



SCHWEIZERISCHE Eidgenossenschaft
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH** **706 076 B1**

(51) Int. Cl.: **A61K 8/24 (2006.01)**

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

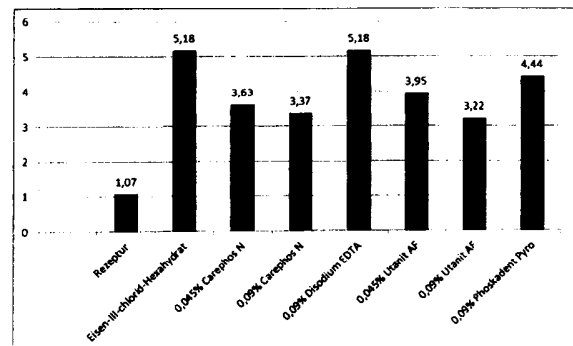
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTCHRIFT**

<p>(21) Anmeldenummer: 00150/12</p> <p>(22) Anmeldedatum: 03.02.2012</p> <p>(43) Anmeldung veröffentlicht: 31.07.2013</p> <p>(30) Priorität: 19.01.2012 DE 20 2012 000 469.7</p> <p>(24) Patent erteilt: 13.11.2015</p> <p>(45) Patentschrift veröffentlicht: 13.11.2015</p>	<p>(73) Inhaber: BK Giulini GmbH, Giulinistrasse 2 67065 Ludwigshafen (DE)</p> <p>(72) Erfinder: Gebriele Brix, 67059 Ludwigshafen (DE) Henrike Thauern, 69469 Weinheim (DE) Thomas Staffel, 67269 Grünstadt (DE)</p> <p>(74) Vertreter: Schneider Feldmann AG Patent- und Markenanwälte, Beethovenstrasse 49, Postfach 2792 8022 Zürich (CH)</p>
--	---

(54) **Kosmetikzusatzmittel enthaltend Alkalipolyphosphate.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Kosmetikzusatzmittel mit komplexierender, dispergierender und antimikrobieller Wirkung, wobei erfindungsgemäss zumindest ein lineares Alkalipolyphosphat mit einer Kettenlänge von mindestens 3 umfasst wird.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Neuerung betrifft Kosmetikzusatzmittel, welche eine komplexierende, dispergierende und antimikrobielle Wirkung aufweisen.

[0002] Phosphate sind im Stand der Technik, insbesondere in der Nahrungsmittel- und Waschmittelindustrie, gut bekannt. Unter der Bezeichnung Phosphate versteht man die Salze bzw. Ester der Phosphorsäure oder die gesamte Palette der Phosphatsalze, von Ortho- und Di- bis zu den Polyphosphaten nebst der Ester dieser Säuren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind lineare Polyphosphate mit mindestens 3 Phosphatgruppen von Interesse. Bis zur Kettenlänge 10 nennt man sie auch Oligophosphate. Polyphosphate kann man auch mit dem P_2O_5 -Gehalt charakterisieren, Tabelle 1 gibt eine Übersicht.

[0003] Tabelle 1

Kettenlänge n	Beschreibung	P_2O_5 Gehalt
1	Orthophosphat	43 %
2	Diphosphat	53 %
3	Triphosphate	58%
4-10	Oligophosphat	60-64 %
> 10	Polyphosphat	66-71 %

[0004] Aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften werden die Phosphate in sehr unterschiedlichen Anwendungen eingesetzt. Die bekannteste Anwendung neben Düngemitteln und Wasserbehandlung sind Wasch- und Reinigungsmittel. Die Waschmittelposphate wurden jedoch schon vor gut 20 Jahren in Deutschland verboten, um die sog. Eutrophierung der Gewässer zu verhindern. In Reinigungsmitteln, wie z.B. Geschirrspülmitteltabs, sind sie noch weitgehend erlaubt und werden auch eingesetzt. Die Funktion, die sie für diese Anwendungen geeignet macht, ist ihre komplexierende Wirkung auf die gelösten Calcium/Magnesium-Ionen, mittels der eine Wasserenthärtung erfolgt und die Schmutzdispergierung in der Waschlösung.

[0005] Im Stand der Technik wurde auch schon die Verwendung von Phosphaten in der Kosmetik beschrieben.

[0006] Gemäss DE 19 900 192 A1 sollen Phosphate, genannt werden Diphosphat, Triphosphat und Polyphosphat, in Salben, Cremes, Make-up, Lippenstiften zur Vorbeugung und Heilung von Pilzbefall der Haut zugegeben werden. Einen Wirksamkeitsnachweis bleibt die DE 19 900 192 A1 schuldig.

[0007] In der DE 69 008 168 T2 wird ein Zusatz von Phosphaten zu Sonnenschutzmittel, enthaltend Titandioxid als UVA-Filter, beschrieben. Die in einer Menge von 0,025 bis 30 Gew.-% zugesetzten Phosphationen assoziieren mit den TiO_2 -Partikeln spontan, d.h., es bildet sich eine Beschichtung aus Phosphaten auf der Oberfläche der TiO_2 -Partikel, welche Verfärbungen durch das TiO_2 verhindert. Der DE 69 008 168 T2 lässt sich eine gleiche Wirksamkeit aller Phosphate entnehmen.

