

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 3803/84

(51) Int.Cl.⁵ : **A61K 31/19**

(22) Anmeldetag: 30.11.1984

(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.1989

(45) Ausgabetag: 25. 4.1990

(30) Priorität:

1.12.1983 LU 85111 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

R.E.HOPPONEN "ACNE PRODUCTS" AND HANDBOOK OF NON-PRESCRIPTION DRUGS, FIFTH EDITION, PUB.AMERICAN PHARMACEUTICALASSOCIATION, 1977, PP. 317 BIS 323
RÖMPPS CHEMIE-LEXIKON, 7.AUFLAGE, FRANCKH'SCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG STUTTGART, BAND 5, 1975, SEITE 3046

(73) Patentinhaber:

L'OREAL
F-75008 PARIS (FR).

(72) Erfinder:

BOUILLON CLAUDE DR.ING.
EAUBONNE (FR).
LANG GERARD ING.
EPINAY SUR SEINE (FR).
LAUGIER JEAN-PIERRE
ANTONY (FR).

(54) VERWENDUNG VON SOLARFILTERN ZUR STABILISIERUNG UND VERBESSERUNG DER HAUTVERTRÄGLICHKEIT VON BENZOYLPEROXYD ENTHALTENDEN ZUBEREITUNGEN ZUR LOKALEN AKNEBEHANDLUNG

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von Solarfiltern ausgewählt aus Benzylidencampfer und seinen Derivaten, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Salzen, 2-Hydroxybenzophenon und seinen Derivaten, Salicylsäureestern und Zimtsäurederivaten zur Stabilisierung und Verbesserung der Hautverträglichkeit von Benzoylperoxyd enthaltenden Zubereitungen zur lokalen Aknebehandlung, wobei die Menge an Benzoylperoxyd 0,5 - 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung beträgt.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Solarfiltern zur Stabilisierung und Verbesserung der Hautverträglichkeit von Benzoylperoxyd enthaltenden Zubereitungen zur lokalen Aknebehandlung.

Benzoylperoxyd gehört seit vielen Jahren zu den bekannten Wirkstoffen für die Aknebehandlung; es ist ein sehr wirksames keratolytisches Mittel und besitzt außerdem sehr starke antibakterielle Eigenschaften. Allerdings weist Benzoylperoxyd jedoch verschiedene Nachteile auf, die seinen Einsatz beeinträchtigen. Es ist instabil und reaktiv und verursacht Nebenwirkungen, zu welchen insbesondere seine Aggressivität gehört. Dies führt dazu, daß es häufig von der Haut nicht vertragen wird und z. B. Juckreiz hervorruft. Dies ist selbst dann der Fall, wenn das Benzoylperoxyd in verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen eingesetzt wird.

Um diese Nebenwirkungen zu vermeiden, wurde bereits versucht, Benzoylperoxyd zusammen mit anderen Substanzen beispielsweise Salicylsäure und Guanidinderivaten einzusetzen. Derartige Mittel erweisen sich jedoch auch nicht als zufriedenstellend, da sie nur eine unwesentliche Verringerung der Aggressivität bewirken und somit auch nicht die hervorgerufene Sensibilisierung der Haut vermindern.

Es ist daher anzunehmen, daß die beobachteten Nebenwirkungen nicht nur durch Benzoylperoxyd selbst, sondern auch durch bestimmte Zersetzungsprodukte der anderen, in den Mitteln enthaltenen Verbindungen, hervorgerufen werden. Die Zersetzung letzterer Verbindungen wird im wesentlichen durch die starke Reaktivität des Benzoylperoxyds hervorgerufen.

In dem Artikel "Acne Products" aus "Handbook of Non-Prescription Drugs" sind Anti-Aknemittel, insbesondere eine Salbe beschrieben, die neben dem antibakteriellen Mittel Benzoylperoxyd, Menthol, Methylsalicylat, Polyäthylenglykol und Mineralöl enthält, wobei außerdem bekannt ist, daß Methylsalicylat wohl auch als Lichtschutzmittel verwendet werden kann, jedoch nicht, daß die Stabilität und Hautverträglichkeit des betreffenden Präparates, welches u. a. auch Benzoylperoxyd enthält, durch dessen Zusatz verbessert wird. Trotz zahlreicher Versuche war es nämlich nicht möglich, die Aggressivität des Benzoylperoxyds zu verringern.

