

(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
2. Dezember 2004 (02.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/104111 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09C 3/06**, A61K 7/40
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/005367
- (22) Internationales Anmeldedatum:
22. Mai 2003 (22.05.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **KEMIRA PIGMENTS OY** [FI/FI]; FIN-28840 Pori (FI).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DAHMS, Gerd** [DE/DE]; Koopmannstrasse 59a, 47138 Duisburg (DE). **SEIDEL, Holger** [DE/DE]; Im Hort 43, 47055 Duisburg (DE). **ANTINLUOMA, Olli-Pekka** [FI/FI]; Kalevanpuisto 4 B, FIN-28120 Pori (FI). **MULTISILTA, Riku** [FI/FI]; Uusikoivistontie 35, FIN-28130 Pori (FI).
- (74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck, Bösl, Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: INORGANIC LIGHT-ABSORBING MICROPIGMENTS AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ANORGANISCHE LICHTABSORBIERENDE MICROPIGMENTE UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to inorganic light-absorbing micro-pigments to which aluminium phosphates are applied and which are used for light stabilisers or for cosmetic emulsions.

(57) Zusammenfassung: Anorganische lichtabsorbierenden Micropigmente, auf die Aluminiumphosphate aufgebracht sind, werden in Lichtschutzmitteln oder kosmetischen Emulsionen eingesetzt.

WO 2004/104111 A1

Anorganische lichtabsorbierende Micropigmente und deren Verwendung

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung von anorganischen lichtabsorbierenden Micropigmenten in Lichtschutzmitteln oder kosmetischen Emulsionen, geeignete anorganische lichtabsorbierende Pigmente oder Micropigmente und Verfahren zu deren
10 Herstellung.

15

Seit längerer Zeit sind Lichtschutzmittel und kosmetische Emulsionen bekannt, die mikronisiertes Titandioxid als Micropigment enthalten. Neben organischen Lichtschutzfiltern dient das mikronisierte bzw. mikrofeine Titandioxid dazu, Licht zu
absorbieren und zu reflektieren. Bei üblichen Anwendungen kommt es insbesondere auf einen UVA- und UVB-Schutz der Lichtschutzmittel an, die eine entsprechende UV-A- und UV-B-absorbierende Wirkung aufweisen sollen.

20

Aufgrund der zunehmenden UV-Exposition der menschlichen Haut steigt die Nachfrage an wirksameren Lichtschutzmitteln bzw. Sonnenschutzmitteln, die eine verbesserte UV-A und UV-B-Absorption bewirken. Die Sonnenschutzmittel enthalten UV-Absorber oder Lichtfilter, die die UV-Strahlung im Allgemeinen durch so genannte strahlungslose Desaktivierung in unschädliche Wärme umwandeln. Als organische Substanzen kommen
hierbei in erster Linie Benzophenon-Derivate, Hydroxynaphthochinone,
25 Phenylbenzoxazole und Phenylbenzimidazole, Digalloyltriolate, Aminobenzoessäureester, Salicylsäureester, alicyclische Dienone, Zimtsäureester, Benzalazin usw. in Frage. Da mit organischen Lichtschutzfiltern häufig keine sehr hohen Licht- oder Sonnenschutzfaktoren erreicht werden, und diese sich häufig unter UV-Bestrahlung zersetzen oder nach dem Auftragen auf die Haut unerwünschte Penetrationseigenschaften zeigen, werden Licht-
30 oder Sonnenschutzformulierungen üblicherweise auch anorganische lichtabsorbierende Pigmente, insbesondere anorganische lichtabsorbierende Micropigmente zugesetzt. Beispiele geeigneter anorganischer Pigmente bzw. Micropigmente sind Titandioxid, Ceroxid, Zirkonoxid. Diese Pigmente absorbieren und reflektieren die Strahlung. Hierbei wirken die Micropigmente jedoch häufig als Halbleiter, so dass Elektronen vom Valenz- in
35 das Leitfähigkeitsband überführt werden. Durch den damit verbundenen Elektronenbedarf wirken diese lichtaktivierten Micropigmente als Oxidantien, die eine hautschädigende

- 2 -

Wirkung entfalten können. Dies vermindert die vorteilhafte Wirkung üblicher anorganischer lichtabsorbierender Micropigmente. Durch die Behandlung der Oberfläche (Calcinierung und/oder Hydrophobierung mit Alkylsilanen) werden die reaktiven Zentren so markiert, dass keine photochemischen Prozesse mehr ablaufen können. Die Maskierung
5 gelingt aber meistens nur teilweise, so dass immer noch reaktive Zentren übrige bleiben.

Fernerhin ist bekannt, dass microfeines TiO_2 zusammen mit organischen Lichtschutzfiltern wie Octylmethoxycinnamat antagonistische Effekte zeigt. Dies schränkt den Einsatz von TiO_2 stark ein.