[0008] Ein Problem bei der Formulierung von kosmetischen Mitteln wie z.B. Sonnenschutzmitteln ist die Verwendung von Konservierungsstoffen, wie Parabenen, oft in einer hohen Menge, welche bei sensiblen Anwendern zu allergischen Reaktionen führen kann. Grosse Mengen an Parabenen sind ausserdem möglicherweise toxikologisch bedenklich und deswegen in kosmetischen Formulierungen unerwünscht.

[0009] Es wurde nun überraschend gefunden, dass lineare Alkalipolyphosphate in einer solchen kosmetischen Formulierung, mit oder ohne Beschichtung der TiO_2 -Partikel mit Phosphaten, sowohl einen signifikanten antimikrobiellen Effekt als auch eine sehr wirksame Dispergierung bei gleichzeitiger Komplexierung von Ionen bewirken.

[0010] Die vorliegende Erfindung löst daher die obigen Probleme durch ein Kosmetikzusatzmittel mit komplexierender, dispergierender und antimikrobieller Wirkung, welches zumindest ein lineares Alkalipolyphosphat mit einer Kettenlänge von mindestens 3 umfasst.

[0011] Weiterhin stellt die Erfindung eine Mischung aus zumindest einem linearen Alkalipolyphosphat mit einer Kettenlänge von mindestens 3 und einem Paraben als Konservierungsmittel für Kosmetika und Sonnenschutzmittel enthaltend das Kosmetikzusatzmittel bzw. Konservierungsmittel bereit. Damit reicht vorteilhafterweise eine deutlich reduzierte Menge Paraben(e) für die Konservierung.

[0012] Das lineare Alkalipolyphosphat hat vorzugsweise eine Kettenlänge von mindestens 4, besonders bevorzugt von wenigstens 5. Nach oben ist die Kettenlänge nicht begrenzt, in der Tat haben sich Alkalipolyphosphate mit Kettenlängen von 10, 15 bis hin zu 50 Phosphatgruppen als besonders wirksam erwiesen. Noch grössere Kettenlängen zeigen aber keine bessere Wirksamkeit. Da der Synthesaufwand und damit die Kosten jedoch mit der Kettenlänge zunehmen, sind Alkalipolyphosphate mit Kettenlängen bis 50, insbesondere bis 15, bevorzugt. Mit Kettenlänge ist die mittlere Kettenlänge gemeint, die beispielsweise durch ^{31}P -Lösungs-NMR bestimmt werden kann.

[0013] Vorzugsweise handelt es sich bei den Alkalipolyphosphaten um Natrium- und/oder Kaliumpolyphosphate. Besonders bevorzugt können bereits als Kosmetikinhaltsstoffe zugelassene Alkalipolyphosphate zum Einsatz kommen, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Carephos N[®], Carephos 322[®], Carephos 244[®] und Carephos 188[®] von der BK Giuliani GmbH, Deutschland, verfügbar sind.

[0014] Alkalipolyphosphate lassen sich auch durch den P₂O₅-Gehalt und den pH-Wert ihrer wässrigen Lösung charakterisieren. Erfindungsgemäss liegt der P₂O₅-Gehalt im Bereich von 58–71%, bevorzugt im Bereich von 60 bis 70% und insbesondere im Bereich von 62 bis 70%. Vorzugsweise liegt der pH-Wert einer wässrigen Lösung der erfindungsgemäss enthaltenen Alkalipolyphosphate im Bereich von 6,5 bis 8,5, insbesondere von 7 bis 7,5. Der pH-Wert der Alkalipolyphosphate wird durch das Verhältnis der Alkalimetallionen zum P₂O₅-Gehalt bestimmt.

[0015] Das erfindungsgemässe Zusatzmittel wird bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung als Additiv zur Dispergierung, Komplexierung und Konservierung von kosmetischen und medizinischen Formulierungen eingesetzt.

[0016] Die Herstellung der kosmetischen und medizinischen Formulierungen erfolgt in an sich bekannter Weise. Neben dem erfindungsgemässen Zusatzmittel können und sind üblicherweise weitere an sich bekannte Additive und Bestandteile enthalten, beispielhaft seien Farbstoffe, Pigmente, Wirkstoffe für die Reinigung, die Pflege, den Schutz, Duftstoffe, Formulierungs- und Verarbeitungshilfsmittel etc. genannt. Es ist von Vorteil, dass das erfindungsgemässe Zusatzmittel die Anzahl notwendiger Inhaltsstoffe verringern kann, da es mehrere Funktionen übernimmt. So kann auf weitere Komplexierungsmittel, Dispergierungsmittel und Konservierungsmittel verzichtet oder deren Menge deutlich reduziert werden.

[0017] Rezepturen für Kosmetika umfassen O/W (Öl-in-Wasser) oder W/O (Wasser-in-Öl)-Emulsionen, enthaltend bzw. bestehend aus Wasser und einer Lipidkomponente sowie dem erfindungsgemässen Additiv.

