

(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  
22. November 2012 (22.11.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/156109 A2**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:** Nicht klassifiziert
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/053136
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
24. Februar 2012 (24.02.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
10 2011 076 149.7 19. Mai 2011 (19.05.2011) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** **ROVI COSMETICS INTERNATIONAL GMBH** [DE/DE]; Breitwiesenstr. 1, 36381 Schlüchtern (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** **BEYER, Monika** [DE/DE]; Fasanenweg 47, 61130 Nidderau-Ostheim (DE). **SACHER, Michael** [DE/DE]; Lange Straße 31, 36381 Schlüchtern (DE). **TEICHMÜLLER, Dirk** [DE/DE]; Waldstraße 38, 63589 Linsengericht (DE). **TEICHMÜLLER, Sarah** [DE/DE]; Waldstraße 38, 63589 Linsengericht (DE).
- (74) **Anwälte:** **WEBER, Roland** et al.; WSL Patentanwälte, Postfach 61 45, 65051 Wiesbaden (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**  
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) **Title:** CHARGE PROVIDERS FOR A VESICULAR CARRIER SYSTEM OF A UV PROTECTION COMPOSITION FOR THE SKIN OR HAIR

(54) **Bezeichnung:** LADUNGSGEBER FÜR EIN VESIKULÄRES TRÄGERSYSTEM EINES UV-SCHUTZMITTELS FÜR DIE HAUT ODER DIE HAARE

(57) **Abstract:** In order to provide a UV protection composition for topical application to the skin or hair, featuring a very high concentration of UV filter substance and featuring good adhesion to skin and hair, the invention proposes a UV protection composition having at least one UV filter substance, which is encapsulated in a vesicular carrier system, the UV protection composition being characterized in that the at least one UV filter substance encapsulated in the vesicular carrier system is lipophilic and the vesicular carrier system consists of vesicles which are composed of hydrophobized polysaccharides and which have a particle size of 10 to 1000 nm and also, by virtue of charge providers present within them, have a positive surface charge with a zeta potential in the range from 1 to 150 mV. Also proposed is the use of a UV protection composition of this kind in corresponding cosmetic and/or pharmaceutical formulations.

(57) **Zusammenfassung:** Um ein UV-Schutzmittel für die topische Applikation auf die Haut oder die Haare mit sehr hoher UV-Filtersubstanzkonzentration und mit einer guten Adhäsion an Haut und Haar bereitzustellen, wird erfindungsgemäß ein UV-Schutzmittel mit wenigstens einer UV-Filtersubstanz, die in einem vesikulären Trägersystem verkapselt ist, vorgeschlagen, wobei das UV-Schutzmittel dadurch gekennzeichnet ist, dass die wenigstens eine in dem vesikulären Trägersystem verkapselte UV-Filtersubstanz lipophil ist und das vesikuläre Trägersystem aus Vesikeln besteht, die aus hydrophobierten Polysacchariden aufgebaut sind und eine Teilchengröße von 10 bis 1000 nm sowie vermittels darin enthaltener Ladungsgeber eine positive Oberflächenladung mit einem Zetapotential in dem Bereich von 1 bis 150 mV aufweisen. Desweiteren wird die Verwendung eines solchen UV-Schutzmittels in entsprechenden kosmetischen und/oder pharmazeutischen Formulierungen vorgeschlagen.



WO 2012/156109 A2

-----  
**Ladungsgeber für ein vesikuläres Trägersystem**  
**eines UV-Schutzmittels für die Haut oder die Haare**  
-----

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein UV-Schutzmittel für die topische Applikation auf die Haut oder die Haare mit wenigstens einer lipophilen UV-Filtersubstanz, die in einem vesikulären, die  
10 Haut oder die Haare nicht penetrierenden Trägersystem aus hydrophobierten Polysacchariden verkapselt ist, wobei die Vesikel des Trägersystems eine positive Oberflächenladung aufweisen. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines solchen UV-Schutzmittels in entsprechenden kosmetischen und/oder pharmazeutischen Formulierungen.

15 Das für das menschliche Auge sichtbare Sonnenlicht erstreckt sich über ein Strahlungsspektrum von 400 bis 800 nm. Unterhalb von 400 nm liegt das Spektrum der UV-Strahlung (UV=Ultraviolett). Obwohl die Ultraviolettstrahlung die niederenergetischste ionisierende Strahlungsform darstellt, kann sie für dieser Strahlung exponierte Körperoberflächen schädlich sein.

20 Auf der Haut bewirken UV-A-Strahlen (320 bis 400 nm) u.a. eine Schädigung der Kollagene, wodurch die Haut an Spannkraft verliert und daher frühzeitig altern kann. Außerdem führt erhöhte Strahlenbelastung im UV-A-Bereich zu einem höheren Melanomrisiko. UV-B-Strahlen (280 bis 320 nm) führen zu entzündungsbedingter Hautrötung und verursachen den allseits bekannten Sonnenbrand.

25

Für die Haare geht mit der UV-Bestrahlung ein photochemisch induzierter Verlust von Proteinen und der Abbau des Haarfarbstoffs Melanin einher. UV-B-Strahlen sorgen dabei vor allem für morphologische Schäden am Haar, wie z.B. den Abbau von Haarproteinen, während UV-A-Strahlen besonders biochemische Veränderungen und Farbveränderungen verursachen können.

30 Aminosäuren, aus denen die Haarproteine zusammengesetzt sind, sind lichtempfindlich. Ihre photochemische Schädigung produziert freie Radikale, die ihrerseits die Proteinstruktur des Keratins und damit die Haare weiter schädigen.

Es besteht daher ein Bedarf nach UV-Schutzmitteln, um sich gegen die vorgenannten schädlichen  
35 Wirkungen des UV-Anteils im Sonnenlicht zu schützen. Solche UV-Schutzmittel werden üblicherweise auf die Haut oder auf die Haare aufgetragen, um die negativen Wirkungen der Sonnenstrahlung (wie Sonnenbrand, Hautalterung, Schädigung des Haares) zu verhindern. Hierfür enthalten die genannten UV-Schutzmittel geeignete UV-Filtersubstanzen.

Bei den UV-Filtersubstanzen wird zwischen chemischen und physikalischen UV-Filtersubstanzen unterschieden. Chemische Filtersubstanzen absorbieren energiereiche Strahlung und geben sie als energieärmere, langwelligere Strahlung oder Wärme wieder ab. Physikalische Filtersubstanzen dagegen streuen und reflektieren das Licht hauptsächlich. Da die einzelnen Substanzen in der Regel keinen Schutz über das gesamte UV-Spektrum hinweg bieten, werden meist mehrere Stoffe kombiniert.

Um einen optimalen UV-Schutz zu erlangen, muss eine möglichst hohe UV-Filtersubstanzkonzentration in einem UV-Schutzmittel vorliegen. Dies ist bei vielen herkömmlichen UV-Schutzmitteln nur bedingt in dem gewünschten Maße zufriedenstellend gewährleistet. Insbesondere werden die für einen optimalen UV-Schutz gewünschten Konzentrationen häufig dann nicht erreicht, wenn eine Kombination von zwei oder mehr verschiedenen UV-Filtersubstanzen mit synergistischem Wirkspektrum in jeweils hoher Konzentration erforderlich ist, um ein UV-Schutzmittel mit einem optimalen Breitbandschutz über verschiedene Bereiche des relevanten UV-Spektrums zu erreichen.

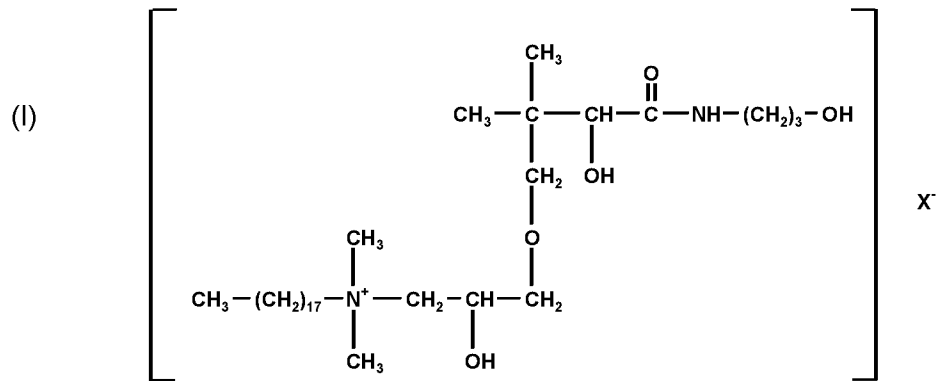
Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein UV-Schutzmittel bereitzustellen, in dem UV-Filtersubstanzen in sehr hohen Konzentrationen enthalten sein kann. Insbesondere soll es möglich sein zwei oder mehr verschiedene UV-Filtersubstanzen mit synergistischem Wirkspektrum in jeweils sehr hoher Konzentration in das UV-Schutzmittel stabil einzubringen, um ein UV-Schutzmittel mit einem optimalen Breitbandschutz über verschiedene Bereiche des relevanten UV-Spektrums zu erreichen. Desweiteren soll die Möglichkeit bestehen, Stoffe, die in der Lage sind, UV-Filtersubstanzen vor Zersetzung durch UV-Strahlung zu schützen und sie somit zu stabilisieren, sogenannte Photostabilisatoren, zusammen mit den UV-Filtersubstanzen in das UV-Schutzmittel stabil zu integrieren.

