



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 10 562 T2 2005.11.10**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 261 688 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 10 562.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP01/02223**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 927 711.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/068036**

(86) PCT-Anmeldetag: **27.02.2001**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **20.09.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.12.2002**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **04.05.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.11.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C11D 17/00**

**A61K 7/42, A61K 7/50, C11D 10/04**

(30) Unionspriorität:

**523248 10.03.2000 US**

(73) Patentinhaber:

**Unilever N.V., Rotterdam, NL**

(74) Vertreter:

**Lederer & Keller, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**CROOKHAM, Clark, Harry, Edgewater, US; LANG,  
John, David, Edgewater, US; HE, Mengtao,  
Scottsdale, US; KHAN-LODHI, Nadim, Abid,  
Edgewater, US**

(54) Bezeichnung: **KÖRPERPFLEGEMITTEL MIT GUTEM SCHAUM- UND HAFTUNGSVERMÖGEN ENTHALTEND  
SONNENSCHUTZMITTEL**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft Körperwaschzusammensetzungen, die hohe Anteile von Sonnenschutzmittel (SPF > 2) abscheiden, während sie guten Schaum beibehalten (d. h. sie erfahren minimalen Schaumabbau über die Zeit bezüglich Zusammensetzungen von „öligeren“ Sonnenschutzmitteln). Verstärkte Abscheidung aus sowohl Riegel- als auch flüssigen Zusammensetzungen wird gefunden und basiert auf der Löslichkeit oder Nichtlöslichkeit der angewendeten Sonnenschutzmittel.

**[0002]** Es ist eine schwierige Aufgabe, wesentliche Mengen von Sonnenschutzmitteln aus Hautreinigungsmitteln abzuscheiden. Darüber hinaus entschäumen die meisten Sonnenschutzmittel die Reinigungszusammensetzung stark. Deshalb führten bisherige Versuche zum Freisetzen von Sonnenschutzmittel aus Reinigungsmitteln zu Reinigungsmitteln mit geringem Schutzgrad (d. h. SPF < 2), die unbefriedigende Anwendereigenschaften (beispielsweise geringes Schäumen) aufwiesen und die kostspielig herzustellen waren (aufgrund der hohen Anteile an Sonnenschutzmittel, die zum Erreichen von wirksamem Schutz erforderlich sind).

**[0003]** Ein Grund dafür, dass Abscheidung so schwierig zu erreichen war, besteht darin, dass die meisten angewendeten Sonnenschutzmittel entweder in Wasser unlösliche Öle oder unlösliche feine feste Teilchen (beispielsweise ZnO, TiO<sub>2</sub>) darstellen. Solche Sonnenschutzmittel werden im Allgemeinen durch in dem Reinigungsmittel vorliegende Tenside zu verdünnten Suspensionen dispergiert. Im Ergebnis und ohne auf eine Theorie festgelegt zu sein zu wollen, wird angenommen, dass das meiste Sonnenschutzmittel suspendiert verbleiben wird, das suspendierte Sonnenschutzmittel entfernt werden wird, wenn die Haut gespült wird und etwas zum Abscheiden auf der Haut verbleiben wird. Zudem neigen Dispersionen der Sonnenschutzmittel in der Waschflüssigkeit zum Entschäumen der Flüssigkeit. Die Einarbeitung von öligen Sonnenschutzmitteln in Riegel erhöht außerdem im Allgemeinen auch die Weichheit, Klebrigkeit und Breiigkeit.

**[0004]** Unerwartet haben die Anmelder eine neue Klasse von Sonnenschutzmittel gefunden, die abgegeben werden können und überlegenen Sonnenschutz bereitstellen. Diese Sonnenschutzmittel können auch in Gegenwart von anionischen Tensiden abgeschieden werden. Im Gegensatz zu den meisten Sonnenschutzmitteln sind diese in Wasser viel löslicher als das gewöhnliche „ölige“ Sonnenschutzmittel und stellen messbaren Sonnenschutz auch bei niedrigen Anteilen der Zugabe (beispielsweise 0,1–15%, vorzugsweise 0,5–12%, bevorzugter 0,1–10 Gewichtsprozent) bereit. Da sie darüber hinaus in Wasser löslicher sind, entschäumen sie das Reinigungsmittel während des Waschverfahrens nicht.

**[0005]** Insbesondere haben die Anmelder spezielle Sonnenschutzmittel gefunden, die organische Moleküle darstellen, welche im UV-Bereich Licht absorbieren. Diese Sonnenschutzmittel sind in Wasser lösliche UV-Absorptionsmittel (größer als oder gleich 0,1%, vorzugsweise größer als 0,5% Wasserlöslichkeit auf einer Gewicht-zu-Gewicht-Basis bei neutralem pH-Wert). Die Sonnenschutzmittel schließen eine funktionelle Gruppe ein, die anionisch ist oder mindestens ein Teil des Sonnenschutzmittels wird (beispielsweise anionische funktionelle Gruppe, die bei ausreichend hohem pH-Wert eingebaut worden ist) bei geeignetem pH-Wert (beispielsweise pH ≥ 3, vorzugsweise größer als 4, vorzugsweise 4 bis 10) anionisch und die Sonnenschutzmittel sind in Wasser löslich oder werden bei geeignetem pH-Wert löslich (wiederum etwa 3 bis 10). Diese Mittel sind Phenylbenzimidazolsulfonsäure, anionische Salze der Säure, die bei pH 7 oder darüber gebildet werden und Gemische davon (die bei pH zwischen 4 und 7 gebildet werden); Ferulasäure, ihre anionischen Salze und Gemische davon. Vorzugsweise werden die Sonnenschutzmittel in Form ihrer Salze im Allgemeinen bei pH 7 verwendet.

**[0006]** Ohne auf eine Theorie festgelegt sein zu wollen, wird von diesen anionischen organischen Sonnenschutzmolekülen angenommen, dass sie an positiv geladene Stellen an Proteinen innerhalb der Haut binden, wodurch sie zu erhöhter Abscheidung beitragen. Weil durch Binden aus der Lösung abgeschiedene Moleküle die Oberfläche gleichförmig bedecken, wird auch von dem UV-Schutz angenommen, dass er wirksamer ist als der Schutz, der aus öligen oder teilchenförmigen Sonnenschutzmitteln erhalten wird, bei denen die Abscheidung auf kleine Flächen der Haut lokalisiert werden kann und etwas ungeschützte Flächen hinterlässt. Darüber hinaus verursachen sie, weil die Mittel in Wasser löslicher sind als ölige Komponenten, weniger Entschäumen als die öligen oder teilchenförmigen Sonnenschutzmittel. Wie vorstehend ausgewiesen, wird von öligen teilchenförmigen Sonnenschutzmitteln angenommen, dass sie Tensid suspendieren und sich leichter abwaschen lassen, wenn sie abgespült werden und dadurch zu geringerem Schutz führen. Ölige Mittel führen auch zu breiigeren Riegeln. Die speziellen Sonnenschutzmittel der Erfindung vermeiden diese Probleme.

**[0007]** Einige von den erfindungsgemäßen organischen Sonnenschutzmaterialien sind nicht neu. Beispielsweise lehrt WO 96/14053 Cussons Int. Ltd. Körperwaschzusammensetzungen, die Sonnenschutzmittel enthal-

ten, einschließlich Phenylbenzimidazolsulfonsäure (die in einer Liste von verwendbarem Sonnenschutzmittel angeführt ist (Seite 7)).

**[0008]** Die Literaturstelle erkennt nicht, dass das Sulfonsäuresonnenschutzmittel oder Salze davon bezüglich anderen Sonnenschutzmitteln, einschließlich auch jenen, die in der Literaturstelle selbst verwendet werden, überlegenen Sonnenschutz bereitstellen (siehe Beispiele 1–3 der Literaturstelle). Die höhere Löslichkeit in Wasser sorgt auch für geringere Entschäumung durch die Sonnenschutzmittel und die bessere Löslichkeit für Körperwaschprodukte, wo Schäumen als ein erwünschtes Attribut betrachtet wird.

