
Octrooiraad



⑫ A Terinzagelegging ⑪ 8800277

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **UV-straling met golflengten tussen 280 en 400 nm filtrerende cosmetische compositie in de vorm van een olie-in-water emulsie.**
- ⑤1 Int.Cl.: A61K7/44.
- ⑦1 Aanvrager: Société Anonyme dite: L'Oréal te Parijs, Frankrijk.
- ⑦4 Gem.: Ir. Th.A.H.J. Smulders c.s.
Vereenigde Octroobureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8800277.
- ②2 Ingediend 5 februari 1988.
- ③2 Voorrang vanaf 6 februari 1987.
- ③3 Land van voorrang: Luxemburg (LU).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 86762 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 1 september 1988.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

UV-straling met golflengten tussen 280 en 400 nm filtrerende cosmetische compositie in de vorm van een olie-in-water emulsie.

De uitvinding heeft betrekking op een ultraviolette straling filtrerende cosmetische compositie in de vorm van een olie-in-water emulsie, die in combinatie een in water oplosbaar UV-A filter en een in olie oplosbaar UV-B filter bevat, die zodanig zijn gekozen dat zij de beschermingsindex van de filtrerende compositie doen toenemen, alsmede op het gebruik van deze compositie ter bescherming van de menselijke opperhuid tegen ultraviolette straling.

Het is bekend dat lichtstraling met golflengten tussen 280 en 400 nanometer bruinkleuring van de menselijke opperhuid kan veroorzaken en dat straling met golflengten tussen 280 en 320 nanometer, bekend onder de aanduiding UV-B, kunnen leiden tot roodkleuring en verbranding van de huid, hetgeen schadelijk kan zijn voor de ontwikkeling van een bruine kleur.

Hoewel UV-B straling met golflengten tussen 280 en 320 nm geen overwegende rol spelen bij de roodkleuring van de huid door zonnebrand en daarom moet worden gefiltreerd, is evenzeer juist dat UV-A straling met golflengten tussen 320 en 400 nm, die de bruinkleuring van de huid veroorzaken, tevens kunnen leiden tot een verandering van de huid, met name in het geval van een gevoelige huid of van een huid, die continu aan zonnestraling is blootgesteld. UV-A straling veroorzaakt in het bijzonder een verlies van elasticiteit van de huid en de verschijning van rimpels, die tot een voortijdige veroudering leiden. Zulke straling begunstigt het op gang komen van de erythematische reactie of versterkt deze reactie bij bepaalde individuen en kan zelfs leiden tot fototoxische of fotoallergische reacties.

Het zou daarom voordelig kunnen zijn de totale straling met golflengten tussen 280 en 400 nm te filtreren.

Men heeft reeds het gebruik voorgesteld van actieve verbindingen, die UV-straling binnen een groot golflengten-

traject sterk absorberen, in het bijzonder derivaten van ben-
zeen [di(methylideenkamfer)]7, gesulfoneerd aan de methyl-
groep in de 10-positie van het kamfer, zoals beschreven in
het Franse octrooischrift 2.528.420. Deze filters absorberen
5 UV-straling met golflengten tussen 280 en 400 nm met absorp-
tiemaxima tussen 320 en 400 nm voor verbindingen, waarvan de
methylideenkamfergroepen zich in para-positie bevinden ten
opzichte van de benzeenkern, en in het bijzonder rond 345 nm.

De doeltreffendheid van cosmetische compositie, die
10 zulke UV filters met breed spectrum bevatten, uitgedrukt door
de beschermingsfactor tegen zonnebrand, die gewoonlijk "be-
schermingsindex of BI" wordt genoemd, is goed, maar blijkt
toch onvoldoende voor de zeer gevoelige of continu aan zonne-
straling blootgestelde huid.

15 De beschermingsindex of BI kan worden weergegeven als
de verhouding tussen de bestralingsduur, die met het UV fil-
ter nodig is voor het bereiken van de erythematische drempel,
tot de bestralingsduur, die nodig is om zonder UV filter de
erythematische drempel te bereiken.