[0018] Die Lipidkomponente wird von einem oder mehreren Fett(en) und/ Wachs(en) gebildet. Geeignet sind prinzipiell alle bekannten Lipide, insbesondere tierische Fette, pflanzliche Fette und Öle, gehärtete Fette, synthetische Triglyceride, feste und flüssige Wachse sowie wachsähnliche Verbindungen, Fettalkohole, Sterole, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Silikone. Besonders bevorzugt sind pflanzliche Fette und Öle, beispielsweise Aprikosenkernöl, Arganöl, Avocadoöl, Babassuöl, Baumwollsaatöl, Borretschöl, Candelillawachs, Carnaubawachs, Cashewkernöl, Erdnussöl, Färberdistelöl, Haferöl, Haselnussöl, Jojobaöl, Kakaobutter, Kokosmilch, Kokosöl, Kürbiskernöl, Kuhmilchfett, Leinsamenöl, Macadamianussöl, Maiskeimöl, Mandelöl, Nachtkerzenöl, Olivenöl, Palmkernöl, Palmöl, Pfirsichkernöl, Rapsöl, Reisöl, Ricinusöl, Schwarzes Johanniskernöl, Sesamöl, Sheabutter, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Walnussöl, Weizenkeimöl, und tierische Fette wie Butter, Nerzöl, sowie natürliche Wachse wie Bienenwachs und Wollwachs.

[0019] Typischerweise enthält eine kosmetische Formulierung mit dem erfindungsgemässen Additiv ausserdem ein oder mehrere der folgenden Inhaltsstoffe:

- anionische Emulatoren, z.B Natriumcetylstearylsulfat oder Glycerin-Fettsäureverbindungen verestert mit Hydroxysäuren wie Milchsäure oder Zitronensäure oder Aminosäuren
- amphotere Emulgatoren, z.B. Betaine, Lecithine sowie Phospholipide und Eiweisse und deren Hydrolysate
- neutrale Emulgatoren, z.B. Phosphorsäurealkylester, Fettsäuren, Ester mehrwertiger Alkohole mit freien Hydroxylgruppen, Polyglycerinester und -ether, ethoxylierte Mono- und Diglyceride, Macrogolfettalkoholether, Macrogolfettsäureester, Partialfettsäureester von Zucker, Sorbitanfettsäureester, Macrogol-Sorbitan-Fettsäureester/Polysorbate sowie natürliche Fettgemische mit höher molekularen Alkoholen, Silikonderivate
- Koemulgatoren, Quasiemulgatoren bzw. Konsistenzgeber wie z.B. Fettalkohole, Gummiarabicum, natürliche Lipide (Wachse, Triglyceride), halbsynthetische Lipide (Wachse, Triglyceride, gehärtete Fette), synthetische Wachse oder Fette, freie Fettsäuren und Fettalkohole, Terpene, Sterole, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Silikone
- Pigmente und Farbstoffe wie z.B Titandioxid, Aluminiumsilikate, Pigment Red, Pigment Violett, Pigment Yellow, Eisenoxide und -hydroxide, Bariumsulfat, Bentonit, Chromoxide, Calciumcarbonat, Kupferphthalocyanin, Ultramarin, Eisenoxid, Zinkoxid, Mangan(III)ammonium-Diphosphat
- Duftstoffe wie ätherische Öle, synthetische Duftstoffe
- Antioxidantien
- Komplexbildner
- Puffersubstanzen und/oder pH-Regulatoren
- Wirkstoffe wie z.B. UV-Filter, insbesondere Titandioxid oder Zinkoxid und solche organischen Filter, die mit metallischen Kationen wie z.B. Eisen zu unerwünschten Verfärbungen führen, insbesondere Butylmethoxydibenzoylmethan
- Konservierungsstoffe, insbesondere z.B. Parabene, aber auch Benzoesäure, Benzoesäuresalze und -ester, Propionsäure und -salze, Salicylsäure und -salze, Sorbinsäure und -salze, o-Phenylphenol, Natrium-o-Phenylphenylate, Chlorobutanol, 3-Acetyl-6-methyl-2,4(3H)-pyrandion und -salze, 5-Brom-5-nitro-dioxan, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, Triclosan, Imidazolidinyl Urea, Poly(hexamethylendiguamid)-hydrochlorid, Phenoxyethanol, Quaternium 15, DMDM-Hydantoin, Benzylalkohol, Pirocton-Olamine, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, o-Cymen-5-ol, Methylchloro- oder Methylisothiazolinon, Chlotacetamid, Chlorhexidin, Cetrimoniumchlorid oder -bromid, Diazolidinyl Urea, Chlorphenesin, Natriumhydroxymethylaminoacetat.

[0020] Besonders geeignet ist das erfindungsgemässe Zusatzmittel für Rezepturen, in denen Pigmente eingesetzt werden, insbesondere Rezepturen, in denen Titandioxid Verwendung findet, wie z.B. Sonnenschutzformulierungen. Weiterhin ist es besonders geeignet für Rezepturen, in denen Kationen, wie Eisen, zu unerwünschten Verfärbungen führen können, insbesondere Rezepturen, die Butylmethoxydibenzoylmethan enthalten, wie z.B. Sonnenschutzformulierungen. Ausserdem bewährt es sich in kosmetischen Formulierungen, die möglichst geringe Mengen an Konservierungsmitteln, wie Parabene, enthalten sollen.