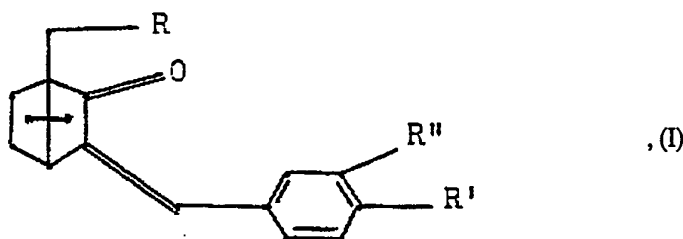
Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß es möglich ist, Anti-Aknemittel zu erhalten, die sehr stabil sind (d. h., die sich im Laufe der Zeit nicht zersetzen) und die von verschiedenen Hauttypen besser vertragen werden. Dies trifft selbst für eine Haut zu, die sehr sensibel auf Benzoylperoxyd reagiert. Diese bedeutend bessere Stabilität und Hautverträglichkeit wird dadurch erhalten, daß Benzoylperoxyd zusammen mit bestimmten Gruppen von bekannten Solarfiltern bzw. Sonnenschutzmitteln eingesetzt wird.

Diese unter Zusatz der erfindungsgemäß verwendbaren Solarfilter hergestellten Präparate weisen nicht nur eine außerordentliche Stabilität auf, sondern es ist darüberhinaus möglich, verschiedene Arten von Akne, insbesondere im Gesicht, zu behandeln. Außerdem führen die derart stabilisierten Mittel nicht zu den Unverträglichkeitsphänomenen, die durch die bekannten zur Aknebehandlung eingesetzten Mittel hervorgerufen werden, durch welche Phänomene der Einsatz der letzteren kompliziert und für bestimmte Körperstellen überhaupt unmöglich gemacht wird.

Weiterhin wurde festgestellt, daß die Anti-Aknemittel, die Benzoylperoxyd und mindestens einen Solarfilter enthalten, eine zuverlässigere und dauerhaftere Aktivität besitzen und außerdem sicherer in der Anwendung sind. Außerdem werden diese Mittel infolge der Verhinderung der Benzoylperoxydzersetzung von den verschiedenen Hauttypen besser vertragen. Eine mit derart stabilisierten Mitteln behandelte Haut reagiert gegenüber von außen einwirkenden Reizen, beispielsweise Lichtbestrahlung, weniger empfindlich und sensibel als bei einer Behandlung, die mit Benzoylperoxyd in Verbindung mit bekannten Zusatzstoffen durchgeführt wird.

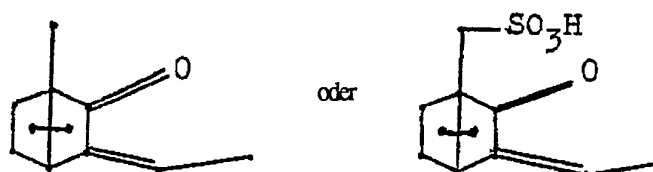
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Solarfiltern ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

(i) Benzylidencampfer und seinen Derivaten der allgemeinen Formel



worin R Wasserstoff, einen $-SO_3H$ -Rest und dessen Salze oder einen $-SO_2NH-R_1$ -Rest, wobei R_1 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet, R' Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis

4 C-Atomen, einen Alkoxyrest mit 1 bis 18 C-Atomen, einen $-N(CH_3)_3$ -Rest, einen $-SO_3H$ -Rest und dessen Salze, einen $-SO_2NH-R_2$ -Rest, wobei R_2 einen 2-Äthylhexylrest bedeutet, einen $-CH=C(CO_2R_3)_2$ -Rest, wobei R_3 einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet, und einen Rest der Formeln



und R'' Wasserstoff, einen Alkoxyrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen $-SO_3H$ -Rest und dessen Salze, für den Fall, daß R' ein Alkyl- oder ein Alkoxyrest ist, bedeuten;

- 20 (ii) 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Salzen;
 (iii) 2-Hydroxybenzophenonderivaten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon und 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Salzen;
 (iv) Salicylsäureestern ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Homomenthylsalicylat und 2-Äthylhexylsalicylat;

- 25 (v) Zimtsäurederivaten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diäthanolamin-p-methoxycinnamat und 2-Äthylhexyl-p-methoxycinnamat zur Stabilisierung und Verbesserung der Hautverträglichkeit von Zubereitungen zur lokalen Aknebehandlung, welche Benzoylperoxyd in einer Menge von 0,5 - 20 Gew.-% enthalten.