Darüber hinaus ist es gewünscht, dass das UV-Schutzmittel mit den vorgenannten Fähigkeiten auch eine gute Adhäsion an Haut und Haar bietet, um damit eine möglichst lange Verweildauer der UV-Filtersubstanzen bzw. der UV-Filtersubstanzen auf der Haut oder den Haaren zu gewährleisten. Insbesondere soll die Adhäsion so effektiv sein, dass die UV-Filtersubstanzen bzw. die UV-Filtersubstanzen auch mehrere Waschgänge auf der Haut bzw. den Haaren überdauern kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein UV-Schutzmittel der eingangs genannten Art, wobei die Vesikel aus hydrophobierten Polysacchariden eine Teilchengröße von 10 bis 1000 nm sowie eine positive Oberflächenladung mit einem Zetapotential in dem Bereich von 1 bis 150 mV aufweisen, und wobei die positive Oberflächenladung dadurch bewirkt wird, dass die Vesikel zusätzlich zu den Polysacchariden, aus denen die Vesikel aufgebaut sind, positiv geladene Mo-

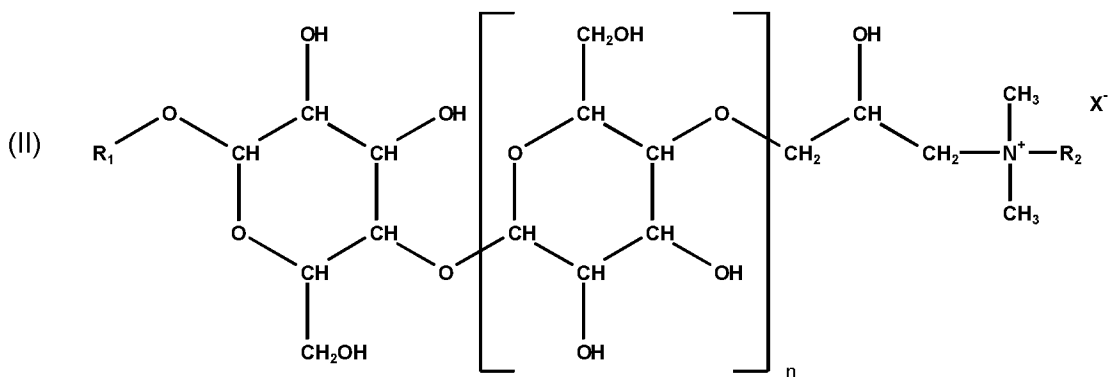
leküle als Ladungsgeber aufweisen, wobei diese Ladungsgeber unter einem oder mehreren der Folgenden Ladungsgeber a) bis f) ausgewählt sind:

- a) N-Stearyl-N,N-dimethyl-N-(2-hydroxy-3-panthenyl)propyl-ammoniumsalze mit der Formel (I),



wobei X<sup>-</sup> in den oben angegebenen Formeln (I) ein kosmetisch oder pharmazeutisch verträgliches organisches oder anorganisches Anion ist. Vorzugsweise ist X<sup>-</sup> ein Halogenidion oder das Anion einer organischen Säure, die ausgewählt ist unter einer kosmetisch oder pharmazeutisch verträglichen Carbonsäure oder Sulfonsäure. Besonders bevorzugt ist X<sup>-</sup> Bromid, Chlorid, Fluorid, Iodid, Saccharinat, Tosylat oder Methosulfat, ganz besonders bevorzugt Chlorid.

- b) Positiv geladene quaternäre Zuckerderivate ("Zuckerquats") mit der Formel (II)



Vorzugsweise verfügen die quaternären Zuckerderivate ("Zuckerquats") über Monosaccharideinheiten die 6 Kohlenstoffatome aufweisen. Besonders bevorzugt sind die Zuckerquats ausgewählt unter Glucose, Fructose, Mannose und/oder Galactose. Bei besonders bevorzugten Ausführungsformen liegen die Monosaccharide als Disaccharideinheiten vor. Insbesondere sind Zuckerquats bevorzugt, bei denen die Monosaccharide die Disaccharideinheiten Maltose und/oder Lactose bilden.

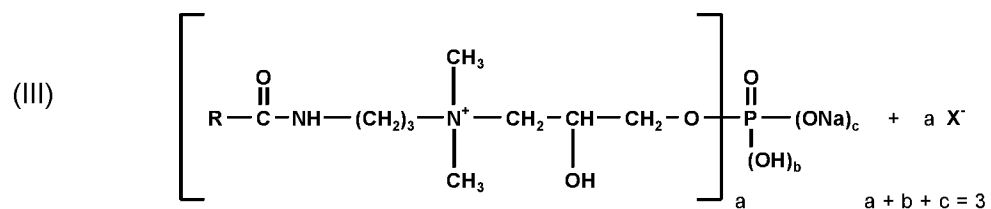
Bevorzugt handelt es sich bei den quaternären Zuckerderivaten um Etherverbindungen von Alkyl-Glucopyranosiden ( $n=0$ ) und/oder Alkyl-Glucopyranosyl-glucopyranosiden ( $n=1$ ) mit N-Alkyl-N,N-Dimethyl-N-(2,3-Dihydroxypropyl)-ammonium-salzen und Kombinationen davon. Der an die Zuckereinheit gebundene Alkylrest  $R_1$  ist bevorzugt eine unverzweigte oder verzweigte Alkylkette mit  $C_4$ - $C_{14}$  und weist besonders bevorzugt  $C_4$ ,  $C_{10}$  und/oder  $C_{12}$  Kohlenstoffatome auf. Der an das quaternäre Stickstoffatom gebundene Alkylrest  $R_2$  ist bevorzugt eine Methylgruppe oder ganz bevorzugt eine unverzweigte oder verzweigte Alkylkette mit  $C_4$ - $C_{18}$  und weist besonders bevorzugt  $C_4$ ,  $C_{12}$  und/oder  $C_{18}$  Kohlenstoffatome auf.

Bei den vorgenannten Etherverbindungen kann es sich um einheitliche Substanzen handeln. In der Regel werden jedoch zur Herstellung dieser Stoffe vornehmlich natürliche Öle, bevorzugt Kokosöl und Palmöl/Palmkernöl herangezogen, so dass neben den primär genannten unverzweigten oder verzweigten Alkylresten  $R_1$  und  $R_2$  entsprechend dem gewählten Ausgangsmaterial weitere Alkyl- und Alkenylreste anderer Kettenlängen in dem Substanzgemisch untergeordnet vorliegen können.

Die quaternären Zuckerderivate mit der Formel (II) schließen explizit auch Oligosaccharidverbindungen ein, bei denen die Anzahl der Monosaccharideinheiten  $n$  bevorzugt  $1 < n < 100$  ist.  $R_1$  stellt bevorzugt ein Wasserstoffatom und  $R_2$  bevorzugt eine Alkylgruppe mit  $C_8$ - $C_{20}$  und besonders bevorzugt  $C_{18}$  Kohlenstoffatomen dar.

Das Anion  $X^-$  in der oben angegebenen Formel (II) ist vorzugsweise ein Halogenid-Ion oder das Anion einer organischen Säure, die ausgewählt ist unter einer kosmetisch oder pharmazeutisch verträglichen Carbonsäure oder Sulfonsäure. Besonders bevorzugt ist  $X^-$  Bromid, Chlorid, Fluorid, Iodid, Saccharinat, Tosylat oder Methosulfat, ganz besonders bevorzugt Chlorid.

- c) Positiv geladene Phospholipide, bestehend aus Diester- und Triesterphosphatiden mit der Formel (III),

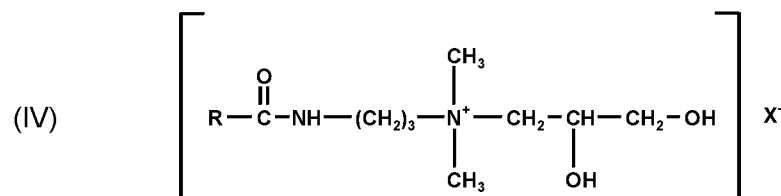


Die positiv geladenen Phospholipide und deren Salze mit der Formel (III) weisen bevorzugt einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest und/oder Alkenylrest R mit C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub> und besonders bevorzugt mit C<sub>13</sub>-C<sub>21</sub> Kohlenstoffatomen auf. Ganz besonders bevorzugt weist der Alkylrest R C<sub>13</sub>, C<sub>17</sub> und/oder C<sub>21</sub> Kohlenstoffatome auf. Im Falle eines Alkenylrestes weist R besonders bevorzugt Ketten mit C<sub>17</sub> Kohlenstoffatomen auf. Dabei liegen im Alkenylrest bevorzugt ein, zwei oder drei Doppelbindungen vor.

