PCT WELTORGANISATION Internationales Büro

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

(51) **Internationale Patentklassifikation** 6 : **A61K 7/00** — **A1**

(11) **Internationale Veröffentlichungsnummer:** **WO 96/02223**

(43) **Internationales Veröffentlichungsdatum:** 1. Februar 1996 (01.02.96)

(21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP95/02599

(22) **Internationales Anmeldedatum:** 5. Juli 1995 (05.07.95)

(30) **Prioritätsdaten:**
P 44 25 268.4 16. Juli 1994 (16.07.94) DE

(71) **Anmelder** *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BEIERSDORF AG [DE/DE]; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE).

(72) **Erfinder; und**
(75) **Erfinder/Anmelder** *(nur für US)*: ARTZ, Dorte [DE/DE]; Pulverweg 2, D-21337 Lüneburg (DE). CHRISTIANSEN, Michael [DE/DE]; Pinnauring 63, D-25436 Tornesch (DE). SCHÖNROCK, Uwe [DE/DE]; Morgentenweg 8, D-22844 Norderstedt (DE). STEINKE, Sigrid [DE/DE]; Milchgrund 84, D-21075 Hamburg (DE).

(74) **Gemeinsamer Vertreter:** BEIERSDORF AG; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten:** JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) **Title:** EMULSIFIER-FREE, FINELY DISPERSED COSMETIC OR DERMATOLOGICAL OIL-IN-WATER TYPE PREPARATIONS

(54) **Bezeichnung:** EMULGATORFREIE, FEINDISPERSE KOSMETISCHE ODER DERMATOLOGISCHE ZUBEREITUNGEN VOM TYP ÖL-IN-WASSER

(57) **Abstract**

The invention concerns finely dispersed, emulsifier-free cosmetic or dermatological oil-in-water type preparations containing: an oil phase containing one or a plurality of covalent oils, fats and/or waxes as the main component; an aqueous phase; one or a plurality of thickeners selected from the group comprising acrylic acid polymers, polysaccharides and their alkyl ethers, these thickeners not having any emulsifying properties; and optionally containing conventional cosmetic or dermatological auxiliary substances, additives and/or active substances.

(57) **Zusammenfassung**

Feindisperse, emulgatorfreie kosmetische oder dermatologische Zubereitungen vom Typ Öl-in-Wasser, enthaltend eine Ölphase, enthaltend als Hauptbestandteil ein oder mehrere unpolare Öle, Fette und/oder Wachse, eine Wasserphase, einen oder mehrere Verdicker, gewählt aus der Gruppe der Acrylsäurepolymere, Polysaccharide und deren Alkylether, wobei diese Verdicker keine Emulgatoreigenschaften aufweisen dürfen, sowie gewünschtenfalls enthaltend übliche kosmetische oder dermatologische Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

Emulgatorfreie, feindisperse kosmetische oder dermatologische Zubereitungen vom Typ Öl-in-Wasser

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische und dermatologische Zubereitungen vom Typ Öl-in-Wasser, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung für kosmetische und medizinische Zwecke.

Unter kosmetischer Hautpflege ist in erster Linie zu verstehen, daß die natürliche Funktion der Haut als Barriere gegen Umwelteinflüsse (z.B. Schmutz, Chemikalien, Mikroorganismen) und gegen den Verlust von körpereigenen Stoffen (z.B. Wasser, natürliche Fette, Elektrolyte) gestärkt oder wiederhergestellt wird.

Wird diese Funktion gestört, kann es zu verstärkter Resorption toxischer oder allergener Stoffe oder zum Befall von Mikroorganismen und als Folge zu toxischen oder allergischen Hautreaktionen kommen.

Ziel der Hautpflege ist es ferner, den durch tägliche Waschen verursachten Fett- und Wasserverlust der Haut auszugleichen. Dies ist gerade dann wichtig, wenn das natürliche Regenerationsvermögen nicht ausreicht. Außerdem sollen Hautpflegeprodukte vor Umwelteinflüssen, insbesondere vor Sonne und Wind, schützen und die Hautalterung verzögern.

