

(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
1. Oktober 2015 (01.10.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/144332 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61K 8/35 (2006.01) *A61Q 19/08* (2006.01)
A61Q 17/04 (2006.01) *A61K 8/06* (2006.01)
A61Q 19/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/051553

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Januar 2015 (27.01.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2014 104 253.0 26. März 2014 (26.03.2014) DE

(71) Anmelder: **BEIERSDORF AG** [DE/DE]; Unnastraße 48,
20253 Hamburg (DE).

(72) Erfinder: **PRUNS, Julia**; Helene-Lange-Str. 10, 20144
Hamburg (DE). **NISSEN, Bente**; Helene-Lange-Straße 2,
20144 Hamburg (DE). **RASCHKE, Thomas**;
Eichhörnchenweg 6, 25421 Pinneberg (DE). **VON
WEDEL-PARLOW, Magdalena**; Falkenried 74, 20251
Hamburg (DE). **CHANTY, Delphine**; Nobistor 32, 22767
Hamburg (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2015/144332 A1

(54) Title: STABLE WATER-IN-OIL EMULSIONS CONTAINING 4-HYDROXYACETOPHENONE

(54) Bezeichnung : STABILE WASSER-IN-ÖL-EMULSIONEN MIT EINEM GEHALT AN 4-HYDROXYACETOPHENON

(57) Abstract: The invention relates to water-in-oil emulsions containing 4-hydroxyacetophenone.

(57) Zusammenfassung: Wasser-in-Öl-Emulsionen mit einem Gehalt an 4-Hydroxyacetophenon.

Beiersdorf AG
Hamburg

Stabile Wasser-in-Öl-Emulsionen mit einem Gehalt an 4-Hydroxyacetophenon

Die vorliegende Erfindung betrifft Wasser-in-Öl-Emulsionen, welche gegen physikalische Zersetzung geschützt sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische bzw. dermatologische Zubereitungen, enthaltend Wirkstoffe zur Pflege und zum Schutze der Haut, insbesondere der empfindlichen Haut wie auch ganz besonders im Vordergrund stehend der durch intrinsische und/oder extrinsische Faktoren gealterten oder alternden Haut sowie die Verwendung solcher Wirkstoffe und Kombinationen solcher Wirkstoffe auf dem Gebiete der kosmetischen und dermatologischen Hautpflege.

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.

Bei alter Haut beispielsweise erfolgt die regenerative Erneuerung verlangsamt, wobei insbesondere das Wasserbindungsvermögen der Hornschicht nachlässt. Sie wird deshalb inflexibel, trocken und rissig ("physiologisch" trockene Haut). Ein Barrierschaden ist die Folge. Die Haut wird anfällig für negative Umwelteinflüsse wie die Invasion von Mikroorganismen, Toxinen und Allergenen. Als Folge kann es sogar zu toxischen oder allergischen Hautreaktionen kommen.

Bei pathologisch trockener und empfindlicher Haut liegt ein Barrierschaden a priori vor. Epidermale Interzellularlipide werden fehlerhaft oder in ungenügender Menge bzw. Zusammensetzung gebildet. Die Konsequenz ist eine erhöhte Durchlässigkeit der Hornschicht und ein unzureichender Schutz der Haut vor Verlust an hygroskopischen Substanzen und Wasser.

Die Barrierewirkung der Haut kann über die Bestimmung des transepidermalen Wasserverlustes (TEWL - transepidermal water loss) quantifiziert werden. Dabei handelt es sich um die Abdunstung von Wasser aus dem Körperinneren ohne Einbeziehung des Wasserverlustes beim Schwitzen. Die Bestimmung des TEWL-Wertes hat sich als außerordentlich informativ erwiesen und kann zur Diagnose rissiger oder schrundiger Haut, zur Bestimmung der Verträglichkeit chemisch verschiedenartig aufgebauter Tenside und dergleichen mehr herangezogen werden.

Für die Schönheit und Gepflegtheit der Haut ist der Wasseranteil in der obersten Hautschicht von größter Bedeutung. Man kann ihn in einem begrenzten Umfang durch Einbringen von Feuchtigkeitsregulatoren günstig beeinflussen.

Anionische Tenside, welche im allgemeinen Bestandteile von Reinigungszubereitungen sind, können den pH-Wert in der Hornschicht langanhaltend erhöhen, was regenerative Prozesse, die der Wiederherstellung und Erneuerung der Barrierefunktion der Haut dienen, stark behindert. In diesem Fall stellt sich in der Hornschicht zwischen Regeneration und dem Verlust essentieller Substanzen durch regelmäßige Extraktion ein neuer, häufig sehr ungünstiger Gleichgewichtszustand ein, der das äußere Erscheinungsbild der Haut und die physiologische Funktionsweise der Hornschicht entscheidend beeinträchtigt.

Schon bei einem einfachen Wasserbade ohne Zusatz von Tensiden kommt es zunächst zu einer Quellung der Hornschicht der Haut, wobei der Grad dieser Quellung beispielsweise von der Dauer des Bades und dessen Temperatur abhängt. Zugleich werden wasserlösliche Stoffe, z.B. wasserlösliche Schmutzbestandteile, aber auch hauteigene Stoffe, die für das Wasserbindungsvermögen der Hornschicht verantwortlich sind, ab- bzw. ausgewaschen. Durch hauteigene oberflächenaktive Stoffe werden zudem auch Hautfette in gewissem Ausmaße gelöst und ausgewaschen. Dies bedingt nach anfänglicher Quellung eine nachfolgende deutliche Austrocknung der Haut, die durch waschaktive Zusätze noch verstärkt werden kann.

Bei gesunder Haut sind diese Vorgänge im Allgemeinen belanglos, da die Schutzmechanismen der Haut solche leichten Störungen der oberen Hautschichten ohne weiteres kompensieren können. Aber bereits im Falle nichtpathologischer Abweichungen vom Normalstatus, z.B. durch umweltbedingte Abnutzungsschäden bzw. Irritationen, Lichtschäden, Altershaut usw., ist der Schutzmechanismus der Hautoberfläche gestört. Unter Umständen ist er dann

aus eigener Kraft nicht mehr imstande, seine Aufgabe zu erfüllen und muss durch externe Maßnahmen regeneriert werden.

Darüber hinaus ist bekannt, dass Lipidzusammensetzung und -menge der Hornschicht der pathologisch veränderten, trockenen und der trockenen, jedoch nicht erkrankten Haut jüngerer und älterer Menschen vom Normalzustand abweicht, der in der gesunden, normal hydrierten Haut einer gleichalten Altersgruppe vorgefunden wird. Dabei stellen die Veränderungen im Lipidmuster der sehr trockenen, nicht-ekzematösen Haut von Patienten mit atopischem Ekzem einen Extremfall für die Abweichungen dar, die in der trockenen Haut hautgesunder Menschen vorgefunden werden.