Zur Herstellung dieser Stoffe werden vornehmlich natürliche Öle, bevorzugt Kokosöl, Palmöl/Palmkernöl, Sonnenblumenöl, Distelöl, Olivenöl, Traubenkernöl, Borretschöl und Rizinusöl etc. herangezogen, so dass neben den primär genannten unverzweigten oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylresten R entsprechend dem gewählten Ausgangsmaterial weitere Alkenyl- und Alkylreste anderer Kettenlängen in dem Substanzgemisch untergeordnet vorliegen können. Im Falle von Rizinusöl weist der C<sub>17</sub> Alkenylrest eine funktionelle Hydroxylgruppe auf.

Das Anion X<sup>-</sup> in der oben angegebenen Formel ist vorzugsweise ein Halogenid-Ion oder das Anion einer organischen Säure, die ausgewählt ist unter einer kosmetisch oder pharmazeutisch verträglichen Carbonsäure oder Sulfonsäure. Besonders bevorzugt ist X<sup>-</sup> Bromid, Chlorid, Fluorid, Iodid, Saccharinat, Tosylat oder Methosulfat, ganz besonders bevorzugt Chlorid.

- d) Positiv geladene N-(3-Alkylamido)propyl-N,N-dimethyl-N-(2,3-dihydroxypropyl)-ammoniumsalze oder N-(3-Alkenylamido)propyl-N,N-dimethyl-N-(2,3-dihydroxypropyl)-ammoniumsalze mit der Formel (IV)



oder N-(3-Ricinylamido)propyl-N,N-dimethyl-N-(2,3-dihydroxypropyl)-ammoniumsalze.

Die positiv geladenen N-(3-Alkylamido)propyl-N,N-dimethyl-N-(2,3-dihydroxypropyl)-ammoniumsalze der Formel (IV) weisen bevorzugt einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest R mit C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub> und besonders bevorzugt mit C<sub>13</sub>-C<sub>21</sub> Kohlenstoffatomen auf. Ganz besonders bevorzugt weist der Alkylrest C<sub>13</sub>, C<sub>17</sub> und/oder C<sub>21</sub> Kohlenstoffatome auf. Bei den N-(3-Alkylamido)propyl-N,N-Dimethyl-N-(2,3-Dihydroxypropyl)-ammoniumsalzen mit

der Formel (IV) kann es sich um einheitliche Substanzen handeln, in der Regel werden jedoch zur Herstellung dieser Stoffe vornehmlich natürliche Öle, bevorzugt Kokosöl und Palmöl/Palmkernöl, gegebenenfalls aber auch Talg herangezogen, so dass neben den primär genannten unverzweigten oder verzweigten Alkylresten R entsprechend dem gewählten Ausgangsmaterial weitere Alkyl- und Alkenylreste anderer Kettenlängen in dem Substanzgemisch untergeordnet vorliegen können.

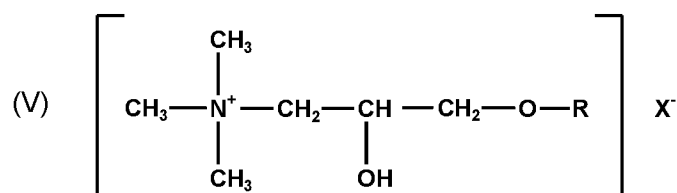
Das Anion  $X^-$  in der oben angegebenen Formel ist vorzugsweise ein Halogenid-Ion oder das Anion einer organischen Säure, die ausgewählt ist unter einer kosmetisch oder pharmazeutisch verträglichen Carbonsäure oder Sulfonsäure. Besonders bevorzugt ist  $X^-$  Bromid, Chlorid, Fluorid, Iodid, Saccharinat, Tosylat oder Methosulfat, ganz besonders bevorzugt Chlorid.

Die N-(3-Alkenylamido)propyl-N,N-Dimethyl-N-(2,3-Dihydroxypropyl)-ammoniumsalze mit der Formel (IV) weisen bevorzugt einen unverzweigten oder verzweigten Alkenylrest R mit  $C_{13}$ - $C_{23}$  und besonders bevorzugt mit  $C_{17}$  Kohlenstoffatomen auf. Dabei liegen im Alkenylrest bevorzugt ein, zwei oder drei Doppelbindungen vor.

Bei den N-(3-Alkenylamido)propyl-N,N-Dimethyl-N-(2,3-Dihydroxypropyl)-ammoniumsalzen mit der Formel (IV) kann es sich um einheitliche Substanzen handeln, in der Regel werden jedoch zur Herstellung dieser Stoffe vornehmlich natürliche Öle, bevorzugt Sonnenblumenöl, Distelöl, Olivenöl, Traubenkernöl, Borretschöl und Rizinusöl etc. herangezogen, so dass neben den primär genannten unverzweigten oder verzweigten Alkenylresten R entsprechend dem gewählten Ausgangsmaterial weitere Alkenyl- und Alkylreste anderer Kettenlängen in dem Substanzgemisch untergeordnet vorliegen können.

Das Anion  $X^-$  in der oben angegebenen Formel ist vorzugsweise ein Halogenid-Ion oder das Anion einer organischen Säure, die ausgewählt ist unter einer kosmetisch oder pharmazeutisch verträglichen Carbonsäure oder Sulfonsäure. Besonders bevorzugt ist  $X^-$  Bromid, Chlorid, Fluorid, Iodid, Saccharinat, Tosylat oder Methosulfat, ganz besonders bevorzugt Chlorid.

- e) Positiv geladene quaternäre N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxy-3-„R-Ether“-propyl)-ammoniumsalze mit der Formel (V)

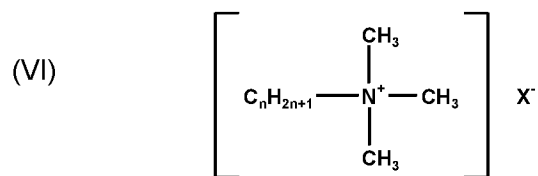


Die quarternären N,N,N-Trimethyl-N-(2-Hydroxy-3-„R-Ether“-propyl)-ammoniumsalze mit der Formel (V) weisen bevorzugt einen Rest R auf, der aus Naturstoffquellen stammt. Besonders bevorzugt repräsentiert R einen Stoff aus Honig, Hyaluronsäure, die Polysaccharide Xanthan-Gummi und Trehalose oder einen Stoff aus Hydrolysaten der Seide, Weizenstärke, Maisstärke, Keratin oder aus Proteinhydrolysaten von Weizen, Reis, Soja, Hafer, etc.

Das Anion  $X^-$  in der oben angegebenen Formel ist vorzugsweise ein Halogenid-Ion oder das Anion einer organischen Säure, die ausgewählt ist unter einer kosmetisch oder pharmazeutisch verträglichen Carbonsäure oder Sulfonsäure. Besonders bevorzugt ist  $X^-$  Bromid, Chlorid, Fluorid, Iodid, Saccharinat, Tosylat oder Methosulfat.

Wahlweise können die Vesikel zusätzlich zu den oben aufgeführten Ladungsgebern noch einen oder mehrere der folgenden weiteren Ladungsgeber aufweisen:

- f) Positiv geladene quarternäre  $C_{12}$ - $C_{22}$ -Alkyl-trimethylammoniumsalze (bzw. Fettsäure-Trimoniumsalze) mit der Formel (VI)



Die quarternären Alkyl-Trimethylammoniumsalze (bzw. Fettsäure-Trimoniumsalze) mit der Formel (VI) weisen bevorzugt einen Alkylrest mit  $C_{12}$ - $C_{22}$  Kohlenstoffatomen auf. Vorzugsweise ist n in der oben angegebenen Alkyl-Trimethylammoniumsalzformel gleich 22.

$X^-$  ist in der oben angegebenen Formel (VI) ein Halogenid-Ion oder das Anion einer organischen Säure, die ausgewählt ist unter einer kosmetisch oder pharmazeutisch verträglichen Carbonsäure oder Sulfonsäure. Besonders bevorzugt ist  $X^-$  Bromid, Chlorid, Fluorid, Iodid, Saccharinat, Tosylat oder Methosulfat.