Die Menge an Benzoylperoxyd beträgt vorzugsweise 2,5 - 10 Gew.-% und die Menge an Solarfilter 0,1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung. Das Benzoylperoxyd wird als fein verteiltes Pulver in trockenem oder feuchtem, vorzugsweise in feuchtem Zustand verwendet.

30 Diese Solarfilter sind insbesondere in den folgenden FR-PS 2 199 971, 2 236 515, 2 282 426, 2 383 904, 2 359 071, 2 421 878, 2 430 938, 2 528 420, 2 531 960, 2 549 069 sowie in der LU-PS 84 264 beschrieben.

Von den Benzylidencampferderivaten, die von der oben angegebenen allgemeinen Formel (I) umfaßt werden, führen insbesondere die folgenden zu interessanten Ergebnissen: p-Tolylidencampfer, Trimethylammoniumbenzylidencampfer-Methylsulfat, 4-Isopropylbenzylidencampfer, 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und deren Salze, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und deren Salze, N-(2-Äthylhexyl)-3-benzyliden-10-campfersulfonamid, 3-[4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzyliden]-10-campfersulfonsäure und deren Salze, 1,4-bis-Phenyl-(3-methylen-10-campfersulfonsäure) und deren Salze, Äthyl-p-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)-benzylidenmalonat, p-Methoxy-3-benzyliden-10-campfersulfonsäure und deren Salze, 3-Benzyliden-2-oxo-10-bornansulfonsäure und deren Salze, N-(2-Äthylhexyl)-p-methoxy-3-benzyliden-10-campfersulfonamid und 4'-Butoxy-3'-methoxy-3-benzyliden-2-oxo-bornan.

Bei den Salzen der zuvor angeführten Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um das Natrium- oder Kaliumsalz oder die Salze mit Alkanolaminen.

45 In den Zubereitungen können neben den Solarfiltern auch Metalloxyde enthalten sein, um einen völligen Schutz zu bieten. Zu diesen Metalloxyden zählen die Zink- und Titanoxyde, insbesondere das unter der Bezeichnung "Rutil" bekannte Titanoxyd und die glimmerumhüllten Titanoxyde, beispielsweise das von der Firma Mearl Corp. unter der Bezeichnung "TIMICA" im Handel befindliche Produkt.

Die Anti-Akne-Mittel können in verschiedenen Formen vorliegen, insbesondere als Pomade, Gel, Emulsion, Lotion oder Aerosol. Der Ausdruck "Pomade" bezeichnet auch Formulierungen wie Cremen, die absorbierbare ölarartige Basisstoffe enthalten, beispielsweise Vaseline, Lanolin, Polyäthylenglykole sowie deren Mischungen.

50 Die Emulsionen sind entweder Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsionen. Diese Emulsionen werden in der Weise hergestellt, daß Benzoylperoxyd in der wässrigen Phase dispergiert wird, und der Solarfilter vor der Herstellung der Emulsion in Abhängigkeit von seiner Affinität entweder in der Fettphase oder in der wässrigen Phase dispergiert wird. Das Gewichtsverhältnis von Fettphase zu wässriger Phase liegt im allgemeinen zwischen einschließlich 95:5 und 25:75.

55 Als Öle, die zur Bildung der Fettphase geeignet sind, kann man verschiedene Produkte verwenden, wie: Öle tierischen Ursprungs, beispielsweise Lanolin und Perhydrosqualen; pflanzliche Fettkörper, beispielsweise süßes Mandelöl, Avokadoöl, Ricinusöl, Olivenöl, Traubenkernöl, Mohnöl, Rapsöl, Erdnußöl, Maisöl, Sonnenblumenöl, Nußöl, Jojobaöl, Saffloröl, Weizenkeimöl, Karitebutter und Fett von Shorea Robusta und Mineralöle, wie Paraffinöl und Silikonöle, die in anderen Ölen löslich sind.