10

Weiterhin agglomerieren übliche Micropigmente häufig bereits bei der Formulierung des Sonnenschutzmittels, beispielsweise eines Sonnenöls, einer Sonnenmilch, einer Sonnencreme, eines Sonnengelees, einer Sonnenlotion, eines Sonnensprayöls oder einer Sonnensprayemulsion, oder nach der Anwendung auf die Haut. Die Bildung größerer
15 Teilchen verringert jedoch deren Wirkung als Sonnenschutzmittel und führt zudem zu einem unerwünschten Weißeln auf der Haut.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von anorganischen lichtabsorbierenden Pigmenten, insbesondere Micropigmenten, die die Nachteile der
20 bekannten Pigmente bzw. Micropigmente vermeiden und insbesondere eine verminderte Oxidationswirkung zeigen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung von anorganischen lichtabsorbierenden Micropigmenten, auf die Aluminiumphosphate aufgebracht sind, in
25 Lichtschutzmitteln oder kosmetischen Emulsionen.

Die Micropigmente können dabei aus allen geeigneten anorganischen lichtabsorbierenden Micropigmenten ausgewählt sein. Vorzugsweise sind sie ausgewählt aus TiO_2 , Ce_2O_3 , ZrO_2 , ZnO und Gemischen davon. Besonders bevorzugt wird Titandioxid (TiO_2) als
30 Micropigment eingesetzt.

In den Micropigmenten beträgt die mittlere Teilchengröße vorzugsweise 5 bis 100 nm, besonders bevorzugt 10 bis 50 nm.

35 Die Aluminiumphosphate können aus allen geeigneten Aluminiumphosphaten ausgewählt sein. Man unterscheidet hierbei insbesondere Aluminiumorthophosphat (AlPO_4), Aluminiummetaphosphat ($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$), Monoaluminiumphosphat ($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$) sowie

Aluminiumpolyphosphate, die aus $\text{Al}(\text{OH})_3$ und H_3PO_4 entstehen. Erfindungsgemäß wird insbesondere Aluminiumorthophosphat, AlPO_4 , auf die anorganischen lichtabsorbierenden Micropigmente aufgebracht. Für eine weitere Beschreibung der Aluminiumphosphate kann auf Römpp, Chemielexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Stichwort
5 „Aluminiumphosphate“ verwiesen werden.

Bei dem Titandioxid kann es sich um beliebiges geeignetes Titandioxid handeln, das insbesondere mikronisiert bzw. mikrofein ist. Das Titandioxid kann unbehandelt oder vorbehandelt (gecoated durch Calcinierung, chemische oder physikalische Adsorption von
10 organischen Stoffen etc.) vorliegen.

Von Titandioxid sind drei Modifikationen bekannt, Anatas, Brookit und Rutil. Erfindungsgemäß können alle Modifikationen eingesetzt werden, bevorzugt sind jedoch Anatas, Rutil und Mischformen davon.

Titandioxid wird üblicherweise nach dem Sulfat- oder Chlorid-Verfahren hergestellt. Für eine Beschreibung geeigneter Titandioxide kann auf Römpp, Chemielexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Stichwort „Titandioxid“ verwiesen werden. Eine weitere Beschreibung geeigneter Titandioxide findet sich in US 3,981,737, US 4,375,989, US
20 5,165,995.

Das Titandioxid kann in hydrophober Form vorliegen. Dies bedeutet, dass das Titandioxid oberflächlich wasserabweisend sein kann. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, dass die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen
25 hydrophoben Schicht versehen werden. Beispielsweise kann das Titandioxid mit organischen Siliciumverbindungen wie Alkoxisilanen oberflächlich hydrophobiert werden. Derartige Pigmente sind beispielsweise in DE-A-33 14 742 beschrieben. Die hydrophobe Oberflächenmodifikation kann zusätzlich zur erfindungsgemäßen Modifikation durchgeführt werden.

Erfindungsgemäß wird das Titandioxid vorzugsweise mit 0,1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% an Aluminiumphosphaten behandelt, bezogen auf das fertige behandelte Titandioxid.

Behandlungsverfahren sind aus dem Stand der Technik bekannt und beispielsweise beschrieben in den vorstehend genannten Schriften. Die Herstellung kann durch Auffällen von Aluminiumphosphaten aus einer gelöste Aluminiumphosphate enthaltenden wässrigen

Dispersion der anorganischen, lichtabsorbierenden Pigmente erfolgen. Üblicherweise wird durch Veränderung des pH-Wertes der Dispersion (z. B. TiO_2) auf die Pigmente abgeschieden. Die Abscheidung erfolgt zum Beispiel als hydratisierte Oxide.

