesondere bevorzugt eine Wasserglaslösung zu einer Suspension des Metalloxids gegeben wird. Dabei wird der Sol-Gel-Prozeß in einer vorteilhaften Variante der vorliegenden Erfindung bei konstant gehaltenem pH-Wert durchgeführt. Der konstant gehaltene pH-Wert kann in einem Bereich
35 von pH 2 bis pH 11 liegen, wobei der pH-Wert vorzugsweise im Bereich von pH = 5 bis pH = 8, insbesondere bevorzugt im Bereich von pH = 6 bis pH = 7

liegt. Eine weitere vorteilhafte Verfahrensvariante ist die Gesamtzugabe des zur Nachbehandlung notwendigen Wasserglases bei einem pH = 7 bis pH = 11 ohne pH-Konstanthaltung. Anschließend wird der pH-Wert auf einen Wert von pH = 5 bis pH = 8, vorzugsweise auf pH = 6 bis pH = 7 abgesenkt. Weiter ist es bevorzugt, wenn die Beschichtung bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 50°C bis 110°C durchgeführt wird.

Bei allen genannten Varianten des Verfahrens ist eine Reifezeit nach beendeter Beschichtung vorteilhaft. Die Reifezeit sollte zwischen 1 h und 8 h, bevorzugt 2 h bis 4 h betragen und bei einer Temperatur von 50°C bis 110°C durchgeführt werden.

Weiter kann es im Hinblick auf die bei der späteren Verarbeitung erwünschten Agglomeratgrößen von Vorteil sein, wenn das Produkt nachträglich vermahlen wird. Hier können die üblichen bei nanopartikulären Materialien verwendbaren Mahltechniken eingesetzt werden.

Aufgrund der oben genannten Vorteile ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften, welche mindestens eine erfindungsgemäße ölige Dispersion von nanopartikulärem UV-Schutzmittel enthält.

Bei den Zubereitungen handelt es sich in einer Erfindungsvariante vorzugsweise um topisch anwendbare Zubereitungen, beispielsweise kosmetische oder dermatologische Formulierungen. Die Zubereitungen enthalten in diesem Fall einen kosmetisch oder dermatologisch geeigneten Träger und je nach gewünschtem Eigenschaftsprofil optional weitere geeignete Inhaltsstoffe.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Zubereitungen sind aus der Gruppe Fasern, Textilien, einschließlich deren Beschichtungen, Anstrichstoffe, Beschichtungssysteme, Folien und Verpackungen für den Schutz von Lebensmitteln, Pflanzen oder technischen Gütern ausgewählt.

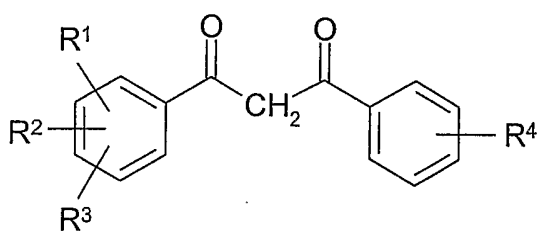
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend die Verwendung einer erfindungsgemäßen öligen Dispersion eines nanopartikulären UV-Schutzmittels oder eines nanopartikulären UV-Schutzmittels hergestellt nach einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Einarbeitung in Anstrichstoffe,

Beschichtungssysteme, Folien, Verpackungen, Fasern, Textilien und Formteile aus Kautschuk oder Silikonkautschuk, wie Reifen oder Isolatoren.

Neben den bereits oben genannten Vorteilen kann der Einsatz der erfindungsgemäßen nanopartikulären UV-Schutzmittel in Zubereitungen, die Emulsionen sind, insbesondere auch zur Stabilisierung der Emulsion beitragen. Dadurch kann in der Regel der Einsatz von Emulgatoren verringert werden oder im Einzelfall (Pickering-Emulsion), sogar ganz auf den Einsatz von Emulgatoren verzichtet werden. Erfindungsgemäß bevorzugt sind daher auch emulgatorfreie Emulsionen, welche die erfindungsgemäßen nanopartikulären UV-Schutzmittel enthalten.

Bevorzugte Zubereitungen mit Lichtschutzeigenschaften enthalten dabei mindestens ein Dibenzoylmethanderivat. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Dibenzoylmethanderivate sind, wie bereits gezeigt, an sich bereits wohlbekannte Produkte, die insbesondere in den oben genannten Druckschriften FR-A-2 326 405, FR-A-2 440 933 und EP-A-0 114 607 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Dibenzoylmethanderivate können insbesondere unter den Dibenzoylmethanderivaten der folgenden Formel ausgewählt sein:



worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , die identisch oder voneinander verschieden sind, Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte C_{1-8} -Alkylgruppe oder eine geradkettige oder verzweigte C_{1-8} -Alkoxygruppe bedeuten. Gemäß der vorliegenden Erfindung können selbstverständlich ein Dibenzoylmethanderivat oder mehrere Dibenzoylmethanderivate verwendet werden. Von den Dibenzoylmethanderivaten, auf die sich die vorliegende Erfindung spezieller bezieht, können insbesondere:

- 2-Methyldibenzoylmethan,

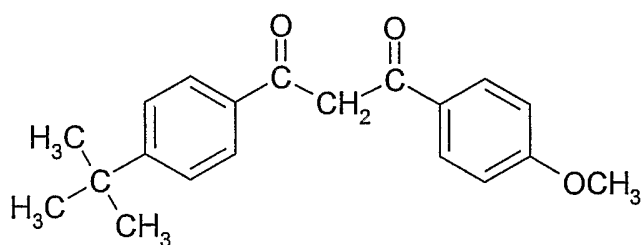
- 4-Methyldibenzoylmethan,
- 4-Isopropyldibenzoylmethan,
- 4-tert.-Butyldibenzoylmethan,
- 2,4-Dimethyldibenzoylmethan,
- 2,5-Dimethyldibenzoylmethan,
- 4,4'-Diisopropyldibenzoylmethan,
- 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan,
- 2-Methyl-5-isopropyl-4'-methoxydibenzoylmethan,
- 2-Methyl-5-tert.-butyl-4'-methoxydibenzoylmethan,
- 2,4-Dimethyl-4'-methoxydibenzoylmethan

und

- 2,6-Dimethyl-4-tert.-butyl-4'-methoxydibenzoylmethan

genannt werden, wobei diese Aufzählung nicht einschränkend ist.

Von den obengenannten Dibenzoylmethanderivaten wird erfindungsgemäß insbesondere das 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan und insbesondere das unter der Handelsbezeichnung Eusolex® 9020 von der Firma Merck im Handel befindliche 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan bevorzugt, wobei dieses Filter der folgenden Strukturformel entspricht:



Ein weiteres erfindungsgemäß bevorzugtes Dibenzoylmethanderivat ist das 4-Isopropyldibenzoylmethan.

Weitere bevorzugte Zubereitungen mit Lichtschutzeigenschaften enthalten dabei mindestens ein Benzophenon oder Derivat des Benzophenon, wie insbesondere bevorzugt 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon (z.B. Eusolex® 4360) oder 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihr Natriumsalz (z.B. Uvinul® MS-40).

Das oder die Dibenzoylmethanderivat(e) oder das oder die Benzophenonderivat(e) können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen

in Mengenanteilen vorliegen, die im Allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% liegen und vorzugsweise in Mengenanteilen, die im Bereich von 0,3 bis 5 Gew.-% liegen, wobei diese Mengenanteile auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bezogen sind.

5

Aufgrund der oben genannten Vorteile ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen nanopartikulären Metalloxyds mit Lichtschutzeigenschaften zur Stabilisierung von UV-Filtern, insbesondere Dibenzoylmethan und Derivaten des Dibenzoylmethan bzw. Benzophenon und Derivaten des Benzophenon.

10

Weiter kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn die Zubereitungen weitere anorganische UV-Filter enthalten. Hierbei sind sowohl solche aus der Gruppe der Titandioxide wie z.B. gecoatetes Titandioxid (z.B. Eusolex® T-2000, Eusolex®T-AQUA), Zinkoxide (z.B. Sachtotec®), Eisenoxide oder auch Cerioxide bevorzugt. Diese anorganischen UV-Filter werden in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 - 10 %, in kosmetische Zubereitungen eingearbeitet. Insbesondere kann es dabei bevorzugt sein, wenn In Emulsionen in einer Phase ein erfindungsgemäßes nanopartikuläres UV-Schutzmittel und in der anderen Phase ein weiterer anorganischer UV-Filter enthalten ist.

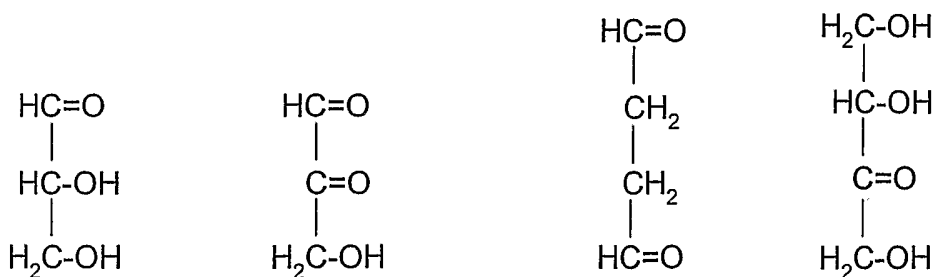
15

20

In einer weiteren ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die erfindungsgemäße Zubereitung mindestens einen Selbstbräuner.

25

Als vorteilhafte Selbstbräuner können unter anderem eingesetzt werden:



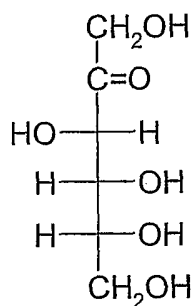
30

Glycerinaldehyd

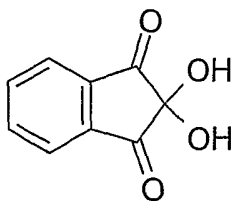
Hydroxymethylglyoxal

 γ -Dialdehyd

Erythrulose



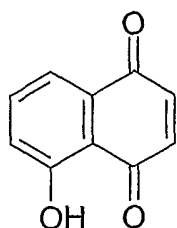
6-Aldo-D-Fructose



Ninhydrin

5

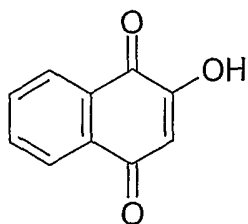
Ferner ist das 5-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Juglon) zu nennen, das aus den Schalen frischer Walnüsse extrahiert wird



5-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Juglon)

10

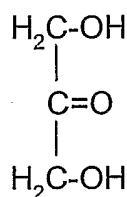
sowie das in den Henna-Blättern vorkommende 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Lawson).



2-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Lawson)

15

Ganz besonders bevorzugt ist das 1,3-Dihydroxyacetone (DHA), ein im menschlichen Körper vorkommender dreiwertiger Zucker und dessen Derivate.



1,3-Dihydroxyacetone (DHA)

Die Verwendung einer erfindungsgemäßen öligen Dispersion eines nanopartikulären UV-Schutzmittels zur Stabilisierung von Selbstbräunern, insbesondere Dihydroxyacetone oder Dihydroxyacetonderivaten ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ferner können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch Farbstoffe und Farbpigmente enthalten. Die Farbstoffe und -pigmente können aus der entsprechenden Positivliste der Kosmetikverordnung bzw. der EG-Liste kosmetischer Färbemittel ausgewählt werden. In den meisten Fällen sind sie mit den für Lebensmittel zugelassenen Farbstoffen identisch. Vorteilhafte Farbpigmente sind beispielsweise Titandioxid, Glimmer, Eisenoxide (z. B. Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeO}(\text{OH})$) und/oder Zinnoxid. Vorteilhafte Farbstoffe sind beispielsweise Carmin, Berliner Blau, Chromoxidgrün, Ultramarinblau und/oder Manganviolett. Es ist insbesondere vorteilhaft, die Farbstoffe und/oder Farbpigmente aus der folgenden Liste zu wählen. Die Colour Index Nummern (CIN) sind dem Rowe Colour Index, 3. Auflage, Society of Dyers and Colourists, Bradford, England, 1971 entnommen.

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Pigment Green	10006	grün
Acid Green 1	10020	Grün
2,4-Dinitrohydroxynaphthalin-7-sulfonsäure	10316	Gelb
Pigment Yellow 1	11680	Gelb
Pigment Yellow 3	11710	Gelb
Pigment Orange 1	11725	Orange
2,4-Dihydroxyazobenzol	11920	Orange
Solvent Red 3	12010	Rot

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
1-(2'-Chlor-4'-nitro-1'-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin	12085	Rot
Pigment Red 3	12120	Rot
Ceresrot; Sudanrot; Fettrot G	12150	Rot
Pigment Red 112	12370	Rot
Pigment Red 7	12420	Rot
Pigment Brown 1	12480	Braun
4-(2'-Methoxy-5'sulfonsäurediethylamid-1'-phenylazo)-3-hydroxy-5"-chloro-2",4"-dimethoxy-2-naphthoesäureanilid	12490	Rot
Disperse Yellow 16	12700	Gelb
1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-4-amino-benzol-5-sulfosäure	13015	Gelb
2,4-Dihydroxy-azobenzol-4'-sulfosäure	14270	Orange
2-(2,4-Dimethylphenylazo-5-sulfosäure)-1-hydroxynaphthalin-4-sulfosäure	14700	Rot
2-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-1-naphthol-4-sulfosäure	14720	Rot
2-(6-Sulfo-2,4-xylylazo)-1-naphthol-5-sulfosäure	14815	Rot
1-(4'-Sulfophenylazo)-2-hydroxynaphthalin	15510	Orange
1-(2-Sulfosäure-4-chlor-5-carbonsäure-1-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin	15525	Rot
1-(3-Methyl-phenylazo-4-sulfosäure)-2-hydroxynaphthalin	15580	Rot
1-(4',(8')-Sulfosäurenaphthylazo)-2-hydroxynaphthalin	15620	Rot
2-Hydroxy-1,2'-azonaphthalin-1'-sulfosäure	15630	Rot
3-Hydroxy-4-phenylazo-2-naphthylcarbonsäure	15800	Rot
1-(2-Sulfo-4-methyl-1-phenylazo)-2-naphthylcarbonsäure	15850	rot
1-(2-Sulfo-4-methyl-5-chlor-1-phenylazo)-2-hydroxy-naphthalin-3-carbonsäure	15865	Rot
1-(2-Sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxynaphthalin-3-carbonsäure	15880	Rot
1-(3-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure	15980	Orange
1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure	15985	Gelb
Allura Red	16035	Rot
1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6-disulfosäure	16185	Rot

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Acid Orange 10	16230	Orange
1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-6,8-disulfosäure	16255	Rot
1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6,8-trisulfosäure	16290	Rot
8-Amino-2-phenylazo-1-naphthol-3,6-disulfosäure	17200	Rot
Acid Red 1	18050	Rot
Acid Red 155	18130	Rot
Acid Yellow 121	18690	Gelb
Acid Red 180	18736	Rot
Acid Yellow 11	18820	Gelb
Acid Yellow 17	18965	Gelb
4-(4-Sulfo-1-phenylazo)-1-(4-sulfophenyl)-5-hydroxy-pyrazolon-3-carbonsäure	19140	Gelb
Pigment Yellow 16	20040	Gelb
2,6-(4'-Sulfo-2'',4''-dimethyl)-bis-phenylazo)1,3-dihydroxybenzol	20170	Orange
Acid Black 1	20470	Schwarz
Pigment Yellow 13	21100	Gelb
Pigment Yellow 83	21108	Gelb
Solvent Yellow	21230	Gelb
Acid Red 163	24790	Rot
Acid Red 73	27290	Rot
2-[4'-(4''-Sulfo-1''-phenylazo)-7'-sulfo-1'-naphthylazo]-1-hydroxy-7-aminonaphthalin-3,6-disulfosäure	27755	schwarz
4-[4''-Sulfo-1''-phenylazo)-7'-sulfo-1'-naphthylazo]-1-hydroxy-8-acetyl-aminonaphthalin-3,5-disulfosäure	28440	Schwarz
Direct Orange 34, 39, 44, 46, 60	40215	Orange
Food Yellow	40800	Orange
trans- β -Apo-8'-Carotinaldehyd (C ₃₀)	40820	Orange
trans-Apo-8'-Carotinsäure (C ₃₀)-ethylester	40850	Orange
Canthaxanthin	40850	Orange

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Acid Blue 1	42045	Blau
2,4-Disulfo-5-hydroxy-4'-4''-bis-(diethylamino)triphenyl-carbinol	42051	Blau
4-[-(4-N-Ethyl-p-sulfobenzylamino)-phenyl-(4-hydroxy-2-sulfophenyl)-(methylen)-1-(N-ethyl-N-p-sulfobenzyl)-2,5-cyclohexadienimin]	42053	Grün
Acid Blue 7	42080	Blau
(N-Ethyl-p-sulfobenzyl-amino)-phenyl-(2-sulfophenyl)-methylen-(N-ethyl-N-p-sulfo-benzyl) $\Delta^{2,5}$ -cyclohexadienimin	42090	Blau
Acid Green 9	42100	Grün
Diethyl-di-sulfobenzyl-di-4-amino-2-chlor-di-2-methyl-fuchsonimmonium	42170	Grün
Basic Violet 14	42510	Violet
Basic Violet 2	42520	Violet
2'-Methyl-4'-(N-ethyl-N-m-sulfobenzyl)-amino-4''-(N-diethyl)-amino-2-methyl-N-ethyl-N-m-sulfobenzyl-fuchsonimmonium	42735	Blau
4'-(N-Dimethyl)-amino-4''-(N-phenyl)-aminonaphtho-N-dimethylfuchsonimmonium	44045	Blau
2-Hydroxy-3,6-disulfo-4,4'-bis-dimethylaminonaphthofuchsonimmonium	44090	Grün
Acid Red 52	45100	Rot
3-(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylamino)-9-(2''-carboxyphenyl)-xantheniumsals	45190	Violet
Acid Red 50	45220	Rot
Phenyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure	45350	gelb
4,5-Dibromfluorescein	45370	Orange
2,4,5,7-Tetrabromfluorescein	45380	Rot
Solvent Dye	45396	Orange
Acid Red 98	45405	Rot
3',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein	45410	Rot
4,5-Diodfluorescein	45425	Rot