Die Wirkung von Salben und Cremes auf Barrierefunktion und Hydratation der Hornschicht besteht in der Regel nicht in einer Wiederherstellung bzw. Stärkung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Lamellen aus Interzellularlipiden. Ein wesentlicher Teileffekt beruht auf der bloßen Abdeckung der behandelten Hautbezirke und dem daraus resultierenden Wasserstau in der darunterliegenden Hornschicht. Coapplizierte hygroskopische Substanzen binden das Wasser, so dass es zu einer messbaren Zunahme des Wassergehaltes in der Hornschicht kommt. Diese rein physikalische Barriere kann jedoch relativ leicht wieder entfernt werden. Nach dem Absetzen des Produktes kehrt die Haut dann sehr schnell wieder den Zustand vor Behandlungsbeginn zurück. Darüber hinaus kann die Hautpflegewirkung bei regelmäßiger Behandlung nachlassen, so dass schließlich sogar während der Behandlung der Status quo wieder erreicht wird. Bei bestimmten Produkten verschlechtert sich der Zustand der Haut nach Absetzen unter Umständen vorübergehend. Eine nachhaltige Produktwirkung wird in der Regel also nicht oder nur in einem eingeschränkten Maße erreicht.

Um die defizitäre Haut bei ihrer natürlichen Regeneration zu unterstützen und ihre physiologische Funktion zu stärken, werden topischen Präparaten in neuerer Zeit zunehmend Interzellularlipidmischungen zugesetzt, die von der Haut zum Wiederaufbau der natürlichen Barriere verwendet werden sollen. Allerdings handelt es sich bei diesen Lipiden, insbesondere aber den Ceramiden, um sehr teure Rohstoffe. Zudem ist ihre Wirkung meist sehr viel geringer als erhofft.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es somit, Wege zu finden, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden. Insbesondere sollte die Wirkung der Hautpflegeprodukte physiologisch, schnell und nachhaltig sein.

Unter Hautpflege im Sinne der vorliegenden Erfindung 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, Lipide, Elektrolyte) gestärkt oder wiederhergestellt wird.

Produkte zur Pflege, Behandlung und Reinigung trockener und strapazierter Haut sind an sich bekannt. Allerdings ist ihr Beitrag zur Regeneration einer physiologisch intakten, hydratisierten und glatten Hornschicht umfangmäßig und zeitlich begrenzt.

Die Wirkung von Salben und Cremes auf die Barrierefunktion und die Hydratation der Hornschicht beruht im Wesentlichen auf der Abdeckung (Okklusion) der behandelten Hautbezirke. Die Salbe oder Creme stellt sozusagen eine (zweite) künstliche Barriere dar, die den Wasserverlust der Haut verhindern soll. Entsprechend leicht kann diese physikalische Barriere – beispielsweise mit Reinigungsmitteln – wieder entfernt werden, wodurch der ursprüngliche, beeinträchtigte Zustand wieder erreicht wird. Darüber hinaus kann die Hautpflegewirkung bei regelmäßiger Behandlung nachlassen. Nach dem Absetzen der Produktanwendung kehrt die Haut sehr schnell wieder in den Zustand vor Behandlungsbeginn zurück. Bei bestimmten Produkten verschlechtert sich der Zustand der Haut unter Umständen sogar vorübergehend. Eine nachhaltige Produktwirkung wird in der Regel also nicht oder nur in einem eingeschränkten Maße erreicht.

Die Wirkung einiger pharmazeutischer Zubereitungen auf die Barrierefunktion der Haut besteht sogar in einer selektiven Barrierschädigung, die ermöglichen soll, dass Wirkstoffe in bzw. durch die Haut in den Körper eindringen können. Ein gestörtes Erscheinungsbild der Haut wird dabei als Nebenwirkung teilweise billigend in Kauf genommen.

Die Wirkung von pflegenden Reinigungsprodukten besteht im Wesentlichen in einer effizienten Rückfettung mit Sebumlipid-ähnlichen Substanzen. Durch die gleichzeitige Verminderung des Tensidgehalts solcher Zubereitungen lässt sich der Schaden an der Hornschichtbarriere weiter begrenzen.

Antioxidantien, bevorzugt solche, welche in hautpflegenden kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen eingesetzt werden. Insbesondere betrifft die Erfindung auch kosmetische und dermatologische Zubereitungen, solche Antioxidantien enthaltend. In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung kosmetische und dermatologische

Zubereitungen zur Prophylaxe und Behandlung der Hautalterung, insbesondere der durch oxidative Prozesse hervorgerufenen Hautalterung.

Antioxidantien sind Substanzen, welche Oxidationsprozesse verhindern bzw. welche die Autoxidation ungesättigter Verbindungen enthaltender Fette verhindern. Antioxidantien, welche auch auf dem Gebiete der Kosmetik und Pharmazie Verwendung finden sind beispielsweise α -Tocopherol, Sesamol, Gallensäurederivate, Butylhydroxyanisol und Butylhydroxytoluol.

Hauptsächlich werden Antioxidantien als Schutzsubstanzen gegen den Verderb der sie enthaltenden Zubereitungen verwendet. Dennoch ist bekannt, dass auch in der menschlichen und tierischen Haut unerwünschte Oxidationsprozesse auftreten können. Solche Prozesse spielen eine wesentliche Rolle bei der Hautalterung.

Im Aufsatz "Skin Diseases Associated with Oxidative Injury" in "Oxidative Stress in Dermatology", S. 323 und folgende (Marcel Decker Inc., New York, Basel, Hong Kong, Herausgeber: Jürgen Fuchs, Frankfurt, und Lester Packer, Berkeley/Californien), werden oxidative Schäden der Haut und ihre näheren Ursachen aufgeführt.

UV-Strahlung beispielsweise kann zu photooxidativen Reaktionen führen, wobei dann die photochemischen Reaktionsprodukte in den Hautmetabolismus eingreifen.

Vorwiegend handelt es sich bei solchen photochemischen Reaktionsprodukten um radikalische Verbindungen, z.B. Hydroxyradikale, Hydroperoxyradikale sowie Superoxidionen. Auch undefinierte radikalische Photoprodukte, welche in der Haut selbst entstehen, können aufgrund ihrer hohen Reaktivität unkontrollierte Folgereaktionen an den Tag legen. Aber auch Singulett-Sauerstoff, ein nichtradikalischer angeregter Zustand des Sauerstoffmoleküls, kann bei UV-Bestrahlung auftreten, ebenso kurzlebige Epoxide und viele andere. Singulett-Sauerstoff zeichnet sich gegenüber dem normalerweise vorliegenden Triplett-Sauerstoff (radikalischer Grundzustand) durch gesteigerte Reaktivität aus. Allerdings existieren auch angeregte, reaktive (radikalische) Triplettzustände des Sauerstoffmoleküls.

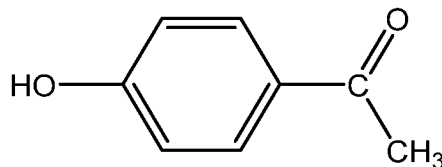
Auch aus dem Grunde, solchen Reaktionen vorzubeugen, können kosmetischen bzw. dermatologischen Formulierungen zusätzlich Antioxidantien und/oder Radikalfänger einverleibt werden.