**[0009]** US-Patente 4 933 174 und US 4 701 321 von J. Bernstein (zugeordnet der Amethyst Investment Group, Inc.) lehren flüssige PW-Zusammensetzungen, die hauptsächlich nichtionische und amphotere Tenside umfassen, und Sonnenschutzmaterialien, einschließlich Aminobenzoesäure, die Ester von Aminobenzoesäure, Homosalat, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon (Oxybenzone) oder p-Methoxyzimtsäure-2-ethoxyethyl-ester (Cinoxate) umfassen. Nichtionische und amphotere Tenside werden anstelle von anionischen Tensiden angewendet, um die Abscheidung von Sonnenschutzmitteln zu verstärken. Wiederholtes Waschen und Baden mit den Zusammensetzungen hinterlässt eine lang anhaltende Schicht von Sonnenschutzmitteln im Stratum Corneum der Haut. Die Literaturstelle erkennt nicht, dass spezielle anionische Sonnenschutzmittel (beispielsweise anionische Salze) der Erfindung, insbesondere wenn in Systemen angewendet, die anionische Tenside umfassen, besser als andere Sonnenschutzmittel abgeschieden werden.

**[0010]** Die angeführten US Patente schließen auch nicht spezielle Phenylbenzimidazolsulfonsäure, Benzophenon-4 oder beliebige der anderen Materialien, die in unserer Erfindung als Kandidaten für die beanspruchten Sonnenschutzmittel geeignet sind, ein. Diese Patente fordern weiterhin, dass Formulierungen prinzipiell nichtionisches oder amphoterisches Tensid enthalten, und fordern weiterhin, dass die Zusammensetzungen wiederholt über viele Wochen angewendet werden, um die beanspruchten Effekte zu erreichen.

**[0011]** Unerwartet haben die Anmelder gefunden, dass wenn spezielle Sonnenschutzmittel und/oder deren Salze in Körperwaschzusammensetzungen verwendet werden, sie in Wasser löslicher werden, als viele ölige teilchenförmige Sonnenschutzmittel, die normalerweise angewendet werden (beispielsweise „normale“ Öle mit einer Löslichkeit von weniger als 0,1 Gewichtsprozent auf das Gewicht Wasser, verglichen mit löslichen „Salzen“ der vorliegenden Erfindung); sie stellen einen verstärkten Sonnenschutzfaktor oder SPF (beispielsweise SPF größer als 2 bis 25, vorzugsweise größer als 3 bis 20, bevorzugter 4 bis 15) bereit und das Sonnenschutzmittel nicht Schäumen vermindert (beispielsweise vermindert sich das Schäumen nicht über die Zeit, verglichen mit öligeren Komponenten, deren Schaum über die Zeit schneller abnimmt).

**[0012]** Unter Verwendung der erfindungsgemäßen Sonnenschutzmittel nimmt das Schäumen nicht mehr als 50%, vorzugsweise nicht mehr als 30%, bevorzugter nicht mehr als 25%, innerhalb 30 Minuten Anwendungszeittest, wie in Beispielen definiert, ab.

**[0013]** Insbesondere stellt die vorliegende Erfindung eine Körperwaschzusammensetzung, vor allem Körperwaschzusammensetzungen, die in Riegel oder flüssiger Form vorliegen, bereit. In einer ersten Ausführungsform sind die Zusammensetzungen Riegel wie in Anspruch 1 definiert. Ebenfalls hierin offenbart werden Zusammensetzungen, die Riegel darstellen, umfassend:

- (1) 20% bis 85 Gewichtsprozent erstes anionisches Tensid, das Fettsäureseife- oder synthetisches anionisches Tensid sein kann;
- (2) 0–25%, vorzugsweise 1–20%, zweites Tensid, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus zweitem anionischem Tensid (das vom ersten verschieden ist), nichtionischem, amphoterem, kationischem Tensid und Gemisch davon;
- (3) 0–15% freie Fettsäure;
- (4) 0–20% in Wasser lösliches Strukturierungsmittel (beispielsweise Polyalkylenglycol, EO-PO-Copolymere);
- (5) 0–40%, vorzugsweise 0–35% Alkanoat (beispielsweise Monostearinsäureglycerinester) mit einer Kettenlänge von  $C_{12}$  bis  $C_{24}$ ; und
- (6) 0,1 bis 10% eines wie in Anspruch 1 definierten Sonnenschutzmittel oder Gemische davon (mindestens ein Teil des Sonnenschutzmittels muss in seiner Salzform vorliegen; jedoch wird dies inhärent ausgeführt durch Spezifizieren von minimalen pH-Werten);

worin Sonnenschutzmittel (womit Gesamtgleichgewicht der Säureform des Sonnenschutzmittels gemeint ist, sein Salz und Gemische) eine Löslichkeit in Wasser von mehr als oder gleich 0,1%, vorzugsweise mehr als 0,5%, auf Gewicht-zu-Gewicht-Basis, wie bei pH 7 gemessen) aufweist;

worin das Sonnenschutzmittel einen SPF von größer als 2 bis 25 aufweist; und  
 worin die Zusammensetzung nicht mehr als 50% Schaum, vorzugsweise nicht mehr als 35%, bevorzugter nicht mehr als 25%, innerhalb 30 Minuten wie in den Beispielen definiert, abbaut.

**[0014]** Riegel werden im Allgemeinen 1–15%, vorzugsweise 2–12%, Wasser aufweisen.

**[0015]** In einer weiteren Ausführungsform sind die Zusammensetzungen wie in Anspruch 9 definierte flüssige Zusammensetzungen.

**[0016]** In einer weiteren Offenbarung kann die Zusammensetzung eine flüssige Zusammensetzung sein, umfassend:

- (1) 10–80% anionisches Tensid;
- (2) 0–25% zweites Sonnenschutzmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus anionischem Tensid, das sich von dem ersten nichtionischen Tensid unterscheidet, amphoterem/zwitterionischem, kationischem und Gemischen davon; und
- (3) 0,1 bis 10% eines Sonnenschutzmittels, Salz davon oder Gemischen wie vorstehend definiert;

worin das Sonnenschutzmittel eine Löslichkeit in Wasser von mehr als oder gleich 0,1%, vorzugsweise größer als 0,5% auf Gewicht-zu-Gewicht-Basis, wie bei pH 7 gemessen, aufweist;  
 worin das Sonnenschutzmittel einen SPF von größer als 2 bis 25 aufweist; und  
 worin die Zusammensetzung nicht mehr als 50% Schaum, vorzugsweise nicht mehr als 35%, bevorzugter nicht mehr als 25% innerhalb 30 Minuten, wie in den Beispielen definiert, abbaut.

**[0017]** Die vorliegende Erfindung basiert auf dem unerwarteten Auffinden der Anmelder, dass bestimmte Sonnenschutzmittel und/oder Salze davon, anionische in Wasser lösliche Verbindungen darstellen, die verstärkten SPF bereitstellen, unter gleichzeitigem Beibehalten des Schaums bezüglich der öligeren, weniger in Wasser löslichen Sonnenschutzverbindungen (beispielsweise jene, die im Allgemeinen weniger löslich sind, und Löslichkeit von weniger 0,5 Gewichtsprozent, auf das Gewicht Wasser, aufweisen). Diese „in Wasser löslicheren“ Sonnenschutzmittel und/oder anionische Salze davon (Gegenionen können zu der anionischen Gruppe ebenso vorliegen) stellen eine unerwartet verbesserte Wirkung bereit, ob in Riegeln oder flüssigen Reinigungszusammensetzungen verwendet.