[0021] Die kosmetische Formulierung kann vorteilhafterweise in jeder gewünschten Konsistenz bereitgestellt werden, von standfesten Cremes und Salben über dünnflüssigere Lotionen und Milchen bis hin zu sprühbaren Formulierungen.

[0022] Besonders vorteilhaft kann das erfindungsgemässe Zusatzmittel in Sonnenschutzmitteln verwendet werden. Diese enthalten in einer geeigneten Grundlage zumindest einen Lichtschutzwirkstoff und das erfindungsgemässe Zusatzmittel. Typischerweise enthalten sie weitere Additive wie Konservierungs-, Binde- und/oder Trübungsmittel, Viskositätsregler usw., meist sind Kombinationen davon enthalten. Als Grundlage kommen an sich bekannte Emulsionen, Cremes, Salben, Gels usw. in Betracht. Das erfindungsgemässe Zusatzmittel ist insbesondere in die wässrige Phase einarbeitbar und deshalb besonders in Emulsionen vorteilhaft. Daher sind diese, sowohl als Öl-in-Wasser- als auch als Wasser-in-Öl-Emulsion, bevorzugte Grundlagen.

[0023] Weiterhin wurde überraschend gefunden, dass Alkalipolyphosphate sich in der konservierenden Wirkung mit Paraben ideal ergänzen bzw. synergistisch wirken. Parabene sind an sich gut bekannte Konservierungsstoffe, die vielfach verwendet werden. Jedoch sind sie mitunter zumindest für einige Personen nicht gut verträglich. Erfindungsgemäss kann durch die Kombination mit Alkalipolyphosphaten eine geringere Menge Parabene verwendet werden, ohne dass die Konservierung beeinträchtigt wird. Übliche und erfindungsgemäss geeignete Parabene sind beispielsweise Methylparaben, Propylparaben, Benzylparaben, Butylparaben, Ethylparaben, Hexamidinparaben, Isobutylparaben und Isodecylparaben, bevorzugt werden Methyl- und Propylparaben.

[0024] Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele erläutert werden, ohne jedoch auf die speziell beschriebenen Ausführungsformen beschränkt zu sein. Soweit nichts anderes angegeben ist oder sich aus dem Zusammenhang zwingend anders ergibt, beziehen sich Prozentangaben auf das Gewicht, im Zweifel auf das Gesamtgewicht der Mischung.

[0025] Die Erfindung bezieht sich auch auf sämtliche Kombinationen von bevorzugten Ausgestaltungen, soweit diese sich nicht gegenseitig ausschliessen. Die Angaben «etwa» oder «ca.» in Verbindung mit einer Zahlenangabe bedeuten, dass zumindest um 10% höhere oder niedrigere Werte oder um 5% höhere oder niedrigere Werte und in jedem Fall um 1% höhere oder niedrigere Werte eingeschlossen sind. Die dispergierende Wirkung wurde anhand der nachfolgenden Versuche bewiesen:

Beispiel 1

[0026] Zunächst wurde eine Modellrezeptur bereitgestellt, die einen Inhaltsstoff enthielt, der Agglomerate bildet. Diese Rezeptur ist in der Tabelle 2 angegeben.

[0027] Tabelle 2

Phase	Handelsname	INCI Name	Menge [g]
A	Wasser dem.	Wasser	ad. 100
	Glycerin	Glycerin	3,00
	Euxyl K 300	Konservierung	0,50
B	Keltrol CG-T	Xanthan Gummi	0,30
C	Cetiol CC	Dicaprylyl Carbonate	4,00
	Cetiol Sensoft	Propylheptyl Caprylate	4,50
	Cosmedia DC	Hydrogenated dimer Dilinelyl/Dimethylcarbonate copolymer	1,00
	Neo Heliopan OS	Ethylhexyl Salicylate	7,50
	Cosmedia Gel CC	Dicaprylyl Carbonate (and) Stearalkonium Hectorite (and) Propylene Carbonate	2,00
D	Emulgin VL 75	Lauryl Glucoside (and) Polyglyceryl-2-Dipolyhydroxy- stearate (and) Glycerin	3,00
	Emulgade PL 68/50	Cetaryl Glucoside (and) Cetaryl Alcohol	2,50
E	Titandioxid E 171	Titanium Dioxide	15,00
	EDTA	EDTA	0 oder 1,00
	Sodiumpolyphosphate	Sodiumpolyphosphate	0, 0,25 o. 1,00

[0028] Zur Herstellung der Formulierung wurde Phase B in Phase A aufgelöst, bis eine homogene Masse entstand, welche dann auf eine Temperatur von 75 bis 80 °C aufgewärmt wurde. Die Phase C wurde vorbereitet, indem Cosmedia Gel CC im Rest der Phase C aufgelöst wurde, bis eine homogene Phase vorlag. Diese wurde ebenfalls auf ca. 75 bis 80 °C aufgeheizt, und danach wurde die Phase D zugegeben und danach die Phase E eingerührt.