Medizinische topische Zusammensetzungen enthalten in der Regel ein oder mehrere Medikamente in wirksamer Konzentration. Der Einfachheit halber wird zur sauberen Unterscheidung zwischen kosmetischer und medizinischer Anwendung und entsprechenden Produkten auf die gesetzlichen Be-

stimmungen der Bundesrepublik Deutschland verwiesen (z.B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz).

In einfachen Emulsionen liegen in der einen Phase feindisperse, von einer Emulgatorhülle umschlossene Tröpfchen der zweiten Phase (Wassertröpfchen in W/O- oder Lipidvesikel in O/W-Emulsionen) vor.

An sich ist die Verwendung der üblichen kosmetischen Emulgatoren unbedenklich. Dennoch können Emulgatoren, wie letztlich jede chemische Substanz, im Einzelfalle allergische oder auf Überempfindlichkeit des Anwenders beruhende Reaktionen hervorrufen.

So ist bekannt, daß bestimmte Lichtdermatosen durch gewisse Emulgatoren, aber auch durch verschiedene Fette, und gleichzeitige Exposition von Sonnenlicht ausgelöst werden. Solche Lichtdermatosen werden auch "Mallorca-Akne"genannt. Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, emulgatorfreie Sonnenschutzprodukte zu entwickeln.

Emulgatorfreie Lichtschutzpräparate auf Basis sogenannter Hydrodispersionen sind seit einiger Zeit für den Verbraucher zugängig.

Hydrodispersionen stellen Dispersionen einer flüssigen, halbfesten oder festen inneren (diskontinuierlichen) Lipidphase in einer äußeren wäßrigen (kontinuierlichen) Phase dar.

Im Gegensatze zu O/W-Emulsionen, die sich durch eine ähnliche Phasenanordnung auszeichnen, sind Hydrodispersionen im wesentlichen frei von Emulgatoren. Hydrodispersionen stellen, wie im übrigen auch Emulsionen metastabile Systeme dar, und sind geneigt, in einen Zustand zweier in sich zusammenhängender diskreter Phasen überzugehen. In Emulsionen verhindert die Wahl eines geeigneten Emulgators die Phasentrennung.

Bei Hydrodispersionen einer flüssigen Lipidphase in einer äußeren wäßrigen Phase kann die die Stabilität eines solchen Systems beispielsweise da-

durch gewährleistet werden, daß in der wäßrigen Phase ein Gelgerüst aufgebaut wird, in welchem die Lipidtröpfchen stabil suspendiert sind.

Zubereitungen des Standes der Technik haben jedoch im allgemeinen den Nachteil, daß sie entweder instabil sind, auf einen engen Anwendungsbereich oder eine begrenzte Einsatzstoffauswahl begrenzt sind. Meist verhält es sich darüberhinaus so, daß Zusammensetzungen des Standes der Technik wenig oder gar keine hautpflegende Fette oder Öle enthalten.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, emulgatorfreie feindisperse Zubereitungen vom Typ Öl-in-Wasser zur Verfügung zu stellen, welche nicht die Nachteile des Standes der Technik aufweisen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung war, das begrenzte Angebot an emulgatorfreien feindispersen Zubereitungen vom Typ Öl-in-Wasser des Standes der Technik zu bereichern. Ferner war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, stabile, emulgatorfreie Zubereitungen mit hohem Fett- und/oder Ölanteil zur Verfügung zu stellen.

Erstaunlicherweise werden diese Aufgaben gelöst durch

Feindisperse, emulgatorfreie kosmetische oder dermatologische Zubereitungen vom Typ Öl-in-Wasser, enthaltend

- eine Ölphase, enthaltend als Hauptbestandteil ein oder mehrere unpolare Öle, Fette und/oder Wachse
- eine Wasserphase
- einen oder mehrere Verdicker, gewählt aus der Gruppe der Acrylsäurepolymere, Polysaccharide und deren Alkylether, wobei diese Verdicker keine Emulgatoreigenschaften aufweisen dürfen
- sowie gewünschtenfalls enthaltend übliche kosmetische oder dermatologische Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe.

Erfindungsgemäß vorteilhafter Verdicker ist Carbomer 980, ein Acrylsäurepolymer. Carbomer 980 ist unter anderem unter der Handelsbezeichnung Synthalen M (Sigma) erhältlich.