Neben der UV-Strahlung induzieren auch andere Umwelttoxene wie z.B. Ozon, Zigarettenrauch, oxidierende Chemikalien, Metallionen (Eisen, Nickel, Kupfer usw.) Schwefel- und Stickoxide oxidativen Stress in der Haut und leisten so vorzeitiger Hautalterung Vorschub.

Auch Hitzeeinwirkung kann zu einem beachtlichen Anstieg des Lipidperoxidspiegels der beeinträchtigten Haut führen, und sogar normale Stoffwechselfvorgänge können oxidativen Stress induzieren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, den Nachteilen des Standes der Technik Abhilfe zu schaffen. Insbesondere war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Wirkstoffe und Produkte zur Verfügung zu stellen, welche in vivo als Antioxidantien wirken und/oder der durch oxidative Beanspruchung hervorgerufenen Hautalterung entgegenzuwirken.

Ein bekanntes und hochwirksames Antioxidans ist das 4-Hydroxyacetophenon, welches unter anderem von der Gesellschaft Symrise unter der Handelsbezeichnung „SymSave® H“ verkauft wird. Es hat die CAS-Nr. 99-93-4 und zeichnet sich durch folgende chemische Struktur aus:



Häufige Erscheinungsformen kosmetischer oder dermatologischer Zubereitungen sind feindisperse Mehrphasensysteme, in welchen eine oder mehrere Fett- bzw. Ölphasen neben einer bzw. mehreren Wasserphasen vorliegen. Von diesen Systemen sind wiederum die eigentlichen Emulsionen die am weitesten verbreiteten.

Weiterhin war es eine Aufgabe der Erfindung, kosmetische Grundlagen für kosmetische Zubereitungen zu entwickeln, die sich durch gute Hautverträglichkeit auszeichnen.

Ferner war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Produkte mit einer möglichst breiten Anwendungsvielfalt zur Verfügung zu stellen. Beispielsweise sollten Grundlagen für Zubereitungsformen wie Reinigungsemulsionen, Gesichts- und Körperpflegezubereitungen, aber auch ausgesprochen medizinisch-pharmazeutische Darreichungsformen geschaffen werden, zum Beispiel Zubereitungen gegen Akne und andere Hauterscheinungen.

Die Formulierung stabiler Wasser-in-Öl-Emulsionen mit einer überdurchschnittlichen Hautpflegeleistung (Hautbefeuchtung sowie Hautglättung) in Kombination mit sehr guten sensorischen Eigenschaften gestaltet sich derzeit als nach wie vor sehr schwierig. Dies ist nicht zuletzt darin begründet, dass der Zusatz hautpflegewirksamer Additive - wie z.B. Moisturizer, Antioxidantien, Konservierungsstoffe, Pigmente, bestimmte Lipide, Lösungsmittel oder Filmbildner - zu instabilen Emulsionen und/oder einem stumpfen bzw. klebrigen oder auch schmierigen Hautgefühl beim Verteilen des Produktes auf der Haut führt, so dass die Emulsionen dann zwar möglicherweise wirksam, aber gleichzeitig sensorisch unakzeptabel und/oder instabil sind.

Unter Emulsionen versteht man im Allgemeinen heterogene Systeme, die aus zwei nicht oder nur begrenzt miteinander mischbaren Flüssigkeiten bestehen, die üblicherweise als Phasen bezeichnet werden. In einer Emulsion ist eine der beiden Flüssigkeiten in Form feinsten Tröpfchen in der anderen Flüssigkeit dispergiert.

Sind die beiden Flüssigkeiten Wasser und Öl und liegen Öltröpfchen fein verteilt in Wasser vor, so handelt es sich um eine Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion, z. B. Milch). Der Grundcharakter einer O/W-Emulsion ist durch das Wasser geprägt. Bei einer Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emulsion, z. B. Butter) handelt es sich um das umgekehrte Prinzip, wobei der Grundcharakter hier durch das Öl bestimmt wird.

Es hat sich in den Vergangenheit durchaus bewährt, zumindest Teile einer kosmetisch verwendeten Ölphase aus der Gruppe der cyclischen und/oder linearen Silicone zu wählen, welche im Rahmen der vorliegenden Offenbarung auch als „Siliconöle“ bezeichnet werden. Silicone haben jedoch einige Nachteile, hauptsächlich formulierungstechnischer Natur. Gleichwohl galten sie bisher als unverzichtbar, wollte man kosmetische Zubereitungen auf der Grundlage von Siliconölen formulieren.

Natürlich ist dem Fachmann eine Vielzahl von Möglichkeiten bekannt, stabile W/O-Zubereitungen zur kosmetischen oder dermatologischen Anwendung zu formulieren, beispielsweise in Form von Cremes und Salben, die im Bereich von Raum- bis Hauttemperatur streichfähig sind, oder als Lotionen und Milche, die in diesem Temperaturbereich eher fließfähig sind. Der Stand der Technik kennt allerdings nur wenige Formulierungen, die so dünnflüssig sind, dass sie beispielsweise sprühbar wären.

Insbesondere Zubereitungen zur kosmetischen oder therapeutischen Hautpflege enthalten als wesentliche Bestandteile Abmischungen aus Ölen bzw. öllöslichen Substanzen und Wasser bzw. wasserlöslichen Substanzen. Bestimmte an sich aus kosmetischer Sicht sehr vorteilhafte Bestandteile der Wasserphase, z.B. Glycerin, aber auch der Ölphase, z.B. Tocopherylacetat wirken sich in höheren Konzentrationen negativ auf die sensorischen Eigenschaften der Zubereitungen aus. Oft äußert sich dies in einem gesteigerten Klebrigkeitsgefühl oder auch Schmierigkeitsgefühl bei der Anwendung entsprechender Zubereitungen, welche dann im Einzelfalle nicht vermarktungsfähig sein können, da sie vom Verbraucher nicht akzeptiert bzw. negativ beurteilt werden.

Es ist zwar bekannt, durch Hinzufügen bestimmter Substanzen, beispielsweise einiger ausgewählter Puderrohstoffe, insbesondere Talkum, dieses Klebrigkeitsgefühl oder auch Schmierigkeitsgefühl zu reduzieren. Davon abgesehen, dass dieses nur selten vollständig gelingt, wird durch einen solchen Zusatz auch die Viskosität des betreffenden Produktes verändert und die Stabilität verringert.

Um die hautbefeuchtende Wirkung von Wasser-in-Öl Emulsionen zu steigern, werden Polyole (Glycerin, Propylenglykol, Butylenglykol, Sorbitol etc.) eingesetzt. Diese Zubereitungen sind besonders mit einem Polyolgehalt von über 5% überaus klebrig und aus sensorischen Gründen nicht akzeptabel. Nach dem Produktauftrag soll auf der Haut kein oder nur wenig Rückstand verbleiben.