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
2,4,5,7-Tetraiodfluorescein	45430	Rot
Chinophthalon	47000	Gelb
Chinophthalon-disulfosäure	47005	Gelb
Acid Violet 50	50325	Violett
Acid Black 2	50420	Schwarz
Pigment Violet 23	51319	Violett
1,2-Dioxyanthrachinon, Calcium-Aluminiumkomplex	58000	Rot
3-Oxypyren-5,8,10-sulfosäure	59040	Grün
1-Hydroxy-4-N-phenyl-aminoanthrachinon	60724	Violett
1-Hydroxy-4-(4'-methylphenylamino)-anthrachinon	60725	Violett
Acid Violet 23	60730	Violett
1,4-Di(4'-methyl-phenylamino)-anthrachinon	61565	Grün
1,4-Bis-(o-sulfo-p-toluidino)-anthrachinon	61570	Grün
Acid Blue 80	61585	Blau
Acid Blue 62	62045	Blau
N,N'-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazin	69800	Blau
Vat Blue 6; Pigment Blue 64	69825	Blau
Vat Orange 7	71105	orange
Indigo	73000	Blau
Indigo-disulfosäure	73015	Blau
4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlorthioindigo	73360	Rot
5,5'-Dichlor-7,7'-dimethylthioindigo	73385	violett
Quinacridone Violet 19	73900	violett
Pigment Red 122	73915	Rot
Pigment Blue 16	74100	blau
Phthalocyanine	74160	blau
Direct Blue 86	74180	blau
Chlorierte Phthalocyanine	74260	grün
Natural Yellow 6, 19; Natural Red 1	75100	gelb

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Bixin, Nor-Bixin	75120	orange
Lycopin	75125	gelb
trans-alpha-, bet- bzw. gamma-Carotin	75130	orange
Keto- und/oder Hydroxylderivate des Carotins	75135	gelb
Guanin oder Perlglanzmittel	75170	weiß
1,7-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)1,6-heptadien-3,5-dion	75300	gelb
Komplexsalz (Na, Al, Ca) der Karminsäure	75470	Rot
Chlorophyll a und b; Kupferverbindungen der Chlorophylle und Chlorophylline	75810	grün
Aluminium	77000	weiß
Tonerdehydrat	77002	weiß
Wasserhaltige Aluminiumsilikate	77004	weiß
Ultramarin	77007	blau
Pigment Red 101 und 102	77015	Rot
Bariumsulfat	77120	weiß
Bismutoxychlorid und seine Gemische mit Glimmer	77163	weiß
Calciumcarbonat	77220	weiß
Calciumsulfat	77231	weiß
Kohlenstoff	77266	schwarz
Pigment Black 9	77267	schwarz
Carbo medicinalis vegetabilis	77268	schwarz
	:1	
Chromoxid	77288	grün
Chromoxid, wasserhaltig	77278	grün
Pigment Blue 28, Pigment Green 14	77346	grün
Pigment Metal 2	77400	braun
Gold	77480	braun
Eisenoxide und -hydroxide	77489	orange
Eisenoxid	77491	rot

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Eisenoxidhydrat	77492	gelb
Eisenoxid	77499	schwarz
Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyahoferrat	77510	blau
Pigment White 18	77713	weiß
Mangananimoniumdiphosphat	77742	violett
Manganphosphat; $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7 H_2O$	77745	rot
Silber	77820	weiß
Titandioxid und seine Gemische mit Glimmer	77891	weiß
Zinkoxid	77947	weiß
6,7-Dimethyl-9-(1'-D-ribityl)-isoalloxazin, Lactoflavin		gelb
Zuckerkulör		braun
Capsanthin, Capsorubin		orange
Betanin		rot
Benzopyryliumsalzern, Anthocyane		rot
Aluminium-, Zink-, Magnesium- und Calciumstearat		weiß
Bromthymolblau		blau

Es kann ferner günstig sein, als Farbstoff eine oder mehrerer Substanzen aus der folgenden Gruppe zu wählen:

- 5 2,4-Dihydroxyazobenzol, 1-(2'-Chlor-4'-nitro-1'phenylazo)-2-hydroxynaphthalin, Ceresrot, 2-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-1-naphthol-4-sulfosäure, Calciumsalz der 2-Hydroxy-1,2'-azonaphthalin-1'-sulfonsäure, Calcium- und Bariumsalze der 1-(2-Sulfo-4-methyl-1-phenylazo)-2-naphthylcarbonsäure, Calciumsalz der 1-(2-Sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxynaphthalin-3-carbonsäure, Aluminiumsalz der 1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure, Aluminiumsalz der 1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6-disulfosäure, 1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-6,8-disulfosäure, Aluminiumsalz der 4-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-(4-sulfophenyl)-5-hydroxy-pyrazolon-3-carbonsäure, Aluminium- und Zirkoniumsalze von 4,5-Dibromfluorescein, Aluminium- und Zirkoniumsalze von 2,4,5,7-Tetrabromfluorescein, 3',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein und sein
- 10 Aluminiumsalz, Aluminiumsalz von 2,4,5,7-Tetraiodfluorescein, Aluminiumsalz der Chinophthalon-disulfosäure, Aluminiumsalz der Indigo-disulfosäure, rotes und
- 15

schwarzes Eisenoxid (CIN: 77 491 (rot) und 77 499 (schwarz)), Eisenoxidhydrat (CIN: 77492), Manganammoniumdiphosphat und Titandioxid.

Ferner vorteilhaft sind öllösliche Naturfarbstoffe, wie z. B. Paprikaextrakt, β -Carotin oder Cochenille.

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner Gelcrèmes mit einem Gehalt an Perlglanzpigmenten. Bevorzugt sind insbesondere die im folgenden aufgelisteten Arten von Perlglanzpigmenten:

1. Natürliche Perlglanzpigmente, wie z. B.
 - "Fischsilber" (Guanin/Hypoxanthin-Mischkristalle aus Fischschuppen) und
 - "Perlmutter" (vermahlene Muschelschalen)
2. Monokristalline Perlglanzpigmente wie z. B. Bismutoxychlorid (BiOCl)
3. Schicht-Substrat Pigmente: z. B. Glimmer / Metalloxid

Basis für Perlglanzpigmente sind beispielsweise pulverförmige Pigmente oder Ricinusöldispersionen von Bismutoxychlorid und/oder Titandioxid sowie Bismutoxychlorid und/oder Titandioxid auf Glimmer. Insbesondere vorteilhaft ist z. B. das unter der CIN 77163 aufgelistete Glanzpigment.

Vorteilhaft sind ferner beispielsweise die folgenden Perlglanzpigmentarten auf Basis von Glimmer/Metalloxid:

Gruppe	Belegung/Schichtdicke	Farbe
Silberweiße Perlglanzpigmente	TiO_2 : 40-60 nm	silber
Interferenzpigmente	TiO_2 : 60-80 nm	gelb
	TiO_2 : 80-100 nm	rot
	TiO_2 : 100-140 nm	blau
	TiO_2 : 120-160 nm	grün
Farbglanzpigmente	Fe_2O_3	bronze
	Fe_2O_3	kupfer
	Fe_2O_3	rot
	Fe_2O_3	rotviolett
	Fe_2O_3	rotgrün
	Fe_2O_3	schwarz

Kombinationspigmente	TiO ₂ / Fe ₂ O ₃	Goldtöne
	TiO ₂ / Cr ₂ O ₃	grün
	TiO ₂ / Berliner Blau	tiefblau

Besonders bevorzugt sind z. B. die von der Firma Merck unter den Handelsnamen Timiron, Colorona oder Dichrona erhältlichen Perlglanzpigmente.

5 Die Liste der genannten Perlglanzpigmente soll selbstverständlich nicht limitierend sein. Im Sinne der vorliegenden Erfindung vorteilhafte Perlglanzpigmente sind auf zahlreichen, an sich bekannten Wegen erhältlich. Beispielsweise lassen sich auch andere Substrate außer Glimmer mit weiteren Metalloxiden beschichten, wie z. B. Silica und dergleichen mehr. Vorteilhaft sind
10 z. B. mit TiO₂ und Fe₂O₃ beschichtete SiO₂-Partikel ("Ronasphären"), die von der Firma Merck vertrieben werden und sich besonders für die optische Reduktion feiner Fältchen eignen.

15 Es kann darüber hinaus von Vorteil sein, gänzlich auf ein Substrat wie Glimmer zu verzichten. Besonders bevorzugt sind Perlglanzpigmente, welche unter der Verwendung von SiO₂ hergestellt werden. Solche Pigmente, die auch zusätzlich gonichromatische Effekte haben können, sind z. B. unter dem Handelsnamen Sicopearl Fantastico bei der Firma BASF erhältlich.

20 Weiterhin vorteilhaft können Pigmente der Firma Engelhard / Mearl auf Basis von Calcium Natrium Borosilikat, die mit Titandioxid beschichtet sind, eingesetzt werden. Diese sind unter dem Namen Reflecks erhältlich. Sie weisen durch ihre Partikelgröße von 40-80 µm zusätzlich zu der Farbe einen Glitzereffekt auf.

25 Besonders vorteilhaft sind ferner auch Effektpigmente, welche unter der Handelsbezeichnung Metasomes Standard / Glitter in verschiedenen Farben (yellow, red, green, blue) von der Firma Flora Tech erhältlich sind. Die Glitterpartikel liegen hierbei in Gemischen mit verschiedenen Hilfs- und Farbstoffen (wie beispielsweise den Farbstoffen mit den Colour Index (CI)
30 Nummern 19140, 77007, 77289, 77491) vor.

Die Farbstoffe und Pigmente können sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen sowie gegenseitig miteinander beschichtet sein, wobei durch

unterschiedliche Beschichtungsdicken im allgemeinen verschiedene Farbeffekte hervorgerufen werden. Die Gesamtmenge der Farbstoffe und farbgebenden Pigmente wird vorteilhaft aus dem Bereich von z. B. 0,1 Gew.% bis 30 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.%, insbesondere von 1,0 bis 10 Gew.% gewählt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Erfindungsgemäß können die nanopartikulären UV-Schutzmittel auch mit einer die hydrophilen oder die hydrophoben Eigenschaften verstärkenden Oberflächenbehandlung versehen sein. Zur hydrophoben Modifikation eignet sich beispielsweise eine Silicon- oder Silan-Beschichtung

Die Silicone sind bekanntlich silicium-organische Polymere oder Oligomere mit geradkettiger oder cyclischer, verzweigter oder vernetzter Struktur mit unterschiedlichen Molekulargewichten, die durch Polymerisation und/oder Polykondensation geeignet funktionalisierter Silane erhalten werden und im Wesentlichen aus wiederkehrenden Haupteinheiten gebildet werden, in denen die Siliciumatome über Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind (Siloxanbindung), wobei gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffgruppen über ein Kohlenstoffatom direkt an die Siliciumatome gebunden sind. Die gebräuchlichsten Kohlenwasserstoffgruppen sind die Alkylgruppen und insbesondere Methyl, die Fluoralkylgruppen, die Arylgruppen und insbesondere Phenyl sowie die Alkenylgruppen und insbesondere Vinyl. Weitere Typen von Gruppen, die entweder direkt oder über eine Kohlenwasserstoffgruppe an die Siloxankette gebunden werden können, sind insbesondere Wasserstoff, die Halogene und insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, die Thiole, die Alkoxygruppen, die Polyoxyalkylengruppen (oder Polyether) und insbesondere Polyoxyethylen und/oder Polyoxypropylen, Hydroxygruppen oder Hydroxyalkylgruppen, die gegebenenfalls substituierten Aminogruppen, die Amidgruppen, die Acyloxygruppen oder Acyloxyalkylgruppen, die Hydroxyalkylaminogruppen oder Aminoalkylgruppen, quaternäre Ammoniumgruppen, amphotere Gruppen oder Betaingruppen, anionische Gruppen, wie Carboxylate, Thioglykolate, Sulfosuccinate, Thiosulfate, Phosphate und Sulfate, wobei diese Aufzählung selbstverständlich in keiner Weise einschränkend ist (sogenannte 'organomodifizierte' Silicone).

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen mit dem Ausdruck 'Silicone' auch die zu ihrer Herstellung benötigten Silane und insbesondere die Alkylsilane eingeschlossen und abgedeckt sein.

Die für die vorliegende Erfindung geeigneten Silicone, die zum Umhüllen der nanopartikulären UV-Schutzmittel verwendet werden können, sind vorzugsweise unter den Alkylsilanen, den Polydialkylsiloxanen und den Polyalkylhydrogen-siloxanen ausgewählt. Noch bevorzugter sind die Silicone unter Octyltrimethylsilan, den Polydimethylsiloxanen und den Polymethylhydrogenosiloxanen ausgewählt.

Die nanopartikulären UV-Schutzmittel können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Mengenanteilen vorliegen, die im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-% liegen und vorzugsweise in Mengenanteilen, die im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-% liegen, wobei diese Mengenanteile auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bezogen sind.

Die erfindungsgemäßen Sonnenschutzmittel können selbstverständlich einen oder mehrere zusätzliche(n) hydrophile(n) oder lipophile(n) Sonnenschutzfilter, die im UV-A-Bereich und/oder UV-B-Bereich und/oder IR und/oder VIS-Bereich (Absorber) wirksam sind, enthalten. Diese zusätzlichen Filter können insbesondere unter Zimtsäurederivaten, Salicylsäurederivaten, Campherderivaten, Triazinderivaten, β,β -Diphenylacrylatderivaten, p-Aminobenzoesäurederivaten sowie polymeren Filtern und Siliconfiltern, die in der Anmeldung WO-93/04665 beschrieben sind, ausgewählt sein. Weitere Beispiele für organische Filter sind in der Patentanmeldung EP-A 0 487 404 angegeben.

Prinzipiell kommen alle UV-Filter für eine Kombination mit den erfindungsgemäßen nanopartikulären UV-Schutzmitteln in Frage. Besonders bevorzugt sind solche UV-Filter, deren physiologische Unbedenklichkeit bereits nachgewiesen ist. Sowohl für UVA wie auch UVB-Filter gibt es viele aus der Fachliteratur bekannte und bewährte Substanzen, z.B.

Benzylidenkampferderivate wie 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer (z.B. Eusolex® 6300), 3-Benzylidenkampfer (z.B. Mexoryl® SD), Polymere von N-[(2 und 4)-[(2-oxoborn-3-yliden)methyl]benzyl]-acrylamid (z.B. Mexoryl® SW), N,N,N-

Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilinium methylsulfat (z.B. Mexoryl® SK)
oder (2-Oxoborn-3-yliden)toluol-4-sulfonsäure (z.B. Mexoryl® SL),

Methoxyzimtsäureester wie Methoxyzimtsäureoctylester (z.B. Eusolex® 2292), 4-Methoxyzimtsäureisopentylester, z.B. als Gemisch der Isomere (z.B. Neo Heliopan® E 1000),

Salicylatderivate wie 2-Ethylhexylsalicylat (z.B. Eusolex® OS), 4-Iso-propylbenzylsalicylat (z.B. Megasol®) oder 3,3,5-Trimethylcyclohexylsalicylat (z.B. Eusolex® HMS),

4-Aminobenzoessäure und Derivate wie 4-Aminobenzoessäure, 4-(Dimethyl-amino)benzoessäure-2-ethylhexylester (z.B. Eusolex® 6007), ethoxylierter 4-Aminobenzoessäureethylester (z.B. Uvinul® P25),

Phenylbenzimidazolsulfonsäuren, wie 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure sowie ihre Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze (z.B. Eusolex® 232), 2,2-(1,4-Phenyl)-bisbenzimidazol-4,6-disulfonsäure bzw. deren Salze (z.B. Neoheliopan® AP) oder 2,2-(1,4-Phenyl)-bisbenzimidazol-6-sulfonsäure;

und weitere Substanzen wie

- 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester (z.B. Eusolex® OCR),
- 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis-(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo-[2.2.1]hept-1-ylmethansulfonsäure sowie ihre Salze (z.B. Mexoryl® SX) und
- 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin (z.B. Uvinul® T 150)
- 2-(4-Diethylamino-2-hydroxy-benzoyl)-benzoessäure hexylester (z.B. Uvinul®UVA Plus, Fa. BASF).

Die in der Liste aufgeführten Verbindungen sind nur als Beispiele aufzufassen. Selbstverständlich können auch andere UV-Filter verwendet werden. Insbesondere können vorteilhaft auch organische partikuläre UV-Filter, wie Sie beispielsweise in der Patentanmeldung WO 99/66896 beschrieben sind, mit den erfindungsgemäßen nanopartikulären UV-Schutzmitteln kombiniert werden.

Diese organischen UV-Filter werden in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 - 10 Gew.-%, in kosmetische Formulierungen eingearbeitet.

Weitere geeignete organische UV-Filter sind z.B.

- 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyloxy)disiloxanyl)propyl)phenol (z.B. Silatrizole®),
- 4,4'-[(6-[4-((1,1-Dimethylethyl)aminocarbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)diimino]bis(benzoesäure-2-ethylhexylester) (z.B. Uvasorb® HEB),
- α -(Trimethylsilyl)- ω -[trimethylsilyloxy]poly[oxy(dimethyl [und ca. 6% methyl[2-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy]-1-methylenethyl] und ca. 1,5 % methyl[3-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy]-propenyl] und 0,1 bis 0,4% (methylhydrogen)silylen]] (n $\approx$ 60) (CAS-Nr. 207 574-74-1)
- 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol) (CAS-Nr. 103 597-45-1)
- 2,2'-(1,4-Phenyl)bis-(1H-benzimidazol-4,6-disulfonsäure, Mononatriumsalz) (CAS-Nr. 180 898-37-7) und
- 2,4-bis-{[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxyl]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin (CAS-Nr. 103 597-45-, 187 393-00-6).
- 4,4'-[(6-[4-((1,1-Dimethylethyl)aminocarbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)diimino]bis(benzoesäure-2-ethylhexylester) (z.B. Uvasorb® HEB),

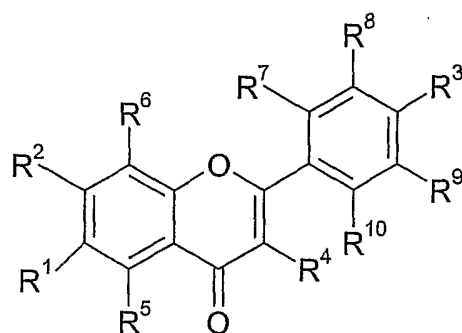
Organische UV-Filter werden insgesamt in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1-15 %, in kosmetische Formulierungen eingearbeitet.