Zwar beschreibt die EP-OS 328 355 eine feindisperse kosmetische Zubereitung des Typs Öl-in-Wasser, enthaltend 3 - 40 Gew.-% einer Ölphase, 0,02 - 2,0 Gew.-% eines amphipathischen Emulgators und Wasser. Der amphipathische Emulgator kann dabei gewählt werden aus der Gruppe der Acrylsäurepolymere (Carbomere oder Carbopole genannt) mit Emulgatoreigenschaften, nämlich Carbopol 934, Carbopol 940, Carbopol 941, Carbopol 1342 sowie anderen amphipathischen Emulgatoren.

Erfindungsgemäß aber sind die Verdicker Acrylsäurepolymere ohne Emulgatoreigenschaften, beispielsweise Carbomer 980. In Seife-Öle-Fette-Wachse 113. Jg. Nr.5/1987, S. 149 ff. wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß Carbomer 980, im Gegensatz zu den anderen vorgenannten Carbomer- bzw. Carbopolarten keinerlei Emulgatoreigenschaften aufweist.

Der Stand der Technik konnte also nicht in die Richtung der vorliegenden Erfindung weisen.

Stellen die Verdicker Polysaccharide und deren Alkylether dar, so ist es vorteilhaft, diese aus der Gruppe Xanthangummi, Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Propylcellulose, Hydroxypropylcellulose zu wählen.

Entsprechende Cellulosederivate sind unter der Handelsbezeichnung Tylose (Hoechst) erhältlich.

Es hat sich als günstig herausgestellt, wenigstens einen der Bestandteile der unpolaren Öle, Fette bzw. Wachse aus der Gruppe der mikrokristallinen Wachse zu wählen.

Vorteilhaft werden die erfindungsgemäßen unpolaren Fette, Wachse bzw. Öle gewählt aus der Gruppe Vaseline (Petrolatum), Paraffinöl, Polyolefine. Unter den Polyolefinen sind Polydecene die bevorzugten Substanzen.

Ferner ist es möglich und vorteilhaft, wenngleich nicht unbedingt zwingend, auf einen zusätzlichen Gehalt an Silikonölen zu verzichten.

Vorteilhaft enthalten erfindungsgemäße Zubereitungen 0,5 - 50 Gew.-% eines oder mehrerer unpolarer Öle, 0,005 - 10 Gew.-% Verdicker, gegebenenfalls Hilfs-, Zusatz- oder Wirkstoffe sowie Wasser.

Besonders vorteilhaft enthalten erfindungsgemäße Zubereitungen 0,5 - 50 Gew.-% Petrolatum, 0,005 - 10 Gew.-% Verdicker, gegebenenfalls Hilfs-, Zusatz- oder Wirkstoffe sowie Wasser.

Auch besonders vorteilhaft enthalten erfindungsgemäße Zubereitungen 0,5 - 50 Gew.-% Paraffinöl, 0,005 - 10 Gew.-% Verdicker, gegebenenfalls Hilfs-, Zusatz- oder Wirkstoffe sowie Wasser.

Ganz besonders vorteilhaft enthalten erfindungsgemäße Zubereitungen 0,5 - 30 Gew.-% Petrolatum, 0,5 - 30 Gew.-% Paraffinöl, 0,005 - 10 Gew.-% Verdicker, gegebenenfalls Hilfs-, Zusatz- oder Wirkstoffe sowie Wasser.

Bevorzugt enthalten erfindungsgemäße Zubereitungen 1,5 - 20 Gew.-% Petrolatum, 3 - 18 Gew.-% Paraffinöl, 0,1 - 2 Gew.-% Verdicker, gegebenenfalls Hilfs-, Zusatz- oder Wirkstoffe sowie Wasser.

Besonders bevorzugt enthalten erfindungsgemäße Zubereitungen 5 - 10 Gew.-% Petrolatum, 8 - 18 Gew.-% Paraffinöl, 0,1 - 2 Gew.-% Verdicker, gegebenenfalls Hilfs-, Zusatz- oder Wirkstoffe sowie Wasser.