**[0018]** Es werden hierin ebenfalls Riegelzusammensetzungen offenbart, umfassend:

- (1) 20 bis 85 Gewichtsprozent erstes anionisches Tensid, das Fettsäureseife oder synthetisches anionisches Tensid darstellt;
- (2) 0 bis 25 Gewichtsprozent zweites Tensid, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem zweiten anionischen (das sich von dem ersten unterscheidet), nichtionischen Tensid, amphoterem/zwitterionischen Tensid, kationischen Tensid und Gemischen davon;
- (3) 0 bis 15 Gewichtsprozent freie Fettsäure (insbesondere worin der Riegel vorwiegend ein Fettsäureseifenriegel ist);
- (4) 0 bis 20% von einem in Wasser löslichen Strukturierungsmittel, das weder Seifen- noch Nicht-Seifenwaschmittel darstellt und einen Schmelzpunkt im Bereich von 40 bis 100°C aufweist (beispielsweise Polyalkylenglycol-EO-PO-Copolymere);
- (5) 0 bis 40% Monoalkanoatsäureglycerinester von C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Kettenlänge; und
- (6) 0,1 bis 10% eines Sonnenschutzmittels wie in Anspruch 1 definiert, worin das Sonnenschutzmittel und/oder Salze davon einen SPF größer als 2 bis 25, vorzugsweise größer als 3 bis 20, bevorzugter größer als etwa 4 bis 15, aufweist;

worin Sonnenschutzmittel und/oder Salze eine Löslichkeit von mehr als oder gleich 0,1%, vorzugsweise mehr als 0,5% auf Gewicht-zu-Gewicht-Basis, wie als neutraler pH-Wert gemessen, aufweist; und  
 worin Sonnenschutzmittel und/oder Salz Schaum aufweist, der über die Zeit bezüglich öligeren Komponenten im Wesentlichen nicht abbaut.

**[0019]** Es werden hierin auch Zusammensetzungen offenbart, die ein flüssiges Reinigungsmittel darstellen, umfassend:

- (1) 10–80% erstes anionisches Tensid; und
- (2) 0 bis 25% zweites Tensid, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus anionischem Tensid, das sich von dem ersten unterscheidet, nichtionischem, amphoterem/zwitterionischem, kationischem und Gemischen davon;
- (3) 0,1 bis 10% Sonnenschutzmittel und/oder Salz davon, wie mit den Riegelzusammensetzungen davon

definiert; und  
(4) Rest Wasser,

worin die Zusammensetzungen SPF-Werte, Löslichkeit und Schaumparameter, wie für die vorstehenden Riegelzusammensetzungen definiert, aufweisen.

**[0020]** Jede von diesen Ausführungsformen wird nachstehend genauer beschrieben.

#### Riegelzusammensetzungen

##### Erstes anionisches Tensid

**[0021]** Das erste anionische Tensid kann ein synthetisches Tensid oder Fettsäureseife sein. Obwohl nicht bevorzugt, können die Riegelzusammensetzungen eine „reine“ Seifenzusammensetzung umfassen. Solche Riegel sind im Allgemeinen nicht mild (obwohl sie gut schäumen und haben sensorische Eigenschaften, die von einigen Verbrauchern bevorzugt werden) und so ist es im Allgemeinen bevorzugt, Riegel anzuwenden, die vorwiegend synthetische sind, oder die Kombinationen von synthetischen Stoffen und Seife aufweisen.

**[0022]** Der Begriff „Seife“ wird hier in seinem gemeinverständlichen Sinn angewendet, d. h. die Alkalimetall- oder Alkanolammoniumsalze von aliphatischen Alkan- oder Alkenmonocarbonsäure. Natrium-, Kalium-, Mono-, Di- und Tri-ethanolammoniumkationen oder Kombinationen davon sind für erfindungsgemäße Zwecke geeignet. Im Allgemeinen werden Natriumseifen in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen angewendet, jedoch etwa 1% bis etwa 25% der Seife können Kaliumseifen sein. Die hierin verwendbaren Seifen sind gut bekannte Alkalimetallsalze von natürlichen oder synthetischen aliphatischen (Alkan oder Alkan-)Säuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Sie können als Alkalimetallcarboxylate von Acrylkohlenwasserstoffen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen beschrieben werden.

**[0023]** Seifen mit der Fettsäureverteilung von Kokosnussöl können das untere Ende des breiten Molekulargewichtsbereichs bereitstellen. Diese Seifen mit der Fettsäureverteilung von Erdnuss- oder Rapssamenöl oder deren hydrierten Derivaten können das obere Ende des breiten Molekulargewichtsbereichs bereitstellen.

**[0024]** Es ist bevorzugt, Seifen mit Fettsäureverteilung von Kokosnussöl oder Talg oder Gemischen davon anzuwenden, da diese sich unter den am leichtesten verfügbaren Fetten befinden. Der Anteil von Fettsäure mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen in Kokosnussölseife ist etwa 85%. Der Anteil wird größer, wenn Gemische von Kokosnussöl und Fetten, wie Talg, Palmöl oder nicht tropischen Nussölen oder Fetten, verwendet werden, worin die Hauptkettenlängen  $C_{16}$  und höher sind. Bevorzugte Seife zur Anwendung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hat mindestens etwa 85% Fettsäuren mit etwa 12–18 Kohlenstoffatomen.

**[0025]** Für die Seife angewendetes Kokosnussöl kann insgesamt oder zum Teil durch andere „stark laurin-haltige“ Öle ausgetauscht werden, d. h. Öle oder Fette, worin mindestens 50% der gesamten Fettsäuren aus Laurin- oder Myristinsäuren und Gemischen davon zusammengesetzt sind. Diese Öle werden im Allgemeinen beispielhaft durch die tropischen Nussöle der Kokosnussölklasse angegeben. Beispielsweise schließen sie ein: Palmkernöl, Babassuöl, Ouricuriöl, Tucumöl, Cohunenussöl, Muru-Muru-Öl, Jabotykernöl, Khakankernöl, Dikanussöl und Uchuhabutter.

**[0026]** Eine bevorzugte Seife ist ein Gemisch von etwa 15% bis etwa 20% Kokosnussöl und etwa 80% bis etwa 85% Talg. Diese Gemische enthalten etwa 95% Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Die Seife kann aus Kokosnussöl hergestellt werden, wobei in dem Fall der Fettsäuregehalt etwa 85% von  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Kettenlänge ist.

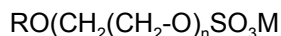
**[0027]** Die Seifen können Ungesättigtheit gemäß kommerziell akzeptierten Standard enthalten. Übermäßige Ungesättigtheit wird normalerweise vermieden.

**[0028]** Seifen können durch das klassische Kesselsiedeverfahren oder moderne kontinuierliche Seifenherstellungsverfahren hergestellt werden, worin natürliche Fette und Öle, wie Talg oder Kokosnussöl, oder deren Äquivalente mit einem Alkalimetallhydroxid unter Anwendung von Verfahren, die dem Fachmann gut bekannt sind, verseift werden. Alternativ können die Seifen durch Neutralisieren von Fettsäuren, wie Laurin( $C_{12}$ )-, Myristin( $C_{14}$ )-, Palmitin( $C_{16}$ )- oder Stearin( $C_{18}$ )säuren mit Alkalimetallhydroxid oder -carbonat hergestellt werden.

**[0029]** Der erste anionische Waschmittelaktivstoff, der verwendet werden kann, kann aliphatische Sulfonate,

wie ein primäres Alkan(beispielsweise C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>)-sulfonat, primäres Alkan(beispielsweise C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>)-disulfonat, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkensulfonat, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Hydroxyalkansulfonat oder Alkylglycerinethersulfonat (AGS); oder aromatische Sulfonate, wie Alkylbenzolsulfonat, sein.