60 Man kann gleichfalls auch bestimmte synthetische Produkte einsetzen, beispielsweise gesättigte Ester,

insbesondere Isopropylpalmitat, Isopropyl-, Butyl- oder Cetylmyristat, Hexadecyl-, Glycerin- und Polyäthylenglykolstearat und Äthylpalmitat; sowie auch Triglyceride, Octan- und Dekansäure, Cetylricinoleat, Purcellinöl und hydriertes Polyisobuten.

- 5 Die Fettphase dieser Emulsionen kann auch bestimmte Wachse, insbesondere Carnaubawachs, Bienenwachs, Ozokerit oder Candellilawachs enthalten.

Die in Form von Emulsionen vorliegenden Mittel können außerdem weitere Bestandteile, wie Konservierungsmittel, Pigmente, Riechstoffe, Farbstoffe, Stabilisierungsmittel für Emulsionen, beispielsweise Magnesiumsulfat, Füllstoffe, wie Talk, Nylon-, Stärke- oder Polyäthylpulver u. dgl. enthalten.

- 10 Bei den Gelen handelt es sich um halbfeste Präparate, die durch Gelierung einer Suspension des Benzoylperoxyds und des Solarfilters mit Hilfe eines Gelierungsmittels, wie "Bentone gel", im Handel von der Firma N.L.Industries für eine fette Phase oder für eine wässrige Phase vernetzte Polyacrylsäure, wie die unter der Bezeichnung Carbopol 940 oder 941 von der Firma Goodrich vertriebene und in neutralisierter Form verwendete oder auch Cellulosederivate, hergestellt werden.

- 15 Gewünschtenfalls kann in das Gel ein nicht-ionisches grenzflächenaktives Mittel, beispielsweise ein polyoxyäthylierter Alkohol mit 4 bis 20 Äthylenoxydeinheiten oder Sorbitanester eingeführt werden, wodurch eine bessere Dispersion und Verfügbarkeit des Benzoylperoxyds erhalten wird. Es kann auch ein Lösungsmittel, wie ein niedriger aliphatischer Alkohol, beispielsweise Äthanol, in einer Menge von 0,5 - 30 Gew.-%, ein Konservierungsmittel, ein Riechstoff, ein Farbstoff u. dgl. eingeführt werden.

- 20 Die Mittel können auch Feuchthaltemittel, beispielsweise Glycerin, Sorbit oder Propylenglykol in einer Menge von 1 - 20 % enthalten.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird Benzoylperoxyd zusammen mit mindestens einem Anti-Akne-Wirkstoff, der für die topische Verabreichung verwendbar ist, insbesondere einem Antibiotikum, eingesetzt.

Nach dieser Ausführungsform ist die antibiotisch wirksame Substanz im allgemeinen in einer Konzentration zwischen einschließlich 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels vorhanden.

- 25 Unter den bevorzugten antibiotisch wirksamen Substanzen kann man beispielsweise Erythromycin und seine Salze, Clindamycin und seine Salze und Lincomycin und seine Salze nennen.

Zur Aknebehandlung trägt man die oben beschriebenen Mittel mindestens einmal täglich in einer Menge von 0,5 bis 10 mg/cm² auf die Läsionen auf, wobei die Behandlung je nach Ausmaß und Schwere der Hautschädigung im allgemeinen 2 bis 4 Wochen durchgeführt wird.

- 30 Die Erfindung wird im folgenden anhand von mehreren Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1:

Ein Anti-Akne-Gel wird durch Mischen der folgenden Bestandteile hergestellt:

35	Benzoylperoxyd	10	g
	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure	1	g
	2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure	1	g
	Natriumhydroxyd bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 6		
	Hydroxyäthylcellulose	3	g
40	Methyl-p-hydroxybenzoat	0,15	g
	Propylenglykol	10	g
	Mit Wasser auffüllen auf	100	g

- 45 Dieses Gel wird erhalten, indem zuerst die beiden Solarfilter und dann das Methyl-p-hydroxybenzoat in Wasser gelöst werden. Zu der erhaltenen Mischung werden anschließend Hydroxyäthylcellulose und dann Propylenglykol zugefügt. In dem so erhaltenen Gel wird sodann vorher zerkleinertes Benzoylperoxyd dispergiert.