5 Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass Titandioxid, auf das Aluminiumphosphate aufgebracht sind, eine signifikant verminderte Photoaktivität und damit eine verbesserte Stabilität zeigt. Dies zeigt sich insbesondere in Untersuchungen, die mit dem chromametrischen Verfahren der Tayca Corporation durchgeführt werden. In diesem Verfahren werden die Titandioxid-Micropigmente im Gewichtsverhältnis 1:1 mit
10 Butylenglykol für drei Minuten vermischt. Sodann wird das Gemisch für eine Stunde dem Sonnenlicht ausgesetzt. Anschließend wird die Verfärbung des Butylenglykols mit Hilfe eines Minolta Chromameter Cr-200 untersucht. Je höher der Verfärbungsgrad und damit die Extinktionsänderung ist, um so größer ist die Photoaktivität der Titandioxid-Pigmente.

15 Bei der Untersuchung mit UV-Licht wird beispielsweise die Titandioxid/Butylenglykol-Paste auf einen Glasträger aufgebracht, der wiederum auf einen weißen Karton gelegt wird. Sodann wird von oben mit UV-Licht bestrahlt. Für eine weitere Beschreibung des chromametrischen Verfahrens kann auf eine entsprechende Produktinformation von Tayca Co. verwiesen werden.

20 Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, ist es möglich, dass die Aluminiumphosphate als elektrostatische Abstandhalter wirken. Dem Aluminium kommt dabei eine Kalzinierwirkung zu, während dem Phosphat eine Dispergierwirkung zukommt.

25 Zusätzlich zur Behandlung mit Aluminiumphosphaten können die anorganischen lichtabsorbierenden Micropigmente, insbesondere Titandioxid-Pigmente mit organischen Polymeren als sterischen Abstandhaltern beschichtet sein. Dabei kommen beliebige geeignete organische Polymere zum Einsatz, die als sterische Abstandhalter wirken. Besonders bevorzugt werden Polyvinylpyrrolidon (PVP) und dessen Copolymere
30 eingesetzt. Entsprechende Copolymere sind beispielsweise in DE-A-199 23 672 und DE-A-199 50 089 beschrieben.

Sofern eine Beschichtung mit organischen Polymeren als sterischen Abstandhaltern durchgeführt wird, beträgt die Menge an organischem Polymer vorzugsweise 0,1 bis 10
35 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die beschichteten Micropigmente. Geeignete Beschichtungsverfahren sind dem Fachmann bekannt. Die

Beschichtung kann beispielsweise durch Einbringen der Micropigmente in eine wässrige PVP-Lösung und nachfolgendes Trocknen durchgeführt werden.

Das organische Polymer kann ein beliebiges geeignetes Molekulargewicht aufweisen, 5
sofern die Wirkung als sterischer Abstandhalter aufrecht erhalten bleibt.

Das erfindungsgemäße Micropigment zeigt eine gute Abstandshaltung, was sich in niedrigen Schüttdichten zeigt. Das Micropigment agglomeriert in den Anwendungen nicht beim Auftrag auf die Haut oder beim Sprühtrocknen. Damit liegen beispielsweise in 10
Lichtschutzmitteln oder in den kosmetischen Emulsionen auch nach dem Auftrag auf die Haut fein verteilte und nicht agglomerierte Micropigmente vor. Gerade die Agglomerate beeinträchtigen sonst die Wirkung der Micropigmente als Lichtschutzmittel beträchtlich.

Die Lichtschutzmittel oder kosmetischen Emulsionen, die die erfindungsgemäßen 15
Micropigmente enthalten, weisen ein gutes Hautgefühl auf aufgrund der geringen Primärpartikelgrößen. Insbesondere entsteht kein sandiges Gefühl beim Auftrag auf die Haut.

Damit sind die erfindungsgemäßen anorganischen lichtabsorbierenden Micropigmente in 20
einer Vielzahl von Lichtschutzmitteln oder kosmetischen Emulsionen vorteilhaft einsetzbar. Die Erfindung betrifft auch Lichtschutzmittel oder kosmetische Emulsionen, die ein wie vorstehend definiertes anorganisches lichtabsorbierendes Micropigment enthalten. Der Gehalt an Micropigmenten in diesen Lichtschutzmitteln oder kosmetischen Emulsionen beträgt vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, 25
bezogen auf das gesamte Lichtschutzmittel oder die gesamte kosmetische Emulsion.

Lichtschutzmittel können dabei beispielsweise als Sonnen-Öl, -milch(Emulsion), -creme, -gelee, -lotion, -sprayöl oder -sprayemulsion formuliert werden. Die Lichtschutzmittel oder kosmetischen Emulsionen können beispielsweise in Forme einer OW-, WO-, PO-, 30
POW-Emulsion oder anderen multiplen-Emulsion vorliegen.

Die Lichtschutzmittel oder kosmetischen Emulsionen können weitere Komponenten enthalten wie kosmetisch oder pharmazeutisch wirksame Substanzen, organische wasserlösliche Lichtschutzfilter, andere, hydrophil beschichtete Mikropigmente, 35
Elektrolyte, Glycerin, Polyethylenglykol, Propylenglykol, Bariumsulfat, Alkohole, Wachse, Metallseifen wie Magnesiumstearat, Vaseline oder andere Inhaltsstoffe.