Bevorzugte Verbindungen mit UV-filternden Eigenschaften sind 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer, 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxy-phenyl)-propan-1,3-dion, 4-Isopropylidibenzoylmethan, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon, Methoxyzimtsäureoctylester, 3,3,5-Trimethyl-cyclo-hexyl-sali-cylat, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethyl-hexylester, 2-Cyano-3,3-di-phenyl-acrylsäure-2-ethylhexylester, 2-Phenyl-benzimidazol-5-sulfon-säure sowie ihre Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze.

In einer bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen Zubereitungen werden die bei 25°C festen öllöslichen organischen UV Filter zumindest teilweise, wie oben

beschrieben, über die ölige Dispersion in die Lichtschutzzubereitungen eingebracht.

Bevorzugte Zubereitungen können auch Verbindungen der Formel I enthalten,



I

wobei R^1 und R^2 ausgewählt sind aus

- H
- und OR^{11} , wobei OR^{11} unabhängig voneinander steht für
 - OH
 - geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkyloxygruppen,
 - geradkettigen oder verzweigten C_3 - bis C_{20} -Alkenyloxygruppen,
 - geradkettigen oder verzweigten C_1 - bis C_{20} -Hydroxyalkoxygruppen, wobei die Hydroxygruppe(n) an ein primäre oder sekundäre Kohlenstoffatome der Kette gebunden sein können und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, und/oder
 - C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyloxygruppen und/oder C_3 - bis C_{12} -Cycloalkenyloxygruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch $-(CH_2)_n$ -Gruppen mit $n = 1$ bis 3 überbrückt sein können und/oder,
 - Mono- und/oder Oligoglycosylreste,

mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest aus R^1 und R^2 steht für OR^{11} ,

und R^3 steht für einen Rest OR^{11} und

R^4 bis R^7 und R^{10} gleich oder verschieden sein können, und unabhängig voneinander stehen für

- H
- geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen,

- geradkettige oder verzweigte C₃- bis C₂₀-Alkenylgruppen,
 - geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Hydroxyalkylgruppen, wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, und/oder
 - C₃- bis C₁₀-Cycloalkylgruppen und/oder C₃- bis C₁₂-Cycloalkenylgruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch -(CH₂)_n-Gruppen mit n = 1 bis 3 überbrückt sein können und
- R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sein können, und unabhängig voneinander stehen für
- H
 - OR¹¹
 - geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen,
 - geradkettige oder verzweigte C₃- bis C₂₀-Alkenylgruppen,
 - geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Hydroxyalkylgruppen, wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, und/oder
 - C₃- bis C₁₀-Cycloalkylgruppen und/oder C₃- bis C₁₂-Cycloalkenylgruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch -(CH₂)_n-Gruppen mit n = 1 bis 3 überbrückt sein können.

Vorteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind dabei insbesondere die UV-Licht filternde Wirkung und die gute Hautverträglichkeit. Zusätzlich sind die hier beschriebenen Verbindungen der Formel I farblos oder nur schwach gefärbt und führen so, im Gegensatz zu vielen bekannten natürlich vorkommenden Flavonoiden, nicht zu Verfärbungen der Zubereitungen.

Unter den erfindungsgemäß einzusetzenden Flavonoiden der Formel I finden sich dabei Breitband-UV-Filter, andere ebenfalls bevorzugte Verbindungen der Formel I zeigen ein Absorptionsmaximum im Grenzbereich zwischen der UV-B- und der UV-A-Strahlung. Als UV-A-II-Filter ergänzen sie daher vorteilhaft das Absorptionsspektrum von handelsüblichen UV-B- bzw. UV-A-I-Filtern. Bevorzugte erfindungsgemäße Zubereitungen mit Lichtschutzeigenschaften enthalten zumindest eine Verbindung der Formel I, wobei R³ steht für

- OH oder

- geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkoxygruppen, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy oder Ethylhexyloxy oder
- Mono- und/oder Oligoglycosylreste, vorzugsweise Glucosylreste und R¹ und/oder R² vorzugsweise stehen für
- 5 - OH oder
- geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkoxygruppen, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy oder Ethylhexyloxy oder
- Mono- und/oder Oligoglycosylreste, vorzugsweise Glucosylreste.

10 Diese bevorzugten Verbindungen zeichnen sich durch eine besonders intensive UV-Absorption aus.

Zusätzlich haben solche bevorzugten Verbindungen Vorteile bei der Einarbeitung in die Zubereitungen:

- 15 - Mono- und/oder Oligoglycosylreste verbessern die Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen;
- geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkoxygruppen, insbesondere die langkettigen Alkoxyfunktionen, wie Ethylhexyloxy-Gruppen erhöhen die Öllöslichkeit der Verbindungen;

20 d.h. über die geeignete Auswahl der Substituenten kann die Hydrophilie bzw. Lipophilie der Verbindungen nach Formel I gesteuert werden. Als Mono- oder Oligosaccharidreste bevorzugt sind dabei Hexosylreste, insbesondere Ramnosylreste und Glucosylreste. Aber auch andere Hexosylreste, beispielsweise Allosyl, Altrosyl, Galactosyl, Gulosyl, Idosyl, Mannosyl und Talosyl sind gegebenenfalls vorteilhaft zu verwenden. Es kann auch vorteilhaft sein,

25 Pentosylreste zu verwenden. Die Glycosylreste können α - oder β -glycosidisch mit dem Grundkörper verbunden sein. Ein bevorzugtes Disaccharid ist beispielsweise das 6-O-(6-deoxy- α -L-mannopyranosyl)- β -D-glucopyranosid.

30 Es hat sich gezeigt, dass die Intensität der UV-Absorption insbesondere dann hoch ist, wenn R³ steht für geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkoxygruppen, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy oder Ethylhexyloxy, und R⁸ und R⁹ gleich sind und stehen für H oder geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkoxygruppen, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy oder Ethylhexyloxy.

35 Daher sind Zubereitungen mit Lichtschutzeigenschaften enthaltend zumindest eine Verbindung der Formel I, die dadurch gekennzeichnet ist, dass R³ steht für geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkoxygruppen, vorzugsweise Methoxy,

Ethoxy oder Ethylhexyloxy, und R^8 und R^9 gleich sind und stehen für H oder geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkoxygruppen, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy oder Ethylhexyloxy, erfindungsgemäß besonders bevorzugt. Insbesondere ist es dabei bevorzugt, wenn R^8 und R^9 für H stehen.

5

Die Verbindungen der Formel I werden erfindungsgemäß typisch in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt in Mengen von 1 bis 8 Gew.-% eingesetzt. Dabei bereitet es dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten die Mengen abhängig von dem beabsichtigten Lichtschutzfaktor der Zubereitung entsprechend auszuwählen.

10

Durch Kombination von einer oder mehrerer nanopartikulärer UV-Schutzmittel mit weiteren UV-Filtern kann die Schutzwirkung gegen schädliche Einwirkungen der UV-Strahlung optimiert werden. Optimierte Zusammensetzungen können beispielsweise die Kombination der organischen UV-Filter 4'-Methoxy-6-hydroxyflavon mit 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer enthalten.

15

Alle genannten UV-Filter einschließlich der Verbindungen der Formel I können auch in verkapselter Form eingesetzt werden. Insbesondere ist es von Vorteil organische UV-Filter in verkapselter Form einzusetzen. Im Einzelnen ergeben sich die folgende Vorteile:

20

- Die Hydrophilie der Kapselwand kann unabhängig von der Löslichkeit des UV-Filters eingestellt werden. So können beispielsweise auch hydrophobe UV-Filter in rein wässrige Zubereitungen eingearbeitet werden. Zudem wird der häufig als unangenehm empfundene ölige Eindruck beim Auftragen der hydrophobe UV-Filter enthaltenden Zubereitung unterbunden.

25

- Bestimmte UV-Filter, insbesondere Dibenzoylmethanderivate, zeigen in kosmetischen Zubereitungen nur eine verminderte Photostabilität. Durch Verkapselung dieser Filter oder von Verbindungen, die die Photostabilität dieser Filter beeinträchtigen, wie beispielsweise Zimtsäurederivate, kann die Photostabilität der gesamten Zubereitung erhöht werden.

30

35

- In der Literatur wird immer wieder die Hautpenetration durch organische UV-Filter und das damit verbundene Reizpotential beim direkten Auftragen auf die menschliche Haut diskutiert. Durch die hier vorgeschlagene Verkapselung der entsprechenden Substanzen wird dieser Effekt unterbunden.

5

- Allgemein können durch Verkapselung einzelner UV-Filter oder anderer Inhaltstoffe Zubereitungsprobleme, die durch Wechselwirkung einzelner Zubereitungsbestandteile untereinander entstehen, wie Kristallisationsvorgänge, Ausfällungen und Agglomeratbildung vermieden werden, da die Wechselwirkung unterbunden wird.

10

Daher kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn ein oder mehrere der Verbindungen gemäß Formel I bzw. der oben genannten UV-Filter in verkapselter Form vorliegen. Vorteilhaft ist es dabei, wenn die Kapseln so klein sind, dass sie mit dem bloßen Auge nicht beobachtet werden können. Zur Erzielung der o.g. Effekte ist es weiterhin erforderlich, dass die Kapseln hinreichend stabil sind und den verkapselten Wirkstoff (UV-Filter) nicht oder nur in geringem Umfang an die Umgebung abgeben.

15

20

Geeignete Kapseln können Wände aus anorganischen oder organischen Polymeren aufweisen. Beispielsweise wird in US 6,242,099 B1 die Herstellung geeigneter Kapseln mit Wänden aus Chitin, Chitin-Derivaten oder polyhydroxylierten Polyaminen beschrieben. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt einzusetzende Kapseln weisen Wände auf, die durch einen SolGel-Prozeß, wie er in den Anmeldungen WO 00/09652, WO 00/72806 und WO 00/71084 beschrieben ist, erhalten werden können. Bevorzugt sind hier wiederum Kapseln, deren Wände aus Kieselgel (Silica; undefiniertes Siliciumoxidhydroxid) aufgebaut sind. Die Herstellung entsprechender Kapseln ist dem Fachmann beispielsweise aus den zitierten Patentanmeldungen bekannt, deren Inhalt ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gehört.

25

30

Dabei sind die Kapseln in erfindungsgemäßen Zubereitungen vorzugsweise in solchen Mengen enthalten, die gewährleisten, dass die verkapselten UV-Filter in den oben angegebenen Mengen in der Zubereitung vorliegen.

35

Weisen die erfindungsgemäßen Zubereitungen Verbindungen entsprechend Formel I mit freien Hydroxy-Gruppen auf, so zeigen sie neben den beschriebenen Eigenschaften zusätzlich eine Wirkung als Antioxidans und/oder Radikalfänger. Bevorzugt sind daher auch Zubereitungen mit Lichtschutzeigenschaften

5 enthaltend zumindest eine Verbindung der Formel I, die dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens einer der Reste R^1 bis R^3 steht für OH, wobei vorzugsweise mindestens einer der Reste R^1 oder R^2 für OH steht.

Damit die Verbindungen der Formel I ihre positive Wirkung als Radikalfänger auf die Haut besonders gut entwickeln können, kann es bevorzugt sein die Verbindungen der Formel I in tiefere Hautschichten eindringen zu lassen. Dazu stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Zum einen können die Verbindungen der Formel I eine ausreichende Lipophilie aufweisen, um durch die äußere Hautschicht in epidermale Schichten vordringen zu können. Als weitere

10 Möglichkeit können in der Zubereitung auch entsprechende Transportmittel, beispielsweise Liposomen, vorgesehen sein, die einen Transport der Verbindungen der Formel I durch die äußeren Hautschichten ermöglichen. Schließlich ist auch ein systemischer Transport der Verbindungen der Formel I denkbar. Die Zubereitung wird dann beispielsweise so gestaltet, dass sie für eine

15 20 orale Gabe geeignet ist.

Allgemein wirken die Substanzen der Formel I als Radikalfänger. Solche Radikale werden nicht nur durch Sonnenlicht erzeugt, sondern werden unter verschiedenen Bedingungen gebildet. Beispiele sind Anoxie, die den Elektronenfluß stromauf der Cytochromoxidasen blockiert und die Bildung von Superoxidradikalarionen bedingt; Entzündungen, die unter anderem mit der Bildung von Superoxidanionen durch die Membran-NADPH-Oxidase der Leukozyten einhergehen, die jedoch auch mit der Bildung (durch Disproportionierung in Gegenwart von Eisen (II)-ionen) der Hydroxyradikale und

25 30 anderer reaktiver Spezies, die normalerweise beim Phänomen einer Phagocytose beteiligt sind, einhergehen; sowie Lipidautooxidation die im Allgemeinen durch ein Hydroxylradikal initiiert wird und lipidische Alkoxyradikale und Hydroperoxide liefert.

Es wird vermutet, dass bevorzugte Verbindungen der Formel I auch als Enzymhemmer wirken. Sie hemmen vermutlich Histidindecaboxylase, Proteinkinasen, Elastase, Aldosereduktase sowie Hyaluronidase, und ermöglichen daher, die

35

Unversehrtheit der Grundsubstanz vaskulärer Hüllen aufrecht zu erhalten. Ferner hemmen sie vermutlich nicht spezifisch Katechol-O-methyltransferase, wodurch die Menge der verfügbaren Katecholamine und dadurch die Gefäßfestigkeit erhöht wird. Weiter hemmen sie AMP-Phosphodiesterase, wodurch die Substanzen ein Potential zur Hemmung der Thrombozytenaggregation aufweisen.

Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Zubereitungen allgemein zur Immunprotektion und zum Schutz der DNA und RNA. Insbesondere eignen sich die Zubereitungen dabei zum Schutz von DNA und RNA vor oxidativen Angriffen, vor Radikalen und vor Schädigung durch Strahlung, insbesondere UV-Strahlung. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Zubereitungen ist der Zellschutz, insbesondere der Schutz von Langerhans-Zellen vor Schäden durch die oben genannten Einflüsse. Alle diese Verwendungen bzw. die Verwendung der Verbindungen der Formel I zur Herstellung entsprechend einsetzbarer Zubereitungen sind ausdrücklich auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Insbesondere eignen sich bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen auch zur Behandlung von Hautkrankheiten, die mit einer Störung der Keratinisierung verbunden sind, die die Differenzierung und Zellproliferation betrifft, insbesondere zur Behandlung der Akne vulgaris, Akne comedonica, der polymorphen Akne, der Akne rosacea, der nodulären Akne, der Akne conglobata, der alters-bedingten Aknen, der als Nebenwirkung auftretenden Aknen, wie der Akne solaris, der medikamenten-bedingten Akne oder der Akne professionalis, zur Behandlung anderer Störungen der Keratinisierung, insbesondere der Ichtyosen, der ichtyosiformen Zustände, der Darrier-Krankheit, der Keratosis palmoplantaris, der Leukoplasien, der leukoplasiformen Zustände, der Haut- und Schleimhautflechten (Buccal) (Lichen), zur Behandlung anderer Hauterkrankungen, die mit einer Störung der Keratinisierung zusammenhängen und eine entzündliche und/oder immunoallergische Komponente haben und insbesondere aller Formen der Psoriasis, die die Haut, die Schleimhäute und die Finger und Zehennägel betreffen, und des psoriatischen Rheumas und der Hautatopien, wie Ekzemen oder der respiratorischen Atopie oder auch der Hypertrophie des Zahnfleisches, wobei die Verbindungen ferner bei einigen Entzündungen verwendet werden können, die nicht mit einer Störung der Keratinisierung zusammenhängen, zur Behandlung aller gutartigen oder

bösartigen Wucherungen der Dermis oder Epidermis, die gegebenenfalls viralen Ursprungs sind, wie Verruca vulgaris, Veruca plana, Epidermodysplasia verruciformis, orale Papillomatose, Papillomatosis florida, und der Wucherungen, die durch UV-Strahlung hervorgerufen werden können, insbesondere des Epithelioma baso-cellulare und Epithelioma spinocellulare, zur Behandlung anderer Hautkrankheiten, wie der Dermatitis bullosa und der das Kollagen betreffenden Krankheiten, zur Behandlung bestimmter Augenkrankheiten, insbesondere der Hornhauterkrankungen, zur Behebung oder Bekämpfung der lichtbedingten und der mit dem Älterwerden zusammenhängenden Hautalterung, zur Verminderung der Pigmentierungen und der Keratosis actinica und zur Behandlung aller Krankheiten, die mit der normalen Alterung oder der lichtbedingten Alterung zusammenhängen, zur Vorbeugung vor oder der Heilung von Wunden/Narben der Atrophien der Epidermis und/oder Dermis, die durch lokal oder systemisch angewendete Corticosteroide hervorgerufen werden und aller sonstigen Arten der Hautatrophie, zur Vorbeugung vor oder Behandlung von Störungen der Wundheilung, zur Vermeidung oder Behebung von Schwangerschaftsstreifen oder auch zur Förderung der Wundheilung, zur Bekämpfung von Störungen der Talgproduktion, wie Hypersebhorrhö bei Akne oder der einfachen Seborrhö, zur Bekämpfung von oder Vorbeugung von krebsartigen Zuständen oder vor präkanzerogenen Zuständen, insbesondere der promyelozytären Leukämien, zur Behandlung von Entzündungserkrankungen, wie Arthritis, zur Behandlung aller virusbedingten Erkrankungen der Haut oder anderer Bereiche des Körpers, zur Vorbeugung vor oder Behandlung der Alopecie, zur Behandlung von Hautkrankheiten oder Krankheiten anderer Körperbereiche mit einer immunologischen Komponente, zur Behandlung von Herz-/Kreislauf-Erkrankungen, wie Arteriosklerose oder Bluthochdruck, sowie des Insulin-unabhängigen Diabetes, zur Behandlung von Hautproblemen, die durch UV-Strahlung hervorgerufen werden.

Die schützende Wirkung gegen oxidativen Stress bzw. gegen die Einwirkung von Radikalen kann weiter verbessert werden, wenn die Zubereitungen ein oder mehrere Antioxidantien enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindungen handelt es sich bei der Zubereitung daher um eine Zubereitung zum Schutz von Körperzellen gegen oxidativen Stress, insbesondere zur Verringerung der

Hautalterung, dadurch gekennzeichnet, dass sie vorzugsweise ein oder mehrere Antioxidantien enthält.

Es gibt viele aus der Fachliteratur bekannte und bewährte Substanzen, die als Antioxidantien verwendet werden können, z.B. Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole, (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall-) Chelatoren, (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Magnesium-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (z.B. Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordhydroguajaretsäure, Tri-hydroxybutyrophenon, Quercitin, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄), Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid).