Unter dem Begriff „Viskosität“ versteht man die Eigenschaft einer Flüssigkeit, der gegenseitigen laminaren Verschiebung zweier benachbarter Schichten einen Widerstand (Zähigkeit, innere Reibung) entgegenzusetzen. Man definiert heute diese sogenannte dynamische Viskosität nach $\eta = \tau / D$ als das Verhältnis der Schubspannung zum Geschwindigkeitsgradienten senkrecht zur Strömungsrichtung. Für newtonsche Flüssigkeiten ist η bei gegebener Temperatur eine Stoffkonstante mit der SI-Einheit Pascalsekunde (Pa·s).

Der Quotient $\nu = \eta / \rho$ aus der dynamischen Viskosität η und der Dichte ρ der Flüssigkeit wird als kinematische Viskosität ν bezeichnet und in der SI-Einheit m^2/s angegeben.

Als Fluidität (φ) bezeichnet man den Kehrwert der Viskosität ($\varphi = 1/\eta$). Bei Salben und dergleichen wird der Gebrauchswert unter anderem mitbestimmt von der sogenannten Zügigkeit. Unter der Zügigkeit einer Salbe oder Salbengrundlage oder dergleichen versteht man deren

Eigenschaft, beim Abstechen verschieden lange Fäden zu ziehen; dementsprechend unterscheidet man kurz- und langzügige Stoffe.

Während die graphische Darstellung des Fließverhaltens Newtonscher Flüssigkeiten bei gegebener Temperatur eine Gerade ergibt, zeigen sich bei den sogenannten nichtnewtonschen Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom jeweiligen Geschwindigkeitsgefälle D (Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$) bzw. der Schubspannung τ oft erhebliche Abweichungen. In diesen Fällen läßt sich die sogenannte scheinbare Viskosität bestimmen, die zwar nicht der Newtonschen Gleichung gehorcht, aus der sich jedoch durch graphische Verfahren die wahren Viskositätswerte ermitteln lassen.

Die Fallkörperviskosimetrie ist lediglich zur Untersuchung newtonscher Flüssigkeiten sowie von Gasen geeignet. Sie basiert auf dem Stokes-Gesetz, nach dem für das Fallen einer Kugel durch eine sie umströmende Flüssigkeit die dynamische Viskosität η aus

$$\eta = \frac{2 r^2 (\rho_K - \rho_{Fl}) \cdot g}{9 \cdot v}$$

bestimmbar ist, wobei

r = Radius der Kugel, v = Fallgeschwindigkeit, ρ_K = Dichte der Kugel, ρ_{Fl} = Dichte der Flüssigkeit und g = Fallbeschleunigung.

W/O-Emulsionen mit einer geringen Viskosität, die eine Lagerstabilität aufweisen, wie sie für marktgängige Produkte gefordert wird, sind nach dem Stand der Technik nur sehr aufwendig zu formulieren. Dementsprechend ist das Angebot an derartigen Formulierungen äußerst gering. Gleichwohl könnten derartige Formulierungen dem Verbraucher bisher nicht gekannte kosmetische Leistungen bieten.

W/O-Emulsionen mit einer höheren Viskosität sind durchaus gängige Zubereitungen. Unter Verzicht auf cyclische Silikonöle neigen solche Zubereitungen allerdings dazu, kosmetisch anspruchlos zu wirken und sich durch wenig ansprechendes Hautgefühl auszuzeichnen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Grundlagen für Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, welche es einesteils erlauben, höherviskose Zubereitungen zu erstellen (welche man landläufig als Crèmes bezeichnen würde), aber auch andererseits eine gute Grundlage für Zubereitungen darstellen, die eine geringe oder gar sehr geringe Viskosität

aufweisen (also beispielsweise Formulierungen, welche man landläufig als Lotionen bezeichnen würde), ohne aber von einigen der Nachteile des Standes der Technik behaftet zu sein.

Ganz besonders nachteilig an vielen Wasser-in-Öl-Emulsionen des Standes der Technik ist ferner, dass sie nicht stabil gegen physikalische Zersetzung sind. Üblicherweise bezeichnet man das am häufigsten auftretende unerwünschte Verhalten als "Ausölen". Dies besagt, dass sich Wasserphase und Ölphase allmählich trennen. Dies äußert sich beispielsweise darin, dass aus einer W/O-Crème (= Wasser-in-Öl-Crème) Öltropfen austreten. Beginnt aber eine Emulsion erst einmal, sich zu zersetzen, so ist dieser Vorgang nicht mit einfachen Mitteln wieder rückgängig zu machen. Zumindest stehen dem Verbraucher solche Mittel nicht zur Verfügung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also auch, die Nachteile des Standes der Technik in dieser Hinsicht zu beseitigen. Insbesondere sollten stabile hautpflegende kosmetische Mittel zur Verfügung gestellt werden.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, und darin liegt die Lösung der Aufgabe, dass Wasser-in-Öl-Emulsionen mit einem Gehalt an 4-Hydroxyacetophenon den Nachteilen des Standes der Technik abhelfen und gegen physikalische Zersetzung geschützt sind.

Erfindungsgemäß ist also die Verwendung von 4-Hydroxyacetophenon als gegen physikalische Zersetzung schützendes Prinzip in W/O-Emulsionen.

Bevorzugte Einsatzkonzentrationen von 4-Hydroxyacetophenon in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen werden aus dem Bereich von 0,001% bis 2% , bevorzugt von 0,01% bis 1,5%, insbesondere bevorzugt von 0,1% bis 1%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

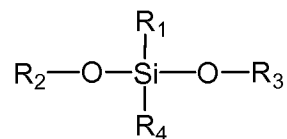
Die kosmetischen und/oder dermatologischen Formulierungen gemäß der Erfindung können wie üblich zusammengesetzt sein und zur Behandlung der Haut und/oder der Haare im Sinne einer dermatologischen Behandlung oder einer Behandlung im Sinne der pflegenden Kosmetik dienen. Sie können aber auch in Schminkeprodukten in der dekorativen Kosmetik eingesetzt werden.

Als Grundbestandteile der erfindungsgemäßen Zubereitungen können verwendet werden:

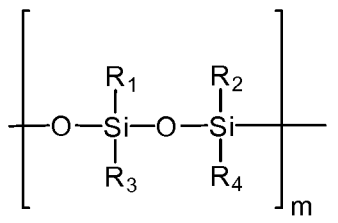
- Wasser oder wässrige Lösungen;
- wässrige ethanolische Lösungen;
- natürliche Öle und/oder chemisch modifizierte natürliche Öle und/oder synthetische Öle;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Alkohole, Diöle 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.