Beispielsweise können weiterhin Parfums, Parfumöle oder -aromen zugesetzt werden. Geeignete Zusatzstoffe sind im Folgenden beispielhaft aufgeführt.

5 Geeignet sind kosmetische Wirkstoffe, die insbesondere oxidations- oder hydrolyseempfindlich sind wie beispielsweise Polyphenole. Hier seien genannt Catechine (wie Epicatechin, Epicatechin-3gallat, Epigallocatechin, Epigallocatechin-3-gallat), Flavonoide (wie Luteolin, Apigenin, Rutin, Quercitin, Fisetin, Kaempferol, Rhametin), Isoflavone (wie Genistein, Daidzein, Glycitein, Prunetin), Cumarine (wie Daphnetin, Umbelliferon), Emodin, Resveratrol, Oregonin.

10

Geeignet sind Vitamine wie Retinol, Tocopherol, Ascorbinsäure, Riboflavin, Pyridoxin.

Geeignet sind ferner Gesamtextrakte aus Pflanzen, die u. a. obige Moleküle oder Molekülklassen enthalten.

15

Bei den Wirkstoffen handelt es sich gemäß einer Ausführungsform der Erfindung um Lichtschutzfilter. Diese können als organische Lichtschutzfilter bei Raumtemperatur (25 °C) in flüssiger oder fester Form vorliegen. Geeignete Lichtschutzfilter (UV-Filter) sind beispielsweise Verbindungen auf Basis von Benzophenon, Diphenylcyanacrylat oder p-Aminobenzoesäure. Konkrete Beispiele sind (INCI- oder CTFA-Bezeichnungen) 20 Benzophenone-3, Benzophenone-4, Benzophenone-2, Benzophenone-6, Benzophenone-9, Benzophenone-1, Benzophenone-11, Etocrylene, Octodrylene, PEG-25 PABA, Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid, Ethylhexyl Methoxycinnamate, Ethylhexyl Dimethyl PABA, 4-Methylbenzylidene Camphor, Butyl Methoxydibenzoylmethane, Ethylhexyl 25 Salicylate, Homosalate sowie Methylene-bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol (2,2'-Methylen-bis-{6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol}, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und 2,4,6-Trianylino-p-(carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin.

30

Weitere organische Lichtschutzfilter sind Octyltriazone, Avobenzone, Octylmethoxycinnamate, Octylsalicylate, Benzotriazole und Triazine.

35

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden als Wirkstoffe Antischuppen-Wirkstoffe eingesetzt, wie sie üblicherweise in kosmetischen oder pharmazeutischen Formulierungen vorliegen. Ein Beispiel hierfür ist Piroctone Olamine (1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-dimethylpentyl)-2(1H)-pyridone; vorzugsweise in

Kombination mit 2-Aminoethanol (1:1)). Weitere geeignete Mittel zur Behandlung von Hautschuppen sind dem Fachmann bekannt.

Die beschriebene P/O-Emulsion kann auch in Wasser oder eine Wasser-in-Öl-Emulsion emulgiert werden. Dabei resultiert eine Polyol-in-Öl-in-Wasser-Emulsion (P/O/W-Emulsion), die mindestens eine beschriebene Emulsion und zusätzlich mindestens eine wässrige Phase enthält. Derartige multiple Emulsionen können im Aufbau den in DE-A-43 41 113 beschriebenen Emulsionen entsprechen.

10 Beim Einbringen der erfindungsgemäßen P/O-Emulsion in Wasser oder wässrige Systeme kann das Gewichtsverhältnis der einzelnen Phasen in weiten Bereichen variiert werden. Vorzugsweise beträgt in der letztendlich erhaltenen P/O/W-Emulsion der Gewichtsanteil der P/O-Emulsion 0,01 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 70 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte P/O/W-Emulsion.