Mischungen von Antioxidantien sind ebenfalls zur Verwendung in den erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen geeignet. Bekannte und käufliche Mischungen sind beispielsweise Mischungen enthaltend als aktive Inhaltsstoffe Lecithin, L-(+)-Ascorbylpalmitat und Zitronensäure (z.B. (z.B.

Oxynex[®] AP), natürliche Tocopherole, L-(+)-Ascorbylpalmitat, L-(+)-Ascorbinsäure und Zitronensäure (z.B. Oxynex[®] K LIQUID), Tocopherolextrakte aus natürlichen Quellen, L-(+)-Ascorbylpalmitat, L-(+)-Ascorbinsäure und Zitronensäure (z.B. Oxynex[®] L LIQUID), DL- α -Tocopherol, L-(+)-Ascorbylpalmitat, Zitronensäure und Lecithin (z.B. Oxynex[®] LM) oder Butylhydroxytoluol (BHT), L-(+)-Ascorbylpalmitat und Zitronensäure (z.B. Oxynex[®] 2004).

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können als weitere Inhaltsstoffe Vitamine enthalten. Bevorzugt sind Vitamine und Vitamin-Derivate ausgewählt aus Vitamin A, Vitamin-A-Propionat, Vitamin-A-Palmitat, Vitamin-A-Acetat, Retinol, Vitamin B, Thiaminchloridhydrochlorid (Vitamin B₁), Riboflavin (Vitamin B₂), Nicotinsäureamid, Vitamin C (Ascorbinsäure), Vitamin D, Ergocalciferol (Vitamin D₂), Vitamin E, DL- α -Tocopherol, Tocopherol-E-Acetat, Tocopherolhydrogensuccinat, Vitamin K₁, Esculin (Vitamin P-Wirkstoff), Thiamin (Vitamin B₁), Nicotinsäure (Niacin), Pyridoxin, Pyridoxal, Pyridoxamin, (Vitamin B₆), Panthothensäure, Biotin, Folsäure und Cobalamin (Vitamin B₁₂) in den erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen enthalten, insbesondere bevorzugt Vitamin-A-Palmitat, Vitamin C, DL- α -Tocopherol, Tocopherol-E-Acetat, Nicotinsäure, Pantothensäure und Biotin.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können darüber hinaus weitere übliche hautschonende oder hautpflegende Wirkstoffe enthalten. Dies können prinzipiell alle den Fachmann bekannten Wirkstoffe sein.

Besonders bevorzugte Wirkstoffe sind Pyrimidincarbonsäuren und/oder Aryloxime.

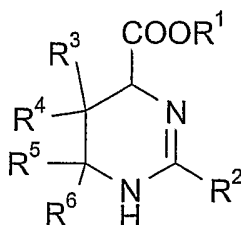
Pyrimidincarbonsäuren kommen in halophilen Mikroorganismen vor und spielen bei der Osmoregulation dieser Organismen eine Rolle (*E. A. Galinski et al., Eur. J. Biochem., 149 (1985) Seite 135-139*). Dabei sind unter den Pyrimidincarbonsäuren insbesondere Ectoin ((S)-1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure) und Hydroxyectoin ((S,S)-1,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure und deren Derivate zu nennen. Diese Verbindungen stabilisieren Enzyme und andere Biomoleküle in wässrigen Lösungen und organischen Lösungsmitteln. Weiter stabilisieren sie insbesondere

Enzyme gegen denaturierende Bedingungen, wie Salze, extreme pH-Werte, Tenside, Harnstoff, Guanidiniumchlorid und andere Verbindungen.

Ectoin und Ectoin-Derivate wie Hydroxyectoin können vorteilhaft in Arzneimitteln verwendet werden. Insbesondere kann Hydroxyectoin zur Herstellung eines Arzneimittels zur Behandlung von Hauterkrankungen eingesetzt werden. Andere Einsatzgebiete des Hydroxyectoins und anderer Ectoin-Derivate liegen typischerweise in Gebieten in denen z.B. Trehalose als Zusatzstoff verwendet wird. So können Ectoin-Derivate, wie Hydroxyectoin, als Schutzstoff in getrockneten Hefe- und Bakterienzellen Verwendung finden. Auch pharmazeutische Produkte wie nicht glykosylierte, pharmazeutische wirksame Peptide und Proteine z.B. t-PA können mit Ectoin oder seinen Derivaten geschützt werden.

Unter den kosmetischen Anwendungen ist insbesondere die Verwendung von Ectoin und Ectoin-Derivaten zur Pflege von gealterter, trockener oder gereizter Haut zu nennen. So wird in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 671 161 insbesondere beschrieben, dass Ectoin und Hydroxyectoin in kosmetischen Zubereitungen wie Pudern, Seifen, tensidhaltigen Reinigungsprodukten, Lippenstiften, Rouge, Make-Ups, Pflegecremes und Sonnenschutzpräparaten eingesetzt werden.

Dabei wird vorzugsweise eine Pyrimidincarbonsäure gemäß der unten stehenden Formel II eingesetzt,



II

worin R¹ ein Rest H oder C1-8-Alkyl, R² ein Rest H oder C1-4-Alkyl und R³, R⁴, R⁵ sowie R⁶ jeweils unabhängig voneinander ein Rest aus der Gruppe H, OH, NH₂ und C1-4-Alkyl sind. Bevorzugt werden Pyrimidincarbonsäuren eingesetzt, bei denen R² eine Methyl- oder eine Ethylgruppe ist und R¹ bzw. R⁵ und R⁶ H sind.

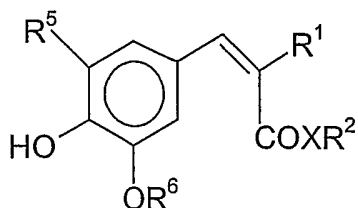
Insbesondere bevorzugt werden die Pyrimidincarbonsäuren Ectoin ((S)-1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidin-carbonsäure) und Hydroxyectoin ((S, S)-1,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidin-carbonsäure) eingesetzt. Dabei enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen derartige

Pyrimidincarbonsäuren vorzugsweise in Mengen bis zu 15 Gew.-%.

Unter den Aryloximen wird vorzugsweise 2-Hydroxy-5-methylaurophe-
nonoxim, welches auch als HMLO, LPO oder F5 bezeichnet wird, eingesetzt. Seine
Eignung zum Einsatz in kosmetischen Mitteln ist beispielsweise aus der
Deutschen Offenlegungsschrift DE-A-41 16 123 bekannt. Zubereitungen, die 2-
Hydroxy-5-methylaurophe-
nonoxim enthalten, sind demnach zur Behandlung von
Hauterkrankungen, die mit Entzündungen einhergehen, geeignet. Es ist bekannt,
dass derartige Zubereitungen z.B. zur Therapie der Psoriasis, unterschiedlicher
Ekzemformen, irritativer und toxischer Dermatitis, UV-Dermatitis sowie weiterer
allergischer und/oder entzündlicher Erkrankungen der Haut und der
Hautanhangsgebilde verwendet werden können. Erfindungsgemäße
Zubereitungen, die Aryloxime, vorzugsweise 2-Hydroxy-5-methylaurophe-
nonoxim enthalten, zeigen überraschende antiinflammatorische Eignung. Dabei enthalten
die Zubereitungen vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% des Aryloxims, wobei es
insbesondere bevorzugt ist, wenn die Zubereitung 0,05 bis 5 Gew.-% Aryloxim
enthält.

Alle hier beschriebenen Verbindungen oder Komponenten, die in den
Zubereitungen verwendet werden können, sind entweder bekannt und käuflich
erwerbbar oder können nach bekannten Verfahren synthetisiert werden.

Neben den hier beschriebenen Verbindungen können die erfindungsgemäßen
Zubereitungen auch mindestens einen Photostabilisator, vorzugsweise
entsprechend der Formel III



III,

wobei

R^1 ausgewählt ist aus $-C(O)CH_3$, $-CO_2R^3$, $-C(O)NH_2$ and $-C(O)N(R^4)_2$;

X is O or NH;

R^2 steht für einen linearen oder verzweigten C_{1-30} -Alkylrest;

R^3 steht für einen linearen oder verzweigten C_{1-20} -Alkylrest,

5 alle R^4 unabhängig voneinander stehen für H oder lineare oder verzweigte C_{1-8} -Alkylreste

R^5 steht für H, einen linearen oder verzweigten C_{1-8} -Alkylrest oder einen linearen oder verzweigten $-O-C_{1-8}$ -Alkylrest und

R^6 steht für einen C_{1-8} -Alkylrest,

10 wobei es sich bei dem Photostabilisator insbesondere bevorzugt um 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethyl-hexyl)ester handelt, enthalten. Entsprechende Photostabilisatoren, ihre Herstellung und Verwendung sind in der Internationalen Patentanmeldung WO 03/007906 beschrieben, deren Offenbarung ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Anmeldung

15 gehört.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können nach Verfahren hergestellt werden, die dem Fachmann gut bekannt sind, insbesondere nach den Verfahren, die zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen oder Wasser-in-Öl-Emulsionen

20 dienen.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind ein Verfahren zur Herstellung einer Zubereitung welches dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens eine ölige Dispersion eines nanopartikuläres UV-Schutzmittels mit

25 einem kosmetisch oder dermatologisch geeignetem Träger und ggf. weiteren Inhaltstoffen vermischt wird und die Verwendung von öligen Dispersionen nanopartikulärer UV-Schutzmittel zur Herstellung einer Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften.

30 Diese Zusammensetzungen können insbesondere in Form von einfachen oder komplizierten Emulsionen (O/W, W/O, O/W/O oder W/O/W), wie Cremes, Milchen, Gelen oder Gel-Cremes, Pulvern und festen Stiften, vorliegen und gegebenenfalls können sie als Aerosole konfektioniert sein und in Form von Schäumen oder Sprays vorliegen. Vorzugsweise liegen diese

35 Zusammensetzungen in Form einer O/W-Emulsion vor.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzungen können als Zusammensetzungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder der Haare gegen UV-Strahlung, als Sonnenschutzmittel oder Schminkprodukte verwendet werden.

5

10

Es soll darauf hingewiesen werden, dass in den erfindungsgemäßen Formulierungen zum Sonnenschutz, die einen Träger vom Typ einer Öl-in-Wasser-Emulsion aufweisen, die wässrige Phase (die insbesondere die hydrophilen Filter enthält) im Allgemeinen 50 bis 95 Gew.-% und vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, die Ölphase (die insbesondere die lipophilen Filter enthält) 5 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung und der (Co)emulgator oder die (Co)emulgatoren 0,5 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, ausmachen.

15

Geeignet sind Zubereitungen für eine äußerliche Anwendung, beispielsweise als Creme, Lotion, Gel, oder als Lösung, die auf die Haut aufgesprüht werden kann. Für eine innerliche Anwendung sind Darreichungsformeln wie Kapseln, Dragees, Pulver, Tabletten-Lösungen oder Lösungen geeignet.

20

25

Als Anwendungsform der erfindungsgemäßen Zubereitungen seien z.B. genannt: Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, PIT-Emulsionen, Pasten, Salben, Gele, Cremes, Lotionen, Puder, Seifen, tensidhaltige Reinigungspräparate, Öle, Aerosole und Sprays. Weitere Anwendungsformen sind z.B. Sticks, Shampoos und Duschbäder. Der Zubereitung können beliebige übliche Trägerstoffe, Hilfsstoffe und gegebenenfalls weitere Wirkstoffe zugesetzt werden.

30

Vorzuziehende Hilfsstoffe stammen aus der Gruppe der Konservierungsstoffe, Antioxidantien, Stabilisatoren, Lösungsvermittler, Vitamine, Färbemittel, Geruchsverbesserer.

35

Salben, Pasten, Cremes und Gele können die üblichen Trägerstoffe enthalten, z.B. tierische und pflanzliche Fette, Wachse, Paraffine, Stärke, Traganth, Cellulosederivate, Polyethylenglykole, Silicone, Bentonite, Kieselsäure, Talkum und Zinkoxid oder Gemische dieser Stoffe.

Puder und Sprays können die üblichen Trägerstoffe enthalten, z.B. Milchzucker, Talkum, Kieselsäure, Aluminiumhydroxid, Calciumsilikat und Polyamid-Pulver oder Gemische dieser Stoffe. Sprays können zusätzlich die üblichen Treibmittel, z.B. Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Propan/Butan oder Dimethylether, enthalten.

5

Lösungen und Emulsionen können die üblichen Trägerstoffe wie Lösungsmittel, Lösungsvermittler und Emulgatoren, z.B. Wasser, Ethanol, Isopropanol, Ethylcarbonat, Ethylacetat, Benzylalkohol, Benzylbenzoat, Propylenglykol, 1,3-Butylglykol, Öle, insbesondere Baumwollsaatöl, Erdnussöl, Maiskeimöl, Olivenöl, Rizinusöl und Sesamöl, Glycerinfettsäureester, Polyethylenglykole und Fettsäureester des Sorbitans oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

10

Suspensionen können die üblichen Trägerstoffe wie flüssige Verdünnungsmittel, z.B. Wasser, Ethanol oder Propylenglykol, Suspendiermittel, z.B. ethoxylierte Iso-stearylalkohole, Polyoxyethylensorbitester und Polyoxyethylensorbitanester, mikrokristalline Cellulose, Aluminiummetahydroxid, Bentonit, Agar-Agar und Traganth oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

15

Seifen können die üblichen Trägerstoffe wie Alkalisalze von Fettsäuren, Salze von Fettsäurehalbestern, Fettsäureeiweißhydrolysaten, Isothionate, Lanolin, Fettalkohol, Pflanzenöle, Pflanzenextrakte, Glycerin, Zucker oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

20

Tensidhaltige Reinigungsprodukte können die üblichen Trägerstoffe wie Salze von Fettalkoholsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Sulfobernsteinsäurehalbestern, Fettsäureeiweißhydrolysaten, Isothionate, Imidazoliniumderivate, Methyltaurate, Sarkosinate, Fettsäureamidethersulfate, Alkylamidobetaine, Fettalkohole, Fettsäureglyceride, Fettsäurediethanolamide, pflanzliche und synthetische Öle, Lanolinderivate, ethoxylierte Glycerinfettsäureester oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

25

30

Gesichts- und Körperöle können die üblichen Trägerstoffe wie synthetische Öle wie Fettsäureester, Fettalkohole, Silikonöle, natürliche Öle wie Pflanzenöle und ölige Pflanzenauszüge, Paraffinöle, Lanolinöle oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

35

Weitere typische kosmetische Anwendungsformen sind auch Lippenstifte, Lippenpflegestifte, Mascara, Eyeliner, Lidschatten, Rouge, Puder-, Emulsions- und Wachs-Make up sowie Sonnenschutz-, Prä-Sun- und After-Sun-Präparate.

5 Zu den bevorzugten erfindungsgemäßen Zubereitungsformen gehören insbesondere Emulsionen.

10 Erfindungsgemäße Emulsionen sind vorteilhaft und enthalten z. B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Zubereitung verwendet wird.

Die Lipidphase kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- 15 - Mineralöle, Mineralwachse
- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, ferner natürliche Öle wie z. B. Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit
- 20 Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

25 Die Ölphase der Emulsionen, Oleogele bzw. Hydrodispersionen oder Lipodispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung kann gewählt werden aus der Gruppe der Ester aus gesättigtem und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der

30 Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäure und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat,

35 Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexaldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat,

Erucylrucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z. B. Jojobaöl.

Insbesondere bevorzugt enthält die Ölphase jedoch die auch für die erfindungsgemäße Dispersion einzusetzenden Ester von gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkylenglykolen einer Kettenlänge von 2 bis 30 C-Atomen als wesentlichen Bestandteil. Wie bereits weiter oben beschrieben ist dabei insbesondere Butylenglykoldicaprylat/dicaprat als Öl bevorzugt.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnussöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

Vorteilhaft kann auch die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearan Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden,

beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

5 Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Iso-tridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

10 Die wässrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z. B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden
15 können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z.B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984,
20 jeweils einzeln oder in Kombination.

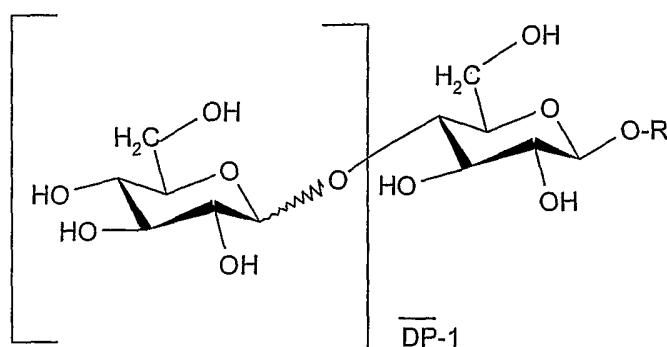
Insbesondere werden Gemisch der vorstehend genannten Lösemittel verwendet. Bei alkoholischen Lösemitteln kann Wasser ein weiterer Bestandteil sein.

25 Erfindungsgemäße Emulsionen sind vorteilhaft und enthalten z. B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Formuierung verwendet wird.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen hydrophile Tenside.

Die hydrophilen Tenside werden bevorzugt gewählt aus der Gruppe der Alkylglucoside, der Acyllactylate, der Betaine sowie der Cocoamphoacetate.

35 Die Alkylglucoside werden ihrerseits vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Alkylglucoside, welche sich durch die Strukturformel



auszeichnen, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt und wobei $\overline{DP}$ einen mittleren Glucosylierungsgrad von bis zu 2 bedeutet.

Der Wert $\overline{DP}$ repräsentiert den Glucosidierungsgrad der erfindungsgemäß verwendeten Alkylglucoside und ist definiert als

$$\overline{DP} = \frac{p_1}{100} \cdot 1 + \frac{p_2}{100} \cdot 2 + \frac{p_3}{100} \cdot 3 + \dots = \sum \frac{p_i}{100} \cdot i$$

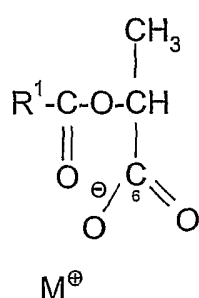
Dabei stellen $p_1, p_2, p_3 \dots$ bzw. p_i den Anteil der einfach, zweifach dreifach ... i-fach glucosylierten Produkte in Gewichtsprozenten dar. Erfindungsgemäß vorteilhaft werden Produkte mit Glucosylierungsgraden von 1-2, insbesondere vorteilhaft von 1, 1 bis 1,5, ganz besonders vorteilhaft von 1,2-1,4, insbesondere von 1,3 gewählt.