Es konnte gezeigt werden, dass die erfindungsgemäßen Ladungsgeber den Vorteil bieten, dass große Mengen lipophiler UV-Filtersubstanz stabil in ein nano-skaliges, neuartiges Trägersystem eingebracht werden können und so die Wirkung des UV-Schuttmittels optimieren.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass durch die Ladungsgeber der vorliegenden Erfindung die Adhäsion der Vesikel an Haut und Haar und damit die Verweildauer der UV-Filtersubstanz signifikant gesteigert werden kann. Die erfindungsgemäße Zubereitung zeigt in dieser Hinsicht nachweislich eine gute Filmbildung auf Haut und Haar, sowie eine mehrere Waschgänge überdauernde effektive Adhäsion. Sowohl die nach mehreren Waschgängen auf Haut und Haar verbleibende Menge an UV-Filtersubstanz als auch deren Schutzwirkung konnten durch die erfindungsgemäße Zubereitung gegenüber freien UV-Filtersubstanzen in erheblichem Maße gesteigert werden.

Zum anderen wird durch die Verkapselung der UV-Filtersubstanz eine Einarbeitung in hoher und wirksamer Konzentration in hydrophile kosmetische und/oder pharmazeutische Formulierungen ermöglicht. Auch die Kombination mehrerer öl-löslicher UV-Filtersubstanzen mit synergistischem Wirkspektrum in einem Trägersystem ist durch ein UV-Schutzmittel mit den erfindungsgemäßen Eigenschaften möglich. Auf diese Weise kann ein äußerst effektiver Breitbandschutz über den UVA- und UVB-Bereich erreicht werden.

Der Begriff „Verkapselung“ umfasst im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung die prinzipielle Einbettung von UV-Filtersubstanzen zwischen den Polysaccharidmolekülen und den von den Polysaccharidmolekülen ausgebildeten Nanostrukturen sowie den Einschluss der UV-Filtersubstanzen im Vesikelinneren.

Die erfindungsgemäßen Lipidvesikel haben ein Zetapotential im Bereich von 1 bis 150 mV. Der Begriff "Zetapotential" beschreibt das elektrische Potential einer Abscherschicht eines bewegten Partikels in einer Suspension. Die Messung des Zetapotentials kann dadurch erfolgen, dass man Partikel durch ein angelegtes elektrisches Feld bewegt. Aus der resultierenden Geschwindigkeit der Partikel lässt sich dann das Zetapotential berechnen. Bevorzugte Lipidvesikel weisen ein Zetapotential von 30 bis 100 mV auf. Bei besonders bevorzugten Lipidvesikeln beträgt das Zetapotential 40 bis 60 mV.

Das Zetapotential wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung mittels Laser-Doppler-Elektrophorese bestimmt. Dabei erfolgen die Messungen in stark verdünnten wässrigen Kochsalzlösungen, wobei die zu vermessenden Proben üblicherweise in Konzentrationen von 0,01-0,1 Gew.-% in 1 mM Natriumchloridlösung vorliegen. Die pH-Werte der Probenlösungen liegen im pH-Wert-Spezifikationsbereich der jeweiligen zu vermessenden Produkte (erfindungsgemäße UV-Schutzmittel und Formulierungen), wobei im Regelfall produktspezifisch pH-Werte im Bereich von pH 5,5 bis maximal pH 7,5 getroffen werden.

Die verbesserte Adhäsion des UV-Schutzmittels basiert u.a. auf der positiven Ladung der Vesikeloberfläche. Die positive Ladung der Vesikeloberfläche führt zu einer verbesserten Anhaftung der

Vesikel an der Oberfläche von Hautzellen. Darüber hinaus führt die positive Ladung der Vesikel auch zu einer starken Anhaftung an der Haaroberfläche. Es hat sich außerdem gezeigt, dass diese verbesserte Adhäsion auch mit der erfindungsgemäß nano-skaligen Teilchengröße der Trägervesikel zusammenhängt, wobei all diese Feststellungen in Bezug auf die vorliegende Erfindung jedoch nicht bindend sein sollen und den Umfang der Erfindung daher auch nicht beschränken sollen.

Die Teilchengröße der erfindungsgemäßen Lipidvesikel ist in dem Bereich von 10 bis 1000 nm. Bei bestimmten Ausführungsformen ist die Teilchengröße 100 bis 400 nm. Bei anderen Ausführungsformen ist sie 100 bis 350 nm. Bei bevorzugten Ausführungsformen ist die Teilchengröße 100 bis 250 nm.

Der Begriff „Teilchengröße“ bedeutet im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung die mittlere Teilchengröße. Die mittlere Teilchengröße ist mittels Photonenkorrelationsspektroskopie bestimmbar. Die Photonenkorrelationsspektroskopie - auch als dynamische Lichtstreuung bezeichnet - ist ein optisches Messverfahren zur Bestimmung der Größenverteilung von Vesikeln und Partikeln in Flüssigkeiten. Die Methode nutzt die Streuung von Laserlicht durch die Vesikel aus.

Durch die erfindungsgemäße Kombination von positiver Ladung der Vesikeloberfläche und nano-skaliger Teilchengröße der aus hydrophobierten Polysacchariden gebildeten Trägervesikel wird sowohl bei Haut- als auch bei Haaranwendungen erreicht, dass in den Vesikeln enthaltene UV-Filtersubstanz/en dauerhafter auf den zu schützenden Oberflächen verbleiben. Allerdings penetrieren diese Vesikel die Haut bzw. die Haare nicht. Das heisst, diese Vesikel dringen nicht in die Haut bzw. die Haare ein, was mit Hilfe von mit Fluoreszenzfarbstoff beladenem Trägersystem durch Fluoreszenzmikroskopie nachgewiesen werden kann.

Vorzugweise werden bei der vorliegenden Erfindung einer oder mehrere der vorgenannten positiv geladenen Ladungsgeber so eingesetzt, dass der Ladungsgeberanteil in den Vesikeln bezogen auf das Gesamtgewicht der Vesikel insgesamt in dem Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-% liegt. Bei bestimmten Ausführungsformen liegt der Ladungsgeberanteil in dem Bereich von 0,01 bis 2,0 Gew.-%.

Die in Gewichtsprozenten angegebenen Anteile beziehen sich prinzipiell auf die vollständige Formulierung des UV-Schuttmittels gemäß Rezepturvorgaben, inklusive des zur Vesikelbildung erforderlichen Wasseranteils, wenn nicht etwas anderes angegeben ist.

Der angegebene Anteil umfasst außerdem alle eindeutig unter die Definition der jeweiligen Substanzgruppe fallenden Substanzen. Demnach umfasst der angegebene Ladungsgeberanteil bei den Ausführungsformen mit einem Ladungsgeber den Anteil dieses einen Ladungsgebers und bei Ausführungsformen mit mehreren Ladungsgebern die Summe aller Ladungsgeber. Die gilt im  
5 Übrigen in gleicher Weise für im Zusammenhang mit dieser Erfindung angegebene Anteile an hydrophobiertem Polysaccharid, Filtersubstanz und Hilfsstoff oder anderen Substanz- bzw. Stoffanteilen.

Das Polysaccharidgrundgerüst der hydrophobierten Polysaccharide, die bei dem UV-Schutzmittel  
10 für die Bildung der Vesikel verwendet werden können, kann unter allen kosmetisch oder pharmazeutisch verträglichen Polysacchariden ausgewählt werden, die in der Lage sind, Vesikel zu bilden. Vorzugsweise handelt es sich um wasserlösliche Polysaccharide und/oder um deren Ether mit kurzkettigen Alkoholen ( $C_1$  bis  $C_4$ ), wobei die wasserlöslichen Polysaccharide linear, verzweigt, kammartig und/oder sternförmig sein können. Besonders bevorzugt sind lineare wasserlösliche Polysaccharide. Es kommen auch Copolymere oder Block-Copolymere unterschiedlicher  
15 Monosaccharid-Einheiten und/oder auf unterschiedliche Weise miteinander verknüpfter Monosaccharid-Einheiten in Betracht.

Die hydrophobierten Polysaccharide, aus denen die Vesikel aufgebaut sind, weisen vorzugsweise  
20 ein Polysaccharid-Grundgerüst aus Polyglucose oder Polyfructose auf. Bevorzugte hydrophobierte Polysaccharide mit einem Polysaccharid-Grundgerüst aus einer Polyglucose sind Cellulose, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Amylose, Amylopektin und Dextrin. Ein bevorzugtes hydrophobiertes Polysaccharid mit einem Polysaccharid-Grundgerüst aus Polyfructose ist Inulin.

Das hydrophobierte Polysaccharid umfasst bei der vorliegenden Erfindung vorzugsweise im Mittel  
25 von 5 bis 1000 Monosaccharid-Einheiten. Noch bevorzugter sind von 10 bis 500 Monosaccharid-Einheiten. Insbesondere bevorzugt sind von 20 bis 100 Monosaccharid-Einheiten.

Bei speziellen Ausführungsformen können auch Gemische der oben genannten Polysaccharide eingesetzt werden mit der Maßgabe, dass diese Gemische in der Lage sind, Vesikel zu bilden.