Beispiel 2:

Ein Anti-Akne-Gel wird durch Mischen der folgenden Bestandteile hergestellt:

50	Benzoylperoxyd	5	g
	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure	1	g
	2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure	1	g
	Carbopol 940	0,9	g
55	Triäthanolamin bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 6		
	Glycerin	12	g
	Methyl-p-hydroxybenzoat	0,15	g
	Mit Wasser + Äthanol (80/20) auffüllen auf	100	g

- 60 Bei diesem Beispiel kann die 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure durch 1,5 % Benzylidencampfer ersetzt werden. Man kann außerdem die beiden Solarfilter durch einen einzigen Solarfilter ersetzen, d. h. 1,4-bis-

Phenylen-(3-methylen-10-campfersulfonsäure) oder 3-[4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)-benzyliden]-10-campfersulfonsäure, welche entweder in Form der Säure oder in Form ihres Salzes mit einer organischen oder anorganischen Base (Natrium-, Kalium-, Triäthanolaminsalz) eingesetzt wird, wobei der genannte Filter in einer Konzentration von 1,5 % verwendet wird.

Beispiel 3:

Eine Anti-Akne-Creme in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion wird durch Mischen der folgenden Bestandteile hergestellt:

Benzoylperoxyd	10	g
Titandioxyd	2	g
Timica Silkwhite	3	g
Polyäthylenglykolstearat	4	g
Benzylidencampfer	1	g
Glycerinmonostearat	1	g
Cetylalkohol	2	g
Süßes Mandelöl	5	g
Sinnowax SX (Gemisch aus 90 % Stearylalkohol und 10 % Natriumlaurylsulfat)	4	g
Methyl-p-hydroxybenzoat	0,2	g
Perhydrosqualen	5	g
Mit Wasser auffüllen auf	100	g

Beispiel 4:

Ein Anti-Akne-Gel wird durch Mischen der folgenden Bestandteile hergestellt:

Carbopol 940	1	g
Triäthanolamin	1	g
Propylenglykol	5	g
Methyl-p-hydroxybenzoat	0,15	g
Benzoylperoxyd	10	g
Titandioxyd	2	g
Timica Silkwhite	3	g
2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure	1,5	g
Mit Wasser auffüllen auf	100	g

Beispiel 5:

Ein Anti-Akne-Mittel wird durch Mischen der folgenden Bestandteile hergestellt:

Carbopol 940	0,8	g
Aerosil 200	0,021	g
Propylenglykol	4,0	g
Triton GR 5M (Natriumsalz des Diesters von 2-Äthylhexylalkohol und Sulfobernsteinsäure)	0,08	g
Pluronic L 62 (Polykondensat von Äthylenoxyd und Propylenglykol)	0,2	g
EDTA-Dinatrium	0,1	g
Natriumhydroxyd (10 %) bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 5,3		
Benzoylperoxyd	10	g
2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure	1	g
Mit Wasser auffüllen auf	100	g

Beispiel 6:

Ein Anti-Akne-Mittel wird durch Mischen der folgenden Bestandteile hergestellt:

	Carbopol 940	1	g
5	Triäthanolamin	1	g
	Propylenglykol	3	g
	Methyl-p-hydroxybenzoat	0,1	g
	Natriumdioctylsulfosuccinat	0,05	g
	Aerosil 200	1	g
10	Benzoylperoxyd	10	g
	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure	1	g
	2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure	1	g
	EDTA-Dinatrium	0,05	g
15	Mit Wasser auffüllen auf	100	g