15 Beim Einbringen der erfindungsgemäßen P/O-Emulsion in eine O/W-Emulsion beträgt der Anteil der P/O-Emulsion vorzugsweise 0,01 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die letztendlich erhaltene P/O/W-Emulsion. In der O/W-Emulsion, die hierzu verwendet wird, beträgt der Ölanteil vorzugsweise 1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die
20 eingesetzte O/W-Emulsion. Anstelle einer P/O-Emulsion kann auch eine W/O-Emulsion eingebracht werden, was zu einer W/O/W-Emulsion führt. Die einzelnen Phasen der Emulsionen können noch übliche für die einzelnen Phasen bekannte Inhaltsstoffe aufweisen. Beispielsweise können die einzelnen Phasen weitere in diesen Phasen lösliche pharmazeutische oder kosmetische Wirkstoffe enthalten. Die wässrige Phase kann
25 beispielsweise organische lösliche Lichtschutzfilter, hydrophil gecoatetes Micropigment, Elektrolyte, Alkohole usw. enthalten. Einzelne oder alle der Phasen können zudem Feststoffe enthalten, die vorzugsweise ausgewählt sind aus Pigmenten oder Micropigmenten, Mikrosphären, Silikagel und ähnlichen Stoffen. Die Ölphase kann
30 beispielsweise organisch modifizierte Tonminerale, hydrophob gecoatete (Micro)Pigmente, organische öllösliche Lichtschutzfilter, öllösliche kosmetische Wirkstoffe, Wachse, Metallseifen wie Magnesiumstearat, Vaseline oder Gemische davon enthalten. Als (Micro)Pigmente können Titandioxid, Zinkoxid und Bariumsulfat sowie
35 Wollastonit, Kaolin, Talk, Al_2O_3 , Bismutoxidchlorid, micronisiertes Polyethylen, Glimmer, Ultramarin, Eosinfarben, Azofarbstoffe, genannt werden. Insbesondere Titandioxid oder Zinkoxid sind in der Kosmetik als Lichtschutzfilter gebräuchlich und lassen sich mittels der erfindungsgemäßen Emulsionen besonders glatt und gleichmäßig

auf die Haut auftragen. Mikrosphären oder Silicagel können als Träger für Wirkstoffe eingesetzt werden, und Wachse können beispielsweise als Grundlage für Polituren verwendet werden.

5 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen kosmetischen Emulsionen werden in der Regel Emulgatoren verwendet. Beispiele geeigneter Emulgatoren sind Glycerinester, Polyglycerinester, Sorbitanester, Sorbitolester, Fettalkohole, Propylenglykolester, Alkylglucosidester, Zuckerester, Lecithin, Silikoncopolymere, Wollwachs und ihre Mischungen und Derivate. Glycerinester, Polyglycerinester, Alkoxyolate und Fettalkohole
10 sowie Isoalkohole können sich beispielsweise ableiten von Rhizinusfettsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Stearinsäure, Myrestinsäure, Maurinsäure und Caprinsäure. Neben den genannten Estern können auch Succinate, Amide oder Ethanolamide der Fettsäuren vorliegen. Als Fettsäurealkoxyolate kommen insbesondere die Ethoxyolate, Propoxyolate oder gemischten
15 Ethoxyolate/Propoxyolate in Betracht. Ferner können Emulgatoren eingesetzt werden, die Lamellarstrukturen ausbilden. Beispiele derartiger Emulgatoren sind die physiologischen Gallensalze wie Natriumcheolat, Natriumdehydrocheolat, Natriumdeoxycheolat, Natriumglycocheolat, Natriumtaurocheolat. Tierische und pflanzliche Phospholipide wie Lecithine mit Ihren hydrierten Formen sowie Polypeptide wie Gelatine mit ihren
20 modifizierten Formen können ebenso verwendet werden.

Als synthetische grenzflächenaktive Substanzen eignen sich die Salze der Sulfobernsteinsäureester, Polyoxiethylensäurebethanester, Säurebethanester und Sorbitanether, Polyoxiethylenfettalkoholether, Polyoxiethylenstearinsäureester sowie
25 entsprechende Mischungskondensate von Polyoxiethylen-methpolyoxipropylenethern, ethoxylierte gesättigte Glyceride, partielle Fettsäure-Glyceride und Polyglycide. Beispiele geeigneter Tenside sind Biobase[®] ED und Ceralution.

Als wässrige Phase können Wasser, wässrige Lösungen oder Mischungen von Wasser mit
30 wassermischbaren Flüssigkeiten wie Glycerin oder Polyethylenglykol eingesetzt werden. Ferner können in der wässrigen Phase Elektrolyte wie Natriumchlorid enthalten sein. Falls gewünscht, können ferner viskositätserhöhende Stoffe oder Ladungsträger eingesetzt werden, wie sie in der EP-B-0605 497 beschrieben sind.

35 Die Wasserphase kann darüber hinaus Propylenglykol, Ethylenglykol und ähnliche Verbindungen sowie Derivate davon enthalten.

Die Verwendung von üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen in den Emulsionen ist dem Fachmann bekannt.

Die Erfindung betrifft nicht nur den Einsatz der beschriebenen anorganischen lichtabsorbierenden Micropigmente, sondern auch entsprechende anorganische lichtabsorbierende Pigmente, auf die Aluminiumphosphate aufgebracht sind. Die erfindungsgemäße Beschichtung der Micropigmente weist auch in anderen Anwendungsgebieten Vorteile auf, in denen größere Pigmente anstelle von Micropigmenten eingesetzt werden. Beispielsweise bei eingefärbten Kunststoffen und Papier, die jeweils anorganische lichtabsorbierende Pigmente enthalten, tritt ebenfalls das Zersetzungsproblem unter Einfluss von Licht auf. Auch in diesen Anwendungen führt der Einsatz der erfindungsgemäß beschichteten anorganischen lichtabsorbierenden Pigmente zu Vorteilen. Bei diesen Anwendungen genügt es, auf die Pigmente Aluminiumphosphate aufzubringen. Das Aufbringen von organischen Polymeren als sterischen Abstandhaltern ist häufig nicht notwendig, da bereits größere Pigmentteilchen vorliegen.