Der Anteil der Polysaccharide in den Vesikeln liegt bezogen auf das Gesamtgewicht der Vesikel  
30 in dem Bereich von 1 bis 85 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt der Polysaccharidanteil bezogen auf das Gesamtgewicht der Vesikel 5 bis 25 Gew.-%. Besonders bevorzugt beträgt der Polysaccharidanteil 8 bis 15 Gew.-%.

Bei bevorzugten Ausführungsformen sind die hydrophobierten Polysaccharide, aus denen die  
35 Vesikel aufgebaut sind, dadurch hydrophobiert, dass sie ein Polysaccharid-Grundgerüst mit  $C_3$ -

<sup>22</sup>-Alkylgruppen, die über Alkyl-Etherbindungen oder über Alkyl-Urethanbindungen an die Hydroxygruppen des Polysaccharids gebunden sind, oder die über einen Linker (z.B. Polyether-Linker, Polyethylenglykol-Linker) an das Polysaccharid-Grundgerüst gebunden sind, aufweisen.

- 5 Das Molekulargewicht des hydrophob modifizierten Polysaccharids liegt bei bevorzugten Ausführungsformen in dem Bereich von 5000 bis 500.000 g/mol. Bevorzugt ist hierbei der Bereich von 5000 bis 100.000 g/mol.

- 10 Bei bevorzugten hydrophob modifizierten Polysacchariden beträgt der Quotient aus Anzahl an hydrophob modifizierenden Gruppen und modifizierbaren Gruppen (Modifizierungsgrad) von 0,01 bis 0,9. Bei besonders bevorzugten Ausführungsformen beträgt der Modifizierungsgrad von 0,03 bis 0,15.

- 15 Die hydrophoben Gruppen und auch das Polysaccharid-Rückgrat können bei bestimmten Ausführungsformen durch beispielsweise Halogen-, Hydroxy-, Alkoxy-, Amino-, Alkylamino-, Aryl-, Arylalkyl-, Carboxy-, Carboxyester- und cycloaliphatische Reste ein- oder mehrfach substituiert sein. Bevorzugt handelt es sich bei den hydrophob modifizierten Polysacchariden jedoch um nichtionische Verbindungen.

- 20 Erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzte hydrophob modifizierte Polysaccharide sind Inulinlaurylcarbamate, Cetylhydroxyethylcellulose, Hydroxy-C3-6-alkyl-modifizierte Cellulose, insbesondere Hydroxypropylcellulose und Hydroxypropylmethylcellulose.

- 25 Als UV-Filtersubstanz kommen bei der vorliegenden Erfindung uneingeschränkt alle chemisch oder physikalisch UV-filternd wirkenden Substanzen in Betracht, vorausgesetzt, sie sind lipophil.

Eine UV-Filtersubstanz ist im Sinne der vorliegenden Erfindung dann lipophil, wenn Sie bei 25°C einen *n*-Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient  $K_{ow}$  aufweist, der größer als 1 ist.

- 30 Die chemischen Filtersubstanzen absorbieren energiereiche Strahlung und geben sie als energieärmere, langwelligere Strahlung oder Wärme wieder ab. Die physikalischen Filtersubstanzen streuen und reflektieren das Licht hauptsächlich.

- 35 Bevorzugte Beispiele für UV-Filtersubstanzen, die bei der vorliegenden Erfindung zur Anwendung kommen können, sind ohne Beschränkung hierauf 3-Benzylidencampher, 4-Methylbenzylidencampher, Benzophenon-1, Benzophenon-2, Benzophenon-3, Benzophenon-4, Benzophenon-5, Benzophenon-6, Benzophenon-9, Benzylidencamphersulfonsäure, Bis-Ethylhexyloxyphenolmethoxyphenyltriazin, Butylmethoxydibenzoylmethan, Campherbenzalkoni-

ummethosulfat, Diethylaminohydroxybenzoylhexylbenzoat, Diethylhexylbutamidotriazon, Dinatriumphenyldibenzimidazoltetrasulfonat, Drometrisoltrisiloxan, Ethylhexyldimethylpaba, Ethylhexylmethoxycinnamat, Ethylhexylsalicylat, Ethylhexyltriazon, Homosalat, Isoamyl-p-methoxycinnamat, Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol, Octocrylen, PEG-25-Paba, Phenylbenzimidazolsulfonsäure, Polyacrylamidomethylbenzylidencampher, Polysilicon-15, Kalium-phenylbenzimidazolsulfonat, Natriummangoseedat, Natriumphenylbenzimidazolsulfonat, Tea-Phenylbenzimidazolsulfonat, Terephthalylidencamphersulfonsäure, Ferulasäure, Cinoxat, Diisopropylmethylcinnamat, 4-(2-Beta-Glucopyranosiloxy)propoxy-2-hydroxybenzophenon, Glycerylethylhexanoatdimethoxycinnamat, Isopentyltrimethoxycinnamattrisiloxan.

10

Vorzugsweise beträgt der Anteil an UV-Filtersubstanz bei der vorliegenden Erfindung 1 bis 65 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der vollständigen Formulierung des UV-Schutzmittels gemäß Rezepturvorgaben, inklusive des zur Vesikelbildung erforderlichen Wasseranteils.

15 Da die einzelnen Filtersubstanzen in der Regel keinen Schutz über das gesamte UV-Spektrum hinweg bieten, werden bei bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung mehrere Filtersubstanzen kombiniert, um einen möglichst breiten UV-Schutz zu erreichen.

Erfindungsgemäß wird das UV-Schutzmittel in kosmetischen und/oder pharmazeutischen Formulierungen verwendet, wobei pharmazeutische Formulierungen solche sind, die unter das Arzneimittelrecht fallen.

Die Formulierungen können alle Hilfs- und Zusatzstoffe, die üblicherweise bei kosmetischen oder pharmazeutischen Präparaten Anwendung finden, enthalten. Insbesondere fallen unter den Begriff "Hilfsstoff" im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung solche Zusatzstoffe, die auf die physikalischen Eigenschaften der Vesikel und deren Stabilität einwirken und/oder der Konservierung der UV-Schutzmittel dienen. Beispiele für solche Hilfsstoffe sind Öle, Alkohole, Polyole, Antioxidantien, Gelbildner, Puffer, Konservierungsmittel, Bakterizide und Keimhemmer, Konsistenzgeber, Verdicker und Komplexbildner.

30

Vorzugsweise ist das UV-Schutzmittel gemäß der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet, dass der Hilfsstoffanteil bezogen auf das Gesamtgewicht der vollständigen Formulierung des UV-Schutzmittels gemäß Rezepturvorgaben, inklusive des zur Vesikelbildung erforderlichen Wasseranteils in dem Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-% liegt.

35

Bei einer bestimmten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Formulierung mit dem erfindungsgemäßen UV-Schutzmittel zusätzlich ein die Haut oder die Haare penetrierendes liposomales Trägersystem, in dem wenigstens ein antioxidativer Wirkstoff verkapselt ist. Der anti-

oxidative Wirkstoff verhindert oder hemmt die chemisch oder photochemisch induzierte Oxidation empfindlicher Moleküle, die Rezepturbestandteil aber insbesondere auch Bestandteil eines hautphysiologischen oder haarphysiologischen Systems sein können, indem er als Radikalfänger Radikalkettenreaktionen terminiert oder als reduzierende Substanz mit sehr geringem eigenem Redoxpotential leichter und schneller oxidiert wird als die zu schützenden Moleküle bzw. Systeme oder aber in synergistischer Weise die Wirkung anderer Antioxidantien unterstützt, in dem er Protagonisten der oxidativen Prozesse z.B. durch Chelatisierung inaktiviert.

Demnach wird bei der Herstellung der Formulierung mit dem erfindungsgemäßen UV-Schutzmittel bei einer bestimmten Ausführungsform zusätzlich ein die Haut oder die Haare penetrierendes liposomales Trägersystem, in dem wenigstens ein antioxidativer Wirkstoff verkapselt ist, verwendet.

Vorzugsweise besteht das vorgenannte liposomale Trägersystem aus Vesikeln, die aus Lipiden aufgebaut sind. Besonders bevorzugt weisen die Vesikel eine Teilchengröße von 10 bis 1000 nm auf.

Die Lipide, aus denen die liposomalen Vesikel aufgebaut sind, sind vorzugsweise unter Ceramiden, Phospholipiden, Glycosphingolipiden und/oder Di-Acylglycosiden ausgewählt.

Vorzugsweise beträgt der Anteil der Lipide, aus denen die liposomalen Vesikel aufgebaut sind, bezogen auf die gesamte Formulierung 1 bis 20 Gew.-%.