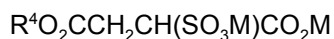
**[0030]** Das erste anionische Tensid kann auch ein Alkylsulfat (beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfat) oder Alkylethersulfat (einschließlich Alkylglycerinethersulfate) sein. Unter den Alkylethersulfaten sind jene mit der Formel:



worin R ein Alkyl oder Alkenyl mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, darstellt; n einen Mittelwert von mehr als 1,0, vorzugsweise mehr als 3 aufweist; und M ein solubilisierendes Kation, wie Natrium, Kalium, Ammonium oder substituiertes Ammonium, darstellt. Ammonium und Natriumlauryl-ethersulfate sind bevorzugt.

**[0031]** Das anionische Tensid kann auch Alkylsulfosuccinate (einschließlich Mono- und Dialkyl-, beispielsweise C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-sulfosuccinate); Alkyl- und Acyltaurate, Alkyl- und Acylsarcosinate, Sulfoacetate, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylphosphate und Phosphate, Alkylphosphatester und Alkoxyalkylphosphatester, Acyllactylate, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Monoalkylsuccinate und Maleate, Sulfoacetate, Alkylglycoside und Acylisethionate sein.

**[0032]** Sulfosuccinate können Monoalkylsulfosuccinate mit der Formel:



und Amid-MEA Sulfosuccinate der Formel



worin R<sup>4</sup> im Bereich von C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl liegt und M ein solubilisierendes Kation darstellt, sein.

**[0033]** Sarcosinate werden im Allgemeinen durch die Formel RCON(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M ausgewiesen, worin R im Bereich von C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl liegt und M ein solubilisierendes Kation darstellt.

**[0034]** Taurate werden im Allgemeinen ausgewiesen durch die Formel:

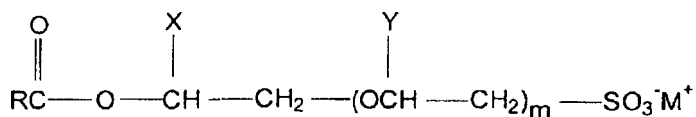


worin R<sup>2</sup> im Bereich von C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl liegt, R<sup>3</sup> im Bereich von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl liegt und M ein solubilisierendes Kation darstellt.

**[0035]** Besonders bevorzugt sind die C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Acylisethionate. Diese Ester werden durch Reaktion zwischen Alkalimetallisethionat mit gemischten aliphatischen Fettsäuren mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen und einem Jodwert von weniger als 20 hergestellt. Mindestens 75% der gemischten Fettsäuren haben 12 bis 18 Kohlenstoffatome und bis zu 25% haben 6 bis 10 Kohlenstoffatome.

**[0036]** Acylisethionate, falls vorliegend, werden geeigneterweise im Bereich von etwa 10% bis etwa 70 Gewichtsprozent der Gesamtzusammensetzung liegen. Vorzugsweise liegt diese Komponente mit etwa 30% bis etwa 60% vor.

**[0037]** Die Acylisethionate können ein alkoxyliertes Isethionat, wie in Ilardi et al., US-Patentanmeldung mit der Serien-Nr. 796, 748 beschrieben, sein. Diese Verbindung hat die allgemeine Formel:



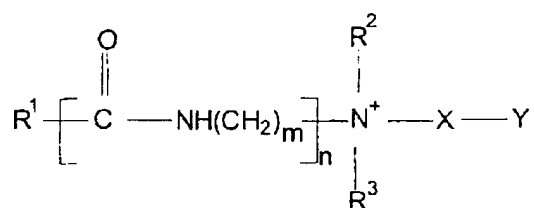
worin R eine Alkyl-Gruppe mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt, m eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, X und Y Wasserstoff oder ein Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt und M<sup>+</sup> ein einwertiges Kation darstellt, wie beispielsweise Natrium, Kalium oder Ammonium.

**[0038]** Im Allgemeinen wird die anionische Komponente etwa 10 bis 70% der Zusammensetzung, vorzugsweise 20–50 Gewichtsprozent der Zusammensetzung, umfassen.

#### Zweites Tensid

**[0039]** Das zweite Tensid kann jedes von vorstehend definierten anionischen Tensiden sein, mit der Ausnahme, dass es sich von dem ersten anionischen Tensid unterscheidet. Die zweite Komponente kann auch ein beliebiges von den vorstehend erörterten amphoteren oder nichtionischen Tensiden sowie ein Gemisch von den anionischen, amphoteren und/oder nichtionischen sein.

**[0040]** Amphotere Waschmittel, die in dieser Erfindung verwendet werden können, enthalten mindestens eine saure Gruppe. Diese kann eine Carbonsäure- oder eine Sulfonsäure-Gruppe sein. Sie schließen quaternären Stickstoff ein und deshalb sind sie quaternäre Amidosäuren. Sie sollten im Allgemeinen eine Alkyl- oder Alkenyl-Gruppe mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen einschließen. Sie werden gewöhnlich der Gesamtstrukturformel genügen:



worin  $R^1$  Alkyl oder Alkenyl mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt;  $R^2$  und  $R^3$  jeweils unabhängig Alkyl, Hydroxyalkyl oder Carboxyalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen darstellt;

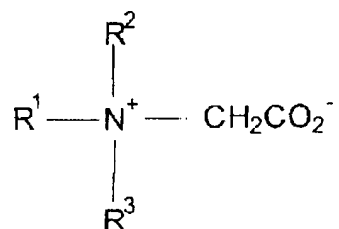
$m$  2 bis 4 ist;

$n$  0 bis 1 ist;

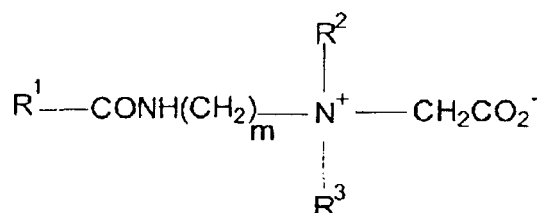
$X$  Alkyl mit 3 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert mit Hydroxyl, darstellt, und

$Y$   $-\text{CO}_2^-$  oder  $-\text{SO}_3^-$  darstellt.

**[0041]** Geeignete amphotere Waschmittel innerhalb der vorstehenden allgemeinen Formel umfassen einfache Betaine der Formel:



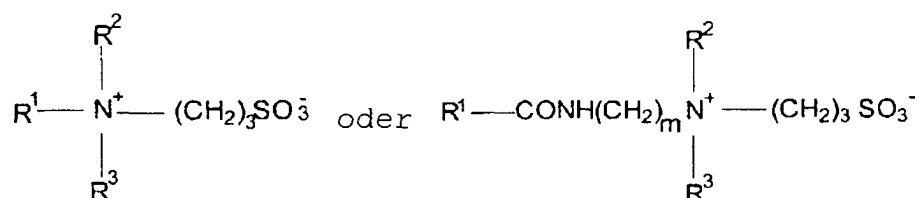
und Amidobetaine der Formel:



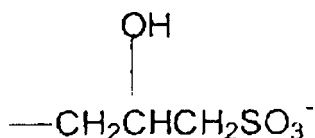
worin  $m$  2 oder 3 ist.

**[0042]** In beiden Formeln sind  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  wie vorstehend definiert.  $R^1$  kann insbesondere ein Gemisch von  $C_{12}$  bis  $C_{14}$ -Alkyl-Gruppen, abgeleitet von Kokosnuss, sein, sodass mindestens die Hälfte, vorzugsweise mindestens drei Viertel der Gruppen  $R^1$  10 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisen.  $R^2$  und  $R^3$  sind vorzugsweise Methyl.

**[0043]** Eine weitere Möglichkeit ist, dass das amphotere Waschmittel ein Sulfobetain der Formel:



darstellt, worin m 2 oder 3 ist oder Varianten von diesen, worin  $-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$  ersetzt ist durch:



in dieser Formel sind  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  wie vorstehend erörtert.