[0029] Die Mischung aus Phase C, D, und E wurde der Wasserphase zugegeben und diese Mischung 5 Minuten bei 70 rpm gerührt. Diese Mischung wurde bei 60 °C mit einem Ultra-Turrax-Rührer bei 11000 rpm homogenisiert und dann mit 200 rpm so lange gerührt, bis die Temperatur auf Zimmertemperatur gesunken war.

[0030] Die dynamischen Viskositäten dieser Rezepturen wurden nach 24 Stunden bei 25,4 °C mit Hilfe des Rotationsviskosimeters Thermo Haake Roto Visko 1 bei einer ungefähren Scherrate von 10 s⁻¹ bestimmt und sind in Tabelle 3 angegeben.

[0031] Tabelle 3

Emulsion	Phase E	Viskosität
1	15 g Titandioxid E 171	1,74 Pa s
2	15 g Titandioxid E 171 0,25 g Sodiumpolyphosphate	1,53 Pa s
3	15 g Titandioxid E 171 1,00 g Sodiumpolyphosphate	1,34 Pa s
4	15 g Titandioxid E171 1,00 g EDTA	1,64 Pa s

[0032] Die so hergestellten Formulierungen waren nach dem Zentrifugentest stabil. Der Zusatz von Natriumpolyphosphate bewirkte eine deutlich verbesserte Verteilung der TiO₂-Teilchen, die im Mikroskop erkennbar war und an der niedrigeren Viskosität deutlich wird.

[0033] Die Ergebnisse zeigen, dass der Zusatz von Alkalipolyphosphat im Vergleich zu EDTA eine verbesserte Dispergierung der anorganischen Pigmente in kosmetischen Suspensionen bewirkte.

Beispiel 2

[0034] Die antimikrobielle Wirkung der erfindungsgemässen Polyphosphate wurde an einer einfachen Rezeptur untersucht, die in Tabelle 4 angegeben ist.

[0035] Tabelle 4

Phase	Handelsname	INCI Name	Menge [g]
A	Cutina KD 16	Glyceryl Stearate SE	12,00
	Tegosoft HP	Isocetyl Palmitate	10,00
B	Methylparaben	Methylparaben	0 o.0,18
	Propylparaben	Propylparaben	0 o.0,05
	Carephos N	Sodiumpolyphosphate	0 o. 1,00
	Karion FP	Sorbitol	25,00
	Wasser	Wasser	ad 100

[0036] Die Phasen A und B wurden separat auf 75 °C erwärmt. Phase B wurde langsam unter Rühren zu Phase A gegeben. Diese Mischung wurde bei 400–500 rpm emulgiert. Bei 60 °C wurde die Mischung mit einem Ultra-Turrax-Rührer bei 6000 rpm homogenisiert, danach bis auf Zimmertemperatur abgekühlt. Es wurden 4 Testemulsionen hergestellt:

[0037] Emulsion 1 Vergleich ohne Parabene und ohne Polyphosphat pH: 7,96

Emulsion 2 Vergleich mit Parabenen und ohne Polyphosphat pH: 8,22

Emulsion 3 erf. gemäss mit Polyphosphat und ohne Parabene pH: 7,53

Emulsion 4 erf. gemäss mit Parabenen und mit Polyphosphat pH: 7,89

[0038] Die Bestimmung der antimikrobiellen Wirksamkeit erfolgte mit einem Konservierungsbelastungstest gemäss den Vorschriften des Europäischen Arzneibuches, Europäisches Arzneibuch – Grundwerk 2008, 6. Ausgabe, Deutscher Apotheker Verlag Stuttgart. Nach Europäischem Arzneibuch sind folgende Testorganismen einzusetzen: Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus, Candida albicans und Aspergillus niger. Escherichia coli stellt eine sinnvolle Ergänzung dar. Eine topische Formulierung ist ausreichend konserviert, wenn die in Tabelle 5 angegebenen Kriterien, zumindest Kriterium B, erfüllt sind.

[0039] Tabelle 1: Anforderungen für Zubereitungen zur topischen Anwendung

log-Stufen der Keimzahlminderung					
	Kriterium	2 Tage	7 Tage	14 Tage	28 Tage
Bakterien	A	2	3	-	Keine Zunahme der Keimzahl
	B	-	-	3	Keine Zunahme der Keimzahl
Pilze	A	-	-	2	Keine Zunahme der Keimzahl
	B	-	-	1	Keine Zunahme der Keimzahl

[0040] In den Tabellen 6–10 sind die nach dem gewogenen arithmetischen Mittel aus den Messungen berechneten Kolonieanzahlen der verschiedenen getesteten Emulsionen aufgeführt.