20 Een ander voorstel betreft sulfonamide derivaten van
3-benzylideenkamfer, zoals beschreven in het Franse octrooi-
schrift 2.529.887, in het bijzonder N-(2-ethylhexyl)4-(3'-
methylideenkamfer)benzeensulfonamide. Deze filters vertonen
sterke absorptie van UV straling met golflengten tussen 280
25 en 380 nm met absorptiemaxima meestal tussen 280 en 320 nm,
waarbij het genoemde N-(2-ethylhexyl)4-(3'-methylideenkamfer)
benzeensulfonamide een absorptiemaximum bij 294 nm vertoont.

Niettemin is de beschermingsindex van cosmetische
compositie, die het laatstgenoemde filter bevatten, nog on-
30 voldoende in het geval van een uiterst gevoelige huid.

Uit industrieel oogpunt is het natuurlijk voordelig
te kunnen beschikken over UV filters die in geringe concentra-
ties zonnebrandcomposities met een hoge beschermingsindex
kunnen opleveren.

35 Er werd nu gevonden dat door combinatie van het deri-
vaat van benzeen/[u>di(methylideenkamfer)]7, gesulfoneerd aan de

. 880 0277

methylgroep op de 10-positie van de kamfergroep en bestaande uit benzeen 1,4- $\bar{d}$ i(3-methylideenkamfomethylsulfonzuur)]7, welke verbinding een UV-A filter is met een absorptiemaximum bij 342 nm, met een sulfonamide, afgeleid van 3-benzylideenkamfer en bestaande uit N-(2-ethylhexyl)4-(3'-methylideenkamfer)benzeensulfonamide, welke verbinding een UV-B filter is met een absorptiemaximum bij 294 nm in een olie-in-water emulsie, die een bepaalde concentratie van de twee genoemde filterverbindingen in combinatie bevat, verrassenderwijze een beschermingsindex wordt verkregen, die groter is dan de beschermingsindices van olie-in-water emulsies, die de ene of de andere van de beide filterverbindingen in dezelfde concentratie en in hetzelfde dragermateriaal bevatten.

De uitvinding heeft derhalve betrekking op een cosmetische compositie, die ultraviolette straling met golflengten tussen 280 en 400 nm filtreert, bevattende in een olie-in-water emulsie benzeen 1,4- $\bar{d}$ i(3-methylideenkamfomethylsulfonzuur)]7, geheel of gedeeltelijk geneutraliseerd, in combinatie met N-(2-ethylhexyl)4-(3'-methylideenkamfer)benzeensulfonamide.

De uitvinding heeft eveneens betrekking op een werkwijze voor het beschermen van de menselijke opperhuid tegen ultraviolette straling met golflengten tussen 280 en 400 nm, welke werkwijze hierin bestaat dat op de huid een doeltreffende hoeveelheid wordt aangebracht van de eerder genoemde cosmetische compositie in de vorm van een olie-in-water emulsie, die een combinatie bevat van benzeen 1,4- $\bar{d}$ i(3-methylideenkamfomethylsulfonzuur)]7, geheel of gedeeltelijk geneutraliseerd, en N-(2-ethylhexyl)4-(3'-methylideenkamfer)benzeensulfonamide.

Voor de neutralisatie van het benzeen 1,4- $\bar{d}$ i(3-methylideenkamfomethylsulfonzuur)]7 kunnen alkalimetaaloxiden in het bijzonder van natrium of kalium, ammoniak of alkanolaminen worden gebruikt, waarbij diëthanolamine de voorkeur heeft.

De composities volgens de uitvinding hebben als ver-

. 8800277

dere voordelen dat zij thermisch en fotochemisch stabiel zijn, niet toxisch zijn en volkomen onschadelijk zijn voor de huid.

De olie-in-water emulsies volgens de uitvinding bevatten geheel of gedeeltelijk geneutraliseerd benzeen 1,4-
5 [di(3-methylideenkamfomethylsulfonzuur)], welke verbinding in de waterige fase van de emulsie oplosbaar is. De verbinding wordt toegepast, berekend als zuur, in hoeveelheden van 0,1-10 gew.%, bij voorkeur van 0,5-7,5 gew.% en in het bijzonder van 2-5 gew.%, berekend op het totale gewicht van de
10 compositie.