**[0044]** Das nichtionische Tensid, das als die zweite Komponente der Erfindung verwendet werden kann, schließt insbesondere die Reaktionsprodukte der Verbindungen mit einer hydrophoben Gruppe und einem reaktiven Wasserstoffatom, beispielsweise aliphatische Alkohole, Säuren, Amide oder Alkylphenole mit Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, entweder einzeln oder mit Propylenoxid, ein. Spezielle nichtionische Waschmittelverbindungen sind Alkyl-( $\text{C}_6$ - $\text{C}_{22}$ )phenol-Ethylenoxid-Kondensate, die Kondensationsprodukte von aliphatischen, primären oder sekundären, linearen oder verzweigten ( $\text{C}_8$ - $\text{C}_{18}$ )-Alkoholen mit Ethylenoxid und Produkte, die durch Kondensation von Ethylenoxid mit den Reaktionsprodukten von Propylenoxid und Ethylendiamin hergestellt wurden. Andere so genannte nichtionische Waschmittelverbindungen schließen langkettige tertiäre Aminoxide, langkettige tertiäre Phosphinoxide und Dialkylsulfoxide ein.

**[0045]** Das nichtionische Tensid kann ein Zuckeramid, wie ein Polysaccharidamid, sein. Speziell kann das Tensid eines von Lactobionamiden sein, die in der US-Patentanmeldung mit der Serien-Nr. 816 419 Au et al. beschrieben sind oder es kann eines der Zuckeramide sein, die in US-Patent 5 009 814, Kelkenberg, beschrieben sind.

**[0046]** Andere Tenside, die angewendet werden können, werden in US-Patent 3 723 325, Parran Jr., beschrieben.

**[0047]** Im Allgemeinen wird die zweite Komponente (d. h. zweite anionische, nichtionische und/oder amphotere Verbindung oder Gemisch) in die Zusammensetzung mit weniger als 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 15 Gewichtsprozent der Zusammensetzung eingearbeitet.

#### Strukturierungsmittel

**[0048]** Im Allgemeinen können die erfindungsgemäßen Riegel 0 bis 75% Strukturierungsmittel (beispielsweise freie Fettsäure, in Wasser lösliches Strukturierungsmittel, Monoalkansäureglycerinester, wie vorstehend ausgeführt) umfassen. Vorzugsweise wird der Riegel 5% bis 65% Strukturierungsmittel enthalten, obwohl keines erforderlich ist.

#### Freie Fettsäure

**[0049]** Freie Fettsäuren mit 8–22 Kohlenstoffatomen können auch wünschenswerterweise in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingearbeitet werden. Einige von diesen Fettsäuren liegen vor, um als Überfettungsmittel und andere als Hautanfühlungs- und Cremigkeitsverstärker zu wirken. Überfettungsmittel verstärken die schäumenden Eigenschaften und können ausgewählt sein aus Fettsäuren von Kohlenstoffatomzahlen von 8–18, vorzugsweise 10–16, im Allgemeinen in einer Menge von bis 15 Gewichtsprozent der Zusammensetzung (obwohl höhere Mengen verwendet werden können). Das Vorliegen von Hautanfühlungs- und Cremigkeitsverstärker, wobei der wichtigste der von Stearinsäure ist, ist in diesen Zusammensetzungen ebenfalls erwünscht.

#### In Wasser lösliche Strukturierungsmittel

**[0050]** Eine weitere Verbindung, die in dem Riegel angewendet werden kann, ist ein in Wasser lösliches Strukturierungsmittel (beispielsweise Polyalkylenglycol).



**[0051]** Diese Komponente sollte 0 Gewichtsprozent bis 60%, vorzugsweise mehr als 5% bis 40 Gewichtsprozent, der Riegelzusammensetzung umfassen.

**[0052]** Das Strukturierungsmittel (beispielsweise Polyalkylenglycol) hat einen Schmelzpunkt von 40°C bis 100°C, vorzugsweise 45°C bis 100°C, bevorzugter 50°C bis 90°C.

**[0053]** Materialien, die als das in Wasser lösliche Strukturierungsmittel (b) denkbar sind, sind Polyalkylenoxide von moderat hohem Molekulargewicht von geeignetem Schmelzpunkt und insbesondere Polyethylenglycole oder Gemische davon.

**[0054]** Polyethylenglycole (PEG's), die verwendet werden können, können ein Molekulargewicht im Bereich von 1500–20000 aufweisen.

**[0055]** Es sollte selbstverständlich sein, dass jedes Produkt (beispielsweise Union Carbide's Carbowax® PEG 8000) eine Molekulargewichtsverteilung wiedergibt. Somit hat PEG 8000 beispielsweise einen mittleren MW-Bereich von 7000–9000, während PEG 300 einen mittleren MW-Bereich von 285 bis 315 aufweist. Das mittlere MW des Produkts kann irgendwo zwischen dem unteren und oberen Wert liegen und es kann auch einen deutlichen Anteil des Materials mit einem MW unterhalb des unteren Werts und oberhalb des hohen Werts aufweisen.

**[0056]** In einigen Ausführungsformen dieser Erfindung ist es bevorzugt, eine ziemlich kleine Menge von Polyalkylenglycol (beispielsweise Polyethylenglycol mit einem Molekulargewicht im Bereich von 50000 bis 50000, insbesondere Molekulargewichten von rund 100000, einzuschließen. Es wurde gefunden, dass solche Polyethylenglycole die Verschleißrate der Riegel verbessern. Es wird angenommen, dass dies ist aufgrund ihrer langen Polymerketten so ist, die verwirrt bleiben, selbst wenn die Riegelzusammensetzung während der Anwendung befeuchtet wird.

**[0057]** Wenn solche Polyethylenglycole mit hohem Molekulargewicht (oder beliebige andere in Wasser lösliche Polyalkylenoxide mit hohem Molekulargewicht) angewendet werden, ist die Menge vorzugsweise 1% bis 5%, bevorzugter 1% oder 1,5% bis 4% oder 4,5 Gewichtsprozent der Zusammensetzung. Diese Materialien werden im Allgemeinen in Verbindung mit einer größeren Menge von anderem, in Wasser löslichen Strukturierungsmittel (b) verwendet, wie das vorstehend erwähnte Polyethylenglycol mit einem Molekulargewicht von 1500 bis 10000.

**[0058]** Einige Polyethylenoxidpolypropylenoxidblockcopolymere schmelzen bei Temperaturen in dem geforderten Bereich von 40°C bis 100°C und können als Teil oder Gesamtteil des in Wasser löslichen Strukturierungsmittels (b) angewendet werden. Bevorzugte Ere sind Blockcopolymere, worin Polyethylenoxid mindestens 40 Gewichtsprozent des Blockcopolymers bereitstellt. Solche Blockcopolymere können in Gemischen mit Polyethylenglycol oder anderem Polyethylenglycol in Wasser löslichem Strukturierungsmittel verwendet werden.

#### Monoalkansäureglycerinester

**[0059]** Ein weiteres mögliches Strukturierungsmittel, das verwendet werden kann, ist Monoalkansäureglycerinester, worin die Alkanoat-Gruppe C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl sein kann (beispielsweise Monostearinsäureglycerinester). Diese kann 0–60 Gewichtsprozent des Riegels, vorzugsweise 5% bis 50 Gewichtsprozent, umfassen.

#### Sonnenschutzmittel

**[0060]** Die erfindungsgemäßen Sonnenschutzmittel werden durch die Tatsache definiert, dass sie Sonnenschutzmittel darstellen, die Salze bilden (bei ausreichendem pH-Wert), sodass die Salze oder ein Gleichgewicht von Salz- und Säureform des Sonnenschutzmittels eine Löslichkeit von mehr als 0,1% Gewicht/Gewicht, vorzugsweise mehr als 0,5%, wie bei neutralem pH-Wert gemessen, aufweisen. Wie ausgeführt, muss der pH-Wert der Zusammensetzung im Allgemeinen hoch genug sein, um mindestens einen Teil des anionischen Salzes aufzuweisen.