Der Wert DP trägt den Umstände Rechnung, dass Alkylglucoside herstellungsbedingt in der Regel Gemische aus Mono- und Oligoglucosiden darstellen. Erfindungsgemäß vorteilhaft ist ein relativ hoher Gehalt an Monoglucosiden, typischerweise in der Größenordnung von 40-70 Gew.-%.

Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft verwendete Alkylglycoside werden gewählt aus der Gruppe Octylglucopyranosid, Nonylglucopyranosid, Decylglucopyranosid, Undecylglucopyranosid, Dodecylglucopyranosid, Tetradecylglucopyranosid und Hexadecylglucopyranosid.

Es ist ebenfalls von Vorteil, natürliche oder synthetische Roh- und Hilfsstoffe bzw. Gemische einzusetzen, welche sich durch einen wirksamen Gehalt an den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffen auszeichnen, beispielsweise Plantaren® 1200 (Henkel KGaA), Oramix® NS 10 (Seppic).

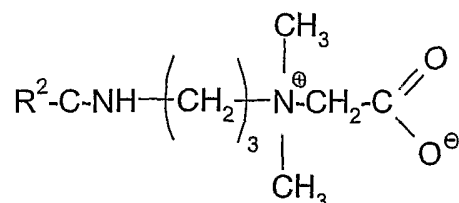
Die Acyllactylate werden ihrerseits vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Substanzen, welche sich durch die Strukturformel



auszeichnen, wobei R¹ einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet und M⁺ aus der Gruppe der Alkaliionen sowie der Gruppe der mit einer oder mehreren Alkyl- und/oder mit einer oder mehreren Hydroxyalkylresten substituierten Ammoniumionen gewählt wird bzw. dem halben Äquivalent eines Erdalkalions entspricht.

Vorteilhaft ist beispielsweise Natriumisostearylactylat, beispielsweise das Produkt Pathionic® ISL von der Gesellschaft American Ingredients Company.

Die Betaine werden vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Substanzen, welche sich durch die Strukturformel



auszeichnen, wobei R² einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Insbesondere vorteilhaft bedeutet R^2 einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen.

5 Vorteilhaft ist beispielsweise Capramidopropylbetain, beispielsweise das Produkt Tego[®] Betain 810 von der Gesellschaft Th. Goldschmidt AG.

10 Als erfindungsgemäß vorteilhaftes Cocoamphoacetat wird beispielsweise Natriumcocoamphoacetat gewählt, wie es unter der Bezeichnung Miranol[®] Ultra C32 von der Gesellschaft Miranol Chemical Corp. erhältlich ist.

15 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind vorteilhaft dadurch gekennzeichnet, dass das oder die hydrophilen Tenside in Konzentrationen von 0,01-20 Gew.-% bevorzugt 0,05-10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1-5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegt oder vorliegen.

20 Zu Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

25 Als Emulgatoren können beispielsweise die bekannten W/O- und O/W-Emulgatoren verwendet werden. Es ist vorteilhaft, weitere übliche Co-emulgatoren in den erfindungsgemäßen bevorzugten O/W-Emulsionen zu verwenden.

30 Erfindungsgemäß vorteilhaft werden als Co-Emulgatoren beispielsweise O/W-Emulgatoren gewählt, vornehmlich aus der Gruppe der Substanzen mit HLB-Werten von 11-16, ganz besonders vorteilhaft mit HLB-Werten von 14,5-15,5, sofern die O/W-Emulgatoren gesättigte Reste R und R' aufweisen. Weisen die O/W-Emulgatoren ungesättigte Reste R und/oder R' auf, oder liegen Isoalkylderivate vor, so kann der bevorzugte HLB-Wert solcher Emulgatoren auch niedriger oder darüber liegen.

35 Es ist von Vorteil, die Fettalkoholethoxylate aus der Gruppe der ethoxylierten Stearylalkhole, Cetylalkhole, Cetylstearylalkhole (Cetearylalkhole) zu wählen. Insbesondere bevorzugt sind: Polyethylenglycol(13)stearylether (Steareth-13),

Polyethylenglycol(14)stearylether (Steareth-14), Polyethylenglycol(15)stearylether
 (Steareth-15), Polyethylenglycol(16)stearylether (Steareth-16), Polyethylen-
 glycol(17)stearylether (Steareth-17), Polyethylenglycol(18)stearylether (Steareth-
 18), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-19), Polyethylenglycol(20)-
 stearylether (Steareth-20), Polyethylenglycol(12)isostearylether (Isosteareth-12),
 Polyethylenglycol(13)isostearylether (Isosteareth-13), Polyethylenglycol(14)-
 isostearylether (Isosteareth-14), Polyethylenglycol(15)isostearylether
 (Isosteareth-15), Polyethylenglycol(16)isostearylether (Isosteareth-16),
 Polyethylenglycol(17)isostearylether (Isosteareth-17),
 Polyethylenglycol(18)isostearylether (Isosteareth-18), Polyethylen-
 glycol(19)isostearylether (Isosteareth-19), Polyethylenglycol(20)isostearylether
 (Isosteareth-20), Polyethylenglycol(13)cetylether (Ceteth-13), Polyethylen-
 glycol(14)cetylether (Ceteth-14), Polyethylenglycol(15)cetylether (Ceteth-15),
 Polyethylenglycol(16)cetylether (Ceteth-16), Polyethylenglycol(17)cetylether
 (Ceteth-17), Polyethylenglycol(18)cetylether (Ceteth-18), Polyethylen-
 glycol(19)cetylether (Ceteth-19), Polyethylen-glycol(20)cetylether (Ceteth-20),
 Polyethylenglycol(13)isocetylether (Isoceteth-13),
 Polyethylenglycol(14)isocetylether (Isoceteth-14), Polyethylen-
 glycol(15)isocetylether (Isoceteth-15), Polyethylenglycol(16)isocetylether
 (Isoceteth-16), Polyethylenglycol(17)isocetylether (Isoceteth-17), Polyethylen-
 glycol(18)isocetylether (Isoceteth-18), Polyethylenglycol(19)isocetylether
 (Isoceteth-19), Polyethylenglycol(20)isocetylether (Isoceteth-20), Polyethylen-
 glycol(12)oleylether (Oleth-12), Polyethylenglycol(13)oleylether (Oleth-13),
 Polyethylenglycol(14)oleylether (Oleth-14), Polyethylenglycol(15)oleylether
 (Oleth-15), Polyethylenglycol(12)laurylether (Laureth-12), Polyethylenglycol(12)-
 isolaurylether (Isolaureth-12), Polyethylenglycol(13)cetylstearylether (Ceteareth-
 13), Polyethylenglycol(14)cetylstearylether (Ceteareth-14), Polyethylen-
 glycol(15)cetylstearylether (Ceteareth-15), Polyethylenglycol(16)cetylstearylether
 (Ceteareth-16), Polyethylenglycol(17)cetylstearylether (Ceteareth-17),
 Polyethylenglycol(18)cetylstearylether (Ceteareth-18), Polyethylenglycol(19)-
 cetylstearylether (Ceteareth-19), Polyethylenglycol(20)cetylstearylether
 (Ceteareth-20).

Es ist ferner von Vorteil, die Fettsäureethoxylate aus folgender Gruppe zu
 wählen: Polyethylenglycol(20)stearat, Polyethylenglycol(21)stearat,
 Polyethylenglycol(22)stearat, Polyethylenglycol(23)stearat,

Polyethylenglycol(24)stearat, Polyethylenglycol(25)stearat,
Polyethylenglycol(12)isostearat, Polyethylenglycol(13)isostearat,
Polyethylenglycol(14)isostearat, Polyethylenglycol(15)isostearat,
Polyethylenglycol(16)isostearat, Polyethylenglycol(17)isostearat,
5 Polyethylenglycol(18)isostearat, Polyethylenglycol(19)isostearat,
Polyethylenglycol(20)isostearat, Polyethylenglycol(21)isostearat,
Polyethylenglycol(22)isostearat, Polyethylenglycol(23)isostearat,
Polyethylenglycol(24)isostearat, Polyethylenglycol(25)isostearat,
Polyethylenglycol(12)oleat, Polyethylenglycol(13)oleat,
10 Polyethylenglycol(14)oleat, Polyethylenglycol(15)oleat,
Polyethylenglycol(16)oleat, Polyethylenglycol(17)oleat,
Polyethylenglycol(18)oleat, Polyethylenglycol(19)oleat,
Polyethylenglycol(20)oleat,

15 Als ethoxylierte Alkylethercarbonsäure bzw. deren Salz kann vorteilhaft das Natriumlaureth-11-carboxylat verwendet werden. Als Alkylethersulfat kann Natrium Laureth1-4sulfat vorteilhaft verwendet werden. Als ethoxyliertes Cholesterinderivat kann vorteilhaft Polyethylenglycol(30)Cholesterylether
20 verwendet werden. Auch Polyethylenglycol(25)Sojasterol hat sich bewährt. Als ethoxylierte Triglyceride können vorteilhaft die Polyethylenglycol(60) Evening Primrose Glycerides verwendet werden (Evening Primrose = Nachtkerze).

Weiterhin ist von Vorteil, die Polyethylenglycolglycerinfettsäureester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(21)glyceryllaurat,
25 Polyethylenglycol(22)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(23)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(6)glycerylcaprat/cprinat, Polyethylenglycol(20)glyceryloleat, Polyethylenglycol(20)glycerylisostearat, Polyethylenglycol(18)glyceryloleat(cocoat zu wählen.

30 Es ist ebenfalls günstig, die Sorbitanester aus der Gruppe Polyethylen- glycol(20)sorbitanmonolaurat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonostearat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonoisostearat, Polyethylenglycol(20)sorbitan- monopalmitat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonooleat zu wählen.

35 Als fakultative, dennoch erfindungsgemäß gegebenenfalls vorteilhafte W/O- Emulgatoren können eingesetzt werden:

Fettalkohole mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, Monoglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atome, Diglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Monoglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Diglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Propylenglycolester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen sowie Sorbitanester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen.

Insbesondere vorteilhafte W/O-Emulgatoren sind Glycerylmonostearat, Glycerylmonoisostearat, Glycerylmonomyristat, Glycerylmonooleat, Diglycerylmonostearat, Diglycerylmonoisostearat, Propylenglycolmonostearat, Propylenglycolmonoisostearat, Propylenglycolmonocaprylat, Propylenglycolmonolaurat, Sorbitanmonoisostearat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonocaprylat, Sorbitanmonoisooleat, Saccharosedistearat, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol, Behenylalkohol, Isobehenylalkohol, Selachylalkohol, Chimylalkohol, Polyethylenglycol(2)stearylether (Steareth-2), Glycerylmonolaurat, Glycerylmonocaprinat, Glycerylmonocaprylat.

Erfindungsgemäß bevorzugte Zubereitungen eignen sich besonders zum Schutz menschlicher Haut gegen UV-induzierte Alterungsprozesse sowie vor oxidativem Stress, d.h. gegen Schädigungen durch Radikale, wie sie z.B. durch Sonneneinstrahlung, Wärme oder andere Einflüsse erzeugt werden. Dabei liegt sie in verschiedenen, für diese Anwendung üblicherweise verwendeten Darreichungsformen vor. So kann sie insbesondere als Lotion oder Emulsion, wie als Creme oder Milch (O/W, W/O, O/W/O, W/O/W), in Form ölig-alkoholischer oder ölig-wässriger Gele bzw. Lösungen, als feste Stifte vorliegen oder als Aerosol konfektioniert sein.

Die Zubereitung kann kosmetische Adjuvantien enthalten, welche in dieser Art von Zubereitungen üblicherweise verwendet werden, wie z.B. Verdickungsmittel, weichmachende Mittel, Befeuchtungsmittel, grenzflächenaktive Mittel, Emulgatoren, Konservierungsmittel, Mittel gegen Schaumbildung, Parfums, Wachse, Lanolin, Treibmittel, Farbstoffe und/oder Pigmente, welche das Mittel selbst oder die Haut färben, und andere in der Kosmetik gewöhnlich verwendete Ingredienzien.

Man kann als Dispersions- bzw. Solubilisierungsmittel ein Öl, Wachs oder sonstigen Fettkörper, einen niedrigen Monoalkohol oder ein niedriges Polyol oder Mischungen davon verwenden. Zu den besonders bevorzugten Monoalkoholen oder Polyolen zählen Ethanol, i-Propanol, Propylenglykol, Glycerin und Sorbit.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist eine Emulsion, welche als Schutzcreme oder -milch vorliegt und außer der oder den Verbindungen der Formel I beispielsweise Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester, insbesondere Triglyceride von Fettsäuren, Lanolin, natürliche und synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser enthält.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen stellen ölige Lotionen auf Basis von natürlichen oder synthetischen Ölen und Wachsen, Lanolin, Fettsäureestern, insbesondere Triglyceriden von Fettsäuren, oder ölig-alkoholische Lotionen auf Basis eines Niedrigalkohols, wie Ethanol, oder eines Glycerols, wie Propylenglykol, und/oder eines Polyols, wie Glycerin, und Ölen, Wachsen und Fettsäureestern, wie Triglyceriden von Fettsäuren, dar.

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann auch als alkoholisches Gel vorliegen, welches einen oder mehrere Niedrigalkohole oder -polyole, wie Ethanol, Propylenglykol oder Glycerin, und ein Verdickungsmittel, wie Kieselerde umfaßt. Die ölig-alkoholischen Gele enthalten außerdem natürliches oder synthetisches Öl oder Wachs.

Die festen Stifte bestehen aus natürlichen oder synthetischen Wachsen und Ölen, Fettalkoholen, Fettsäuren, Fettsäureestern, Lanolin und anderen Fettkörpern.

Ist eine Zubereitung als Aerosol konfektioniert, verwendet man in der Regel die üblichen Treibmittel, wie Alkane, Fluoralkane und Chlorfluoralkane.

Die kosmetische Zubereitung kann auch zum Schutz der Haare gegen
5 fotochemische Schäden verwendet werden, um Veränderungen von
Farbnuancen, ein Entfärben oder Schäden mechanischer Art zu verhindern. In
diesem Fall erfolgt geeignet eine Konfektionierung als Shampoo, Lotion, Gel oder
Emulsion zum Ausspülen, wobei die jeweilige Zubereitung vor oder nach dem
Shamponieren, vor oder nach dem Färben oder Entfärben bzw. vor oder nach der
10 Dauerwelle aufgetragen wird. Es kann auch eine Zubereitung als Lotion oder Gel
zum Frisieren und Behandeln, als Lotion oder Gel zum Bürsten oder Legen einer
Wasserwelle, als Haarlack, Dauerwellenmittel, Färbe- oder Entfärbemittel der
Haare gewählt werden. Die Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften kann
verschiedene, in diesem Mitteltyp verwendete Adjuvantien enthalten, wie
15 Grenzflächen aktive Mittel, Verdickungsmittel, Polymere, weichmachende Mittel,
Konservierungsmittel, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische
Lösungsmittel, Silikonderivate, Öle, Wachse, Antifettmittel, Farbstoffe und/oder
Pigmente, die das Mittel selbst oder die Haare färben oder andere für die
Haarpflege üblicherweise verwendete Ingredienzien.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele

5

Beispiel 1a Herstellung von nano-TiO₂

710 mL Natriumtitanat (Gehalt 140 g TiO₂/L), erhalten durch Umsetzung von Metatitansäure mit Natronlauge, wird mit 100mL Wasser verdünnt und
10 durch Zugabe von Salzsäure unter Bildung von Titandioxid (Rutil) bei pH 2,2 – 2,6 zersetzt. Dieses durch die Zersetzung erhaltene nanopartikuläre Titandioxid wird unter Zugabe von 115 mL 30 %iger Salzsäure peptisiert und durch weitere Wasserzugabe auf 1000 mL-Gesamtvolumen ergänzt. Die Peptisation erfolgt in einem geschlossenen Glaskolben bei 105°C über einem Zeitraum von 2 h. Das
15 Produkt zeigt nadelförmige Kristallite.

Beispiel 1b Herstellung von nano-TiO₂

Das aus Versuch 1a erhaltene Versuchsprodukt wird nach beendeter Peptisation für die Dauer von 2 h einer weiteren Hydrothermalbehandlung in einem
20 Druckbehälter bei einer Temperatur von 180°C unterzogen. Das resultierende Produkt zeigt ovale Kristallite.

25

Beispiel 2a: Beschichtung des nano-TiO₂ mit SiO₂

1 L der wässrigen, salzsauren Suspension des TiO₂ aus Beispiel 1b wird mit NaOH auf einen pH-Wert von 6,5 gebracht und auf 80°C erhitzt. Anschließend werden zu der Suspension 52 mL Wassergaslösung (entsprechend
384 g SiO₂ / L) bei konstantem pH-Wert (pH = 6,5 ± 0,5 ; Regelung durch
30 Zugabe von H₂SO₄) zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird bei pH = 6,8 und 80°C 2 Stunden gerührt. Das Produkt wird anschließend auf eine Leitfähigkeit kleiner 100 µS/cm gewaschen und getrocknet.

Beispiel 2b: Beschichtung des nano-TiO₂ mit SiO₂

35 1 L der wässrigen, salzsauren Suspension des TiO₂ aus Beispiel 1b wird mit NaOH auf einen pH-Wert von 9,0 gebracht und auf 80°C erhitzt. Anschließend

werden zu der Suspension 52 mL Wasserglaslösung (entsprechend 384 g SiO_2 / L) bei konstantem pH-Wert ($\text{pH} = 9,0 \pm 0,5$, Regelung durch Zugabe von H_2SO_4) zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird bei $\text{pH} = 6,8$ und 80°C 2 Stunden gerührt. Das Produkt wird anschließend auf eine Leitfähigkeit kleiner 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ gewaschen und getrocknet.

Beispiel 2c: Beschichtung des nano- TiO_2 mit SiO_2

1 L der wässrigen, salzsauren Suspension des TiO_2 aus Beispiel 1b wird mit NaOH auf einen pH-Wert von 2,0 gebracht und auf 80°C erhitzt. Anschließend werden zu der Suspension 52 mL Wasserglaslösung (entsprechend 384 g SiO_2 / L) bei konstantem pH-Wert ($\text{pH} = 2,0 \pm 0,5$, Regelung durch Zugabe von H_2SO_4) zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird bei $\text{pH} = 6,8$ und 80°C 2 Stunden gerührt. Das Produkt wird anschließend auf eine Leitfähigkeit kleiner 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ gewaschen und getrocknet.