[0041] Tabelle 6: Keimzahlen in KbE/g für Escherichia coli

CH 706 076 B1

Emulsion	vor der Zugabe	Tage nach der Zugabe					
		0	2	7	14	21	28
1	$<10^2$	$7,5 \cdot 10^6$	10^6	$9,5 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^6$	$9,5 \cdot 10^6$	$4,5 \cdot 10^6$
2	$<10^2$	$4,3 \cdot 10^6$	$2,9 \cdot 10^5$	10^2	< 10	10	< 10
3	$<10^2$	$1,4 \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^7$	$8,5 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^7$	$3,7 \cdot 10^6$
4	$<10^2$	$2,2 \cdot 10^5$	10^2	< 10	< 10	< 10	< 10

[0042] Tabelle 7: Keimzahlen in KbE/g für *Pseudomonas aeruginosa*

Emulsion	vor der Zugabe	Tage nach der Zugabe					
		0	2	7	14	21	28
1	$< 10^2$	$1 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^7$
2	$< 10^2$	$6 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^5$	$4,4 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^5$	$9,5 \cdot 10^5$
3	$< 10^2$	$4,9 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$	$3,3 \cdot 10^7$	$4,7 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^7$
4	$< 10^2$	$7 \cdot 10^5$	$< 10^2$	< 10	< 10	< 10	< 10

[0043] Tabelle 8: Keimzahlen in KbE/g für *Staphylococcus aureus*

Emulsion	vor der Zugabe	Tage nach der Zugabe					
		0	2	7	14	21	28
1	$< 10^2$	$8 \cdot 10^6$	$7,5 \cdot 10^5$	$7,5 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^2$	$6,7 \cdot 10^1$
2	$< 10^2$	$2,5 \cdot 10^6$	$7,1 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^3$	$< 10^2$	10^2
3	$< 10^2$	$7,5 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^3$	$< 10^2$	$9,5 \cdot 10^1$
4	$< 10^2$	$8,5 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^2$	< 10	< 10	< 10

[0044] Tabelle 9: Keimzahlen in KbE/g für *Aspergillus niger*

Emulsion	vor der Zugabe	Tage nach der Zugabe					
		0	2	7	14	21	28
1	$< 10^2$	$1,7 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^3$	$3,9 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^4$
2	$< 10^2$	$9,5 \cdot 10^2$	$9,5 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^2$	10^2	$7,1 \cdot 10^1$	$1,9 \cdot 10^1$
3	$< 10^2$	$1,7 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$	$4,5 \cdot 10^1$	$7,1 \cdot 10^1$
4	$< 10^2$	$1,4 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^2$	10^2	< 10	< 10	< 10

[0045] Tabelle 10: Keimzahlen in KbE/g für *Candida albicans*

Emulsion	vor der Zugabe	Tage nach der Zugabe					
		0	2	7	14	21	28
1	$< 10^2$	$4,3 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^5$	$7,1 \cdot 10^5$	$3,8 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^5$
2	$< 10^2$	10^5	$1,2 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^5$	$6,2 \cdot 10^4$	$7,6 \cdot 10^4$	$6,6 \cdot 10^4$
3	$< 10^2$	$8,6 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^2$	10^2	$< 10^2$	< 10
4	$< 10^2$	$1,9 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^5$	$4,6 \cdot 10^3$	< 10	< 10	< 10

[0046] Es zeigt sich, dass die Wirkung der Kombination von Parabenen mit Polyphosphat in Emulsion 4 bezüglich aller Mikroorganismen eine Wirksamkeit zeigt, die dem Kriterium A des Europäischen Arzneibuches genügt. Für die Pilze reduzierte sich die Keimzahl nach 14 Tagen um mindestens zwei log-Stufen und es kam danach zu keiner Zunahme der Keimzahl. Bei den Bakterien kam es nach 2 Tagen zu einer Reduktion der Keimzahl um mindestens zwei log-Stufen, nach 7 Tagen zu einer Reduktion der Keimzahl um drei log-Stufen, und danach kam es zu keiner Zunahme der Keimzahl. Die empfohlene Wirksamkeit nach Europäischem Arzneibuch ist durch die Kombination von Polyphosphat und Parabenen gegeben, die Polyphosphate unterstützen die Konservierung aus Parabenen positiv.

[0047] Bei der Emulsion 3 mit Polyphosphat, aber ohne Parabene, kam es zu einer Reduktion der Keimzahl von *Staphylococcus aureus*, *Aspergillus niger* und *Candida albicans*. Die Keimzahl von *Staphylococcus aureus* wurde allerdings auch bei der Vergleichs-Emulsion 1 ohne Parabene und ohne Polyphosphat reduziert. Bei *Aspergillus niger* und *Candida albicans* kam es bei der Emulsion 3 ohne Parabene, aber mit Polyphosphat, zu einer Reduktion der Keimzahl. Im Gegensatz hierzu war bei der Vergleichs-Emulsion 1 ohne Parabene und ohne Polyphosphat keine Reduktion der Keimzahl zu beobachten. Polyphosphat hemmt folglich das Wachstum/die Vermehrung von *Aspergillus niger* und *Candida albicans*.