Es wird bevorzugt, die Ölphase der erfindungsgemäßen Zubereitungen aus der Gruppe der cyclischen und/oder linearen Silicone zu wählen, welche im Rahmen der vorliegenden Offenbarung auch als „Siliconöle“ bezeichnet werden. Solche Silicone oder Siliconöle können als Monomere vorliegen, welche in der Regel durch Strukturelemente charakterisiert sind, wie folgt:

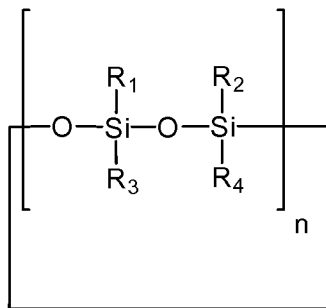


Als erfindungsgemäß vorteilhaft einzusetzende lineare Silicone mit mehreren Siloxyleinheiten werden im allgemeinen durch Strukturelemente charakterisiert wie folgt:



wobei die Siliciumatome mit gleichen oder unterschiedlichen Alkylresten und/oder Arylresten substituiert werden können, welche hier verallgemeinernd durch die Reste $R_1 - R_4$ dargestellt sind (will sagen, dass die Anzahl der unterschiedlichen Reste nicht notwendig auf bis zu 4 beschränkt ist). n kann dabei Werte von 2 - 200.000 annehmen.

Erfindungsgemäß vorteilhaft einzusetzende cyclische Silicone werden im allgemeinen durch Strukturelemente charakterisiert, wie folgt



wobei die Siliciumatome mit gleichen oder unterschiedlichen Alkylresten und/oder Arylresten substituiert werden können, welche hier verallgemeinernd durch die Reste $R_1 - R_4$ dargestellt sind (will sagen, dass die Anzahl der unterschiedlichen Reste nicht notwendig auf bis zu 4 beschränkt ist). n kann dabei Werte von 3/2 bis 20 annehmen. Gebrochene Werte für n berücksichtigen, dass ungeradzahlige Anzahlen von Siloxylgruppen im Cyclus vorhanden sein können.

Vorteilhaft wird Phenyltrimethicon als Siliconöl gewählt. Auch andere Siliconöle, beispielsweise Dimethicon (Polydimethylsiloxan), Phenylmethicon, Cyclomethicon (zum Beispiel Cyclopentasiloxan), Poly(methylphenylsiloxan), Cetyltrimethicon, Dimethiconol, Behenoxydimethicon sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

Es ist aber auch vorteilhaft, Siliconöle ähnlicher Konstitution wie der vorstehend bezeichneten Verbindungen zu wählen, deren organische Seitenketten derivatisiert, beispielsweise polyethoxyliert und/oder polypropoxyliert sind. Dazu zählen beispielsweise Polysiloxan-polyalkylpolyether-copolymere wie das Cetyl-Dimethicon-Copolyol, das (Cetyl-Dimethicon-Copolyol (und) Polyglyceryl-4-Isostearat (und) Hexyllaurat)

Die Ölphase der Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung besteht erfindungsgemäß vorzugsweise zu 0,5 bis 15 Gew.-% aus Siliconen der unter Punkt (b) aufgeführten Art, wobei es allerdings möglich ist, ohne große Nachteile in Kauf zu nehmen, bis zur Hälfte des Gesamtgewichtes der Ölkomponenten aus der Gruppe anderer Ölkomponenten zu wählen. Diese können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der Ester aus 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 Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren 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, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z.B. Jojobaöl.

Ferner können die Ölkomponenten der Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Dialkylether und/oder Dialkylcarbonate, 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.

Erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende Fett- und/oder Wachskomponenten können aus der Gruppe der pflanzlichen Wachse, tierischen Wachse, Mineralwachse und petrochemischen Wachse gewählt werden. Erfindungsgemäß günstig sind beispielsweise Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Reiskeimölwachs, Montanwachs, Jojobawachs, Shea Butter, Bienenwachs, Schellackwachs, Lanolin (Wollwachs), Ceresin, Ozokerit (Erdwachs), Paraffinwachse und Mikrowachse.

Weitere vorteilhafte Fett- und/oder Wachskomponenten sind chemisch modifizierte Wachse und synthetische Wachse, wie beispielsweise die unter den Handelsbezeichnungen Syncrowax HRC (Glyceryltribehenat), Syncrowax HGLC (C₁₆₋₃₆-Fettsäuretriglycerid) und Syncrowax

AW 1C (C_{18-36} -Fettsäure) bei der CRODA GmbH erhältlichen sowie Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse, synthetische oder modifizierte Bienenwachse (z. B. Dimethicon Copolyol Bienenwachs und/oder C_{30-50} -Alkyl Bienenwachs), Polyalkylenwachse, Polyethylenglykolwachse, aber auch chemisch modifizierte Fette, wie z. B. hydrierte Pflanzenöle (beispielsweise hydriertes Ricinusöl und/oder hydrierte Cocosfettglyceride), Triglyceride, wie beispielsweise Trihydroxystearin, Fettsäuren, Fettsäureester und Glykolester, wie beispielsweise C_{20-40} -Alkylstearat, C_{20-40} -Alkylhydroxystearoylstearat und/oder Glykolmontanat. Weiter vorteilhaft sind auch bestimmte Organosiliciumverbindungen, die ähnliche physikalische Eigenschaften aufweisen wie die genannten Fett- und/oder Wachskomponenten, wie beispielsweise Stearoxytrimethylsilan.

Erfindungsgemäß können die Fett- und/oder Wachskomponenten sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen.

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 alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C_{12-15} -Alkylbenzoat, Capryl-Caprin säure-triglycerid, Dicaprylylether.

Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C_{12-15} -Alkybenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C_{12-15} -Alkybenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C_{12-15} -Alkybenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Cycloparaffin, Squalan, Squalen, hydriertes Polyisobuten bzw. Polydecen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

Erfindungsgemäße W/O-Emulsionen können vorteilhaft mit Hilfe der üblichen W/O-Emulgatoren, gewünschtenfalls unter Zuhilfenahme von O/W-Emulgatoren bzw. weiteren Coemulgatoren hergestellt werden.

W/O-Emulsionen entsprechend der vorliegenden Erfindung enthalten einen oder mehrere Emulgatoren, insbesondere vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der folgenden Substanzen, die in der Regel als W/O-Emulgatoren wirken:

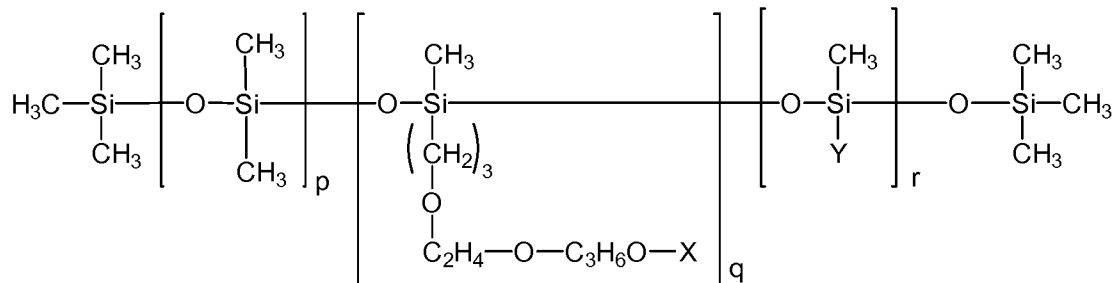
Sorbitanstearat, Sorbitanoleat, Lecithin, Glyceryllanolat, Lanolin, Glycerylisostearat, Polyglyceryl-3-Oleat, Wollwachssäuregemische, Wollwachsalkoholgemische, Pentaerythrithylisostearat, Polyglyceryl-3 Diisostearat, Sorbitanoleat im Gemisch mit hydriertem Ricinusöl, Methylglucosediolat, Petrolatum im Gemisch mit Ozokerit und hydriertem Ricinusöl und Glycerylisostearat und Polyglyceryl-3-oleat, PEG-7-hydriertes Ricinusöl Sorbitanisostearat im Gemisch mit PEG-2-hydriertem Ricinusöl, Polyglyceryl-4-isostearat, Polyglyceryl-4-isostearat im Gemisch mit Cetyldimethiconcopolyol und Hexyllaurat, Laurylmethiconcopolyol, Cetyldimethiconcopolyol, Sorbitanisostearat, Poloxamer 101, Polyglyceryl-2-dipolyhydroxystearat, Polyglyceryl-3-Diisostearat, Polyglyceryl-4-dipolyhydroxystearat, PEG-30-dipolyhydroxystearat, Diisostearoylpolyglyceryl-3-diisostearat, Polyglyceryl-2-dipolyhydroxystearat, Polyglyceryl-3-dipolyhydroxystearat, Polyglyceryl-4-dipolyhydroxystearat, Polyglyceryl-3-dioleat.