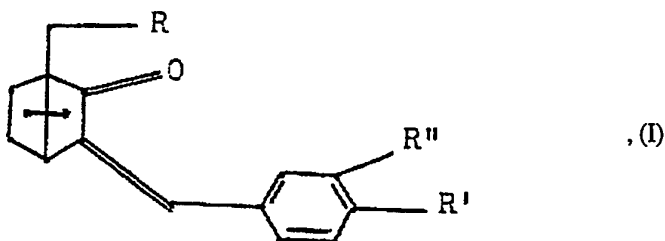
Beispiel 7:

Ein Anti-Akne-Mittel, das ein Antibiotikum enthält, wird durch Mischen der folgenden Bestandteile hergestellt:

20	Carbopol 940	1	g
	Natriumhydroxyd bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 5,4		
	Propylenglykol	5	g
	EDTA-Dinatrium	0,01	g
	Polyoxyäthylenierter Laurylalkohol	3	g
25	Methyl-p-hydroxybenzoat	0,15	g
	Benzoylperoxyd	10	g
	Clindamycinphosphat	2	g
	Diäthanolamin-p-methoxycinnamat	1	g
30	Mit Wasser auffüllen auf	100	g

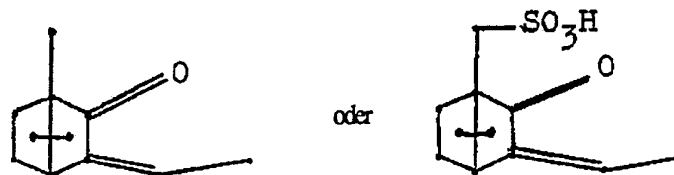
PATENTANSPRÜCHE

1. Verwendung von Solarfiltern ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:
(i) Benzylidencampfer und seinen Derivaten der allgemeinen Formel



- 60 worin R Wasserstoff, einen -SO₃H-Rest und dessen Salze oder einen -SO₂NH-R₁-Rest, wobei R₁ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet, R' Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis

4 C-Atomen, einen Alkoxyrest mit 1 bis 18 C-Atomen, einen $-N(CH_3)_3$ -Rest, einen $-SO_3H$ -Rest und dessen Salze, einen $-SO_2NH-R_2$ -Rest, wobei R_2 einen 2-Äthylhexylrest bedeutet, einen $-CH=C(CO_2R_3)_2$ -Rest, wobei R_3 einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet, und einen Rest der Formeln



und R'' Wasserstoff, einen Alkoxyrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen $-SO_3H$ -Rest und dessen Salze, für den Fall, daß R' ein Alkyl- oder ein Alkoxyrest ist, bedeuten;

(ii) 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Salzen;

(iii) 2-Hydroxybenzophenonderivaten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon und 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Salzen;

(iv) Salicylsäureestern ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Homomenthylsalicylat und 2-Äthylhexylsalicylat;

(v) Zimtsäurederivaten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diäthanolamin-p-methoxycinnamat und 2-Äthylhexyl-p-methoxy-cinnamat zur Stabilisierung und Verbesserung der Hautverträglichkeit von Zubereitungen zur lokalen Aknebehandlung, welche Benzoylperoxyd in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-% enthalten.

2. Verwendung von Solarfiltern, wobei die Menge an Solarfilter 0,1 bis 10 Gew.-% und die Menge an Benzoylperoxyd 2,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, beträgt für den im Anspruch 1 angegebenen Zweck.

3. Verwendung von Benzylidencampferderivaten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus p-Tolylidencampfer, Trimethylammoniumbenzylidencampfer-methylsulfat, 4-Isopropylbenzylidencampfer, 4-[2-Oxo-3-bornylidenmethyl]-benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)-benzolsulfonsäure, N-(2-Äthylhexyl)-3-benzyliden-10-campfersulfonamid, 3-[4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)-benzyliden]-10-campfersulfonsäure, 1,4-bis-Phenyl-(3-methylen-10-campfersulfonsäure), Äthyl-p-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)-benzylidenmalonat, p-Methoxy-3-benzyliden-10-campfersulfonsäure, 3-Benzyliden-2-oxo-10-bornansulfonsäure, N-(2-Äthylhexyl)-p-methoxy-3-benzyliden-10-campfersulfonamid, 4'-Butoxy-3'-methoxy-3-benzyliden-2-oxobornan und den Salzen der genannten Säuren als Solarfilter für den im Anspruch 1 angegebenen Zweck.