Besonders vorteilhafte Zubereitungen werden ferner erhalten, wenn als Zusatz- oder Wirkstoffe Antioxidantien eingesetzt werden. Erfindungsgemäß enthalten die Zubereitungen vorteilhaft eines oder mehrere Antioxidantien. Als günstige, aber dennoch fakultativ zu verwendende Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

Besonders vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus

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. µ-Carotin, ß-Carotin, Lycopin) 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-, gamma-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, Pentat-, Hexa-, Heptahioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis mmol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. µ-Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), µ-Hydroxysäuren (z.B. Zitronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. gamma-Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitate, Mg - Ascorbylphosphate, Ascorbylacetate), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin E - acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin A -palmitat) sowie Konyferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, Ferulasäure und deren Derivate, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, $ZnSO_4$) Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung können öllösliche Antioxidantien eingesetzt werden.

Eine erstaunliche Eigenschaft der vorliegenden Erfindung ist, daß erfindungsgemäße Zubereitungen sehr gute Vehikel für kosmetische oder dermatologische Wirkstoffe in die Haut sind, wobei bevorzugte Wirkstoffe Antioxidantien sind, welche die Haut vor oxidativer Beanspruchung schützen können. Bevorzugte Antioxidantien sind dabei Vitamin E und dessen Derivate sowie Vitamin A und dessen Derivate.

Die Menge der Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Es ist dem Fachmanne natürlich bekannt, daß anspruchsvolle kosmetische Zubereitungen zumeist nicht ohne die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe denkbar sind. Darunter zählen beispielsweise Konsistenzgeber, Füllstoffe, Parfum, Farbstoffe, Emulgatoren, zusätzliche Wirkstoffe wie Vitamine oder Proteine, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren, Insektenrepellentien, Alkohol, Wasser, Salze, antimikrobiell, proteolytisch oder keratolytisch wirksame Substanzen usw.

Mutatis mutandis gelten entsprechende Anforderungen an die Formulierung medizinischer Zubereitungen.

Medizinische topische Zubereitungen enthalten in der Regel ein oder mehrere Medikamente in wirksamer Konzentration. Der Einfachheit halber wird zur sauberen Unterscheidung zwischen kosmetischer und medizinischer Anwendung und entsprechenden Produkten auf die gesetzlichen Bestimmungen der Bundesrepublik Deutschland verwiesen (z.B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz).

Entsprechend können die erfindungsgemäßen Zubereitungen, je nach ihrem Aufbau, beispielsweise verwendet werden als Hautschutzcrème, Reinigungsmilch, Sonnenschutzlotion, Nährcrème, Tages- oder Nachtcrème usw. Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Zubereitungen als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden.

Günstig sind auch solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorzugsweise enthalten diese neben den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zusätzlich mindestens eine UVA-Filtersubstanz und/oder mindestens eine UVB-Filtersubstanz und/oder mindestens ein anorganisches Pigment.

Es ist aber auch vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindungen, solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zu erstellen, deren hauptsächlicher Zweck nicht der Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber dennoch einen Gehalt an UV-Schutzsubstanzen enthalten. So werden z.B. in Tagescrèmes gewöhnlich UV-A- bzw. UV-B-Filtersubstanzen eingearbeitet.

Auch stellen UV-Schutzsubstanzen, ebenso wie Antioxidantien und, gewünschtenfalls, Konservierungsstoffe, einen wirksamen Schutz der Zubereitungen selbst gegen Verderb dar.

Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z.B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 6 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Ge-

samtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische und/oder dermatologische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel dienen.

Die UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise
  3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;

- 4-Aminobenzoesäure-Derivate, vorzugsweise
  4-(Dimethylamino)-benzoesäure(2-ethylhexyl)ester,
  4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;

- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise
  4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester,
  4-Methoxyzimtsäureisopentylester;

- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise
  Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester,
  Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester,
  Salicylsäurehomomenthylester;

- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise
  2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon,
  2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon,
  2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;

- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise
  4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester;

- 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5- triazin.

Als wasserlösliche Substanzen sind vorteilhaft:

- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;

- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;

- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze.

Die Liste der genannten UVB-Filter, die erfindungsgemäß Verwendung finden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Kombination eines erfindungsgemäßen UVA-Filters mit einem UVB-Filter bzw. eine erfindungsgemäßes kosmetische oder dermatologische Zubereitung, welche auch einen UVB-Filter enthält.