[0048] Bei der Vergleichs-Emulsion 2 mit Parabenen, aber ohne Polyphosphat, war die Wirksamkeit nach Europäischem Arzneibuch nicht erfüllt. Bei den Pilzen müsste, um zumindest Kriterium B zu erfüllen, die Keimzahl nach 14 Tagen um eine log-Stufe reduziert sein. Dies war nicht der Fall. Bei den Bakterien wurde von *E. coli* und *Staphylococcus aureus* Kriterium A nicht erfüllt, nur Kriterium B. Da bei *Pseudomonas aeruginosa* kein Kriterium erfüllt war, genügte die Wirksamkeit auch bei den Bakterien nicht dem Europäischen Arzneibuch. Es wäre also eine erhöhte Menge Parabene notwendig.

[0049] Beispiel 3

[0050] Zum Nachweis einer Komplexbildung durch Phosphate werden Eisenionen eingesetzt, die in der Praxis z.B. durch Rohrleitungen, Mischer oder Rohstoffe in Rezepturen eingeschleppt werden können. Als Basisformulierung wurde die Rezeptur einer Sonnenschutzformulierung mit Butylmethoxydibenzoylmethan eingesetzt. Dieser UVA-Filter bildet schon mit Spuren von Eisen einen intensiv roten Komplex. Die komplexierende Wirkung wurde an der folgenden Rezeptur untersucht:

[0051] Tabelle 11

Phase	Handelsname	INCI Name	Menge [g]
A	Wasser dem.	Wasser	ad. 100
	Glycerin	Glycerin	3,00
	Euxyl K 300	Konservierung	0,50
B	Keltrol CG-T	Xanthan Gummi	0,30
	Veegum	Magnesium Aluminium Silicate	2,00
C	Cetiol CC	Dicaprylyl Carbonate	4,00
	Cetiol Sensoft	Propylheptyl Caprylate	4,50
	Cosmedia DC	Hydrogenated dimer Dilinelyl/ Dimethylcarbonate copolymer	1,00
	Neo Heliopan 303	Octocrylene	10,00
	Neo Heliopan OS	Ethylhexyl Salicylate	7,50
	Neo Heliopan 357	Butyl Methoxy- dibenzoylmethane	5,00
	Cosmedia Gel CC	Dicaprylyl Carbonate (and) Stearalkonium Hectorite (and) Propylene Carbonate	2,00
D	Emulgin VL 75	Lauryl Glucoside (and) Polyglyceryl-2-Dipoly-hydroxy- stearate (and) Glycerin	3,00
	Emulgade PL 68/50	Cetaryl Glucoside (and) Cetaryl Alcohol	2,50
E	Eusolex T-AVO	Titanium Dioxide, Silica	7,50

[0052] Die Wasserphase der Rezeptur wurde vorbereitet, indem Phase B in Phase A aufgelöst wurde, bis eine homogene Phase vorlag. Diese wurde auf eine Temperatur von ca. 75–80 °C gebracht. Phase C wurde vorbereitet, indem Cosmedia Gel CC im Rest der Phase C aufgelöst wurde, bis eine homogene Phase vorlag. Diese wurde ebenfalls auf ca. 75–80 °C erhitzt und dann wurde zuerst Phase D zugegeben und danach Phase E eingerührt. Die Mischung aus Phase C, D und E wurde der Wasserphase zugegeben und diese Mischung 5 Minuten bei 750 rpm gerührt. Danach wurde die Rezeptur bei 200 rpm auf Zimmertemperatur heruntergekühlt, wobei bei ca. 60 °C für eine Minute bei 11 000 rpm mit Hilfe eines Ultra-Turrax homogenisiert wurde.

[0053] Der beschriebenen Rezeptur wurden folgende Zusätze beigefügt:

0,01 g Eisen-III-chlorid-Hexahydrat
 0,01 g Eisen-III-chlorid-Hexahydrat und 0,045 g Carephos N
 0,01 g Eisen-III-chlorid-Hexahydrat und 0,09 g Carephos N
 0,01 g Eisen-III-chlorid-Hexahydrat und 0,09 g Disodium EDTA
 0,01% Eisen-III-chlorid-Hexahydrat und 0,045% Utanit AF
 0,01% Eisen-III-chlorid-Hexahydrat und 0,09% Utanit AF
 0,01% Eisen-III-chlorid-Hexahydrat und 0,09% Phoskadent Pyro

[0054] Der jeweilige Anteil an Eisen-III-chlorid-Hexahydrat, Carephos N (lineares Alkalipolyphosphat), Disodium EDTA, Utanit AF (saures Diphosphat zum Vergleich) und Phoskadent Pyro (alkalisches Diphosphat zum Vergleich) wird in die Wasserphase eingearbeitet und vom Wasseranteil abgezogen.