**[0061]** Die anionischen Salze werden durch funktionelle anionische Gruppen, die dem Fachmann gut bekannt sind, wie Sulfate, Sulfonate, Carboxylate, Phosphate, Phosphonate und andere Gruppen, die dafür bekannt sind, dass sie anionische Ladungen in Lösung zu liefern, gebildet.

**[0062]** Unerwartet haben die Anmelder gefunden, dass die Anwendung von diesen Sonnenschutzmitteln und/oder Salzen, die die definierte Löslichkeit aufweisen, einen verbesserten SPF, größer als 2 bis 25 bereitstellen wird, bezüglich zu anderen Sonnenschutzmitteln, während gleichzeitig die Schaumfunktion der Endzusammensetzung nicht vermindert wird.

**[0063]** Die Sonnenschutzverbindungen sind ausgewählt aus Phenylbenzimidazolsulfonsäure und Salzen davon; Ferulasäure und Salzen davon.

#### Andere Verbindungen

**[0064]** Hautmildheitsverbesserer, die auch vorzugsweise in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung angewendet werden, sind Salze von Isethionat. Wirksame Salzkationen können ausgewählt sein aus der Gruppe, bestehend aus Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Alkylammonium- und Mono-, Di- oder Trialkanolammoniumionen. Speziell bevorzugte Kationen schließen Natrium-, Kalium-, Lithium-, Calcium-, Magnesium-, Ammonium-, Triethylammonium-, Monoethanolammonium-, Diethanolammonium- oder Triethanolammoniumionen, ein.

**[0065]** Besonders bevorzugt als ein Mildheitsverbesserer ist einfach unsubstituiertes Natriumisethionat.

**[0066]** Der Hautmildheitsverbesserer wird mit etwa 0,5% bis etwa 50% vorliegen. Vorzugsweise liegt der Mildheitsverbesserer mit etwa 1% bis etwa 25%, bevorzugter etwa 2% bis etwa 15, optimal 3% bis 10 Gewichtsprozent der Gesamtzusammensetzung vor.

**[0067]** Andere Eigenschaften verleihende Chemikalien und Hilfsmittel können mit diesen Zusammensetzungen benötigt werden. Die Menge von diesen Chemikalien und Hilfsmitteln können im Bereich von etwa 1% bis etwa 40 Gewichtsprozent der Gesamtzusammensetzung liegen. Beispielsweise 2 bis 10% eines schaumverstärkenden Waschmittelsalzes können eingearbeitet werden. Erläuternd für diesen Typ Additiv sind Salze, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus höheren aliphatischen Fettalkohol-Alkalimetall und organischen Amin-sulfaten, Alkylarylsulfonaten und den höheren aliphatischen Fettsäuretaurinen.

**[0068]** Hilfsmaterialien, einschließlich Germicide, Parfums, Färbemittel, Pigment, wie Titandioxid, und Wasser, können ebenfalls vorliegen.

**[0069]** Die erfindungsgemäßen Riegelzusammensetzungen haben einen SPF von mehr als 2 bis 25, vorzugsweise mehr als etwa 3 bis 20 und bevorzugter mehr als etwa 4 bis 15.

**[0070]** Der SPF wird gemäß dem Protokoll in dem Beispielsabschnitt definiert.

**[0071]** Die Additionszusammensetzungen haben Schaum, der nicht mehr als 50%, vorzugsweise mehr als 35%, bevorzugter mehr als 25%, innerhalb eines Zeitraums von 30 Minuten abbaut.

**[0072]** In einer zweiten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch wie vorstehend ausgewiesene flüssige Zusammensetzungen sein.

#### Flüssigkeit

##### Erstes anionisches Tensid

**[0073]** In flüssigen Zusammensetzungen kann das erste anionische Tensid jedes von den Tensiden sein wie für die vorstehend angeführten Riegel, ausgenommen, dass es nicht als eine „wie hierin definierte Seife“ vorliegt.

##### Zweites Tensid

**[0074]** Das zweite Tensid kann auch eines von den vorstehend wie für die Riegel definierten sein.

#### Wahlweise

**[0075]** Die erfindungsgemäßen Flüssigkeiten können isotrope Einphasenflüssigkeiten sein oder sie können wie definiert strukturiert sein und Strukturierungsmittel wie in US-Patent 5 952 286 Puvvada et al. definiert an-

wenden.

**[0076]** Die Zusammensetzungen können Öle und Erweichungsmittel-Verbindungen, wie vorstehend angegeben, enthalten.

**[0077]** Pflanzenöle: Erdnussöl, Rizinusöl, Kakaobutter, Kokosnussöl, Maisöl, Baumwollsaamenöl, Olivenöl, Palmkernöl, Rapssamenöl, Färberdistelsamenöl, Sesamsamenöl und Sojabohnenöl.

**[0078]** Ester: Myristinsäurebutylester, Palmitinsäurecetylesther, Ölsäuredicylesther, Laurinsäureglycerylesther, Ricinolsäureglycerinester, Stearinsäureglycerylesther, Isostearinsäureglycerylesther, Laurinsäurehexylester, Palmitinsäureisobutylester, Stearinsäureisocetylesther, Isostearinsäureisopropylester, Laurinsäureisopropylester, Linolsäureisopropylester, Myristinsäureisopropylester, Palmitinsäureisopropylester, Stearinsäureisopropylester, Propylenglycolmonolaurat, Propylenglycolricinoleat, Propylenglycolstearat und Propylenglycolisostearat.

**[0079]** Tierische Fette: Acetylierte Lanolinalkohole, Lanolin, Fett, Nerzöl und Talg.

**[0080]** Fettsäuren und Alkohole: Behensäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Behenylalkohol, Cetylalkohol, Eicosanylalkohol und Isocetylalkohol.

**[0081]** Andere Beispiele für Öl/Erweichungsmittel-Verbindungen schließen Mineralöl, Vaseline, Silikonöl, wie Dimethylpolysiloxan, Milchsäurelauryl- und -myristylester ein.

**[0082]** Es sollte selbstverständlich sein, dass wenn die Erweichungsmittel-Verbindung auch als ein Strukturierungsmittel wirken kann, sie nicht doppelt eingeschlossen sein sollte, sodass wenn beispielsweise das Strukturierungsmittel 15% Oleylalkohol darstellt, nicht mehr als 5% Oleylalkohol als „Erweichungsmittel-Verbindung“ zugesetzt werden würden, da die Erweichungsmittel-Verbindung (ob als Erweichungsmittel-Verbindung oder Strukturierungsmittel wirkend) niemals mehr als 20%, vorzugsweise nicht mehr als 15%, der Zusammensetzung umfasst.

**[0083]** Die Erweichungsmittel-Verbindung/Öl wird im Allgemeinen in einer Menge von etwa 1 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 15 Gewichtsprozent, der Zusammensetzung verwendet. Im Allgemeinen sollte sie nicht mehr als 20% der Zusammensetzung umfassen.

**[0084]** Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wahlweise Bestandteile wie nachstehend einschließen:

**[0085]** Organische Lösungsmittel, wie Ethanol; Hilfsverdickungsmittel, wie Carboxymethylcellulose, Magnesiumaluminiumsilikat, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Carbopole, Glucamide oder Antil® von Rhone Poulenc; Parfums; Maskierungsmittel, wie Tetranatriummethyldiamintetraacetat (EDTA), EHDP oder Gemische in einer Menge von 0,01 bis 1%, vorzugsweise 0,01 bis 0,05%; und färbende Mittel, Opazitätsmittel und Perlglanzmittel, wie Zinkstearat, Magnesiumstearat, TiO<sub>2</sub>, EGMS (Ethylenglycolmonostearat) oder Lytron 621 (Styrol/Acrylatcopolymer); wobei alle davon beim Verstärken des Aussehens oder kosmetischen Eigenschaften des Produkts verwendbar sind.