Der wenigstens eine antioxidative Wirkstoff, der in den liposomalen Vesikeln verkapselt ist, ist vorzugsweise ausgewählt unter lipophilen und hydrophilen antioxidativen Substanzen, die aus natürlichen Quellen isoliert oder chemisch oder biotechnologisch hergestellt wurden, oder Kombinationen davon. Besonders bevorzugt ist der wenigstens eine antioxidative Wirkstoff – ohne Beschränkung hierauf – ausgewählt aus der Gruppe der Vitamine, bevorzugt Ascorbinsäure (Vitamin C), deren Salze, deren 2-O- und/oder 3-O- Etherverbindungen, ganz bevorzugt 3-O-Ethyl Ascorbinsäure, sowie Mono-, Di- und Tetraester der Ascorbinsäure mit Palmitinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Linolsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure sowie deren Alkali- und Erdalkalisalzen und Ascorbyl-2-O-Glucosid, Tocopherol (Vitamin E), dessen Ester mit Essigsäure, Ferulasäure, Linolsäure, Ölsäure, Nicotinsäure, Retinsäuren, Bernsteinsäure, Maleinsäure und Phosphorsäure sowie deren Alkali- und Erdalkalisalzen, Tocotrienol und Tocopheryl-6-O-D-glucopyranosid.

Alternativ kann der wenigstens eine antioxidative Wirkstoff – ohne Beschränkung hierauf – ausgewählt sein aus der Gruppe der kosmetisch oder pharmazeutisch verträglichen Phenolverbin-

dungen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, bevorzugt Tert-butyl-4-methoxyphenol (BHA), 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol (BHT) und Derivaten des Resorcinols, z.B. 4-Butylresorcinol, 4-(1-Phenylethyl)resorcinol, etc. und kosmetisch oder pharmazeutisch verträglichen Derivaten des Hydrochinons, z.B. Ubichinol, dessen oxidierte chinoide Form 6-all-*trans*-Decaprenyl-2,3-dimethoxy-5-methyl-1,4-benzochinon („Coenzym Q10“) und seine Alkalisalze, 6-(10-Hydroxydecyl)-2,3-dimethoxy-5-methyl-1,4-benzochinon („Idebenon“) und dessen Linolsäureester sowie Hydroxylgruppen-haltige Benzoessäurederivate (z.B. Vanillinsäure, Gallussäure, Protocatechusäure etc.) und Zimtsäurederivate (z.B. Kaffeesäure, p-Cumarsäure, etc.) sowie deren Ester mit C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> Alkoholen bzw. Fettalkoholen.

10

Außerdem kann der wenigstens eine antioxidative Wirkstoff – ohne Beschränkung hierauf – auch ausgewählt sein aus der Gruppe der Hydroxylgruppen-haltigen Stilbenderivate (z.B. Resveratrol) sowie Ellagsäure und Rosmarinsäure.

15

Besonders bevorzugt ist der wenigstens eine antioxidative Wirkstoff – ohne Beschränkung hierauf – ausgewählt aus der Gruppe der Polyphenolverbindungen, wobei hierbei die Untergruppen ein chemisches Strukturgerüst der Chalkone, Flavone (z.B. Luteolin), Flavonole (z.B. Quercetin, Rutin etc.), Flavanole (Catechin, Gallocatechin, Epicatechin, Epigallocatechingallat, dimere und trimere Catechine OPC, Tannine, etc.), Flavanone (z.B. Hesperetin), Flavanonole, Isoflavone (z.B. Genistein, Licoricidin etc.), Anthocyane und Aurone aufweisen sowie vornehmlich die Glykoside der o.g. Verbindungsgruppen.

20

Da es sich bei den oben aufgeführten Polyphenolverbindungen um sekundäre Pflanzenstoffe handelt, ist der wenigstens eine antioxidative Wirkstoff – ohne Beschränkung hierauf – besonders bevorzugt ein wässriger, alkoholischer, hydroglykolischer, ölig und/oder CO<sub>2</sub>-Extrakt polyphenolreicher Pflanzen- und Pflanzenteile, wobei in Abhängigkeit der Pflanzenart Wurzeln, Stängel, Blätter, Blüten, Früchte, Fruchtschalen und/oder Samen als Extraktionsgrundlage dienen können. Die Extrakte können flüssig, aufkonzentriert und/oder nach Sprüh- oder Gefrier-trocknung auch als Feststoff vorliegen. Naturgemäß enthalten diese Extrakte dann in der Regel keine isolierte einheitliche Substanz sondern vielmehr Substanzgemische der oben aufgeführten Verbindungen in variabler Zusammensetzung.

25

30

35

Besonders bevorzugt sind die polyphenolreichen Pflanzenextrakte ausgewählt unter Rosmarinextrakten, Ingwerextrakten, Thymianextrakten, Salbeiextrakten, Tee-, vornehmlich Grünteeextrakten, Traubenkern- und Traubenschalenextrakten, Apfelbeerenextrakten, Granatapfelextrakten, Rooibosextrakten, Gallapfelextrakten, Hopfenextrakten, Ginkgoextrakten, Melissenextrakten, etc..

Bei weiteren alternativen Ausführungsformen der Erfindung ist der wenigstens eine antioxidative Wirkstoff ausgewählt ist aus der Gruppe der antioxidativ wirksamen Enzyme, bevorzugt Superoxiddismutase (SOD), Glutathionperoxidase (GPX) und Katalase. Bei noch einer weiteren alternativen Ausführungsform der Erfindung ist der wenigstens eine antioxidative Wirkstoff ausgewählt ist aus der Gruppe der Sulfide und Sulfite, bevorzugt Glutathion und Alkali- und Erdalkalisulfite und -disulfite und Alkalibisulfite.

Der Anteil des wenigstens einen antioxidativen Wirkstoffs bezogen auf die gesamte Formulierung beträgt vorzugsweise 0,01 – 20 Gew.-%.

Bei den Ausführungsformen der Erfindung mit zusätzlichem liposomalen Trägersystem weist die Formulierung vorzugsweise zusätzlich einen oder mehrere Hilfsstoffe auf, die bevorzugt ausgewählt sind unter: Chelatbildner wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und/oder ihre Salze, Nitrilotriessigsäure (NTA) und/oder ihre Salze, kosmetisch oder pharmazeutisch verträgliche Phosphate und/oder Phosphonate, Salze und Ester der Oxalsäure und/oder Weinsäure sowie besonders bevorzugt N,N- Bis(carboxymethyl)glutaminsäure und/oder ihre Salze, etc. eingesetzt, da durch sie die Wirkung anderer Antioxidantien unterstützt wird, in dem Protagonisten der oxidativen Prozesse durch Chelatisierung inaktiviert werden.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße UV-Schutzmittel für kosmetische und/oder pharmazeutische Formulierungen verwendet, die zur topischen Applikation geeignet sind. Das erfindungsgemäße UV-Schutzmittel kann hierfür in allen für die topische Applikation geeigneten Formulierungen vorliegen, beispielsweise in Form eines Gels, einer Creme, einer Salbe, eines Sprays, einer Lotion, einer wässrigen oder wässrig-alkoholischen Zubereitung. Dazu kann das erfindungsgemäße UV-Schutzmittel in eine Trägermatrix eingearbeitet werden. Bei der Trägermatrix kann es sich um Gelformulierungen, Cremeformulierungen, Lotionen, Maskenanwendungen, Tinten und Wachsstoffformulierungen etc. handeln.

Für Anwendungen im Hautbereich wird das erfindungsgemäße UV-Schutzmittel vorzugsweise in einer Lotion, einer Creme, einer Salbe, einem Gel, einem wässrigen Fluid, einem Gesichtswasser, einem Sonnenprodukt oder einer Maske angewendet.

Für Anwendungen im Haarbereich wird das erfindungsgemäße UV-Schutzmittel vorzugsweise in einem Shampoo (vorzugsweise mit milden Tensiden), einer Spülung, einem Haargel, einem Conditioner, einem Hair Tonic, einem Haar-Styling-Produkt oder einem Haar- Pflege-Produkt angewendet.

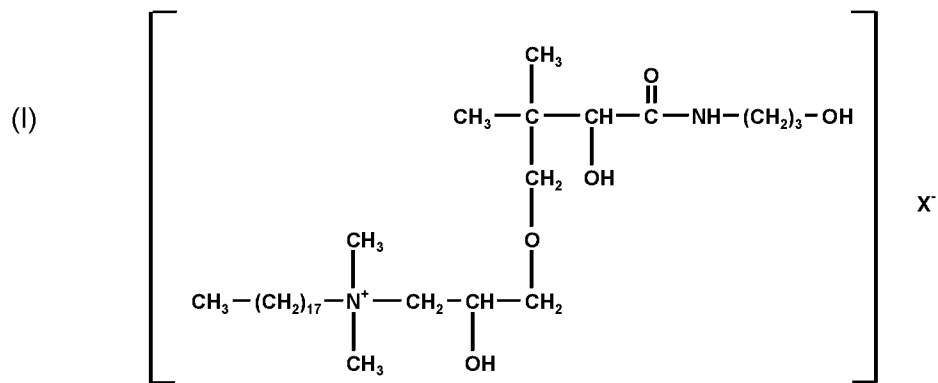
Selbstverständlich handelt es sich bei allen Komponenten des erfindungsgemäßen UV-Schutzmittels und von dessen Formulierungen um pharmazeutisch, kosmetisch oder dermatologisch verträgliche Stoffe. Ein Stoff ist im Sinne dieser Erfindung pharmazeutisch, kosmetisch oder dermatologisch verträglich, wenn er nicht toxisch ist und bei der Mehrzahl der potentiellen Anwender topisch anwendbar ist, ohne dass es bei dem Anwender spontan oder nach einer Weile zu einer ungewünschten physiologischen Reaktion, wie z.B. einer Rötung oder der Ausbildung eines Juckreizes kommt.