[0055] Die Auswertung erfolgte mittels einer Farbmessung. Dabei wurde mit dem Minolta-Chroma-Meter CR 300 der Farbzustand der Rezepturen nach 6 Wochen erfasst. Man erhält bei der Messung Zahlenwerte, wodurch ein objektiver Vergleich der einzelnen Rezepturen möglich ist. Bei der Messung werden drei Zahlen ermittelt: L, a und b. Der L-Wert beschreibt die Hell-dunkel-Werte, wobei «0» für ein ideales Schwarz und «100» für ein ideales Weiss steht. Der a-Wert beschreibt die Rot-grün-Werte und der b-Wert geht auf die Gelb-blau-Werte ein. Die a- und b-Werte tragen unterschiedliche Vorzeichen, da bei dem vorliegenden CIE-Lab-System davon ausgegangen wird, dass keine Farbe gleichzeitig rötlich und grünlich oder gleichzeitig gelblich und bläulich sein kann. Daher steht – a für grün, + a für rot, – b für blau und + b für gelb. Bei der Messung werden die Differenzen der L-, a- und b-Werte zum «Weissstandard» mit den Werten L: 98,19; a: – 0,01 und b: + 1,48 angezeigt. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

[0056] Rezeptur

L: – 21,82; a: + 1,07; b: + 0,78

[0057] Rezeptur + 0,01% Eisen-III-chlorid-Hexahydrat

L: – 24,81; a: + 5,18; b: + 3,99

[0058] Rezeptur + 0,01% Eisen-III-chlorid-Hexahydrat + 0,045% Carephos N

L: – 24,58; a: + 3,63; b: + 2,82

[0059] Rezeptur + 0,01% Eisen-III-chlorid-Hexahydrat + 0,09% Carephos N

L: – 23,34; a: + 3,37; b: + 2,54

[0060] Rezeptur + 0,01% Eisen-III-chlorid-Hexahydrat + 0,09% Disodium EDTA:

L: – 26,44; a: + 5,18; b: + 4,10

[0061] Rezeptur + 0,01% Eisen-III-chlorid-Hexahydrat + 0,045% Utanit AF

L: – 23,46; a: + 3,95; b: + 3,17

[0062] Rezeptur + 0,01% Eisen-III-chlorid-Hexahydrat + 0,09% Utanit AF

L: – 23,67; a: + 3,22; b: + 2,30

[0063] Rezeptur + 0,01% Eisen-III-chlorid-Hexahydrat + 0,09% Phoskadent Pyro

L: – 25,41; a: + 4,44; b: + 3,28

[0064] Da in diesem Fall rote Komplexe gebildet werden, sind die a-Werte besonders zu beachten und in Fig. 1 dargestellt. Je höher der a-Wert, desto schlechter ist die Komplexierwirkung. Zum Vergleich wird der Wert der Rezeptur mit 0,01% Eisen-III-chlorid-Hexahydrat herangezogen. Die beste Komplexierleistung wurde durch das saure Phosphat Utanit AF erreicht. Allerdings blieben die Rezepturen mit Utanit AF nicht ausreichend stabil. Durch den Zusatz des alkalischen Phosphats Phoskadent Pyro konnte zwar die Stabilität der Rezeptur erreicht werden, allerdings nahm die Komplexierwirkung stark ab. Eine ähnlich gute Komplexierleistung wie bei den Rezepturen mit Utanit AF wurde durch das Phosphat Carephos N erreicht. Die Rezepturen mit Carephos N blieben ausserdem stabil. Durch Disodium EDTA konnte in diesem Fall keine komplexierende Wirkung erreicht werden.

[0065] Überraschenderweise können also nur Alkalipolyphosphate in kosmetischen Emulsionen Metallionen gut komplexieren, bei gleichzeitig guter Dispergierung und Konservierung.

Patentansprüche

1. Kosmetikzusatzmittel mit komplexierender, dispergierender und antimikrobieller Wirkung, dadurch gekennzeichnet, dass es zumindest ein lineares Alkalipolyphosphat mit einer Kettenlänge von mindestens 3 umfasst.
2. Kosmetikzusatzmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das lineare Alkalipolyphosphat eine Kettenlänge von mindestens 4, vorzugsweise eine Kettenlänge von 4 bis 50, insbesondere von 8 bis 15 aufweist.
3. Kosmetikzusatzmittel gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das lineare Alkalipolyphosphat ein Natrium- und/oder Kaliumpolyphosphat ist, insbesondere ein Natriumpolyphosphat.

CH 706 076 B1

4. Kosmetikzusatzmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Paraben, insbesondere ein Methylparaben oder Propylparaben, enthalten ist.
5. Kosmetische Zubereitung, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Zusatzmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 enthält.
6. Zubereitung gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Zusatzmittel in der kosmetischen Zubereitung in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, enthalten ist.
7. Zubereitung gemäss Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Emulsion, Suspension, Lösung, Creme, Salbe, Gel, Stift oder Spray ist.
8. Zubereitung gemäss Anspruch 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Sonnenschutzmittel ist, welches das Zusatzmittel, mindestens einen Lichtschutzwirkstoff und gegebenenfalls Additive in einer geeigneten Grundlage enthält.
9. Zubereitung gemäss einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Additive, insbesondere Farbstoffe, Pigmente, Wirkstoffe für die Reinigung, Wirkstoffe für die Pflege, Wirkstoffe für den Schutz, Duftstoffe, Formulierungshilfsmittel und/oder Verarbeitungshilfsmittel enthalten sind.

Figur 1