Die Erfindung betrifft auch die Kombination bestehend aus anorganischen lichtabsorbierenden Pigmenten, auf die $Al PO_4$ aufgebracht sind, und organischen Lichtschutzfiltern insbesondere Octylmethoxycinnamate. Insbesondere die Kombination aus microfeinem TiO_2 mit aufgezogenem $Al PO_4$ zeigt im Gegensatz zu konventionellen TiO_2 Qualitäten synergistische Effekte. Die anorganischen Pigmente und die organischen Lichtschutzfilter werden vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 10 bis 10 : 1 eingesetzt

Weitere Anwendungen für die erfindungsgemäßen anorganischen lichtabsorbierenden Pigmente, insbesondere Mikropigmente, sind dem Fachmann bekannt.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

30 **Beispiele**

Verfahrensschritte zur Herstellung von PO_4/PVP -oberflächenmodifiziertem Titandioxid

35 Zu Oberflächenmodifizierung wird reines, nicht-dotiertes Titandioxid eingesetzt, welches nach der Herstellung zunächst calciniert, vermahlen und daraufhin filtriert wurde. Die Mikropigment-Filterfraktion wird in Wasser aufgeschwemmt und im sauren Medium mit

Phosphat versetzt. Durch Einstellung des pH-Wertes wird eine Phosphatfällung durchgeführt, der sich ein weiterer Trocknungsprozess anschließt. Das phosphatierte Zwischenprodukt wird nun in einem weiteren Verfahrensschritt unter Rühren mit einer wässrigen Polyvinylpyrrolidon-Lösung versetzt. Der Filtrerrückstand dieser Suspension wird getrocknet und erneut filtriert.

5

Zunächst wurde die Photostabilität der erfindungsgemäßen Micropigmente gegenüber bekannten Micro- und Makropigmenten untersucht. Hierzu wurde das vorstehend beschriebene chromametrische Verfahren von Tayca Corporation angewendet.

10

Beispiel 1

Als erfindungsgemäßes Micropigment wurde ein Titandioxid-Micropigment mit einer Primärpartikelgröße im Bereich von 16 bis 24 nm eingesetzt. Die Titandioxid-Pigmente waren mit $AlPO_4$ - beschichtet. Der Gehalt an $AlPO_4$ - betrug etwa 7 Gew.-%, bestimmt als Al_2O_3 und 1 bis 1,5 Gew. % bestimmt als P_2O_5 . Die Partikel waren auch PVP-beschichtet mit 2,0 Gew.-%, bezogen auf TiO_2 .

15

Zu Vergleichszwecken wurden unterschiedliche handelsübliche Titandioxid-Pigmente eingesetzt.

20

Die Pigmente wurden im Massenverhältnis 1:2 mit Butylenglykol für drei Minuten vermischt. Die erhaltene Paste wurde für eine Stunde einer UV-Lichtquelle ausgesetzt. Der Abstand zwischen der Probe und der UV-Lichtquelle betrug 30 cm.

25

Vor und nach dem Bestrahlen wurde die Extinktion mit einem Minolta Chromameter CR-300 bestimmt. Sodann wurde der Grad an Verfärbung bestimmt, wobei ein großer Zahlenwert eine starke Verfärbung angibt. Die Verfärbung ist ein direktes Maß für die Photoaktivität der Titandioxid-Partikel. Photostabile Titandioxid-Partikel führen zu einer geringen Verfärbung in der Titandioxid/Butylenglykol-Paste.

30

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst:

Pigmentart	Hersteller	Verfärbungsgrad
erfindungsgemäß	Kemira	2,90
UV-Titan M262	Kemira	8,26

UV-Titan M212	Kemira	9,05
Cardre TiO ₂ -Si ₂	Cardre	14,11
Cardre TiO ₂ -AS	Cardre	15,27
Eusolex T 2000	Sachtleben	28,90
Tayca MT100T	Tayca Corp.	48,77

Beispiel 2:

5 Unterschiedliche Titandioxid-Mikropigmente und aus dem Stand der Technik bekannte Mikropigmente und Makropigmente wurden in Alkylbenzoat dispergiert. Als erfindungsgemäßes Micropigment wurde das in Beispiel 1 beschriebene Micropigment eingesetzt. Es wurden jeweils 10 Gew.-% Titandioxid in Alkylbenzoat dispergiert, das ein Gew.-% Ascorbylpalmitat enthielt. Die Gewichtsanteile beziehen sich auf die fertige Zusammensetzung. Als Referenz wurde eine Mischung aus 10 % Titandioxid, dispergiert
10 in Alkylbenzoat, eingesetzt. Es wurde jeweils für eine Minute vermischt.

Die Messung mit dem Minolta Chromameter CR-300 und die Bestrahlung wurde wie im Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

15

Pigmentqualität	Hersteller	Verfärbungsgrad
erfindungsgemäß	Kemira	0,71
UV-Titan M262	Kemira	1,10
UV-Titan M212	Kemira	1,28
Cardre TiO ₂ -AS	Cardre	4,00
Eusolx T 2000	Sachtleben	4,78
Tayca MT100T	Tayca Cop.	20,40

Beispiel 3:

Erfindungsgemäße Micropigmente mit unterschiedlichen AlPO₄ Mengen wurde bezüglich ihrer Photostabilität untersucht und deren Verfärbungsgrad wurde über die Zeit mit dem
20 Chromameter bestimmt. Folgende Pigmente kamen zum Einsatz

Zeit [h]:	0,0166	1	18	120
SAMPLE 7/1	0,71	1,65	1,91	3,09

SAMPLE 7/2	0,95	1,88	2,8	3,31
SAMPLE 7/6	2,91	5,63	7,53	8,07
SAMPLE7/7	1,50	2,45	4,06	5,4

Sample 7/1 enthielt 1,2 % P2O5, Sample 7/2 2,4 % P2O5. Beide Proben enthielten 2 % PVP.

Beispiel 4:

5

Im folgenden Beispiel wird der synergistische Effekt von microfeinem TiO₂ auf das AlPO₄ in Kombination mit PVP aufgezogen wurde, dargestellt (SPF = Sun Protection Factor).

in vivo SPF:			20.2 ± 2.9	11.2 ± 1.2
ratio SPF/UV-Filter:			1.5	0.83
			OW-1-3/0	OW-2-3/0
			[Gew.-%]	[Gew.-%]
Handelname	Lieferant	CTFA/INCI		
Phase A				
Ceralution H	Sasol	Behenyl alcohol, glyceryl stearate, glyceryl stearate/citrate, sodium dicocoylethylenediamine PEG-15 sulfate	5.00	5.00
Cosmacol ECI	Sasol Augusta S.p.A.	Tri-C12-13 Alkyl Citrate	2.00	2.00
Cetiol B	Cognis	Dibutyl adipate	3.00	3.00
Neo Heliopan AV	H&R	Ethylhexyl Methoxycinnamate	7.50	7.50
IPP	Cognis	Isopropyl palmitate	4.00	4.00
Vitamin E Acetat	Roche	Tocopheryl acetate	0.50	0.50
Sample 7/1	Kemira		6.00	0.00
UV-Titan M 262	Kemira	Titanium dioxide, alumina, dimethicone	0.00	6.00
Phase B				
demin. Wasser		Aqua	62.70	62.70
Ceralution F	Sasol	Sodium lauroyl lactylate, sodium dicocoylethylenediamine PEG-15 sulfate	1.00	1.00

- 13 -

Pricerine 9091	Uniqema	Glycerin	4.00	4.00
Hydrolite-5	Cosnaderm	Pentylene glycol	3.00	3.00
Keltrol	Kelco	Xanthan gum	0.30	0.30
Panthenol	Hoffmann LaRoche	Panthenol	1.00	1.00
total:			100.00	100.00

Herstellung

5 Zur Herstellung der Sonnenschutzformulierung wurden die Phasen A und B getrennt auf 60 bis 70 °C erwärmt. Sodann wurde Phase A zu B gegeben, und es wurde für zwei Stunden homogenisiert. Sodann wurde auf 40 °C abgekühlt und für weitere zwei Minuten Homogenisiert.

Patentansprüche

5

1. Verwendung von anorganischen lichtabsorbierenden Micropigmenten, auf die Aluminiumphosphate aufgebracht sind, in Lichtschutzmitteln oder kosmetischen Emulsionen.
- 10 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische lichtabsorbierende Micropigment ausgewählt ist aus TiO_2 , Ce_2O_3 , ZrO_2 , ZnO und Gemischen davon.
- 15 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Teilchengröße im anorganischen lichtabsorbierenden Micropigment 5 bis 100 nm beträgt.
- 20 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische lichtabsorbierende Micropigment zusätzlich mit organischen Polymeren als sterischen Abstandhaltern beschichtet ist.
- 25 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lichtschutzmittel oder kosmetischen Emulsionen in Form einer OW-, WO-, PO-, POW-Emulsion oder anderen multiplen Emulsion vorliegt.
- 30 6. Lichtschutzmittel oder kosmetische Emulsion, enthaltend ein anorganisches lichtabsorbierendes Micropigment, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert ist, und gegebenenfalls organische Lichtschutzfilter.
- 35 7. Lichtschutzmittel oder kosmetische Emulsion nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form einer OW-, WO-, PO-, POW-Emulsion oder anderen multiplen Emulsionen vorliegt.
8. Anorganisches lichtabsorbierendes Pigment, auf das Aluminiumphosphate aufgebracht sind.

9. Pigment nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Micropigment handelt.
- 5 10. Pigment nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mit organischen Polymeren als sterischen Abstandhaltern beschichtet ist.
- 10 11. Verfahren zur Herstellung von anorganischen lichtabsorbierenden Pigmenten nach Anspruch 8 oder 9 durch Auffällen von Aluminiumphosphaten aus einer gelöste Aluminiumphosphate enthaltenden wässrigen Dispersion der anorganischen, lichtabsorbierenden Pigmente.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/05367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09C3/06 A61K7/40

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 7 C09C A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 665 466 A (GUEZ ANNY ET AL) 9 September 1997 (1997-09-09) page 2, column 1, line 18 - line 21 page 2, column 2, line 28 - line 31 ---	8-11
X	EP 0 753 546 A (TIOXIDE GROUP SERVICES LTD) 15 January 1997 (1997-01-15) the whole document ---	8-11
A	EP 1 093 795 A (BEIERSDORF AG) 25 April 2001 (2001-04-25) cited in the application the whole document -----	1-7

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center; font-weight: bold;">30 July 2003</p>	Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center; font-weight: bold;">13/08/2003</p>
---	--

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Saldamli, S</p>
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05367

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5665466	A	09-09-1997	FR 2727125 A1	24-05-1996
			AT 194996 T	15-08-2000
			AU 680156 B2	17-07-1997
			AU 3778395 A	30-05-1996
			BR 9505277 A	21-10-1997
			CA 2163484 A1	24-05-1996
			CN 1132769 A ,B	09-10-1996
			DE 69518132 D1	31-08-2000
			DE 69518132 T2	22-03-2001
			EP 0713904 A1	29-05-1996
			ES 2151036 T3	16-12-2000
			FI 955620 A	24-05-1996
			JP 2942182 B2	30-08-1999
			JP 8225323 A	03-09-1996
			KR 180009 B1	01-04-1999
			NO 954705 A	24-05-1996
			RU 2116324 C1	27-07-1998
			US 5942281 A	24-08-1999
			ZA 9509785 A	29-05-1996
			EP 0753546	A
AU 5610196 A	23-01-1997			
CA 2180688 A1	14-01-1997			
EP 0753546 A2	15-01-1997			
GB 2303366 A ,B	19-02-1997			
GB 2333100 A ,B	14-07-1999			
GB 2333101 A ,B	14-07-1999			
JP 9031359 A	04-02-1997			
NO 962896 A	14-01-1997			
US 5785748 A	28-07-1998			
EP 1093795	A	25-04-2001	DE 19950089 A1	19-04-2001
			EP 1093795 A1	25-04-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In elektronisches Aktenzeichen
PCT/EP 03/05367

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09C3/06 A61K7/40

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09C A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 665 466 A (GUEZ ANNY ET AL) 9. September 1997 (1997-09-09) Seite 2, Spalte 1, Zeile 18 - Zeile 21 Seite 2, Spalte 2, Zeile 28 - Zeile 31 ---	8-11
X	EP 0 753 546 A (TIOXIDE GROUP SERVICES LTD) 15. Januar 1997 (1997-01-15) das ganze Dokument ---	8-11
A	EP 1 093 795 A (BEIERSDORF AG) 25. April 2001 (2001-04-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-7

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/08/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Saldamli, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/05367

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5665466	A	09-09-1997	FR 2727125 A1	24-05-1996
			AT 194996 T	15-08-2000
			AU 680156 B2	17-07-1997
			AU 3778395 A	30-05-1996
			BR 9505277 A	21-10-1997
			CA 2163484 A1	24-05-1996
			CN 1132769 A ,B	09-10-1996
			DE 69518132 D1	31-08-2000
			DE 69518132 T2	22-03-2001
			EP 0713904 A1	29-05-1996
			ES 2151036 T3	16-12-2000
			FI 955620 A	24-05-1996
			JP 2942182 B2	30-08-1999
			JP 8225323 A	03-09-1996
			KR 180009 B1	01-04-1999
			NO 954705 A	24-05-1996
			RU 2116324 C1	27-07-1998
			US 5942281 A	24-08-1999
			ZA 9509785 A	29-05-1996
			EP 0753546	A
AU 5610196 A	23-01-1997			
CA 2180688 A1	14-01-1997			
EP 0753546 A2	15-01-1997			
GB 2303366 A ,B	19-02-1997			
GB 2333100 A ,B	14-07-1999			
GB 2333101 A ,B	14-07-1999			
JP 9031359 A	04-02-1997			
NO 962896 A	14-01-1997			
US 5785748 A	28-07-1998			
EP 1093795	A	25-04-2001	DE 19950089 A1	19-04-2001
			EP 1093795 A1	25-04-2001