W/O-Emulsionen entsprechend der vorliegenden Erfindung enthalten gewünschtenfalls einen oder mehrere Emulgatoren, insbesondere vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der folgenden Substanzen, die in der Regel als O/W-Emulgatoren wirken:

Ceteareth-25, Triceteareth-4 Phosphat, Glycerylstearat, Natriumcetylstearylsulfat, Lecithin Trilaureth-4 Phosphat, Laureth-4 Phosphat, Stearinsäure, Propylenglycolstearat SE, PEG-6 Caprylsäure/Caprinsäureglyceride, Ceteth-2, Ceteth-20, Polysorbat 60, Laureth-4, Ceteareth-3, Isostearyl-glycerylether, Natrium Cetylstearylsulfat, Laureth-23, Steareth-2, PEG-40-Stearat, PEG-22-Dodecyl Glycol Copolymer, Ceteareth-20, Methylglucosesequisteerat, Steareth-21, Steareth-20, Isosteareth-20, PEG-45/ Dodecylglycol-Copolymer, Methoxy-PEG-22/Dodecylglycol-Copolymer, PEG-40-Sorbitanperoleat, PEG-40-Sorbitanperisostearat, PEG-20-Glycerylstearat, PEG-20-Glycerylstearat, PEG-8-Bienenwachs, Polyglyceryl-2-laurat, Isostearyldiglycerilsuccinat, Stearamidopropyl-PG-dimoniumchloridphosphat, Glycerylstearat SE, Triethylcitrat, PEG-20-Methylglucosesequisteerat, Ceteareth-12, Glycerylstearatcitrat, Cetylphosphat, Sorbitansesquioleat, Triceteareth-4-Phosphat, Trilaureth-4-Phosphat, Kaliumcetylphosphat, Isosteareth-10, Polyglyceryl-2-sesquiisostearat, Ceteth-10, Oleth-20, Isoceteth-20, Glycerylstearat im Gemisch mit Ceteareth-20, Ceteareth-12, PEG-30-Stearat, PEG-40-Stearat, PEG-100-Stearat.

Es war insbesondere überraschend, dass erfindungsgemäße kosmetische oder dermatologische W/O-Emulsionen, welche sich durch einen Gehalt an Siliconemulgatoren auszeichnen, ganz besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweisen. Derlei W/O-Emulsionen stellen demzufolge besonders bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dar.

Erfindungsgemäß können die Siliconemulgatoren vorteilhaft aus der Gruppe grenzflächenaktive Substanzen aus der Gruppe der Alkylmethiconcopolyole und/oder Alkyl-Dimethiconcopolyole gewählt werden, insbesondere aus der Gruppe der Verbindungen, welche gekennzeichnet sind durch die folgende chemische Struktur:



bei welcher X und Y unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe H sowie der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen, Acylgruppen und Alkoxygruppen mit 1 - 24 Kohlenstoffatomen, p eine Zahl von 0 - 200 darstellt, q eine Zahl von 1 - 40 darstellt, und r eine Zahl von 1 - 100 darstellt.

Ein Beispiel für besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwendende grenzflächenaktive Substanzen ist das Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone (internationaler Name Cetyl Dimethiconcopolyol), welches von der Gesellschaft Evonik unter der Warenbezeichnung ABIL® EM 90 verkauft wird.

Ein weiteres Beispiel für besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwendende grenzflächenaktive Substanzen ist das Cyclomethicon Dimethiconcopolyol, welches von der Gesellschaft Evonik unter der Warenbezeichnung ABIL® EM 97 verkauft wird.

Weiterhin hat sich als ganz besonders vorteilhaft der Emulgator Laurylmethiconcopolyol herausgestellt, welcher unter der Warenbezeichnung Dow Corning® 5200 Formulation Aid von der Gesellschaft Dow Corning Ltd. erhältlich ist.

Erfindungsgemäße Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung, z.B. in Form einer Hautschutzcrème, einer Hautlotion, einer kosmetischen Milch, beispielsweise in Form einer Sonnenschutzcreme oder einer Sonnenschutzmilch, sind vorteilhaft und enthalten z.B. Fette, Öle, Wachse und/oder andere Fettkörper, sowie Wasser und einen oder mehrere Emulgatoren, wie sie üblicherweise für einen solchen Typ der Formulierung verwendet werden.

Es ist dem Fachmanne natürlich bekannt, dass anspruchsvolle kosmetische Zusammensetzungen 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 Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung 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 kosmetische oder topische dermatologische Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung, je nach ihrem Aufbau, beispielsweise verwendet werden als Hautschutzcrème, Reinigungsmilch, Sonnenschutzlotion, Nährcrème, Tages- oder Nachtcrème usw. Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden.

Zur Anwendung werden die kosmetischen und/oder dermatologischen Formulierungen gemäß der Erfindung in der für Kosmetika und Dermatika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Vorteilhaft sind solche kosmetische und dermatologische Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorteilhaft enthalten diese zusätzlich mindestens einen UVA-Filter und/oder mindestens einen UVB-Filter und/oder mindestens ein anorganisches Pigment.

Kosmetische Zubereitungen gemäß der Erfindung zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen können in verschiedenen Formen vorliegen, wie sie z.B. üblicherweise für diesen Typ von Zubereitungen eingesetzt werden.

Die kosmetischen Zubereitungen gemäß der Erfindung können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Antioxidantien, Parfüme, Mittel zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende Substanzen, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate.

Vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Zubereitungen zudem 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 Gesamtgewicht der Zubereitung, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen.

Die kosmetischen Zubereitungen enthalten Wirkstoffe und Hilfsstoffe, wie sie üblicherweise für diesen Typ von Zubereitungen zur Haarpflege und Haarbehandlung verwendet werden.