Für Zwecke der ursprünglichen Offenbarung wird darauf hingewiesen, dass sämtliche Merkmale, wie sie sich aus der vorliegenden Beschreibung und den Ansprüchen für einen Fachmann erschließen, auch wenn sie konkret nur im Zusammenhang mit bestimmten weiteren Merkmalen beschrieben wurden, sowohl einzeln als auch in beliebigen Zusammenstellungen mit anderen der hier offenbarten Merkmale oder Merkmalsgruppen kombinierbar sind, soweit dies nicht ausdrücklich ausgeschlossen wurde oder chemische, physikalisch-chemische, kosmetische, pharmakologische oder dermatologische Gegebenheiten derartige Kombinationen unmöglich oder sinnlos machen. Auf die umfassende, explizite Darstellung sämtlicher denkbaren Merkmalskombinationen wird hier nur der Kürze und der Lesbarkeit der Beschreibung wegen verzichtet.

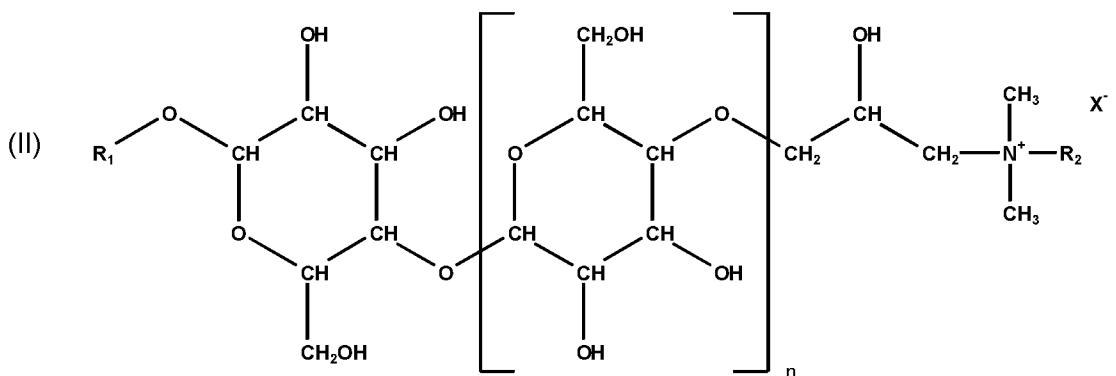
**Patentansprüche**

1. UV-Schutzmittel für die topische Applikation auf die Haut oder die Haare mit wenigstens einer UV-Filtersubstanz, die in einem vesikulären, die Haut oder die Haare nicht penetrierenden Trägersystem verkapselt ist, wobei die wenigstens eine UV-Filtersubstanz lipophil ist und das vesikuläre Trägersystem aus Vesikeln besteht, die aus hydrophobierten Polysacchariden aufgebaut sind und eine Teilchengröße von 10 bis 1000 nm sowie eine positive Oberflächenladung mit einem Zetapotential in dem Bereich von 1 bis 150 mV aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass die positive Oberflächenladung dadurch bewirkt wird, dass die Vesikel zusätzlich zu den Polysacchariden, aus denen die Vesikel aufgebaut sind, positiv geladene Moleküle als Ladungsgeber aufweisen, wobei diese Ladungsgeber ausgewählt sind unter:

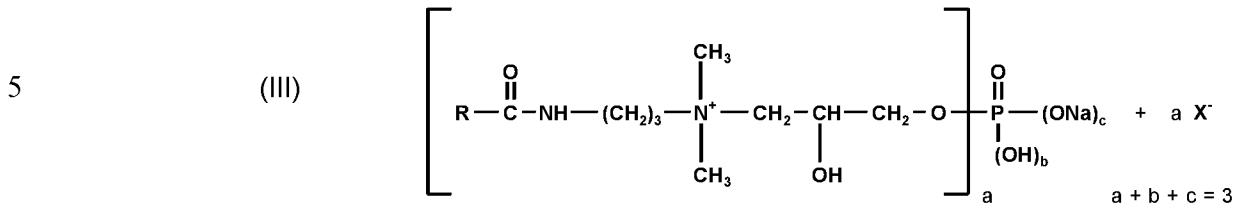
a) N-Stearyl-N,N-Dimethyl-N-(2-Hydroxy-3-panthenyl)propyl-ammoniumsalzen mit der Formel (I),



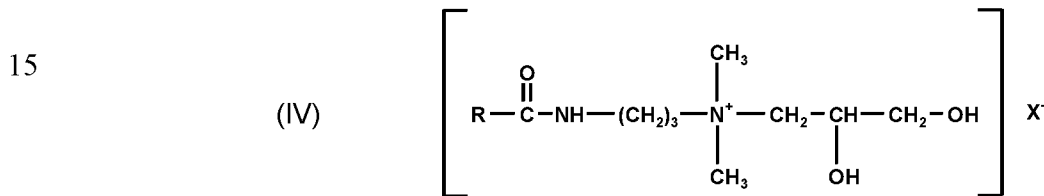
b) positiv geladenen quaternären Zuckerderivaten mit der Formel (II)



- c) positiv geladenen Phospholipiden, ausgewählt unter Diester- und Triesterphosphatiden mit der Formel (III),

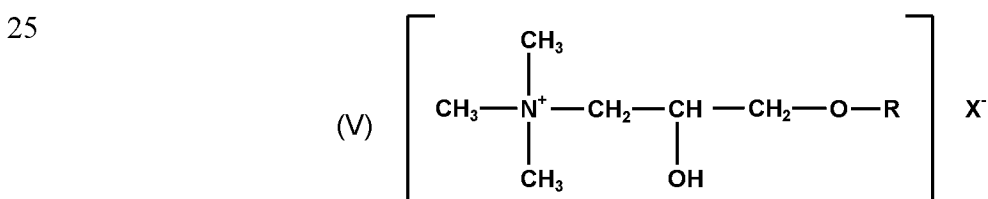


- 10 d) positiv geladenen N-(3-Alkylamido)propyl-N,N-dimethyl-N-(2,3-dihydroxypropyl)-ammoniumsalzen und N-(3-Alkenylamido)propyl-N,N-dimethyl-N-(2,3-dihydroxypropyl)-ammoniumsalzen mit der Formel (IV)



- 20 sowie N-(3-Ricinylamido)propyl-N,N-dimethyl-N-(2,3-dihydroxypropyl)-ammoniumsalzen,

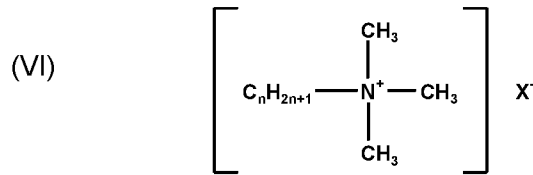
- e) positiv geladenen quarternären N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxy-3-„R-Ether“-propyl)-ammoniumsalzen mit der Formel (V)



- 30 oder Kombinationen davon,

und wobei die Vesikel zur Ausbildung der positiven Oberflächenladung wahlweise zusätzlich zu den oben angegebenen Ladungsgebern noch

- 35 f) ein oder mehrere positiv geladene quarternäre C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl-Trimethylammoniumsalze (bzw. Fettsäure-Trimoniumsalze) mit der Formel



5

aufweisen,

wobei  $\text{X}^-$  in den oben angegebenen Formeln (I) bis (VI) ein ein kosmetisch oder pharmazeutisch verträgliches organisches oder anorganisches Anion ist.

10

2. UV-Schutzmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die quaternären Zuckerderivate der Formel (II) von Zuckereinheiten gebildet sind, die ausgewählt sind unter Glucose, Fructose, Mannose, Galactose, Maltose, Lactose, Etherverbindungen von Alkyl-Glucopyranosiden ( $n=0$ ) und/oder Alkyl-Glucopyranosyl-glucopyranosiden ( $n=1$ ) mit N-Alkyl-N,N-dimethyl-N-(2,3-dihydroxypropyl)-ammonium-salzen und Kombinationen davon.

15

3. UV-Schutzmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die positiv geladenen Phospholipide und deren Salze mit der Formel (III) einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest und/oder Alkenylrest R mit  $\text{C}_7\text{-C}_{25}$  aufweisen.