De olie-in-water emulsies volgens de uitvinding bevatten N-(2-ethylhexyl) 4-(3'-methylideenkamfer)benzeensulfonamide, welke verbinding oplosbaar is in de oliefase van de emulsie en wordt toegepast in hoeveelheden van 0,5-10 gew.%,
15 bij voorkeur 1-10 gew.% en in het bijzonder van 2-5 gew.%, berekend op het totale gewicht van de compositie.

De pH van de emulsies is gelegen tussen 4 en 9 en bij voorkeur tussen 5,5 en 8. De pH kan worden aangepast met behulp van een gebruikelijk alkalisch of zuurmakend middel.

20 De vette fase van de olie-in-water emulsies volgens de uitvinding maakt ongeveer 15-60 gew.% uit van de totale emulsie en is samengesteld uit vetlichamen, zoals:

- minerale oliën zoals vasaline-olie,
- al dan niet gemodificeerde plantaardige of dierlijke
25 oliën, zoals amandelolie, avocadoolie, calofyllumolie, ricinusolie, olijfolie, lanoline en derivaten daarvan, perhydro-squaleen, arachideolie, tarwekiemenolie, lijnolie, jojobaolie, abrikozenpittenolie, notenolie, palmolie, pistache-olie, sesamolie, raapolie, maiskiemolie, perzikpittenolie, tuinpa-
30 paverolie, denneolie, sojaolie, copraolie, hazelnotenolie, druivenpittenolie of zonnebloemolie,

- ester van verzadigde of onverzadigde vetzuren of synthetische oliën zoals ethyl- of isopropylpalmitaat, alkylmyristaten zoals isopropyl-, butyl- en cetylmyristaat, hexyl-
35 steeraat, triglyceriden van C₈-C₁₈ vetzuren, cetylricinoleaat, stearyl-octanoaat, cetostearyl-ethyl-2 hexanoaat, esters

. 880 0277

van vetzuren en glycerol, gehydrogeneerd polyisobuteen.

De oliefase van de emulsies volgens de uitvinding kan ook bepaalde wassen bevatten, zoals carnaubawas, bijenwas, ozokeriet, candelillawas en microkristallijne wassen, of
5 siliconenoliën, bijvoorbeeld dimethylpolysiloxan, of ook esters van vetzuren en C_{12} - C_{18} vetalkoholen.

De waterige fase van de olie-in-water emulsies volgens de uitvinding vormt ongeveer 40-85 gew.% van de emulsie.

De waterige fase van de emulsies volgens de uitvinding kan ook mono-alkoholen of polyalkoholen met 1-6 koolstofatomen bevatten. Bijzondere voorkeur verdienen ethanol, isopropanol, propyleenglycol en glycerol.

De emulgatoren zijn hetzij in de oliefase, hetzij in de waterige fase aanwezig, ofwel in beide fasen tegelijkertijd als een mengsel wordt gebruikt.
15

De hoeveelheid emulgator bedraagt in het algemeen 1-15 gew.%, berekend op de emulsie.

De emulgatoren worden gekozen uit:

- gepolyoxyethyleerde (C_8 - C_{12} alkyl) fenolen, die 9-15
20 mol ethyleenoxyde bevatten;

- gepolyoxyethyleerde C_{12} - C_{18} vetalkoholen, die ten minste 4 en bij voorkeur 4-35 ethoxy-eenheden bevatten;

- gepolyglyceroleerde C_{10} - C_{18} vetalkoholen, die 4-10 glyceroleenheden bevatten;

25 - ester van gepolyethoxyeerde en gepolyglyceroleerde C_{12} - C_{18} vetzuren;

- gepolyethoxyeerde sorbitanesters van C_{12} - C_{18} vetzuren, die 10-20 mol ethyleenoxyde bevatten,

- propyleenoxyde/ethyleenoxyde copolymeren,

30 - soja- of eigeellecithine;

- polyethyleenglycolesters van C_{12} - C_{18} vetzuren, die ten minste 2 en bij voorkeur 4-10 ethoxy-eenheden bevatten;

- gepolyoxyethyleerde ricinusolie, die 10-60 mol ethyleenoxyde bevatten;

35 - sucroglyceriden;

- zepen;

. 8800277

- fosforzuuresters van vetalkoholen;
- eventueel geoxyethyleerde vetalkoholsulfaten;
- gepolyoxyethyleerde lanolinealkoholen, die ten minste 4 ethoxy-eenheden bevatten.