**[0086]** Die Zusammensetzungen können weiterhin antimikrobielle Mittel, wie 2-Hydroxy-4,2'4'trichlordiphenylether (DP300); Konservierungsmittel, wie Dimethyldimethylhydantoin (Glydant XL1000), Parabene, Sorbinsäure, umfassen.

**[0087]** Die Zusammensetzungen können auch Kokosnussacylmono- oder -diethanolamide, wie Schaumverstärker, umfassen und stark ionisierende Salze, wie Natriumchlorid und Natriumsulfat, können ebenfalls vorteilhaft verwendet werden.

**[0088]** Antioxidantien, wie beispielsweise butyliertes Hydroxytoluol (BHT), können vorteilhaft in Mengen von etwa 0,01% oder höher, falls geeignet, angewendet werden.

**[0089]** Kationische Konditionierer, die angewendet werden können, schließen Quatrisoft LM-200, Polyquaternium-24, Merquat Plus 3330 – Polyquaternium 39; und Konditionierer vom Jaguar® Typ ein.

**[0090]** Polyethylenglycole, die angewendet werden können, schließen ein:

Polyox WSR-205 PEG 14M,  
Polyox WSR-N-60K PEG 45M, oder  
Polyox WSR-N-750 PEG 7M.

**[0091]** Verdickungsmittel, die angewendet werden können, schließen Amerchol Polymer HM 1500 (Nonoxynylhydroethylcellulose); Glucan DOE 120 (PEG 120 Methylglucosediolat); Rewoderm® (PEG modifiziertes Glycerylcocoat, -palmitat oder -talgoat) von Rewo Chemicals; Antil® 141 (von Goldschmidt) ein.

**[0092]** Ein weiterer wahlweiser Bestandteil, der zugesetzt werden kann, sind die entflokkenden Polymere, wie in US-Patent 5 147 576 Montague, gelehrt.

**[0093]** Ein weiterer Bestandteil, der eingeschlossen werden kann, sind Exfoliantien, wie Polyoxyethylenkugeln, Walnussschalen und Aprikosensamen.

**[0094]** Die flüssigen Zusammensetzungen, wie die Riegelzusammensetzungen, werden SPF-Werte und Schaumvolumen, wie für die Riegel definiert, aufweisen.

**[0095]** Ausgenommen in den Arbeits- und Vergleichsbeispielen oder wenn anderweitig explizit ausgewiesen, sind alle Zahlen in dieser Beschreibung, die die Mengen oder Verhältnisse der Materialien oder Bedingungen oder Reaktion, physikalische Eigenschaften der Materialien und/oder Anwendung anzeigen, als durch das Wort "etwa" modifiziert zu verstehen.

**[0096]** Wenn in der Beschreibung verwendet, soll der Begriff „umfassend“ das Vorliegen von angegebenen Merkmalen, ganzen Zahlen, Schritten, Komponenten einschließen, jedoch nicht das Vorliegen oder die Zugabe von einem oder mehreren Merkmalen, ganzen Zahlen, Schritten, Komponenten oder Gruppen davon ausschließen.

**[0097]** Die nachstehenden Beispiele sind zur weiteren Erläuterung der Erfindung vorgesehen und sind nicht vorgesehen, die Erfindung in irgendeiner Weise zu begrenzen.

**[0098]** Sofern nicht anders ausgewiesen, sind alle Prozentangaben als Prozentsätze auf das Gewicht vorgesehen.

#### Beispiele

#### Protokoll

In-vitro-SPF-Messung zum Bewerten von Hautreinigungszusammensetzungen, die Sonnenschutzmittel enthalten

**[0099]** Dieses Verfahren beinhaltet die Messung der Durchlässigkeit von Licht gegenüber dem UV-Spektrum durch ein behandeltes Substrat. Aus dem Durchlässigkeitsdaten kann eine Schätzung des SPF erhalten werden.

**[0100]** In-vitro-SPF-Messungen wurden an einen Optometrics SPF 290 Instrument (Optometrics Corp., Ayre MA, USA) ausgeführt. Das Instrument misst die diffuse Durchlässigkeit durch ein behandeltes Substrat bei 5 nm Inkrementen, die Wellenlängen von 290 bis 400 nm abdecken und liefert einen berechneten SPF-Wert. Messungen wurden an 6 Stellen über ein Stück von 6,5 cm mal 6,5 cm von jedem behandelten Substrat genommen. Das angewendete Substrat war Vitro-Skin™ (IMS Testing Group, Milford, CT, USA). Das Vitro-Skin-Substrat wurde in einem Exsikkator bei 80% relativer Luftfeuchtigkeit, wie durch den Hersteller gefordert, vorhydratisiert. Das Vitro-Hautsubstrat wurde durch Reiben eines feuchten Riegels darüber für 10 Mal, dann Reiben des Vitro-Hautsubstrats für 15 Sekunden behandelt. Danach wurde das Substrat für 15 Sekunden unter Leitungswasser gespült und mit einem Papierhandtuch trocken getupft.

#### Schaummessungen

**[0101]** Der Schaum wurde unter Verwendung von in 100 ml eingeteilten Zylindern mit Stopfen gemessen. Die Zylinder wurden 10 Sekunden geschüttelt und die Schaumhöhe beobachtet.

**[0102]** Die nachstehenden Formulierungen wurden hergestellt, wobei Tabelle 1 Formulierungen, die anionische (in Wasser lösliche) UV-Sonnenschutzmittel enthalten, wiedergibt und Tabelle 2 Formulierungen, die hydrophobe UV-Absorptionsmittel enthalten, wiedergibt.

Tabelle 1  
Formulierungen, die anionische (in Wasser lösliche) UV-Absorptionsmittel enthalten

Komponenten	Funktion	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Polyethylenglycol 8000	Strukturierungsmittel	10	10	10	10
Monostearinsäureglycerinester	Strukturierungsmittel	27,6	27,6	27,6	27,6
Palmitin-Stearinsäure	Strukturierungsmittel	8,4	8,4	8,4	8,4
Natriumcocoylisethionat	Strukturierungsmittel	27	27	27	27
Cocamidopropylbetain	Strukturierungsmittel	5	5	5	5
Sonnenblumensamenöl	Erweichungsmittel-Verbindung	-	-	-	7,5
Vaseline	Erweichungsmittel-Verbindung	16	11	9	-
Polyquaternium-6	Hautanfehlung	-	5	-	2,5
Natriumferulat	Sonnenschutzmittel	-	-	-	10
2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure	Sonnenschutzmittel	4	4	4	-
Octocrylen	Sonnenschutzmittel	-	-	7	-
Wasser		2	2	2	2

Tabelle 2  
Formulierungen, die nur hydrophobe UV-Absorptionsmittel enthalten

Komponenten	Funktion	Vergleich 1	Vergleich 2	Vergleich 3
Polyethylenglycol 8000	Strukturierungsmittel	10	10	10
Propylenglycol	Strukturierungsmittel/ Hautanfehlung	-	-	13
Paraffinwachs	Strukturierungsmittel	-	-	3
Monostearinsäureglycerinester	Strukturierungsmittel	27,6	27,6	-
Palmitin-Stearinsäure	Strukturierungsmittel	8,4	8,4	14
Natriumcocoylisethionat	Strukturierungsmittel	27	27	30
Natriumstearat	Strukturierungsmittel	-	-	5
Cocamidopropylbetain	Strukturierungsmittel	5	5	5
Vaseline	Erweichungsmittel-Verbindung	-	13	-
Sonnenblumensamenöl	Erweichungsmittel-Verbindung	7,5	-	-
Polyquaternium-6	Hautanfehlung	2,5	-	2,5
Isononylferulat	Sonnenschutzmittel	10	-	-
Methoxyzimtsäureoctylester	Sonnenschutzmittel	-	-	10
Octocrylen	Sonnenschutzmittel	-	7	-
Titandioxid		-	-	0,5
Verschiedene Salze				2
Parfum				1
Wasser		2	2	4