20

4. UV-Schutzmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die positiv geladenen N-(3-Alkylamido)propyl-N,N-Dimethyl-N-(2,3-Dihydroxypropyl)-ammoniumsalze mit der Formel (IV) einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest R mit  $\text{C}_7\text{-C}_{25}$  aufweisen und die N-(3-Alkenylamido)propyl-N,N-dimethyl-N-(2,3-dihydroxy-propyl)-ammoniumsalze mit der Formel (IV) einen unverzweigten oder verzweigten Alkenylrest R mit  $\text{C}_{13}\text{-C}_{23}$  aufweisen.

25

5. UV-Schutzmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die quaternären Alkyl-Trimethylammoniumsalzen einen Alkylrest mit  $\text{C}_{12}\text{-C}_{22}$  Kohlenstoffatomen aufweisen.

30

6. UV-Schutzmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die quaternären N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxy-3-„R-Ether“-propyl)-ammoniumsalze mit der Formel (V) einen Rest R aufweisen, der einen Stoff aus Honig, Hyaluronsäure, die Polysaccharide Xanthan-Gummi und Trehalose oder einen Stoff aus Hydrolysaten der Seide, Weizenstärke, Maisstärke, Keratin oder aus Proteinhydrolysaten von Weizen, Reis, Soja, Hafer, repräsentiert.

35

7. UV-Schutzmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  $X^-$  unter einer kosmetisch oder pharmazeutisch verträglichen Carbonsäure, Sulfonsäure oder anderen organischen Säure, Bromid, Chlorid, Fluorid, Iodid, Saccharinat, Tosylat oder Methosulfat ausgewählt ist.
- 5
8. UV-Schutzmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Filtersubstanzanteil in den Vesikeln bezogen auf das Gesamtgewicht des UV-Schutzmittels in dem Bereich von 1 bis 65 Gew.-% liegt.
- 10
9. UV-Schutzmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polysaccharidanteil in den Vesikeln bezogen auf das Gesamtgewicht der Vesikel in dem Bereich von 1 bis 85 Gew.-% liegt.
- 15
10. UV-Schutzmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Anteile aller Ladungsgeber in den Vesikeln bezogen auf das Gesamtgewicht des UV-Schutzmittels in dem Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-% liegt.
- 20
11. UV-Schutzmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophobierten Polysaccharide, aus denen die Vesikel aufgebaut sind, ein Polysaccharid-Grundgerüst aus Polyglucose oder Polyfructose aufweisen.
- 25
12. UV-Schutzmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophobierten Polysaccharide, aus denen die Vesikel aufgebaut sind, ein Polysaccharid-Grundgerüst aus einer Polyglucose, die unter Cellulose, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Amylose, Amylopektin oder Dextrin ausgewählt ist, oder ein Polysaccharid-Grundgerüst aus der Polyfructose Inulin aufweisen.
- 30
13. UV-Schutzmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophobierten Polysaccharide, aus denen die Vesikel aufgebaut sind, dadurch hydrophobiert sind, dass  $C_{3-22}$ -Alkylgruppen über Alkyl-Etherbindungen oder über Alkyl-Urethanbindungen an die Hydroxygruppen des Polysaccharids gebunden sind oder über einen Linker an das Polysaccharid-Grundgerüst gebunden sind.
- 35
14. UV-Schutzmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine UV-Filtersubstanz eine chemische oder physikalische UV-Filterwirkung aufweist.

15. UV-Schutzmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine UV-Filtersubstanz ausgewählt ist unter 3-Benzylidencampher, 4-Methylbenzylidencampher, Benzophenon-1, Benzophenon-2, Benzophenon-3, Benzophenon-4, Benzophenon-5, Benzophenon-6, Benzophenon-9, Benzylidencamphersulfonsäure, Bis-Ethylhexyloxyphenolmethoxyphenyltriazin, Butylmethoxydibenzoylmethan, Campherbenzalkoniummethosulfat, Diethylaminohydroxybenzoylhexylbenzoat, Diethylhexylbutamidotriazon, Dinatriumphenyldibenzimidazoltetrasulfonat, Drometrisoltrisiloxan, Ethylhexyldimethylpaba, Ethylhexylmethoxycinnamat, Ethylhexylsalicylat, Ethylhexyltriazon, Homosalat, Isoamyl-p-methoxycinnamat, Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol, Octocrylen, PEG-25-Paba, Phenylbenzimidazolsulfonsäure, Polyacrylamidomethylbenzylidencampher, Polysilicon-15, Kalium-phenylbenzimidazolsulfonat, Natriummangoseedat, Natriumphenylbenzimidazolsulfonat, Tea-Phenylbenzimidazol-sulfonat, Terephthalylidencamphersulfonsäure, Ferulasäure, Cinoxat, Diisopropylmethylcinnamat, 4-(2-Beta-Glucopyranosiloxy)propoxy-2-hydroxybenzophenon, Glycerylethylhexanoatdimethoxycinnamat, Isopentyltrimethoxycinnamattrisiloxan.
16. UV-Schutzmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich einen oder mehrere Hilfsstoffe umfasst.
17. UV-Schutzmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Hilfsstoffanteil in den Vesikeln bezogen auf das Gesamtgewicht des UV-Schutzmittels in dem Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-% liegt.
18. Verwendung eines UV-Schutzmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung einer kosmetischen und/oder pharmazeutischen Formulierung.
19. Verwendung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der Formulierung zusätzlich ein die Haut oder die Haare penetrierendes liposomales Trägersystem, in dem wenigstens ein antioxidativer Wirkstoff verkapselt ist, verwendet wird.
20. Kosmetische und/oder pharmazeutische Formulierung, die ein UV-Schutzmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18 und optional zusätzlich ein die Haut oder die Haare penetrierendes liposomales Trägersystem, in dem wenigstens ein antioxidativer Wirkstoff verkapselt ist, enthält.
21. Formulierung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das liposomale Trägersystem aus Vesikeln besteht, die aus Lipiden aufgebaut sind und eine Teilchengröße von 10 bis 1000 nm aufweisen.

22. Formulierung nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Lipide, aus denen die liposomalen Vesikel aufgebaut sind, unter Ceramiden, Phospholipiden, Glycosphingolipiden und/oder Di-Acylglycosiden ausgewählt sind.
- 5
23. Formulierung nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Lipide, aus denen die liposomalen Vesikel aufgebaut sind, bezogen auf die gesamte Formulierung 1 bis 20 Gew.-% beträgt.
- 10
24. Formulierung nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine antioxidative Wirkstoff ausgewählt ist unter lipophilen und hydrophilen antioxidativen Substanzen, die aus natürlichen Quellen isoliert oder chemisch oder biotechnologisch hergestellt wurden, oder Kombinationen davon.
- 15
25. Formulierung nach einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine antioxidative Wirkstoff ausgewählt ist aus unter Ascorbinsäure, Tocopherol (Vitamin E) kosmetisch oder pharmazeutisch verträglichen Phenolverbindungen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, Derivaten des Resorcinols, Derivaten des Hydrochinons, Hydroxylgruppen-haltige Benzoessäurederivate und Zimtsäurederivate sowie deren Ester mit C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> Alkoholen bzw. Fettalkoholen, Hydroxylgruppen-haltige Stilbenderivate (z.B. Resveratrol) sowie Ellagsäure und Rosmarinsäure, Chalkone, Flavone, Flavonole, Flavanole, Flavanone, Flavanonole, Isoflavone, Anthocyane und Aurone polyphenolreiche Pflanzenextrakte, antioxidativ wirksamen Enzyme, Glutathion und Alkali- und Erdalkalisulfite und -disulfite und Alkalibisulfite.
- 20
26. Formulierung nach einem der Ansprüche 20 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des wenigstens einen antioxidativen Wirkstoffs bezogen auf die gesamte Formulierung 0,01 – 20 Gew.-% beträgt.
- 25
27. Formulierung nach einem der Ansprüche 20 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich einen oder mehrere Hilfsstoffe umfasst, der ausgewählt ist unter Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrioltriessigsäure, kosmetisch oder pharmazeutisch verträgliche Phosphate und/oder Phosphonate, Salze und Ester der Oxalsäure und/oder Weinsäure sowie N,N- Bis(carboxymethyl)glutaminsäure.
- 30
28. Verwendung nach Anspruch 18 oder 19 oder Formulierung nach einem der Ansprüche 20 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass die kosmetische und/oder pharmazeutische Formulierung zur topischen Applikation in Form eines Gels, einer Creme, einer Salbe, eines
- 35

Sprays, einer Lotion, einer wässrigen oder wässrig-alkoholischen Zubereitung geeignet ist, wobei das UV-Schutzmittel und optional das liposomale Trägersystem wahlweise in eine Trägermatrix eingearbeitet vorliegen.