Es kann auch von Vorteil sein, in erfindungsgemäßen Zubereitungen UVA-Filter einzusetzen, die üblicherweise in kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen enthalten sind. Bei solchen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Auch Zubereitungen, die diese Kombinationen enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die gleichen Mengen an UVA-Filtersubstanzen verwendet werden, welche für UVB-Filtersubstanzen genannt wurden.

Erfindungsgemäße kosmetische und/oder dermatologische Zubereitungen können auch anorganische Pigmente enthalten, die üblicherweise in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen, bei denen die Oxide die aktiven Agentien sind. Besonders bevorzugt handelt

es sich um Pigmente auf der Basis von Titandioxid. Es können die für die vorstehenden Kombinationen genannten Mengen verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Viruzide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die färbende Wirkung haben, Verdikkungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, entzündungshemmende Substanzen, Medikamente, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel.

Als weitere Bestandteile können verwendet werden:

- 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 Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;

- 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.

Insbesondere werden Gemische der vorstehend genannten Lösungsmittel verwendet. Bei alkoholischen Lösungsmitteln kann Wasser ein weiterer Bestandteil sein.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen.

Beispiel 1

	Gew.-%
(a)	
Vaseline (Witco)	9,00
Paraffinöl	18,00
C_{12-15}-Alkoholbenzoate	
(Finsolv TN, Erbslöh)	3,00
Carbomer 980	
(Synthalen M, Sigma)	1,70
(b)	
Ethanol	5,00
(c)	
Butylenglycol	5,00
NaOH (45 %)	1,20
Wasser	ad 100,00

Herstellung: Die Phasen (a) und (c) werden getrennt auf 75° C erwärmt. Sodann werden die Phasen (a) und (c) vereinigt und unter Rühren auf ca. 65° C abgekühlt. Hernach wird homogenisiert und unter Rühren auf ca. 35°C abgekühlt. Phase (b) wird hinzugegeben, dann wird nochmals homogenisiert und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 2

	Gew.-%
(a)	
Vaseline (Witco)	6,00
Polydecen (Nexbase, Nynas)	16,00
C_{12-15}-Alkoholbenzoate (Finsolv TN, Erbslöh)	2,00
Carbopol 980 (Goodrich)	0,80
(b)	
Konservierungsmittel	q.s.
(c)	
Propylenglycol	4,00
Glycerin	3,00
NaOH (45 %)	0,70
Wasser	ad 100,00

Herstellung: Die Phasen (a) und (c) werden getrennt auf 75° C erwärmt. Sodann werden die Phasen (a) und (c) vereinigt und unter Rühren auf ca. 65° C abgekühlt. Hernach wird homogenisiert und unter Rühren auf ca. 35°C abgekühlt. Phase (b) wird hinzugegeben, dann wird nochmals homogenisiert und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 3

	Gew.-%
(a)	
Vaseline (Witco)	5,00
Paraffinöl	14,00
Carbopol 980 (Goodrich)	0,40
(b)	
Ethanol	10,00
(c)	
Butylenglycol	5,00
NaOH (45 %)	0,35
Wasser	ad 100,00

Herstellung: Die Phasen (a) und (c) werden getrennt auf 75° C erwärmt. Sodann werden die Phasen (a) und (c) vereinigt und unter Rühren auf ca. 65° C abgekühlt. Hernach wird homogenisiert und unter Rühren auf ca. 35°C abgekühlt. Phase (b) wird hinzugegeben, dann wird nochmals homogenisiert und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 4

	Gew.-%
(a)	
Vaseline (Witco)	9,00
Paraffinöl	18,00
C_{12-15}-Alkoholbenzoate (Finsolv TN, Erbslöh)	3,00
Carbomer 980 (Synthalen M, Sigma)	1,70
µ-Tocopherylacetat	1,00
(b)	
Ethanol	5,00
(c)	
Butylenglycol	5,00
NaOH (45 %)	1,20
Wasser	ad 100,00

Herstellung: Die Phasen (a) und (c) werden getrennt auf 75° C erwärmt. Sodann werden die Phasen (a) und (c) vereinigt und unter Rühren auf ca. 65° C abgekühlt. Hernach wird homogenisiert und unter Rühren auf ca. 35°C abgekühlt. Phase (b) wird hinzugegeben, dann wird nochmals homogenisiert und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 5