Experimente:

Messung der Viskosität:

Verwendetes Gerät: Rheomat 123, proRheo, Althengstett, Deutschland. Als Messkörper wird der Messkörper 1 verwendet. Die Proben wurden bei 25°C vortemperiert und gemessen. Die Viskosität wird in mPas s angegeben.

Experimente:

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass W/O Emulsionen mit 4-Hydroxyacetophenon als niedermolekulares Additiv einen geringeren Viskositätsabfall aufweisen als niedermolekulare Additive wie zum Beispiel Methylparaben oder Phenoxyethanol. Diese Reduktion der Viskosi-

tät bzw. der Konsistenz im Laufe der Lagerung soll vermieden werden, da dies eine Qualitätseinschränkung darstellt. Die folgenden Versuche demonstrieren den Vorteil von 4-Hydroxyacetophenon:

Beispiel-rezeptur	Emulgator	Additiv	Viskosität 1 Tag nach Herstellung	Viskosität 4 Wochen nach Herstellung	Veränderung in %
1	Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone	4-Hydroxyacetophenon	16000 mPas s	15000 mPas s	-6
2	Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone	Methylparaben	18000 mPas s	9000 mPas s	-50
3	Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone	ohne	20000 mPas s	20000 mPas s	0

Die folgenden Beispiele sollen die Verkörperungen der vorliegenden Erfindungen verdeutlichen. Die Angaben beziehen sich stets auf Gewichts-%, sofern nicht andere Angaben gemacht werden.

W/O Emulsionen

Beispielrezeptur 1	Gew.-%
Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicon (Abil® EM 90)	4
Dimethicon + Trimethylsiloxysilicat	3,5
Caprylsäure / Caprinsäure Triglycerid	5
Dicaprylylether	5
Sqalan	0,5
Dicaprylylcarbonat	3
Dimethicon	10
Disteardimonium Hectorit	1
Propylencarbonat	q.s.
Lauroyl Lysin	2,5
Natriumchlorid	2
4-Hydroxyacetophenon	0,5
Glycerin	7
Zitronensäure (pH 4,5 eingestellt)	q.s.
Wasser 100%	ad 100

Beispielrezeptur 2	Gew.-%
Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicon (Abil® EM 90)	4
Dimethicon + Trimethylsiloxysilicat	3,5
Caprylsäure / Caprinsäure Triglycerid	5
Dicaprylylether	5
Sqalan	0,5
Dicaprylylcarbonat	3
Dimethicon	10
Disteardimonium Hectorit	1
Propylencarbonat	q.s.
Lauroyl Lysin	2,5
Natriumchlorid	2
Methylparaben	0,5
Glycerin	7
Zitronensäure (pH 4,5 eingestellt)	q.s.
Wasser 100%	ad 100

Beispielrezeptur 3	Gew.-%
Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone (Abil® EM 90)	4
Dimethicone + Trimethylsiloxysilicate	3,5
Caprylsäure / Caprinsäure Triglycerid	5
Dicaprylylether	5
Sqalan	0,5
Dicaprylylcarbonat	3
Dimethicon	10
Disteardimonium Hectorit	1
Propylencarbonat	q.s.
Lauroyl Lysin	2,5
Natriumchlorid	2
Glycerin	7
Methylisothiazolinon	0,02
Zitronensäure (pH 4,5 eingestellt)	q.s.
Wasser 100%	ad 100

Beispielrezeptur 4	Gew.-%
PEG-40 Sorbitan Perisostearat	2
Polyglyceryl-3 Diisostearat	1
Paraffinum Liquidum	15
Cera Microcristallina+Paraffinum Liquidum	3
Parfum	0,3
Magnesiumsulfat	0,7
EDTA	0,2
Glycerin	5
4-Hydroxyacetophenon	0,5
Natriumcitrat gelöst in Wasser (pH 5 eingestellt)	q.s.
Zitronensäure (pH 5 eingestellt)	0,9
Wasser 100%	ad 100

Beispielrezeptur 5	Gew.-%
PEG-40 Sorbitan Perisostearat	2
Polyglyceryl-3 Diisostearat	1
Paraffinum Liquidum	15
Cera Microcristallina+Paraffinum Liquidum	3
Parfum	0,3
Magnesiumsulfat	0,7
EDTA	0,2
Glycerin	5
Natriumcitrat gelöst in Wasser (pH 5 eingestellt)	q.s.
Zitronensäure	0,9
Wasser 100%	ad 100

Beispielrezeptur 6	Gew.-%
PEG-40 Sorbitan Perisostearat	2
Polyglyceryl-3 Diisostearat	1
Paraffinum Liquidum	15
Cera Microcristallina+Paraffinum Liquidum	3
Parfum	0,3
Magnesiumsulfat	0,7
EDTA	0,2
Glycerin	5
Phenoxyethanol	0,5
Natriumcitrat gelöst in Wasser (pH 5 eingestellt)	q.s.
Zitronensäure	0,9
Wasser 100%	ad 100

Beispielrezeptur 7	Gew.-%
PEG-40 Sorbitan Perisostearat	2
Polyglyceryl-3 Diisostearat	1
Paraffinum Liquidum	15
Cera Microcristallina+Paraffinum Liquidum	3
Parfum	0,3
Magnesiumsulfat	0,7
EDTA	0,2
Glycerin	5
Methylparaben	0,5
Natriumcitrat gelöst in Wasser (pH 5 eingestellt)	q.s.
Zitronensäure	0,9
Wasser 100%	ad 100

W/O Foundation

Beispielrezeptur 8	Gew.-%
Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicon (Abil® EM 90)	4
Dimethicon	10
Dicaprylylcarbonat	5
Dicaprylylether	5
Caprylsäure / Caprinsäure Triglycerid	2
Butylmethoxydibenzoylmethan	0,8
Octocrylen	3
Disteardimonium Hectorit	1
Propylencarbonat	q.s.
Titandioxid	1
Talcum	1
Farbpigmente (IC 77891, CI 77492, CI 77491, CI 77499, CI 77007)	6
Natriumchlorid	2
4-Hydroxyacetophenon	0,5
Glycerin	5
Zitronensäure (pH 4,5 eingestellt)	q.s.
Wasser 100%	ad 100

W/O Foundation

Beispielrezeptur 9	Gew.-%
PEG-10 Dimethicone	3
Bis-PEG/PPG-14/14 Dimethicone	1,5
Cyclomethicone	5
Dimethicone	3
Dicaprylylether	3
Butylmethoxydibenzoylmethan	0,8
Octylmethoxyzimtsäureester	4
Octocrylen	1
Disteardimonium Hectorit	1
Propylencarbonat	q.s.
Titandioxid	1
Talcum	1
Farbpigmente (IC 77891, CI 77492, CI 77491, CI 77499, CI 77007)	6
Magnesiumsulfat	0,9
Ethanol	1
4-Hydroxyacetophenon	0,5
Butylenglycol	5
Wasser 100%	ad 100