Beispiel 2d: Beschichtung des nano- TiO_2 mit SiO_2

1 L der wässrigen, salzsauren Suspension des TiO_2 aus Beispiel 1b wird mit NaOH auf einen pH-Wert von 9,0 gebracht und auf 80°C erhitzt. Anschließend werden zu der Suspension 52 mL Wasserglaslösung (entsprechend 384 g SiO_2 / L) zugegeben. Der pH- Wert steigt dabei auf ca. 10,6 an. Nach erfolgter Zugabe wird durch Zugabe von Schwefelsäure auf pH 6,5 abgesenkt und danach bei $\text{pH} = 6,8$ und 80°C 2 Stunden gerührt. Das Produkt wird anschließend auf eine Leitfähigkeit kleiner 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ gewaschen und getrocknet.

Beispiel 3: Herstellung einer öligen Titandioxid Dispersion

Zur Herstellung erfindungsgemäßer Titandioxid-Dispersionen werden die Produkte aus Beispiel 2 bzw. Eusolex[®] T-AVO (Handelsprodukt der Merck KGaA, Darmstadt) eingesetzt.

Durch Mischen der Bestandteile wird folgende Dispersion erzeugt:

37 Gew.-% SiO_2 -beschichtetes Titandioxid
5 Gew.-% Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (Dehymuls[®] PGPH, Fa. Cognis)

58 Gew.-% Butylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate (Miglyol® 8810; Fa. Sasol)

Dabei werden das Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate und das Butylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate vorgemischt und anschließend mit dem SiO₂-beschichteten Titandioxid vermischt.

Die Dispersion auf Basis von Eusolex® T-AVO wird im folgenden auch als Eusolex® T-Oleo bezeichnet.

Eusolex® T-Oleo ist nach 1 Monat Lagerung bei 40°C so fest, dass es beim Stürzen nicht aus einem Becherglas fließt. Bei Scherung verflüssigt sich das Produkt wieder.

Beispiel 4: Herstellung einer öligen Titandioxid Dispersion die zusätzlich organische UV Filter enthält

Die Dispersion aus Beispiel 3 wird mit einem oder mehreren der organischen UV Filter der nachfolgenden Liste (es werden die INCI-Bezeichnungen angegeben) gemischt:

Butylmethoxy Dibenzoylmethane, Benzophenone-3, 4-Methylbenzylidene Camphor, Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine, Ethylhexyl Triazone, Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate.

Dabei werden unter anderem folgende Zubereitungen erhalten:

Beispiel 4a:

Benzophenone-3	11 Gew.-%
Dispersion aus Beispiel 3 mit Eusolex® T-AVO	89 Gew.-%

Beispiel 4b:

4-Methylbenzylidene Camphor	15 Gew.-%
Dispersion aus Beispiel 3 mit Eusolex® T-AVO	85 Gew.-%

	Beispiel 4c:	
	Butylmethoxydibenzoylmethane	7 Gew.-%
	Dispersion aus Beispiel 3 mit Eusolex® T-AVO	93 Gew.-%
5	Beispiel 4d:	
	Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine	2 Gew.-%
	Dispersion aus Beispiel 3 mit Eusolex® T-AVO	98 Gew.-%
	Beispiel 4e:	
10	Ethylhexyl Triazone	2 Gew.-%
	Dispersion aus Beispiel 3 mit Eusolex® T-AVO	98 Gew.-%
	Beispiel 4f:	
	Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate	2 Gew.-%
15	Dispersion aus Beispiel 3 mit Eusolex® T-AVO	98 Gew.-%
	Beispiel 4g:	
	Uvinul® A Plus (Fa. BASF)	7 Gew.-%
	Dispersion aus Beispiel 3 mit Eusolex® T-AVO	93 Gew.-%
20		

Beispiel 5: Formulierungsbeispiele

Im folgenden werden kosmetische Zubereitungen angegeben, die erfindungsgemäße ölige Titandioxid-dispersionen (jeweils als Eusolex® T-Oleo bezeichnet) enthalten. Im übrigen sind die INCI-Bezeichnungen der handelsüblichen Verbindungen angegeben.

Sonnenschutzlotion (W/O)

	Inhaltsstoffe	INCI	[Gew.-%]
5	A Eusolex® T-Oleo	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE, TITANIUM DIOXIDE, SILICA, POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	27.00
10	Eusolex® OCR	OCTOCRYLENE	5.50
15	Eusolex® 9020	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	3.00
20	Arlacel P135	PEG-30 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	2.50
	Abil WE 09	POLYGLYCERYL-4 ISOSTEARATE, CETYL PEG/PPG-10/1 DIMETHICONE, HEXYL LAURATE	2.50
25	Crodafos CES	CETEARYL ALCOHOL, DICETYL PHOSPHATE, CETETH-10 PHOSPHATE	1.00
	Dow Corning 345	CYCLOMETHICONE	0.50
	Dow Corning 200 (100cs)	DIMETHICONE	0.50
	Shea butter	BUTYROSPERMUM PARKII (SHEA BUTTER)	1.00
30	Paracera M	MICROWAX	0.50
	B Eusolex® UV-Pearls™ OMC	AQUA (WATER), ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE, SILICA, PVP, CHLORPHENESIN, BHT	20.00
35	RonaCare® Ectoin	ECTOIN	0.30
	RonaCare® Allantoin	ALLANTOIN	0.20
	1,2-Propanediol	PROPYLENE GLYCOL	3.00
	Sodium chloride	SODIUM CHLORIDE	0.40
40	Titriplex® III	DISODIUM EDTA	0.05
	Water, demineralized	AQUA (WATER)	31.35
	C Phenonip	PHENOXYETHANOL, BUTYLPARABEN, ETHYLPARABEN, PROPYLPARABEN, METHYLPARABEN	0.70
45	Fragrance (q.s.)	PARFUM	0.00

Sonnenschutzlotion (O/W)

5	Inhaltsstoffe	INCI	[Gew.-%]
	A Eusolex® T-Oleo	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE, TITANIUM DIOXIDE, SILICA, POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	13.00
10	Emulsifier E 2155	STEARETH-10, STEARETH-7, STEARYL ALCOHOL	3.00
	Teginacid H	GLYCERYL STEARATE, CETETH-20	3.00
	Imwitor 900	GLYCERYL STEARATE	3.00
	Paracera M	MICROWAX	1.00
15	Cetiol	OLEYL OLEATE	4.00
	Luvitol EHO	CETEARYL OCTANOATE	8.00
	Miglyol 812 N	CAPRYLIC/CAPRIC TRIGLYCERIDE	4.00
	Propyl-4-hydroxybenzoate	PROPYLPARABEN	0.05
20	B 1,2-Propanediol	PROPYLENE GLYCOL	4.00
	RonaCare™ Allantoin	ALLANTOIN	0.20
	Methyl-4-hydroxybenzoate	METHYLPARABEN	0.15
	Water, demineralized	AQUA (WATER)	56.60

Leichte Sonnenschutzcreme (O/W)

Inhaltsstoffe	INCI	[Gew.-%]
A		
Eusolex® T-OLEO	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE, TITANIUM DIOXIDE, SILICA, POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	13,50
Arlacel 165	PEG-100 STEARATE, GLYCERYL STEARATE	10,00
Paraffin liquid	PARAFFINUM LIQUIDUM (MINERAL OIL)	16,50
Lanette 16	CETYL ALCOHOL	2,00
Lanolin	LANOLIN ANHYDROUS	2,00
Oxynex 2004	BHT (and) GLYCERYL STEARATE (and) GLYCERYL OLEATE (and) ASCORBYL PALMITATE (and) CITRIC ACID (and) PROPYLENE GLYCOL	0,05
Propyl-4-hydroxybenzoat	PROPYLPARABENE	0,05
B		
Sorbitol F liquid	SORBITOL	3,00
Glycerol (about 87%)	GLYCERIN	2,00
Titriplex III	DISODIUM EDTA	0,05
Methyl-4-hydroxybenzoat	METHYLPARABENE	0,15
Water, demineralized	AQUA (WATER)	50,70

5

Für diese leichte Sonnenschutzcreme ergibt sich ein „Boots UVA star rating“ von 2 Sternen. (Bestimmt nach der in T. Rudolf „UV-A-Protection assessment of Sunscreens – a critical review on the UV-A- to UV-B-absorbance ratio“, SÖFW-Journal 130 (9), 2004, S.28ff.)

10

Sonnenschutzlotion (W/O)

	Rohstoff	INCI	[Gew.-%]
5	A		
	Eusolex® T-Oleo	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE, TITANIUM DIOXIDE, SILICA, POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	12,50
10	Eusolex® 2292	ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE, BHT	7,00
	Eusolex® OCR	OCTOCRYLENE	4,00
	Eusolex® 9020	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	3,50
	Arlacel P135	PEG-30 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	2,50
15	Magnesiumstearat	MAGNESIUM STEARATE	0,50
	Vitamin E-Acetat (DL-alpha-Tocopherolacetat)/Ph Eu	TOCOPHERYL ACETATE	1,00
	B		
20	RonaCare® Ectoin	ECTOIN	0,10
	RonaCare® Allantoin	ALLANTOIN	0,10
	Magnesiumsulfat	MAGNESIUM SULFATE	0,70
	Glycerin, wasserfrei	GLYCERIN	2,00
	Titriplex® III	DISODIUM EDTA	0,05
25	Wasser, demineralisiert	AQUA (WATER)	54,05
	C		
	Wacker Belsil CM 040	CYCLOPENTASILOXANE	10,00
	Aerosil R 972	SILICA DIMETHYL SILYLATE	1,00
30	Phenonip	PHENOXYETHANOL, BUTYLPARABEN, ETHYLPARABEN, PROPYLPARABEN, METHYLPARABEN	1,00
	Parfümöl (q.s.)	PARFUM	0,00

Sprühbare Sonnenmilch (W/O)

	Rohstoff	INCI	[Gew.-%]
35			
	A		
40	Eusolex® T-Oleo	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE, TITANIUM DIOXIDE, SILICA, POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	7,50
	Eusolex® OCR	OCTOCRYLENE	4,50
	Eusolex® 9020	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	2,00
45	Arlacel P135	PEG-30 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	3,00
	Arlamol HD	ISOHEXADECANE	8,00
	Miglyol 812 N	CAPRYLIC/CAPRIC TRIGLYCERIDE	4,00
	Arlamol DOA	DIOCTYL ADIPATE	4,00
50	Permethyl 104A	POLYISOBUTENE	5,50
	B		
	RonaCare® Ectoin	ECTOIN	0,10
	Magnesiumsulfat	MAGNESIUM SULFATE	0,70
55	Glycerin, wasserfrei	GLYCERIN	4,00
	Wasser, demineralisiert	AQUA (WATER)	55,70
	C		
60	Germaben II	PROPYLENE GLYCOL, DIAZOLIDINYL UREA, METHYLPARABEN, PROPYLPARABEN	1,00
	Parfümöl (q.s.)	PARFUM	0,00

Sonnenspray (O/W)

	Rohstoff	INCI	[Gew.-%]
5	A Eusolex® T-Oleo	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE, TITANIUM DIOXIDE, SILICA, POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	7,50
10	Eusolex® OCR Eusolex® 9020 Imwitor 377 Imwitor 928	OCTOCRYLENE BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE GLYCERYL COCOATE/ CITRATE/ LACTATE GLYCERYL COCOATE	5,00 1,00 4,00 3,00
15	B Wasser, demineralisiert RonaCare® Ectoin	AQUA (WATER) ECTOIN	77,80 0,30
20	C Pemulen TR-2 LaraCare A-200	ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSSPOLYMER GALACTOARABINAN	0,10 0,30
25	D Parfümöl (q.s.) Phenonip	PARFUM PHENOXYETHANOL, BUTYLPARABEN, ETHYLPARABEN, PROPYLPARABEN, METHYLPARABEN	0,00 1,00
30	Natronlauge, 10 %ig	SODIUM HYDROXIDE	0,00

Sonnenmilch mit Perlglanzpigment (O/W)

	Rohstoff	INCI	[Gew.-%]
35	A Ronastar® Golden Sparks	CALCIUM ALUMINUM BOROSILICATE, SILICA, CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE), TIN OXIDE	2,00
40	RonaCare® Ectoin Glycerin, wasserfrei Wasser, demineralisiert	ECTOIN GLYCERIN AQUA (WATER)	0,10 3,00 65,15
45	B Keltrol TF Veegum Ultra	XANTHAN GUM MAGNESIUM ALUMINUM SILICATE	0,20 0,50
50	C Eusolex® T-Oleo	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE, TITANIUM DIOXIDE, SILICA, POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	8,00
55	Eusolex® 2292 Eusolex® 4360 Arlacel 165 VP Lanette O Cutina GMS Cutina CP Cetiol S DL-α-Tocopherol	ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE, BHT BENZOPHENONE-3 GLYCERYL STEARATE, PEG-100 STEARATE CETEARYL ALCOHOL GLYCERYL STEARATE CETYL PALMITATE DIOCTYLCYCLOHEXANE TOCOPHEROL	7,00 3,00 3,00 2,00 1,00 1,00 3,00 0,05
60	D Phenonip	PHENOXYETHANOL, BUTYLPARABEN, ETHYLPARABEN, PROPYLPARABEN, METHYLPARABEN	1,00
	Parfümöl (q.s.)	PARFUM	0,00

Sprühbare Sonnenlotion (O/W)

	Rohstoff	INCI	[Gew.-%]
5	A Ceralution H	BEHENYL ALCOHOL, GLYCERYL STEARATE, GLYCERYL STEARATE CITRATE, SODIUM DICOCOYLETHYLENEDIAMINE PEG-15 SULFATE	2,00
10	Marlipal O 13/120 Lanol 99 Dow Corning 200 (100cs) Softisan 100 Sheabutter fest	TRIDECETH-12 ISONONYL ISONONANOATE DIMETHICONE HYDROGENATED COCO-GLYCERIDES BUTYROSPERMUM PARKII (SHEA BUTTER)	2,50 6,00 1,75 1,50 1,00
15	Vitamin E-Acetat (DL-alpha-Tocopherolacetat)/Ph Eu	TOCOPHERYL ACETATE	0,10
	B		
20	RonaCare® Ectoin Ceralution F	ECTOIN SODIUM LAUROYL LACTYLATE, SODIUM DICOCOYLETHYLENEDIAMINE PEG-15 SULFATE	0,10 2,50
	Keltrol CG-SFT (1%ig in Wasser) Glycerin, wasserfrei Propylenglykol, 1,2- Wasser, demineralisiert Phenonip	AQUA, XANTHAN GUM GLYCERIN PROPYLENE GLYCOL AQUA (WATER) PHENOXYETHANOL, BUTYLPARABEN, ETHYLPARABEN, PROPYLPARABEN, METHYLPARABEN	10,00 2,00 4,00 40,55 1,00
30	C Eusolex® T-Oleo	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE, TITANIUM DIOXIDE, SILICA, POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	25,00
35	Parfümöl (q.s.)	PARFUM	0,00

Sonnenschutzlotion (O/W)

	Rohstoff	INCI	[Gew.-%]
40	A Eusolex® T-Oleo	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE, TITANIUM DIOXIDE, SILICA, POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	3,00
45	Eusolex® 9020 Eusolex® OCR Stearinsäure Tegin M	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE OCTOCRYLENE STEARIC ACID GLYCERYL STEARATE	2,00 2,00 0,70 0,70
50	Tegosoft DC Tegosoft CR RonaCare® Tocopherolacetat Antaron V-216	DECYL COCOATE CETYL RICINOLEATE TOCOPHERYL ACETATE PVP/HEXADECENE COPOLYMER	3,00 2,00 0,50 0,50
55	B RonaCare® Ectoin Tego Care CG 90 1,2-Propandiol Glycerin, wasserfrei Wasser, demineralisiert	ECTOIN CETEARYL GLUCOSIDE PROPYLENE GLYCOL GLYCERIN AQUA (WATER)	0,30 1,50 2,00 1,00 79,30
60	C Tego Carbomer 141 Isopropylmyristat	CARBOMER ISOPROPYL MYRISTATE	0,20 0,80
65	D		

Germaben II	PROPYLENE GLYCOL, DIAZOLIDINYL UREA,	0,50
Parfümöl (q.s.)	METHYLPARABEN, PROPYLPARABEN PARFUM	0,00

5

Sonnenschutzlotion (W/O)

	Rohstoff	INCI	[Gew.-%]
10	A Eusolex® T-Oleo	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE, TITANIUM DIOXIDE, SILICA, POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	6,50
15	Abil EM 90 Abil Wax 9801 Gilugel SIL 5	CETYL PEG/PPG-10/1 DIMETHICONE CETYL DIMETHICONE ALUMINIUM/MAGNESIUM HYDROXIDE STEARATE, CYCLOMETHICONE	2,50 1,00 5,00
20	Paracera W 80 Cutina HR Tegosoft DEC Tegosoft TN Tegosoft OS Dow Corning 345 Prisorine 3505	CERESIN (MICROCRYSTALLINE WAX) HYDROGENATED CASTOR OIL DIETHYLHEXYL CARBONATE C12-15 ALKYL BENZOATE ETHYLHEXYL STEARATE CYCLOMETHICONE ISOSTEARIC ACID	1,00 1,00 6,00 4,00 2,50 10,00 1,00
25	RonaCare® Tocopherolacetat	TOCOPHERYL ACETATE	0,50
30	B Eusolex® UV-Pearls™ OMC RonaCare® Ectoin Glycerin, wasserfrei Natriumchlorid Wasser, demineralisiert Natronlauge, 10 %ig	AQUA (WATER), ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE, SILICA, PVP, CHLORPHENESIN, BHT ECTOIN GLYCERIN SODIUM CHLORIDE AQUA (WATER) SODIUM HYDROXIDE	20,00 0,20 3,00 0,50 35,30 0,00
35	C Konservierungsmittel (q.s.) Parfümöl (q.s.)	PARFUM	0,00 0,00

40

Sonnenschutzmilch (W/O)