	Gew.-%
(a)	
Vaseline (Witco)	6,00
Polydecen (Nexbase, Nynas)	16,00
C_{12-15}-Alkoholbenzoate (Finsolv TN, Erbslöh)	2,00
Carbopol 980 (Goodrich)	0,80
Octylmethoxycinnamat	2,00
Parsol R 1789	0,20
(b)	
Konservierungsmittel	q.s.
(c)	
Propylenglycol	4,00
Glycerin	3,00
NaOH (45 %)	0,70
Wasser	ad 100,00

Herstellung: Die Phasen (a) und (c) werden getrennt auf 75° C erwärmt. Sodann werden die Phasen (a) und (c) vereinigt und unter Rühren auf ca. 65° C abgekühlt. Hernach wird homogenisiert und unter Rühren auf ca. 35°C abgekühlt. Phase (b) wird hinzugegeben, dann wird nochmals homogenisiert und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 6

	Gew.-%
(a)	
Vaseline (Witco)	5,00
Paraffinöl	14,00
Carbopol 980 (Goodrich)	0,40
µ-Tocopherylacetat	1,00
Octylmethoxycinnamat	2,00
Parsol ^{R} 1789	0,20
(b)	
Ethanol	10,00
(c)	
Butylenglycol	5,00
NaOH (45 %)	0,35
Wasser	ad 100,00

Herstellung: Die Phasen (a) und (c) werden getrennt auf 75° C erwärmt. Sodann werden die Phasen (a) und (c) vereinigt und unter Rühren auf ca. 65° C abgekühlt. Hernach wird homogenisiert und unter Rühren auf ca. 35°C abgekühlt. Phase (b) wird hinzugegeben, dann wird nochmals homogenisiert und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Patentansprüche

1. Feindisperse, emulgatorfreie kosmetische oder dermatologische Zubereitungen vom Typ Öl-in-Wasser, enthaltend

- eine Ölphase, enthaltend als Hauptbestandteil ein oder mehrere unpolare Öle, Fette und/oder Wachse
- eine Wasserphase
- einen oder mehrere Verdicker, gewählt aus der Gruppe der Acrylsäurepolymere, Polysaccharide und deren Alkylether, wobei diese Verdicker keine Emulgatoreigenschaften aufweisen dürfen
- sowie gewünschtenfalls enthaltend übliche kosmetische oder dermatologische Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe.

2. Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Öle, Fette bzw. Wachse gewählt werden aus der Gruppe Vaseline (Petrolatum), Paraffinöl, Polyolefine.

3. Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Verdicker gewählt werden aus der Gruppe Xanthangummi, Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Propylcellulose, Hydroxypropylcellulose.

4. Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Acrylsäurepolymere aus der Gruppe der Carbopole gewählt wird, welche keine Emulgatoreigenschaften besitzen.

5. Zubereitungen nach Anspruch 1, enthaltend 0,5 - 50 Gew.-% eines oder mehrerer unpolarer Öle, 0,005 - 10 Gew.-% Verdicker, gegebenenfalls Hilfs-, Zusatz- oder Wirkstoffe sowie Wasser.

6. Zubereitungen nach Anspruch 1, enthaltend 1,5 - 20 Gew.-% Petrolatum, 3 - 18 Gew.-% Paraffinöl, 0,1 - 2 Gew.-% Verdicker, gegebenenfalls Hilfs-, Zusatz- oder Wirkstoffe sowie Wasser.

7. Zubereitungen nach Anspruch 1, enthaltend 5 - 10 Gew.-% Petrolatum, 8 - 18 Gew.-% Paraffinöl, 0,1 - 2 Gew.-% Verdicker, gegebenenfalls Hilfs-, Zusatz- oder Wirkstoffe sowie Wasser.

8. Zubereitungen nach Anspruch 1, enthaltend einen oder mehrere Zusatz- oder Wirkstoffe, gewählt aus der Gruppe aus Antioxidantien und UV-Schutzmittel.