5 De olie-in-water emulsies volgens de uitvinding kunnen verder verdikkingsmiddelen, verzachtingsmiddelen bevochtigingsmiddelen, capillair actieve verbindingen, conserveringsmiddelen, anti-schuimmiddelen, parfums, kleurmiddelen of pigmenten voor het kleuren van de compositie zelf of de
10 huid, of andere gewoonlijk in cosmetische middelen toegepaste componenten bevatten.

De olie-in-water emulsies kunnen diverse vormen hebben, zoals een melk, een crème, of een aerosol.

De emulsies kunnen desgewenst naast de combinatie van
15 de twee filterstoffen volgens de uitvinding ook andere bekende in water oplosbare of in olie oplosbare UV filterstoffen bevatten, zoals bijvoorbeeld koffie-olie, derivaten van salicylzuur, derivaten van kaneelzuur, esters en derivaten van p-aminobenzoezuur, anthranilaten, derivaten van benzo-
20 fenon, derivaten van kamfer, zoals p-methylbenzylideenkamfer, derivaten van dibenzoylmethaan, derivaten van benzotriazool, derivaten van benzoxazool en derivaten van benzimidazool.

De uitvinding wordt aan de hand van de volgende niet-beperkende voorbeelden nader toegelicht.

25 VOORBEELD I

Men bereidt de volgende zonnebrandcompositie:

A - oliefase:

- | | | |
|----|---|-------|
| - | lanoline | 8,0 g |
| - | triëster van glycerol en C ₁₀ -C ₁₈ vet- | |
| 30 | zuur | 5,5 g |
| - | ester van gepolyethoxyleerd oliezuur en glycerol, in de handel verkrijgbaar onder de merknaam "LABRAFIL M 1969 CS" (GATTEFOSSE) | 3,0 g |
| 35 | - mengsel van glycerylstearaat en steeraat van polyethyleenglycol 100 | 5,0 g |

. 880 0277

	-	cetylalkohol	1,0 g
	-	stearinezuur	2,5 g
	-	triethanolamine	0,2 g
5	-	mengsel van cetylfosfaat en van cetyl/diethanolaminefosfaat, in de handel verkrijgbaar onder de merknaam "AMPHISOL" (GIVAUDAN)	0,5 g
	-	mengsel van cetostearylethyl-2-hexanoaat en isopropylmyristaat	4,0 g
10	-	zonnebloemolie	4,0 g
	-	N-(2-ethylhexyl) 4-(3'methylideen-kamfer)benzeensulfonamide	2,5 g
	-	parfum, conserveringsmiddel naar behoefte	
15			36,2 g
	B- <u>waterige fase</u>		
	-	benzeen 1,4-di(3-ethylideenkamfo-methylsulfonzuur)	2,5 g
	-	triethanolamine	1,7 g
20	-	conserveringsmiddel naar behoefte	
	-	water	59,6 g

De emulsie wordt verkregen door toevoeging van de
oliefase A met een temperatuur van ongeveer 80°C onder krach-
25 tig roeren aan de waterige fase B, die op dezelfde tempera-
tuur is gebracht. Men verkrijgt een olie-in-water emul-
sie in de vorm van een crème.