	Rohstoff	INCI	[Gew.-%]
45	A Eusolex® T-Oleo	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE, TITANIUM DIOXIDE, SILICA, POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	8,00
50	Eusolex® 2292 Eusolex® OCR Eusolex® 4360 Abil EM 90 Cutina HR Prisorine 3505 Tegosoft OS Isopropylmyristat Arlamol HD Paracera W 80 Propyl-4-hydroxybenzoat	ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE, BHT OCTOCRYLENE BENZOPHENONE-3 CETYL PEG/PPG-10/1 DIMETHICONE HYDROGENATED CASTOR OIL ISOSTEARIC ACID ETHYLHEXYL STEARATE ISOPROPYL MYRISTATE ISOHEXADECANE CERESIN (MICROCRYSTALLINE WAX) PROPYLPARABEN	5,00 5,00 5,00 2,50 0,50 1,00 11,00 6,00 9,00 1,00 0,05
55	B RonaCare® Ectoin Natriumchlorid Wasser, demineralisiert	ECTOIN SODIUM CHLORIDE AQUA (WATER)	0,30 0,50 45,15
60			
65			

Shake before use - Sonnenschutzlotion (W/Si)

	Rohstoff	INCI	[Gew.-%]
5	A		
	KSG-210	DIMETHICONE, DIMETHICONE PEG-10/15 CROSSPOLYMER	3,00
10	KSG-15	CYCLOPENTASILOXANE, DIMETHICONE/VINYL DIMETHICONE CROSSPOLYMER	2,00
	DM-Fluid-A-6cs	DIMETHICONE	5,00
	KF-995	CYCLOPENTASILOXANE	5,00
	KF-6028	PEG-9 POLYDIMETHYLSILOXYETHYL DIMETHICONE	1,00
15	Crodamol TN	ISOTRIDECYL ISONONANOATE	4,00
	B		
	Dow Corning 345	CYCLOMETHICONE	15,00
	Abil Wax 9801	CETYL DIMETHICONE	6,00
20	Eusolex® T-Oleo	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE, TITANIUM DIOXIDE, SILICA, POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	39,00
	C		
25	RonaCare® Ectoin	ECTOIN	0,10
	1,2-Propandiol	PROPYLENE GLYCOL	2,00
	Natriumchlorid	SODIUM CHLORIDE	1,00
	tri-Natriumcitrat-Dihydrat	SODIUM CITRATE	0,20
	Wasser, demineralisiert	AQUA (WATER)	16,70

30 Feuchtigkeits Lotion mit UV-Schutz (O/W)

	Rohstoff	INCI	[Gew.-%]
35	A		
	Eusolex® T-Oleo	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE, TITANIUM DIOXIDE, SILICA, POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	1,00
40	Eusolex® 9020	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	5,00
	Eusolex® OCR	OCTOCRYLENE	5,00
	Eusolex® OS	ETHYLHEXYL SALICYLATE	5,00
	Tego Care 450	POLYGLYCERYL-3 METHYLGLUCOSE DISTEARATE	2,00
	Tegosoft TN	C12-15 ALKYL BENZOATE	7,00
45	Syncrowax HGLC	C18-36 ACID TRIGLYCERIDE	1,75
	Antaron V-216	PVP/HEXADECENE COPOLYMER	1,75
	Sheabutter fest	BUTYROSPERMUM PARKII (SHEA BUTTER)	0,50
	Dow Corning 200 (100cs)	DIMETHICONE	2,00
	Tween 20	POLYSORBATE 20	0,25
	Vitamin E-Acetat	TOCOPHERYL ACETATE	0,20
50	(DL-alpha-Tocopherolacetat)/Ph Eu		
	Propyl-4-hydroxybenzoat	PROPYLPARABEN	0,05
	B		
55	RonaCare® Ectoin	ECTOIN	0,30
	1,3-Butandiol	BUTYLENE GLYCOL	5,00
	Pemulen TR-2	ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE	0,15
	CROSSPOLYMER		
	Glycerin, wasserfrei	GLYCERIN	1,75
	Titriplex® III	DISODIUM EDTA	0,05
60	Wasser, demineralisiert	AQUA (WATER)	61,10
	Methyl-4-hydroxybenzoat	METHYLPARABEN	0,15
	Natronlauge, 10 %ig	SODIUM HYDROXIDE	0,00
65	Parfümöhl (q.s.)	PARFUM	0,00

Anti-Aging Creme (O/W)

	Rohstoff	NCI	[Gew.-%]
5	A		
	Eusolex® T-Oleo	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE, TITANIUM DIOXIDE, SILICA, POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	5,00
10	Eusolex® OCR	OCTOCRYLENE	2,00
	Eusolex® 9020	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	2,00
	Tego Care 215, Pellets	GLYCERYL STEARATE, CETEARETH-15	3,00
	Lanette 18	STEARYL ALCOHOL	2,50
15	Luvitol EHO	CETEARYL OCTANOATE	7,00
	Cetiol	OLEYL OLEATE	7,00
	Paracera M	MICROWAX	0,70
	Miglyol 812 N	CAPRYLIC/CAPRIC TRIGLYCERIDE	7,80
	Abil 350	DIMETHICONE	0,50
20	RonaCare® Tocopherolacetat	TOCOPHERYL ACETATE	0,50
	Propyl-4-hydroxybenzoat	PROPYLPARABEN	0,05
	B		
25	RonaCare® Ectoin	ECTOIN	0,30
	1,2-Propandiol	PROPYLENE GLYCOL	4,00
	Methyl-4-hydroxybenzoat	METHYLPARABEN	0,15
	Wasser, demineralisiert	AQUA (WATER)	57,30
	C		
30	RonaCare® VTA	AQUA (WATER), ALCOHOL DENAT., LECITHIN, DISODIUM RUTINYL DISULFATE, HYDROXYPROLINE SORBITOL, MAGNESIUM ASCORBYL PHOSPHATE, TOCOPHEROL, ASCORBYL PALMITATE, GLYCERYL STEARATE, GLYCERYL OLEATE, CITRIC ACID	2,00
35	Parfümöl Xanadu	PARFUM	0,20

Sonnenschutzlotion O/W

	Rohstoff	INCI	[Gew.-%]
40	A		
	Eusolex® T-Oleo	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE, TITANIUM DIOXIDE, SILICA, POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	13,50
45	Imwitor 372 P	GLYCERYL STEARATE CITRATE	2,50
	Lanette 18	STEARYL ALCOHOL	1,50
	Softisan 100	HYDROGENATED COCO-GLYCERIDES	1,00
	Cetiol OE	DICAPRYLYL ETHER	3,00
50	Eutanol G	OCTYLDODECANOL	3,00
	Dow Corning 345	CYCLOMETHICONE	2,50
	Antaron V-216	PVP/HEXADECENE COPOLYMER	0,50
	Vitamin E-Acetat	TOCOPHERYL ACETATE	0,50
	(DL-alpha-Tocopherolacetat)/Ph Eu		
55	Propyl-4-hydroxybenzoat	PROPYLPARABEN	0,05
	B		
	Keltrol RD	XANTHAN GUM	0,15
	RonaCare® Ectoin	ECTOIN	0,10
60	Glycerin, wasserfrei	GLYCERIN	5,00
	Titriplex® III	DISODIUM EDTA	0,05
	Wasser, demineralisiert	AQUA (WATER)	65,70
	Methyl-4-hydroxybenzoat	METHYLPARABEN	0,15
65	C		

5	Cetiol OE	DICAPRYLYL ETHER	0,50
	Pemulen TR-2 CROSSPOLYMER	ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE	0,10
5	Triethanolamin	TRIETHANOLAMINE	0,20
	Parfümöl (q.s.)	PARFUM	0,00

Sonnenschutz Lotion – sehr hoher Lichtschutzfaktor (O/W)

10

	Rohstoff	INCI	[Gew.-%]
15	A Eusolex® T-Oleo	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE, TITANIUM DIOXIDE, SILICA, POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	13,00
20	Eusolex® OCR	OCTOCRYLENE	10,00
	Eusolex® 9020	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	4,00
	Eusolex® 4360	BENZOPHENONE-3	4,00
	Emulgade F	SODIUM CETEARYL SULFATE, CETEARYL ALCOHOL, PEG-40 CASTOR OIL	3,00
25	Tegin	GLYCERYL STEARATE SE	1,50
	Syncrowax HGLC	C18-36 ACID TRIGLYCERIDE	1,50
	Softisan 100	HYDROGENATED COCO-GLYCERIDES	1,50
	Dow Corning 345	CYCLOMETHICONE	6,00
30	X-Tend 226	PHENYLETHYL BENZOATE	4,50
	Antaron V-216	PVP/HEXADECENE COPOLYMER	1,00
	Vitamin E-Acetat	TOCOPHERYL ACETATE	0,50
	(DL-alpha-Tocopherolacetat)/Ph Eu		
	Propyl-4-hydroxybenzoat	PROPYLPARABEN	0,05
35	B Eusolex® 232	PHENYLBENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID	3,00
40	Triethanolamin	TRIETHANOLAMINE	1,60
	Keltrol RD	XANTHAN GUM	0,20
	RonaCare® Ectoin	ECTOIN	0,10
	Glycerin, wasserfrei	GLYCERIN	5,00
	Titriplex® III	DISODIUM EDTA	0,05
	Methyl-4-hydroxybenzoat	METHYLPARABEN	0,15
	Wasser, demineralisiert	AQUA (WATER)	39,35
	Parfümöl (q.s.)	PARFUM	0,00

45

Sonnenschutzspray (O/W)

	Rohstoff	INCI	[Gew.-%]
50	A Keltrol TF	XANTHAN GUM	0,10
55	Veegum Ultra	MAGNESIUM ALUMINUM SILICATE	0,25
	RonaCare® Ectoin	ECTOIN	0,10
	Glycerin, wasserfrei	GLYCERIN	5,00
	Natronlauge, 10 %ig	SODIUM HYDROXIDE	0,85
	Methyl-4-hydroxybenzoat	METHYLPARABEN	0,15
	Wasser, demineralisiert	AQUA (WATER)	34,85
60	A1 Dermacryl AQF	ACRYLATES COPOLYMER	4,40
	B Eusolex® T-Oleo	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE,	3,50

5	Eusolex® 2292	TITANIUM DIOXIDE, SILICA, POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	
	Eusolex® 4360	ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE, BHT	7,50
	Emulgade SE	BENZOPHENONE-3	2,50
		CETYL PALMITATE, GLYCERYL STEARATE, CETEARETH-20, CETEARETH-12, CETEARYL ALCOHOL	4,60
10	Eumulgin B 2	CETEARETH-20	3,90
	Estol 3609	TRIETHYLHEXANOIN	2,00
	Propyl-4-hydroxybenzoat	PROPYLPARABEN	0,05
	Parfümöl Xanadu C	PARFUM	0,25
15	Wasser, demineralisiert	AQUA (WATER)	30,00

Sonnenmilch mit Insektenschutz (O/W)

	Rohstoff	INCI	[Gew.-%]
20	IR3535® Eusolex® T-Oleo	ETHYL BUTYLACETYLAMINOPROPIONATE BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE, TITANIUM DIOXIDE, SILICA, POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	5,00 2,50
25	Eusolex® 2292 Eusolex® OCR Eusolex® 4360	ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE, BHT OCTOCRYLENE BENZOPHENONE-3	7,50 10,00 2,00
30	RonaCare® Tocopherolacetat Arlacel 165 VP Montanov S Cetiol B	TOCOPHERYL ACETATE GLYCERYL STEARATE, PEG-100 STEARATE COCO-GLUCOSIDE, COCONUT ALCOHOL DIBUTYL ADIPATE	0,25 3,20 1,30 5,50
35	B Sepigel 305	LAURETH-7, POLYACRYLAMIDE, C13-14 ISOPARAFFIN	1,20
40	C Glycerin (87 % reinst) RonaCare® Ectoin Keltrol CG-SFT Veegum Titriplex® III Wasser, demineralisiert	GLYCERIN ECTOIN XANTHAN GUM MAGNESIUM ALUMINUM SILICATE DISODIUM EDTA AQUA (WATER)	7,00 0,20 0,15 0,20 0,10 52,80
45	D Germaben II	PROPYLENE GLYCOL, DIAZOLIDINYL UREA, METHYLPARABEN, PROPYLPARABEN	1,00
50	Parfümöl (q.s.) E Natronlauge, 10 %ig	PARFUM SODIUM HYDROXIDE	0,00 0,10

Sonnenschutzlotion sensitiv W/O

	Rohstoff	INCI	[Gew.-%]
60	A Eusolex® T-Oleo	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE, TITANIUM DIOXIDE, SILICA, POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	12,00

5	Eusolex® OCR	OCTOCRYLENE	5,00
	Eusolex® 9020	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	2,00
	Tegosoft TN	C12-15 ALKYL BENZOATE	5,00
	Tego-Soft CI	CETEARYL ISONONANOATE	4,00
	Dehymuls PGPH	POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	3,00
	Bienenwachs gebleicht	CERA ALBA (BEESWAX)	2,00
	Zinkstearat	ZINC STEARATE	1,00
	Monomuls 90-O 18		1,00
	Softisan 100	HYDROGENATED COCO-GLYCERIDES	0,50
	Vitamin E-Acetat	TOCOPHERYL ACETATE	1,00
10	(DL-alpha-Tocopherolacetat)/Ph Eu		
15	B		
	RonaCare® Ectoin	ECTOIN	0,20
	RonaCare® Bisabolol	BISABOOL	0,50
	Glycerin, wasserfrei	GLYCERIN	4,00
	Magnesiumsulfat	MAGNESIUM SULFATE	1,00
20	Wasser, demineralisiert	AQUA (WATER)	56,30
	RonaCare® Bisabolol	BISABOOL	0,50
	Parfümöl (q.s.)	PARFUM	0,00
	Germaben II	PROPYLENE GLYCOL, DIAZOLIDINYL UREA,	1,00
		METHYLPARABEN, PROPYLPARABEN	

Sonnenschutzlotion (O/W)

	Rohstoff	INCI	[Gew.-%]
30	A		
	Eusolex® T-Oleo	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE, TITANIUM DIOXIDE, SILICA, POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	4,00
35	Eusolex® OCR	OCTOCRYLENE	6,00
	Eusolex® 9020	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	2,00
	Arlacel 165 VP	GLYCERYL STEARATE, PEG-100 STEARATE	2,00
	Amphisol K	POTASSIUM CETYL PHOSPHATE	1,50
40	Lanette 16	CETYL ALCOHOL	1,00
	Stearinsäure	STEARIC ACID	1,00
	Sheabutter fest	BUTYROSPERMUM PARKII (SHEA BUTTER)	0,50
	Dow Corning 245	CYCLOMETHICONE	4,00
	Arlamol HD	ISOHEXADECANE	2,00
45	Dow Corning 200 (50cs)	DIMETHICONE	0,50
	Antaron V-216	PVP/HEXADECENE COPOLYMER	1,00
	Vitamin E-Acetat	TOCOPHERYL ACETATE	1,00
	(DL-alpha-Tocopherolacetat)/Ph Eu		
50	B		
	Eusolex® UV-Pearls™ OMC	AQUA (WATER), ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE, SILICA, PVP, CHLORPHENESIN, BHT	3,00
	RonaCare® Ectoin	ECTOIN	0,15
	Glycerin, wasserfrei	GLYCERIN	5,00
55	Propylenglykol, 1,2-	PROPYLENE GLYCOL	4,00
	Keltrol CG-SFT	XANTHAN GUM	0,10
	Wasser, demineralisiert	AQUA (WATER)	59,70
60	C		
	Pemulen TR-2	ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSSPOLYMER	0,05
	Cetiol LC	COCO-CAPRYLATE/CAPRATE	0,50
65	Triethanolamin	TRIETHANOLAMINE	0,00
	Liquapar PE	PHENOXYETHANOL, ISOPROPYLPARABEN, ISOBUTYLPARABEN, BUTYLPARABEN	1,00
	Parfümöl (q.s.)	PARFUM	0,00

Beispiel 6: Rezepturbeispiele

5 Im folgenden werden beispielhaft Rezepturen für kosmetische Zubereitungen angegeben, die in gleicher Weise mit Eusolex® T-Oleo erhalten werden können. (In der Tabelle jeweils als T-Oleo bezeichnet). Im übrigen sind die INCI-Bezeichnungen der handelsüblichen Verbindungen angegeben.

10 UV-Pearl , OMC steht für die Zubereitung mit der INCI-Bezeichnung:

Water (for EU: Aqua), Ethylhexyl Methoxycinnamate, Silica, PVP, Chlorphenesin, BHT; diese Zubereitung ist im handel unter der Bezeichnung Eusolex®UV Pearl™OMC von der Merck KGaA, Darmstadt erhältlich.

15 Die anderen in den Tabellen angegebenen UV-Pearl sind jeweils analog zusammengesetzt, wobei OMC gegen die angegebenen UV-Filter ausgetauscht wurde.