Beispielrezeptur 10	Gew.-%
Mineralöl	20
Cera Microcristallina+Paraffinum Liquidum	5
Lanolinalkohol	3
Parfum	0,3
Magnesiumsulfat	0,5
Magnesium Sterat	0,1
Aluminium Stearat	0,2
Glycerin	5
4-Hydroxyacetophenon	0,3
Decyloleat	0,9
Octyldodecanol	0,3
Zitronensäure (pH 4 eingestellt)	q.s.
Wasser 100%	ad 100

Patentansprüche

1. Wasser-in-Öl-Emulsionen mit einem Gehalt an 4-Hydroxyacetophenon.
2. Wasser-in-Öl-Emulsionen nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Einsatzkonzentrationen von 4-Hydroxyacetophenon gewählt aus dem Bereich von 0,001% bis 2%, bevorzugt von 0,01% bis 1,5%, insbesondere bevorzugt von 0,1% bis 1%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.
3. Verwendung von 4-Hydroxyacetophenon als gegen physikalische Zersetzung schützendes Prinzip in W/O-Emulsionen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/051553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. A61K8/35 A61Q17/04 A61Q19/00 A61Q19/08 A61K8/06
ADD.
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 A61Q
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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/120829 A2 (BEIERSDORF AG [DE]) 22 August 2013 (2013-08-22) page 2, lines 19-24; examples page 6, lines 25-28	1-3
X	WO 03/070200 A1 (BEIERSDORF AG [DE]; KROEPKE RAINER [DE]; VON DER FECHT STEPHANIE [DE];) 28 August 2003 (2003-08-28) page 5, lines 5-11; examples ----- -/--	1-3

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 application or patent 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 8 April 2015	Date of mailing of the international search report 17/04/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Miller, Bernhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/051553

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>SYMRISE: "Multiple Benefits for Cosmetics with SymSave H", INTERNET CITATION, 26 July 2013 (2013-07-26), XP007923019, Retrieved from the Internet: URL:http://www.symrise.com/newsroom/article/multiple-benefits-for-cosmetics-with-sym-saveR-h/ [retrieved on 2015-02-25] the whole document</p>	1-3
A	<p>RAJABI L ET AL: "Acetophenones with selective antimycobacterial activity", LETTERS IN APPLIED MICROBIOLOGY, OXFORD, GB , vol. 40, no. 3 1 March 2005 (2005-03-01), pages 212-217, XP002693043, ISSN: 1472-765X, DOI: 10.1111/J.1472-765X.2005.01657.X Retrieved from the Internet: URL:http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1472-765X.2005.01657.x/full [retrieved on 2013-02-18] table 1</p>	1-3
A	<p>KR 2013 0134976 A (COSMECCA KOREA CO LTD [KR]) 10 December 2013 (2013-12-10) abstract</p>	1-3
A	<p>JP H07 206645 A (POLA CHEM IND INC; TSUJI KUNIO) 8 August 1995 (1995-08-08) abstract</p>	1-3
X,P	<p>EP 2 774 604 A1 (SYMRISE AG [DE]) 10 September 2014 (2014-09-10) claims; examples</p>	1-3
X,P	<p>EP 2 774 481 A1 (SYMRISE AG [DE]) 10 September 2014 (2014-09-10) table XXXXIII</p>	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2015/051553

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013120829 A2	22-08-2013	AU 2013220502 A1	31-07-2014
		DE 102012002951 A1	22-08-2013
		EP 2814451 A2	24-12-2014
		US 2015038592 A1	05-02-2015
		WO 2013120829 A2	22-08-2013
WO 03070200 A1	28-08-2003	DE 10207270 A1	11-09-2003
		WO 03070200 A1	28-08-2003
KR 20130134976 A	10-12-2013	NONE	
JP H07206645 A	08-08-1995	NONE	
EP 2774604 A1	10-09-2014	EP 2774604 A1	10-09-2014
		JP 2014172909 A	22-09-2014
		WO 2014135666 A1	12-09-2014
EP 2774481 A1	10-09-2014	EP 2774481 A1	10-09-2014
		JP 2014172908 A	22-09-2014
		WO 2014135650 A1	12-09-2014

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/051553

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. A61K8/35 A61Q17/04 A61Q19/00 A61Q19/08 A61K8/06
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 A61K A61Q

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, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2013/120829 A2 (BEIERSDORF AG [DE]) 22. August 2013 (2013-08-22) Seite 2, Zeilen 19-24; Beispiele Seite 6, Zeilen 25-28	1-3
X	WO 03/070200 A1 (BEIERSDORF AG [DE]; KROEPKE RAINER [DE]; VON DER FECHT STEPHANIE [DE];) 28. August 2003 (2003-08-28) Seite 5, Zeilen 5-11; Beispiele	1-3
	----- -/--	

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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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
8. April 2015	17/04/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Miller, Bernhard
--	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>SYMRISE: "Multiple Benefits for Cosmetics with SymSave H", INTERNET CITATION, 26. Juli 2013 (2013-07-26), XP007923019, Gefunden im Internet: URL:http://www.symrise.com/newsroom/article/multiple-benefits-for-cosmetics-with-sym-saveR-h/ [gefunden am 2015-02-25] das ganze Dokument</p>	1-3
A	<p>RAJABI L ET AL: "Acetophenones with selective antimycobacterial activity", LETTERS IN APPLIED MICROBIOLOGY, OXFORD, GB Bd. 40, Nr. 3 1. März 2005 (2005-03-01), Seiten 212-217, XP002693043, ISSN: 1472-765X, DOI: 10.1111/J.1472-765X.2005.01657.X Gefunden im Internet: URL:http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1472-765X.2005.01657.x/full [gefunden am 2013-02-18] Tabelle 1</p>	1-3
A	<p>KR 2013 0134976 A (COSMECCA KOREA CO LTD [KR]) 10. Dezember 2013 (2013-12-10) Zusammenfassung</p>	1-3
A	<p>JP H07 206645 A (POLA CHEM IND INC; TSUJI KUNIO) 8. August 1995 (1995-08-08) Zusammenfassung</p>	1-3
X,P	<p>EP 2 774 604 A1 (SYMRISE AG [DE]) 10. September 2014 (2014-09-10) Ansprüche; Beispiele</p>	1-3
X,P	<p>EP 2 774 481 A1 (SYMRISE AG [DE]) 10. September 2014 (2014-09-10) Tabelle XXXVIII</p>	1-3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/051553

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013120829 A2	22-08-2013	AU 2013220502 A1	31-07-2014
		DE 102012002951 A1	22-08-2013
		EP 2814451 A2	24-12-2014
		US 2015038592 A1	05-02-2015
		WO 2013120829 A2	22-08-2013

WO 03070200 A1	28-08-2003	DE 10207270 A1	11-09-2003
		WO 03070200 A1	28-08-2003

KR 20130134976 A	10-12-2013	KEINE	

JP H07206645 A	08-08-1995	KEINE	

EP 2774604 A1	10-09-2014	EP 2774604 A1	10-09-2014
		JP 2014172909 A	22-09-2014
		WO 2014135666 A1	12-09-2014

EP 2774481 A1	10-09-2014	EP 2774481 A1	10-09-2014
		JP 2014172908 A	22-09-2014
		WO 2014135650 A1	12-09-2014