.8800277

VOORBEELD II

Men bereidt de volgende zonnebrandcompositie:

A-oliefase

5	-	niet zelf emulgerend glycerolmono-	
		en distearaat	2 g
	-	polydimethylsiloxan	1,5 g
	-	cetylalkohol	1,5 g
10	-	Miglyol 812: triglyceriden van C ₈ -C ₁₂	
		vetzuren	30 g
	-	cetylstearylalkohol	5,6 g
	-	cetylstearylalkohol, geëthoxyleerd	
15		met 33 mol ethyleenoxye	1,4 g
	-	N-(2-ethylhexyl) 4-(3'methylideenkam-	
		fer)benzeensulfonamide	2,5 g
	-	parfum, conserveringsmiddel naar	
		behoefte	
			44,5 g

B-waterige fase:

20	-	benzeen 1,4-/di(3-methylideenkamfo-	
		methylsulfonzuur)7	2,5 g
	-	trimethanolamine	1,7 g
	-	glycerol	20 g
	-	conserveringsmiddel naar behoefte	
	-	water	31,30 g

De emulsie wordt op dezelfde wijze verkregen als in
 25 voorbeeld I. Men verkrijgt een olie-in-water emulsie in de
 vorm van een crème.

. 880 0277

VOORBEELD III

Men bereidt de volgende zonnebrandcompositie:

A-oliefase:

	- lanoline	8,0 g
5	- triëster van glycerol en C ₁₀ -C ₁₈ vet- zuur	5,50 g
	- ester van gepolyethoxyleerd oliezuur en glycerol, in de handel verkrijgbaar onder de merknaam "LABRAFIL M 1969 CS"	
10	(GATTEFOSSE)	3,00 g
	- mengsel van glycerylstearaat en stea- raat van polyethyleenglycol 100	5,00 g
	- cetylalkohol	1,00 g
	- stearinezuur	2,50 g
15	- triethanolamine	0,20 g
	- mengsel van cetylfosfaat en cetyl/di- ethanolaminefosfaat, in de handel ver- krijgbaar onder de merknaam "AMPHISOL"	
	(GIVAUDAN)	0,50 g
20	- mengsel van cetostearylethyl-2 hexa- noaat en isopropylmyristaat	4,00 g
	- zonnebloemolie	4,00 g
	- N-(2-ethylhexyl) 4-(3'-methylideen- kamfer)benzeensulfonamide	1,20 g
25	- parfum, conserveringsmiddel naar be- hoefte	
		34,90 g

B-waterige fase

	- Benzeen 1,4-[-di(3-methylideenkamfo- methylsulfonzuur)] ₇	1,20 g
30	- triethanolamine	0,72 g
	- conserveringsmiddel naar behoefte	
	- water	65,10 g

De emulsie wordt bereid door toevoeging van de olie-
fase A met een temperatuur van ongeveer 80°C onder krachtig

. 8800277

roeren aan de waterige fase B, die op dezelfde temperatuur is gebracht.

Men verkrijgt een olie-in-water emulsie in de vorm van een crème.

C O N C L U S I E S.

1. Kosmetische compositie in de vorm van een olie-in-water emulsie, die ultraviolette straling met golflengten tussen 280 en 400 nm filtreert, gekenmerkt door een combinatie van geheel of gedeeltelijk geneutraliseerde benzeen 1,4-
5 $\text{[di(3-methylideenkamfomethylsulfonzuur)]}$ en N-(2-ethylhexyl) 4-(3'-methylideenkamfer)benzeensulfonamide.
2. Compositie volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de compositie 0,1-10 gew.% benzeen 1,4- $\text{[di(3-methylideenkamfomethylsulfonzuur)]}$ voor gehele of gedeeltelijke neutralisatie daarvan en 0,5-10 gew.% N-(2-ethylhexyl) 4-(3'-methylideenkamfer) benzeensulfonamide bevat, berekend op het gewicht van de totale emulsie.
3. Compositie volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de compositie 2-5 gew.% benzeen 1,4- $\text{[di(3-methylideenkamfomethylsulfonzuur)]}$ voor gehele of gedeeltelijke neutralisatie daarvan en 2-5 gew.% N-(2-ethylhexyl) 4-(3'-methylideenkamfer) benzeensulfonamide bevat, berekend op het gewicht van de totale emulsie.
4. Compositie volgens een der conclusies 1-3, met het
20 kenmerk, dat het benzeen 1,4- $\text{[di(3-methylideenkamfomethylsulfonzuur)]}$ geheel of gedeeltelijk is geneutraliseerd door alkalimetaalhydroxyde, ammoniak of een alkanolamine.
5. Compositie volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de compositie een pH tussen 4 en 9, bij voor-
25 keur tussen 5,5 en 8 heeft.
6. Compositie volgens een der conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de oliefase van de emulsie ongeveer 15-60% en de waterige fase ongeveer 40-85 gew.% van de totale emulsie uitmaakt.
- 30 7. Compositie volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat de oliefase van de emulsie bestaat uit vetli-
chamen, gekozen uit minerale oliën en wassen, al dan niet