9. Verwendung von Zubereitungen nach Anspruch 1 als kosmetisches oder dermatologisches Vehikel zum Transport von Wirkstoffen, insbesondere von Antioxidantien, in die Haut.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International ılication No
PCT/EP 95/02599

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 328 355 (RICHARDSON VICKS, INC) 16 August 1989 see column 3, line 5 - line 13 see column 3, line 36 - line 38 see claims 1-3 ---	1,4,8,9
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 2, 9 July 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 11958, I. SHIMIZU 'Stable liquid cosmetics containing hydrophobic powders, oils, and acrylic polymers.' see abstract & JP,A,02 019 310 (KOBAYASHI KASE CO., LTD.) 23 January 1990 --- -/--	1,5,9

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"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	Date of mailing of the international search report
19 December 1995	10.01.96

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Sierra Gonzalez, M

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International lication No
PCT/EP 95/02599

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J. DISPERSION SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 11, no. 1, 1990 pages 69-74, S. MAGDASSI 'Chitin particles as O/W emulsion stabilizers' see the whole document ---	1
X	SEIFEN-ÖLE-FETTE-WACHSE, vol. 113, no. 5, 1987 pages 149-152, R. Y. LOCHHEAD 'Hydrophob modifizierte Carbopol-Polymere' cited in the application see the whole document ---	1
A	J. PHARM. BELG., vol. 46, no. 3, 1991 pages 157-160, A. RUIZ MARTÍNEZ 'Carbopol 940 comme émulsifiant' see the whole document ---	1-9
A	EP,A,0 268 164 (THE B.F. GOODRICH COMPANY) 25 May 1988 see the whole document -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International lication No
PCT/EP 95/02599

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-328355	16-08-89	AU-B-	2968089	10-08-89
		CA-A-	1329107	03-05-94
		DE-D-	68912150	24-02-94
		DE-T-	68912150	11-08-94
		FI-B-	94388	31-05-95
		JP-A-	2203929	13-08-90
		PT-B-	89624	29-04-94
		US-A-	5043155	27-08-91
EP-A-268164	25-05-88	DE-D-	3788562	03-02-94
		DE-T-	3788562	05-05-94
		ES-T-	2061470	16-12-94
		JP-A-	63185438	01-08-88
		US-A-	5004598	02-04-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International ktenzeichen
PCT/EP 95/02599

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 328 355 (RICHARDSON VICKS, INC) 16.August 1989 siehe Spalte 3, Zeile 5 - Zeile 13 siehe Spalte 3, Zeile 36 - Zeile 38 siehe Ansprüche 1-3 ---	1,4,8,9
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 2, 9.Juli 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 11958, I. SHIMIZU 'Stable liquid cosmetics containing hydrophobic powders, oils, and acrylic polymers.' siehe Zusammenfassung & JP,A,02 019 310 (KOBAYASHI KASE CO., LTD.) 23.Januar 1990 --- -/--	1,5,9

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19.Dezember 1995	10.01.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Sierra Gonzalez, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International ktenzeichen
PCT/EP 95/02599

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	J. DISPERSION SCIENCE AND TECHNOLOGY, Bd. 11, Nr. 1, 1990 Seiten 69-74, S. MAGDASSI 'Chitin particles as O/W emulsion stabilizers' siehe das ganze Dokument ---	1
X	SEIFEN-ÖLE-FETTE-WACHSE, Bd. 113, Nr. 5, 1987 Seiten 149-152, R. Y. LOCHHEAD 'Hydrophob modifizierte Carbopol-Polymere' in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1
A	J. PHARM. BELG., Bd. 46, Nr. 3, 1991 Seiten 157-160, A. RUIZ MARTÍNEZ 'Carbopol 940 comme émulsifiant' siehe das ganze Dokument ---	1-9
A	EP,A,0 268 164 (THE B.F. GOODRICH COMPANY) 25.Mai 1988 siehe das ganze Dokument -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International ktenzeichen
PCT/EP 95/02599

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-328355	16-08-89	AU-B-	2968089	10-08-89
		CA-A-	1329107	03-05-94
		DE-D-	68912150	24-02-94
		DE-T-	68912150	11-08-94
		FI-B-	94388	31-05-95
		JP-A-	2203929	13-08-90
		PT-B-	89624	29-04-94
		US-A-	5043155	27-08-91
EP-A-268164	25-05-88	DE-D-	3788562	03-02-94
		DE-T-	3788562	05-05-94
		ES-T-	2061470	16-12-94
		JP-A-	63185438	01-08-88
		US-A-	5004598	02-04-91