[illegible]

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	1- 11	1- 12	1- 13	1- 14	1- 15	1- 16	1- 17	1- 18
T-Oleo	3	5	2	4	3	1	2	5
Benzylidene malonate polysiloxane		1	0,5					
Methylene Bis-Benztriazolyl Tetramethylbutylphenol	1	1	0,5					
Dihydroxyacetone	5	3	2	5	1	3	7	2
Polyglyceryl-3-Dimerate	3	3	3	3				
Cera Alba	0,3	0,3	0,3	0,3	2	2	2	2
Hydrogenated Castor Oil	0,2	0,2	0,2	0,2				
Paraffinum Liquidum	7	7	7	7				
Caprylic/Capric Triglyceride	7	7	7	7				
Hexyl Laurate	4	4	4	4				
PVP/Eicosene Copolymer	2	2	2	2				
Propylene Glycol	4	4	4	4				
Magnesium Sulfate	0,6	0,6	0,6	0,6				
Tocopherol	0,5	0,5	0,5	0,5				
Tocopheryl Acetate	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	1	1
Cyclomethicone	0,5	0,5	0,5	0,5				
Propylparabene	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5
Methylparabene	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5
Dicocoyl Pentyerythrityl Citrate (and) Sorbitan Sesquioleate (and) Cera Alba (and) Aluminium Stearate					6	6	6	6
PEG-7 Hydrogenated Castor Oil					1	1	1	1
Zinc Stearate					2	2	2	2
Oleyl Erucate					6	6	6	6
Decyl Oleate					6	6	6	6
Dimethicone					5	5	5	5
Tromethamine					1	1	1	1
Glycerin					5	5	5	5

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Tabelle 2: O/W-Emulsionen, Zahlen in Gew.-%

	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10
T-Oleo	3	2	5	2	5	2	5	2	5	3
Methylene Bis-Benztriazolyl Tetramethylbutylphenol						1	2	1		
Butylmethoxydibenzoylmethane	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethyl-hexyl)ester	1	5	4		6		7		2	1
4-Methylbenzyliden Camphor	2		3		4		3		2	
Stearyl Alcohol (and) Steareth-7 (and) Steareth-10	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Glyceryl Stearate (and) Ceteth-20	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Microwax	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Cetearyl Octanoate	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Caprylic/Capric Triglyceride	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Oleyl Oleate	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Propylene Glycol	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Propylparabene	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Methylparabene	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Tromethamine			1,8							
Water	ad 100	ad 100	ad 100	Ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16	2-17	2-18
T-Oleo	3	1	2	5	4	3	2	5
Benzylidene malonate polysiloxane		1	0,5					
Methylene Bis-Benztriazolyl Tetramethylbutylphenol	1	1	0,5					
Butylmethoxydibenzoylmethane	3	3	3	3	3	3	3	3
2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxy- benzyliden)-malonsäure-bis-(2- ethyl-hexyl)ester	1	5	4		6		7	
Zinc oxide			2					
UV-Pearl , OMC	15	15	15	30	30	30	15	15
4-Methylbenzyliden Camphor				3				
Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid					4			
Stearyl Alcohol (and) Steareth- 7 (and) Steareth-10	3	3	3	3				
Glyceryl Stearate	3	3	3	3				
Microwax	1	1	1	1				
Cetearyl Octanoate	11,5	11,5	11,5	11,5				
Caprylic/Capric Triglyceride	6	6	6	6	14	14	14	14
Oleyl Oleate	6	6	6	6				
Propylene Glycol	4	4	4	4				
Glyceryl Stearate SE					6	6	6	6
Stearic Acid					2	2	2	2
Persea Gratissima					8	8	8	8
Propylparabene	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Methylparabene	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Tromethamine					1,8			
Glycerin					3	3	3	3
Water	ad 100	ad 100	Ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Patentansprüche

1. Ölige Dispersion eines nanopartikulären UV-Schutzmittels, welches eine Siliciumdioxid-Beschichtung aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion thixotropes Verhalten zeigt.
2. Ölige Dispersion eines nanopartikulären UV-Schutzmittels, welches eine Siliciumdioxid-Beschichtung aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% eines Esters von gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkylenglykolen einer Kettenlänge von 2 bis 30 C-Atomen, und 0,5 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, und 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 60 Gew.-% nanopartikuläres UV-Schutzmittel mit Siliciumdioxid-Beschichtung enthält.
3. Ölige Dispersion eines nanopartikulären UV-Schutzmittels nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispergierhilfsmittel mindestens ein Ester einer gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäure einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen mit einem Polyol, vorzugsweise mit einem Polyglycerin und insbesondere bevorzugt ein Polyglyceryldipolyhydroxystearat eingesetzt wird, wobei das Dispergierhilfsmittel vorzugsweise in Mengen von 2,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in Mengen von 3 bis 6 Gew.-% bezogen auf die gesamte Dispersion in der Dispersion enthalten ist.
4. Ölige Dispersion eines nanopartikulären UV-Schutzmittels nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Ester von gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkylenglykolen einer Kettenlänge von 2 bis 30 C-Atomen um einen Ester von Butylenglykol, vorzugsweise einen Ester von

gesättigten unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 6 bis 12 C-Atomen mit Butylenglykol und insbesondere bevorzugt Butylenglykoldicaprylat/dicaprat handelt, wobei der Ester vorzugsweise in Mengen von 40 bis 65 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in Mengen von 50 bis 60 Gew.-% bezogen auf die gesamte Dispersion, in der Dispersion enthalten ist.

5. Ölige Dispersion eines nanopartikulären UV-Schutzmittels nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion mindestens einen bei 25°C festen organischen UV Filter, vorzugsweise mindestens ein Dibenzoylmethan Derivat und insbesondere bevorzugt Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan enthält, wobei der mindestens eine bei 25°C feste organische UV Filter vorzugsweise in Mengen von 1 bis 20 Gew.-% bezogen auf die gesamte Dispersion, in der Dispersion enthalten ist.

6. Ölige Dispersion eines nanopartikulären UV-Schutzmittels nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein nanopartikuläres UV-Schutzmittel erhältlich durch hydrothermale Behandlung eines nanopartikulären Metalloxids und anschließendes Aufbringen einer Siliciumdioxid-Beschichtung eingesetzt wird, wobei es sich bei dem Metalloxid vorzugsweise im wesentlichen um Titandioxid handelt, das gegebenenfalls mit Eisen dotiert sein kann, wobei das Titandioxid mit Siliciumdioxid-Beschichtung in der Dispersion vorzugsweise in Mengen von 30 bis 50 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in Mengen von 33 bis 40 Gew.-% bezogen auf die gesamte Dispersion, in der Dispersion enthalten ist.

7. Ölige Dispersion eines nanopartikulären UV-Schutzmittels nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallitgröße des nanopartikulären Metalloxides in dem nanopartikulären UV-Schutzmittel bestimmt nach der Scherrer-Methode im Bereich von 5 nm bis 100 nm, vorzugsweise im Bereich 8 bis 50 nm und insbesondere bevorzugt unterhalb von 25 nm liegt und die im Transmissions-elektronenmikroskop ermittelbaren Abmessungen des nanopartikulären Metalloxides bei einer Länge von 5 bis 150 nm und einer Breite von 5 bis 60 nm, vorzugsweise bei einer Länge im Bereich von 20 bis 60 nm und

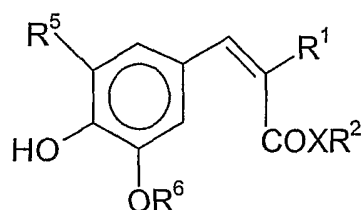
einer Breite im Bereich von 8 bis 30 nm liegen und das nanopartikuläre UV-Schutzmittel eine Partikelgröße nach der Scherrer-Methode im Bereich von 5 nm bis 100 nm, vorzugsweise im Bereich 8 bis 50 nm und insbesondere bevorzugt unterhalb von 25 nm aufweist und die im Transmissionselektronenmikroskop ermittelbaren Abmessungen des nanopartikulären UV-Schutzmittels bei einer Länge von 5 bis 160 nm und einer Breite von 10 bis 70 nm, vorzugsweise bei einer Länge im Bereich von 30 bis 70 nm und einer Breite im Bereich von 18 bis 40 nm liegen.

8. Ölige Dispersion eines nanopartikulären UV-Schutzmittels nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Siliciumdioxid-Beschichtung bezogen auf das nanopartikuläre UV-Schutzmittel 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 12 bis 20 Gew.-% beträgt.

9. Ölige Dispersion eines nanopartikulären UV-Schutzmittels mit Siliciumdioxid-Beschichtung enthaltend
30 bis 70 Gew.-% mindestens eines Esters von gesättigten unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 6 bis 12 C-Atomen mit Butylenglykol, vorzugsweise Butylenglykoldicaprylat/dicaprat,
2 bis 15 Gew.-% mindestens eines Esters einer gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäure einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen mit einem Polyol, vorzugsweise mit einem Polyglycerin und insbesondere bevorzugt eines Polyglyceryldipolyhydroxystearats,
25 bis 60 Gew.-% eines nanopartikulären Titandioxids mit Siliciumdioxid-Beschichtung, jeweils bezogen auf die gesamte Dispersion.

10. Verfahren zur Herstellung einer öligen Dispersion eines nanopartikulären UV-Schutzmittels, dadurch gekennzeichnet, dass ein Ester von gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkylenglykolen einer Kettenlänge von 2 bis 30 C-Atomen mit einem Dispergierhilfsmittel und einem pulverförmigen nanopartikulären UV-Schutzmittel mit Siliciumdioxid-Beschichtung vermischt wird.

- 5 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass eine
Vormischung aus dem Ester und dem Dispergierhilfsmittel hergestellt wird
und die Vormischung mit pulverförmigen nanopartikulären UV-Schutzmittel
mit Siliciumdioxid-Beschichtung vermischt wird.
- 10 12. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften enthaltend mindestens eine ölige
Dispersion eines nanopartikuläres UV-Schutzmittels nach mindestens
einem der Ansprüche 1 bis 9 oder mindestens eine ölige Dispersion eines
nanopartikuläres UV-Schutzmittels hergestellt nach einem Verfahren
entsprechend mindestens einem der Ansprüche 10 oder 11.
- 15 13. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach Anspruch 12, dadurch
gekennzeichnet, dass es sich um eine topisch anwendbare Zubereitung,
vorzugsweise eine kosmetische oder dermatologische Formulierung
handelt.
- 20 14. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach mindestens einem der
vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung
mindestens einen organischen UV-Filter, vorzugsweise ein
Dibenzoylmethanderivat, insbesondere Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan,
und/oder ein Benzophenon-Derivat, wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon,
enthält.
- 25 15. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach mindestens einem der
vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung
mindestens einen Selbstbräuner, vorzugsweise Dihydroxyacton oder ein
Dihydroxyacetonderivat enthält.
- 30 16. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach mindestens einem der
vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die
Zubereitung mindestens einen Photostabilisator, vorzugsweise
entsprechend der Formel III



III,

wobei

R^1 ausgewählt ist aus $-C(O)CH_3$, $-CO_2R^3$, $-C(O)NH_2$ and $-C(O)N(R^4)_2$;

X is O or NH;

5 R^2 steht für einen linearen oder verzweigten C_{1-30} -Alkylrest;

R^3 steht für einen linearen oder verzweigten C_{1-20} -Alkylrest,

alle R^4 unabhängig voneinander stehen für H oder lineare oder verzweigte C_{1-8} -Alkylreste

10 R^5 steht für H, einen linearen oder verzweigten C_{1-8} -Alkylrest oder einen linearen oder verzweigten $-O-C_{1-8}$ -Alkylrest und

R^6 steht für einen C_{1-8} -Alkylrest,

wobei es sich bei dem Photostabilisator insbesondere bevorzugt um 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethyl-hexyl)ester handelt, enthält.

15 17. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung einen oder mehrere weitere UV-Filter enthält, die vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe, die 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer, 20 Methoxyzimtsäureoctylester, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethylhexylester, 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure sowie ihre Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze enthält.

25 18. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche geeignet zum Schutz von Körperzellen gegen oxidativen Stress, insbesondere zur Verringerung der Hautalterung, dadurch gekennzeichnet, dass sie vorzugsweise ein oder mehrere Antioxidantien enthält.

30

19. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Emulsion, vorzugsweise eine Öl-in-Wasser-Emulsion handelt.
- 5 20. Verfahren zur Herstellung einer Zubereitung dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine ölige Dispersion eines nanopartikuläres UV-Schutzmittels nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 oder mindestens eine ölige Dispersion eines nanopartikuläres UV-Schutzmittels hergestellt nach einem Verfahren entsprechend mindestens einem der Ansprüche 10 oder 11 mit einem kosmetisch oder dermatologisch geeignetem Träger und ggf. weiteren Inhaltstoffen vermischt wird.
- 10 21. Verwendung mindestens einer öligen Dispersion eines nanopartikuläres UV-Schutzmittels nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 oder mindestens einer öligen Dispersion eines nanopartikuläres UV-Schutzmittels hergestellt nach einem Verfahren entsprechend mindestens einem der Ansprüche 10 oder 11 zur Herstellung einer Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften.
- 15 22. Verwendung mindestens einer öligen Dispersion eines nanopartikuläres UV-Schutzmittels nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 oder mindestens einer öligen Dispersion eines nanopartikuläres UV-Schutzmittels hergestellt nach einem Verfahren entsprechend mindestens einem der Ansprüche 10 oder 11 zur Einarbeitung in Anstrichstoffe, Beschichtungssysteme, Folien, Verpackungen, Fasern, Textilien und
- 20 25 Formteile aus Kautschuk oder Silikonkautschuk, wie Reifen oder Isolatoren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/000517

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. A61Q17/04 A61K8/11 A61K8/04 A61K8/37 A61K8/25 A61K8/29		
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) A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/104198 A1 (SCHUMACHER KAI ET AL) 5 June 2003 (2003-06-05) paragraphs [0008], [0068], [0069]; examples 1-6; tables -----	1-22
X	EP 1 287 807 A (SHOWA DENKO K.K.) 5 March 2003 (2003-03-05) paragraph [0008]; examples -----	1-22
X	EP 0 988 853 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 29 March 2000 (2000-03-29) paragraphs [0007], [0012], [0018]; examples 1-6, 11-22 -----	1-22
X	US 2003/099721 A1 (YOSHIDA YUZO ET AL) 29 May 2003 (2003-05-29) examples 1-15 ----- -/-	1-22
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 March 2006		Date of mailing of the international search report 04/04/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Miller, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/000517

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/22098 A (SHOWA DENKO K.K.) 21 March 2002 (2002-03-21) page 2, lines 6-12; examples 5-10 page 3, lines 17-21 page 4, line 15 - page 5, line 5; examples 2,3	1-22
A	US 4 927 464 A (COWIE ET AL) 22 May 1990 (1990-05-22) examples	1-22
P,A	WO 2005/019348 A (MERCK PATENT GMBH; SACHTLEBEN CHEMIE GMBH) 3 March 2005 (2005-03-03) examples	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/000517

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003104198	A1	05-06-2003	AT 280203 T DE 50104223 D1 EP 1284277 A1 ES 2225366 T3 JP 2003119006 A	15-11-2004 25-11-2004 19-02-2003 16-03-2005 23-04-2003
EP 1287807	A	05-03-2003	AU 6269101 A CN 1441659 A WO 0193812 A1	17-12-2001 10-09-2003 13-12-2001
EP 0988853	A	29-03-2000	AU 735388 B2 AU 6312398 A WO 9847476 A1 JP 3570730 B2	05-07-2001 13-11-1998 29-10-1998 29-09-2004
US 2003099721	A1	29-05-2003	NONE	
WO 0222098	A	21-03-2002	AU 8618901 A CN 1494413 A EP 1317245 A2	26-03-2002 05-05-2004 11-06-2003
US 4927464	A	22-05-1990	AU 599229 B2 AU 1563988 A AU 602982 B2 AU 1564088 A BE 1000655 A3 BE 1000656 A3 CA 1307876 C CA 1308330 C DE 3817908 A1 DE 3817909 A1 ES 2010548 A6 ES 2009922 A6 FR 2615859 A1 FR 2615860 A1 GB 2205088 A GB 2206339 A IT 1219626 B IT 1219627 B JP 6102545 B JP 63307119 A JP 1007941 A JP 1930733 C JP 6061457 B NL 8801350 A NL 8801351 A ZA 8803723 A ZA 8803724 A	12-07-1990 01-12-1988 01-11-1990 01-12-1988 28-02-1989 28-02-1989 29-09-1992 06-10-1992 08-12-1988 08-12-1988 16-11-1989 16-10-1989 02-12-1988 02-12-1988 30-11-1988 05-01-1989 24-05-1990 24-05-1990 14-12-1994 14-12-1988 11-01-1989 12-05-1995 17-08-1994 16-12-1988 16-12-1988 22-02-1989 22-02-1989
WO 2005019348	A	03-03-2005	DE 10333029 A1	17-02-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/000517

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. A61Q17/04 A61K8/11 A61K8/04 A61K8/37 A61K8/25 A61K8/29		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2003/104198 A1 (SCHUMACHER KAI ET AL) 5. Juni 2003 (2003-06-05) Absätze [0008], [0068], [0069]; Beispiele 1-6; Tabellen	1-22
X	EP 1 287 807 A (SHOWA DENKO K.K.) 5. März 2003 (2003-03-05) Absatz [0008]; Beispiele	1-22
X	EP 0 988 853 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 29. März 2000 (2000-03-29) Absätze [0007], [0012], [0018]; Beispiele 1-6, 11-22	1-22
X	US 2003/099721 A1 (YOSHIDA YUZO ET AL) 29. Mai 2003 (2003-05-29) Beispiele 1-15	1-22
-/-		
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
28. März 2006		04/04/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Miller, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/000517

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/22098 A (SHOWA DENKO K.K.) 21. März 2002 (2002-03-21) Seite 2, Zeilen 6-12; Beispiele 5-10 Seite 3, Zeilen 17-21 Seite 4, Zeile 15 - Seite 5, Zeile 5; Beispiele 2,3 -----	1-22
A	US 4 927 464 A (COWIE ET AL) 22. Mai 1990 (1990-05-22) Beispiele -----	1-22
P,A	WO 2005/019348 A (MERCK PATENT GMBH; SACHTLEBEN CHEMIE GMBH) 3. März 2005 (2005-03-03) Beispiele -----	1-22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/000517

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2003104198 A1	05-06-2003	AT 280203 T DE 50104223 D1 EP 1284277 A1 ES 2225366 T3 JP 2003119006 A	15-11-2004 25-11-2004 19-02-2003 16-03-2005 23-04-2003
EP 1287807 A	05-03-2003	AU 6269101 A CN 1441659 A WO 0193812 A1	17-12-2001 10-09-2003 13-12-2001
EP 0988853 A	29-03-2000	AU 735388 B2 AU 6312398 A WO 9847476 A1 JP 3570730 B2	05-07-2001 13-11-1998 29-10-1998 29-09-2004
US 2003099721 A1	29-05-2003	KEINE	
WO 0222098 A	21-03-2002	AU 8618901 A CN 1494413 A EP 1317245 A2	26-03-2002 05-05-2004 11-06-2003
US 4927464 A	22-05-1990	AU 599229 B2 AU 1563988 A AU 602982 B2 AU 1564088 A BE 1000655 A3 BE 1000656 A3 CA 1307876 C CA 1308330 C DE 3817908 A1 DE 3817909 A1 ES 2010548 A6 ES 2009922 A6 FR 2615859 A1 FR 2615860 A1 GB 2205088 A GB 2206339 A IT 1219626 B IT 1219627 B JP 6102545 B JP 63307119 A JP 1007941 A JP 1930733 C JP 6061457 B NL 8801350 A NL 8801351 A ZA 8803723 A ZA 8803724 A	12-07-1990 01-12-1988 01-11-1990 01-12-1988 28-02-1989 28-02-1989 29-09-1992 06-10-1992 08-12-1988 08-12-1988 16-11-1989 16-10-1989 02-12-1988 02-12-1988 30-11-1988 05-01-1989 24-05-1990 24-05-1990 14-12-1994 14-12-1988 11-01-1989 12-05-1995 17-08-1994 16-12-1988 16-12-1988 22-02-1989 22-02-1989
WO 2005019348 A	03-03-2005	DE 10333029 A1	17-02-2005