.8800277

gemodificeerde plantaardige of dierlijke oliën, esters van verzadigde of onverzadigde vetzuren, synthetische oliën, vetalkoholen en C_{12} - C_{18} vetzuren.

8. Compositie volgens een der conclusies 1-7, met het kenmerk, dat de waterige fase van de emulsie behalve water monoalkoholen of polyalkoholen met 1-6 koolstofatomen bevat.

9. Compositie volgens een der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat de hoeveelheid emulgator 1-15 gew.% bedraagt, berekend op de totale emulsie, welke emulgators zijn opgelost in de oliefase of in de waterige fase of verdeeld zijn over beide fasen.

10. Compositie volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de emulgators zijn gekozen uit gepolyoxyleerde (C_8 - C_{12} alkyl) fenolen, bevattende 9-15 mol ethyleenoxyde, gepolyoxyethyleerde C_{12} - C_{18} vetalkoholen, bevattende ten minste 4 ethoxy-eenheden, gepolyglyceroleerde C_{10} - C_{18} vetalkoholen, bevattende 4-10 glyceroleenheden, gepolyoxyethyleerde en gepolyglyceroleerde esters van C_{12} - C_{18} vetzuren, gepolyoxyethyleerde sorbitanesters van C_{12} - C_{18} vetzuren, bevattende 10-20 mol ethyleenoxyde, propyleenoxyde/ethyleenoxyde copolymeren, soja- of eigeellecithine, polyethyleenglycolesters van C_{12} - C_{18} vetzuren, bevattende ten minste 2 ethoxy-eenheden, gepolyoxyethyleerde ricinusolie, bevattende 10-60 mol ethyleenoxyde, zepen, fosforzuuresters van vetalkoholen, eventueel geoxyethyleerde vetalkoholsulfaten, gepolyoxyethyleerde lanolinealkoholen, bevattende ten minste 4 ethoxy-eenheden, en sucroglyceriden.

11. Compositie volgens een der conclusies 1-10, met het kenmerk, dat de compositie tevens verdikkingsmiddelen, verzachtingsmiddelen, bevochtigingsmiddelen, capillair actieve verbindingen, conserveringsmiddelen, anti-schuimmiddelen, parfums, kleurmiddelen en pigmenten bevat.

12. Compositie volgens een der conclusies 1-11, met het kenmerk, dat de compositie tevens andere in water oplosbare en in olie oplosbare UV filterstoffen bevat, gekozen uit kofie-olie, salicylzuurderivaten, kaneelzuurderivaten, esters

en derivaten van p-aminobenzoezuur, anthranilaten, benzo-
fenonderivaten, kamferderivaten, dibenzoylmethaanderivaten,
benzotriazoolderivaten, benzoxazoolderivaten, benimidazool-
derivaten.

5 13. Compositie volgens een der conclusies 1-12, met het
kenmerk, dat de compositie de vorm heeft van een melk of
crème.

14. Werkwijze ter bescherming van de menselijke opperhuid
tegen ultraviolette straling met golflengten tussen 280 en
10 400 nm, met het kenmerk, dat op de huid een doeltreffende
hoeveelheid wordt aangebracht van een filtrerende kosmeti-
sche compositie in de vorm van een olie-in-water emulsie,
bevattende in combinatie benzeen 1,4-[di(3-methylideenkam-
fomethylsulfonzuur)]₂, dat geheel of gedeeltelijk is geneutra-
15 liseerd, en N-(2-ethylhexyl) 4-(3'-methylideenkamfer)benzeen-
sulfonamide.