[0103] Unter Anwendung der angeführten Formulierungen wurden die nachstehenden Ergebnisse erhalten:

In Wasser lösliches anionisches Sonnenschutzmittel	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Vergleich 1	Vergleich 2	Vergleich 3
(1) Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,7 SPF	4,9 SPF					
(2) Sulfonsäure und Octy-crylen-Gemisch			5,5 SPF				
(3) Natriumferulat				5,2 SPF			
in Wasser unlösliches Sonnenschutzmittel:							
(1) Isononylferulat					1,1 SPF		
(2) Methoxyzimtsäureoctyl-ester						1 SPF	
(3) Octycrylen							1 SPF

[0104] Wie aus der vorstehenden Tabelle deutlich ersichtlich werden kann, war, wenn ein in Wasser lösliches oder ein Gemisch von mindestens einem in Wasser löslichen anionischen Sonnenschutzmittel oder nicht in Wasser löslichen Sonnenschutzmittel verwendet wurde, der SPF wesentlich höher (beispielsweise 4,7 SPF, 4,9 SPF, 5,5 SPF, 5,2 SPF) verglichen damit, wenn in Wasser unlösliches Sonnenschutzmittel verwendet wurde (beispielsweise 1,1 SPF, 1 SPF, 1 SPF).

[0105] Dies ist eine unerwartete Auswahl, die auf der speziellen Art des angewendeten Sonnenschutzmittels basiert.

#### Beispiel 5

[0106] Die nachstehenden flüssigen Formulierungen wurden unter Verwendung von verschiedenen anionischen Tensidsystemen und 2-Phenylbenzimidazolsulfonsäure, wie nachstehend ausgewiesen, hergestellt.

Tabelle 3  
Flüssige Zusammensetzungen, die in Wasser lösliche UV-Absorptionsmittel enthalten

Komponenten	Funktion	20% SDS	20% APG	20% SLES
Natriumdodecylsulfat	Tensid	20	-	-
Alkylpolyglucosid (Glucopon 600 UP)	Tensid	-	20	-
Natriumlaurylethersulfat (Steol CA 230)	Tensid	-	-	20
2-Phenylbenzimidazolsulfonsäure-natriumsalz	Sonnenschutzmittel	4	4	4
Wasser		auf 100%	auf 100%	auf 100%

[0107] Die nachstehenden Ergebnisse wurden erhalten:

Tensid	SPF
20% SDS	8,9
20% APG	7,7
20% SLES	3,4

[0108] Wiederum wird deutlich ersichtlich, dass ein erhöhter SPF-Wert auch in flüssigen Systemen gefunden werden kann.

**[0109]** Im Vergleich testeten die Anmelder ebenfalls in-vitro-SPF in einem flüssigen Produkt, hergestellt von SKINTEK®, Performance Brands Inc. in Sunrise, Florida. Das Produkt wird „Soap Screen®“ genannt.

**[0110]** Das Produkt Soap Screen® enthält bekannte „ölige“ Sonnenschutzmittel, beispielsweise Methoxyzimtsäureoctylester, Salicylsäureoctylester und Oxybenzon.

**[0111]** Wenn in-vitro SPF gemessen wurde, wurde es mit 1,1 gefunden, d. h. deutlich unter dem SPF von Sonnenschutzmitteln, die in Flüssigkeiten der vorliegenden Erfindung verwendet wurden.

#### Beispiel 6 – Schaum

**[0112]** Um weniger abbauende Wirkung auf Schaum durch die erfindungsgemäßen Sonnenschutzmittel, verglichen mit „öligeren“ Sonnenschutzmitteln, zu zeigen, führten die Anmelder den nachstehenden Versuch durch:

**[0113]** 100 ml-Messzylinder mit Stopfen wurden zubereitet. Ein Zylinder (Zylinder A) enthielt 10 ml 1%iges Natriumlaurylathersulfat und 1%ige 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, neutralisiert mit einer stöchiometrischen Menge Natriumhydroxid und der andere Zylinder (Zylinder B) enthielt 10 ml 1%iges Natriumlaurylathersulfat und 1%iges Ethylhexylparamethoxycinnamat. Die Zylinder wurden für 10 Sekunden geschüttelt, dann wurde die Schaumhöhe beobachtet. Unmittelbar nach dem Schütteln enthielten beide Zylinder das gleiche Volumen Schaum (ungefähr 70 ml), jedoch der Schaum in Zylinder B zerfiel schneller als der Schaum in Zylinder A.

Zeit (min)	Zylinder A	Zylinder B
0	70	70
1	70	55
5	70	50
10	65	45
15	65	35
20	65	30
25	65	26
30	65	20

**[0114]** Wie deutlich sichtbar wird, war der Schaum von Zylinder B innerhalb 30 Minuten abgebaut, während der Abbau in Zylinder A (mit „löslicherem“ Sonnenschutzmittel der Erfindung) fast vernachlässigbar war.

#### Patentansprüche

1. Körperwaschriegelzusammensetzung, umfassend:

- (1) 2 bis 80 Gewichtsprozent erstes anionisches Tensid, das Fettsäure- oder synthetisches anionisches Tensid darstellt;
  - (2) 0 bis 25 Gewichtsprozent zweites Tensid, das von dem ersten Tensid verschieden ist;
  - (3) 0 bis 15 Gewichtsprozent freie Fettsäure;
  - (4) 0 bis 20 Gewichtsprozent eines in Wasser löslichen Strukturierungsmittels, das weder Seife noch Nichtseifenwaschmittel darstellt und einen Schmelzpunkt im Bereich von 40 bis 100°C aufweist; und
  - (5) 0,1 bis 10% eines Sonnenschutzmittels und/oder Salzes davon, wobei das Sonnenschutzmittel und/oder Salz davon einen SPF größer als 2 bis 25 aufweist und aus Phenylbenzimidazolsulfonsäure und/oder anionischen Salzen davon; Ferulasäure und/oder anionischen Salzen davon und Gemischen davon ausgewählt ist; worin Sonnenschutzmittel/Salz eine Löslichkeit von mehr als oder gleich 0,1%, wie gemessen in H<sub>2</sub>O bei einem neutralen pH-Wert, aufweist; und
- wobei der Schaum der Zusammensetzung nach 30 Minuten nicht mehr als 50% abbaut, wie in 100 ml-Messzylindern gemessen, die für 10 Sekunden geschüttelt wurden.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin erstes Tensid (a) Acylisethionat darstellt und zweites Tensid (b) Seife darstellt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin erstes Tensid (a) Seife darstellt.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend 1 bis 20% zweites Tensid.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend 1–15% freie Fettsäure.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin (4) Polyalkylenglycol darstellt.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin der SPF 3 bis 20 ist.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, worin der SPF 4 bis 15 ist.

9. Flüssige Körperwaschzusammensetzung, umfassend:

- (1) 10–80% erstes anionisches Tensid;
  - (2) 0–15% zweites Tensid, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus anionischem Tensid, das vom ersten verschieden ist, amphoterem/zwitterionischem Tensid, kationischem Tensid und Gemischen davon;
  - (3) 0,1 bis 10% anionisches Sonnenschutzmittel;
  - (4) Rest Wasser,
- worin der SPF größer als 2 bis 25 ist; und ausgewählt ist aus Phenylbenzimidazolsulfonsäure und/oder anionischen Salzen davon, Ferulasäure und/oder anionischen Salzen davon; und Gemischen davon; wobei Sonnenschutzmittel/Salz eine Löslichkeit von mehr als oder gleich 0,1%, wie gemessen in H<sub>2</sub>O bei neutralem pH-Wert, aufweist; und wobei der Schaum der Zusammensetzung nach 30 Minuten nicht mehr als 50% abbaut, wie in 100 ml-Messzylindern gemessen, die für 10 Sekunden geschüttelt wurden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen