

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. August 2009 (13.08.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/097953 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C07D 307/62 (2006.01) A61K 8/67 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/000211
- (22) Internationales Anmeldedatum:
15. Januar 2009 (15.01.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
08002167.8 6. Februar 2008 (06.02.2008) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RUDOLPH, Thomas** [DE/DE]; Lindenweg 45, 64291 Darmstadt (DE). **BUEHLE, Philipp** [DE/DE]; Messeler Strasse 72, 64291 Darmstadt (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

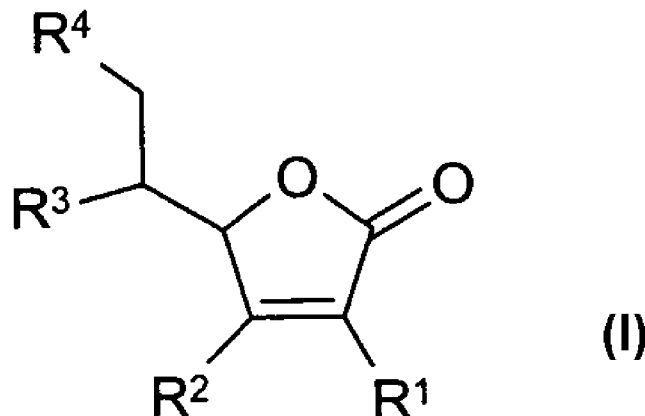
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: UVB FILTER BASED ON ASCORBIC ACID DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: UVB FILTER AUF DER BASIS VON ASCORBINSÄUREDERIVATEN



(57) Abstract: The invention relates to compounds of formula (I), wherein R¹, R², R³, R⁴ have the meaning cited in the claims, to methods for the production thereof, agents containing said compounds and to their use for the functionalisation of matrices, in particular their use as skin and/or hair-binding UV filters.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel (I), wobei R¹, R², R³, R⁴ eine Bedeutung haben, wie in den Ansprüchen definiert, Verfahren zu deren Herstellung, Mittel diese Verbindungen enthaltend und deren Verwendung zur Funktionalisierung von Matrices, insbesondere deren Verwendung als haut- und/oder haarbindende UV-Filter.

WO 2009/097953 A1

UVB Filter auf der Basis von Ascorbinsäurederivaten

5 Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von mindestens einem UVB Filter auf der Basis von Ascorbinsäurederivaten, sowie spezieller Ascorbinsäurederivate und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

10 Die erfindungsgemäße Funktionalisierung von proteinartigen Matrices, insbesondere der Haut, der Haare und/oder der Nägel erfolgt durch kovalente Verankerung oder starke elektrostatische Wechselwirkung. Dies führt zu einer Immobilisierung der gewünschten Wirkstoffe, beispielsweise von UVB-Filtern.

15 Ein bevorzugtes Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen Verwendung ist der UVB-Schutz. Die menschliche Haut unterliegt gewissen Alterungsprozessen, die teilweise auf intrinsische Prozesse (chronoaging) und teilweise auf exogene Faktoren (environmental, z.B. photoaging) zurückzuführen sind.

20 Zu den exogenen Faktoren zählen insbesondere das Sonnenlicht oder künstliche Strahlungsquellen mit vergleichbarem Spektrum sowie Verbindungen, die durch die Strahlung entstehen können, wie undefinierte reaktive Photoprodukte, die auch radikalisch oder ionisch sein können.

25 Es ist eine Vielzahl von organischen und anorganischen UVB-Filtern und Antioxidantien bekannt, die UVB-Strahlung absorbieren und freie Radikale abfangen können. Sie sind so in der Lage, die menschliche Haut zu schützen. Durch diese Verbindungen wird die Transformation von UV-Licht in Wärme katalysiert.

30 Aufgrund mangelnder Hauthaftung ist aber die Schutzdauer begrenzt, insbesondere weil konventionelle UVB-Filter sehr leicht abgewaschen werden können, beispielsweise von Schweiß oder Wasser.

- Es ist beispielsweise aus WO 2006/018104 bekannt, UV-Filter derart zu derivatisieren, dass sie über einen reaktiven Molekülpart kovalent an das Stratum Corneum der Epidermis binden können und so die Haut mit dem UV-Filter funktionalisieren. Für die effektive Anbindung an Proteine und Aminosäuren der äußeren Hautschichten ist es erforderlich, dass die entsprechenden UV-Filterderivate über eine möglichst hohe Reaktivität ihrer bindungsfähigen Molekülteile verfügen.
- Es besteht daher ein zunehmender Bedarf nach hautverträglichen Verbindungen, die in der Lage sind, proteinhaltige Matrices zu funktionalisieren und sich in geeigneter Weise in kosmetische oder pharmakologische Zubereitungen einarbeiten lassen.
- Es wurde nun überraschend festgestellt, dass sich Ascorbinsäurederivate, insbesondere von in 6- und/oder 5-Position durch Wirkstoffreste substituierte Ascorbinsäurederivate, in hervorragender Weise zur Funktionalisierung von Matrices eignen. Darüber hinaus wurde nun überraschend festgestellt, dass sich durch Hydrophobisierung der Derivate deren Stabilität sehr deutlich steigern lässt. Verbesserte Stabilität im Sinne dieser Erfindung bedeutet eine verbesserte Stabilität der Derivate gegenüber Oxidation und/oder gegenüber Hydrolyse und/oder gegenüber Wärme und/oder gegenüber elektromagnetischer Strahlung (beispielsweise UVB-Licht).
- Dieser Effekt tritt insbesondere dann in Erscheinung, wenn im B-Teil des Moleküls, wie weiter unten beschrieben, die beiden Alkyleinheiten A' in NA'_2 von R^7 oder die Alkyleinheit A' in OA' von R^7 aus jeweils mindestens 5 nicht aromatischen C-Atomen bestehen. Durch eine solche Hydrophobisierung des Moleküls lässt sich zudem die Einsatzkonzentration im Endprodukt erhöhen und daran gekoppelt die Wirksamkeit erheblich steigern.

Bevorzugte Matrices sind hierbei Haut, Haare und/oder Nägel, wobei das generelle Prinzip auch auf die Funktionalisierung von synthetischen Polymermatrices, enthaltend Aminogruppen oder Thiolgruppen, isolierte Proteine oder Gelatine angewendet werden kann. Die durch Bindung an solche Matrices entstandenen Produkte können auch selbst als kosmetische Wirkstoffe zur Herstellung kosmetischer Mittel verwendet werden. Es kann erfindungsgemäß sowohl D- als auch L-Ascorbinsäure oder Mischungen derselben derivatisiert werden.

Ein erster Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von mindestens einem UVB-Filter auf der Basis von Ascorbinsäurederivaten zur Funktionalisierung von Matrices.

Von Ascorbinsäure (Vitamin C), in der Kosmetik oder Lebensmittelindustrie oft als natürliches Antioxidanz eingesetzt, weiß man, dass in Abhängigkeit verschiedener Parameter wie Sauerstoff, pH-Wert, Metallionenkonzentration (beispielsweise von Eisen oder Kupfer) oder Temperatur erhebliche Verluste durch Vitamin-C-Abbau auftreten. [H.-D. Belitz, W. Grosch, Lehrbuch der Lebensmittelchemie, Springer-Verlag, 1987, 3. Auflage, S. 337.]

In EP 0664290 werden Derivate der Ascorbinsäure beschrieben, wobei die 2-Position oder auch die 2- und 6-Position durch Zimtsäure verestert wird. Diese Ascorbinsäurederivate werden als Antioxidantien oder nach EP 104631 als NO-Donoren verwendet.

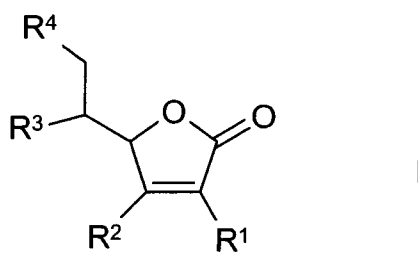
EP 0917871 beschreibt Ascorbinsäurederivate, deren Hydroxygruppe in 4-Position durch C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl und deren Hydroxygruppen in 5- und/oder 6-Position durch C₁-C₂₀-Acyl oder C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl substituiert sind, wobei die Acylketten verzweigt, unverzweigt, gesättigt oder (mehrfach) ungesättigt sind, d.h. auf Fettsäuren basieren.

Aromatische Systeme sind ausgeschlossen. Auch diese Verbindungen werden als Antioxidantien benutzt.

In EP 1527777 werden Ascorbinsäurederivate beschrieben, wobei
 5 mindestens eine Hydroxygruppe der Ascorbinsäure mit einer Benzoesäure, vorzugsweise einer Gallussäure verestert vorliegt. Die Verbindungen werden unter anderem als Hemmer für eine Tyrosinase Aktivität bzw. als Hemmer für die Melanin Synthese beschrieben. Die erfindungsgemäße Verwendung zur Funktionalisierung von Matrices wird nicht erwähnt oder
 10 gar nahegelegt.

In G. Tschank et al, Biochem. J. 1994, 300, 75-79 werden die Verbindungen O^6 -(2-acetoxybenzoyl)-L-ascorbat und O^5O^6 -bis-(2-acetoxybenzoyl)-L-ascorbat beschrieben. Diese Verbindungen sind in der
 15 Lage, die Aktivität des Enzyms Prolyl-4-hydroxylase zu unterstützen, wobei jedoch die bisubstituierte Verbindung eine geringere Affinität zum Enzym aufweist.

Für die erfindungsgemäße Verwendung eignet sich insbesondere
 20 mindestens ein Ascorbinsäurederivat der Formel I,



25

wobei

R^1 oder R^2 jeweils unabhängig voneinander Hydroxy, -O-Alkyl, -OC(O)-Alkyl, -OPO₃M oder O-Glycosyl,

Alkyl C₁-C₂₀-Alkyl,

30

M Alkali- oder Erdalkalimetallkation oder H,

R^3 oder R^4 jeweils unabhängig voneinander Hydroxy oder ein Rest B und

B der Rest eines UVB-Filters bedeutet mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^3 oder R^4 für einen Rest B steht und dass R^7 in der weiter unten genannten Formel II des Restes B für C_1 - C_{20} Alkyl, NA'_2 oder OA' steht, wobei A' verzweigtes oder lineares C_5 - C_{20} Alkyl bedeutet.

5

C_1 - C_{20} -Alkyl bedeutet eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Dodecyl oder n-Lauryl.

10

C_5 - C_{20} -Alkyl bedeutet bezogen auf den Rest B für A' in NA'_2 oder OA' eine Alkylgruppe mit 5 bis 20 C-Atomen, beispielsweise n-Pentyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, tert.-Butyl-methyl, 2,5-Dimethylhexyl, 1,3,5-Trimethylheptyl, , n-Dodecyl, 8-Ethyl-dodecyl, 6-Propylundecyl, 5-Ethyl-3-methyldecyl, 4-Hexyldecyl, 2-Pentyl-nonyl oder n-Lauryl.

15

Als Alkoxyreste für R^1 oder R^2 kommen solche in Betracht, deren Alkylgruppe 1 bis 20 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome, besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthält. Beispiele für Alkoxygruppen sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy oder Tert.-Butoxy.

20

Bei der Gruppe $-OPO_3M$ handelt es sich vorzugsweise um die $-OPO_3H$ -Gruppe, es können aber auch Salze der Formel I eingesetzt werden, wobei M in Formel I einem Alkalimetallkation, beispielsweise von Na oder K, oder einem Erdalkalimetallkation, beispielsweise von Mg oder Ca, entspricht.

25

Die Anbindung eines Kohlenhydrates in Position 2 oder 3 der Ascorbinsäure, in Formel I als O-Glycosyl bezeichnet, kann beispielsweise für Monosaccharide wie Ribose, Arabinose Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Glucose, Mannose, Gulose, Idose, Galaktose, Talose, Ribulose, Xylulose, Psicose, Fructose, Sorbose oder Tagatose erfolgen. In dieser Aufzählung sind beide Isomeren, d.h. jeweils die D- oder L-Formen enthalten.

30

Vorzugsweise werden Glucose, Galactose oder Fructose, ganz besonders bevorzugt Glucose, verwendet.

5 Prinzipiell sind jedoch auch Disaccharide geeignet, wie Saccharose (oder auch Sucrose genannt), Lactose, Trehalose, Maltose, Cellobiose, Gentiobiose oder Melibiose. In dieser Aufzählung sind sowohl die α - als auch die β -Formen enthalten.

10 Aus der Gruppe der Disaccharide werden vorzugsweise Saccharose oder Lactose, insbesondere bevorzugt Saccharose verwendet.

15 Vorzugsweise bedeutet der Rest R^1 in Formel I Hydroxy und R^2 bedeutet -O-Alkyl, -OC(O)-Alkyl, -OPO₃M oder O-Glycosyl, wie zuvor beschrieben, wobei Alkyl bevorzugt Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet.

Vorzugsweise bedeutet der Rest R^2 in Formel I Hydroxy und R^1 bedeutet -O-Alkyl, -OC(O)-Alkyl, -OPO₃M oder O-Glycosyl, wie zuvor beschrieben, wobei Alkyl bevorzugt Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet.

20 Besonders bevorzugt sind beide Reste R^2 und R^1 Hydroxy.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Rest R^3 Hydroxy und R^4 entspricht einem Rest B, wie zuvor und im nachfolgenden beschrieben.

25 Es können erfindungsgemäß jedoch auch Mischungen von Ascorbinsäurederivaten der Formel I eingesetzt werden, bei denen der Rest B sowohl für R^3 und R^4 , als auch für R^3 oder R^4 steht.

30 Der Rest B ist wie zuvor und nachstehend näher beschrieben, über eine Esterfunktion an die Position 5 und/oder 6 der Formel I gebunden. Besonders bevorzugt ist der Rest B über eine Carbonyloxyfunktion gebunden.

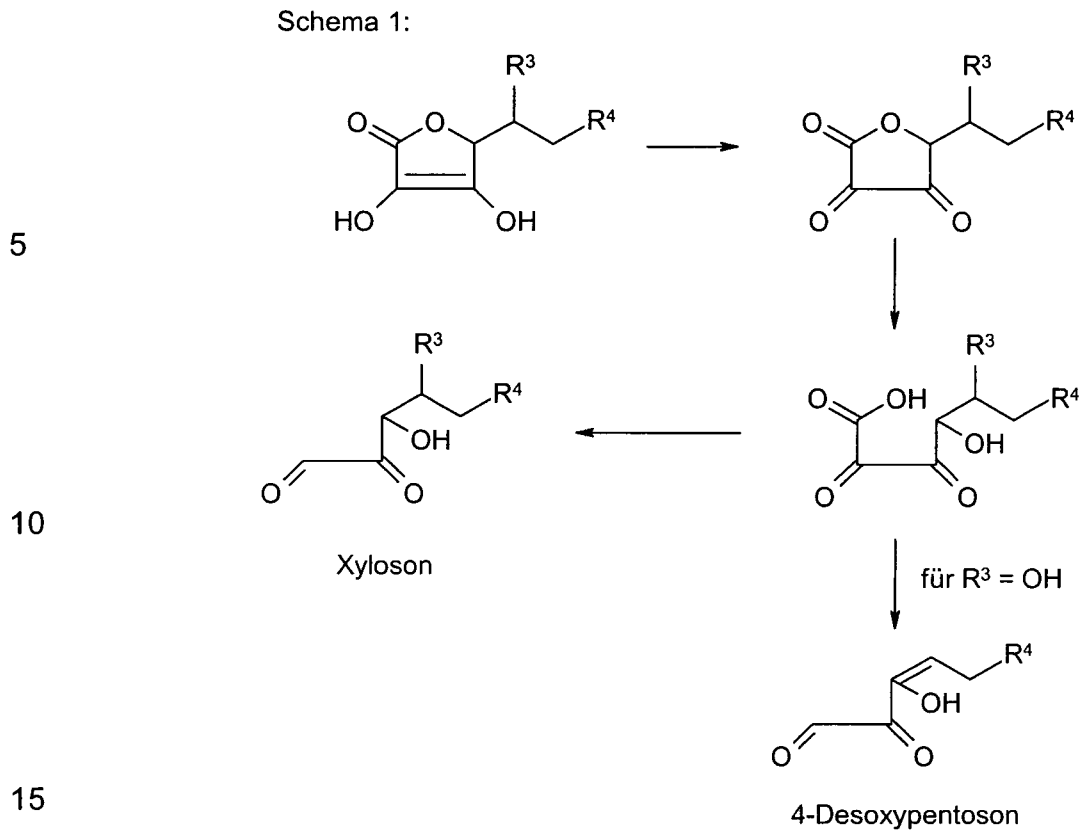
Die Reste R^1 und R^2 der Ascorbinsäurederivate der Formel I werden so gewählt, dass bei Auftragen auf die Matrix, insbesondere der Haut, der Haare und/oder der Nägel, oder auch bei Auftragen auf isolierte Proteine oder Gelatine, Bindungen an reaktive Gruppen der Matrix, wie Amino- und/oder Thiolgruppen erfolgen. Erleichtert wird die Bindungsreaktion, wenn durch Oxidation der Hydroxygruppen R^1 und/oder R^2 eine Aktivierung des Ascorbinsäurederivates der Formel I durch Abbau eintritt. Die Hydroxygruppen R^1 und/oder R^2 können auch beim Auftragen auf die Matrix durch Hydrolyse aus einem Ascorbinsäurederivat der Formel I mit R^1 und/oder $R^2 \neq H$ entstehen.

Die Theorie der weiteren Funktionalisierung der Matrix wird im Folgenden über eine Anbindungsaktivierung durch einen Ascorbinsäureabbau beschrieben, wobei die Funktionalisierung der Matrices jedoch nicht an diese Theorie gebunden sein soll.

In Schema 1 zerfällt das Ascorbinsäurederivat zu Xyloson und/oder 4-Desoxypentosen, wobei in den Formeln von Schema 1 R^3 OH oder ein Rest B und R^4 ein Rest B bedeutet, wie zuvor beschrieben:

25

30



20

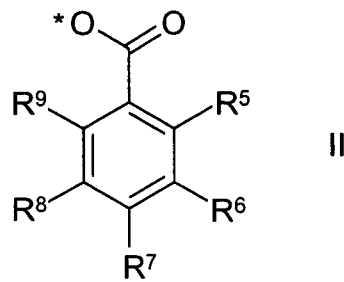
Die reaktiven Dicarbonylverbindungen Xyloson und 4-Desoxypentosen sind in der Lage, mit Proteinen und Aminosäuren im Sinne einer Maillardreaktion zu reagieren. Dieser Schritt entspricht einer Integration der wirkstofftragenden Reste R^3 und/oder R^4 in die Matrix. Die Matrix ist daher entsprechend des Wirkstoffrests funktionalisiert.

25

Im Vergleich zu beispielsweise nicht-bindenden UV-Filtern beinhaltet dieser Mechanismus zwei zusätzliche Vorteile, nämlich die antioxidative (Abbau)-Reaktion des Ascorbinsäure-Grundkörpers sowie gegebenenfalls eine der Maillardreaktion analoge Bräunungsreaktion (Selbstbräunerkomponente).

30

In einer Erfindungsvariante ist es besonders bevorzugt, wenn der Rest B in Formel I ein Substituent ist, der UVB Strahlung absorbiert, beispielsweise ein kosmetischer UVA-Filter, vorzugsweise der Formel II,



wobei

10 R^5 bis R^6 und R^8 bis R^9 jeweils unabhängig voneinander H, -OH, -OA, -A, -NH₂, -NHA, -NA₂, -NH-(CH₂-CH₂-O)_n-H, -N[(CH₂-CH₂-O)_n-H]₂, -[NHA₂]X, -[NA₃]X, -SO₃H, -[SO₃]X oder 2H-Benzotriazol-2-yl bedeuten und

A Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen,

n eine ganze Zahl von 1 bis 25,

15 X das Gegenion zu den Kationen [NHA₂]⁺ und [NA₃]⁺ oder dem Anion [SO₃]⁻ ist und

15 Y und Z jeweils unabhängig voneinander -ascorbyl, Hydroxy, -O-2-ethylhexyl, -O-hexyl, -OA oder -NH-C(CH₃)₃ sind und

20 R^7 für A, NA'₂ oder OA' steht, wobei A' verzweigtes oder lineares C₅-C₂₀ Alkyl bedeutet, besonders bevorzugt mit mindestens fünf zusammenhängenden C-Atomen. Durch die Auswahl geeigneter Substituenten A oder A' von Substituent R^7 kann die Hydrophobie des Gesamtmoleküls gesteuert werden.

25 Es ist jedoch auch möglich, dass Partialladungen in dem Molekül selbst ausgeglichen wird, d.h. dass Verbindungen der Formel I als zwitterionische Struktur vorliegen können.

30 Verbindungen der Formel I können auch als Salze erfindungsgemäß verwendet werden, d.h. mindestens eine Hydroxygruppe des Ascorbinsäuregrundgerüsts liegt deprotoniert vor und die Ladung wird

durch ein Gegenkation, beispielsweise ein Alkali- oder Erdalkalimetallkation, ausgeglichen.

Weitere bevorzugte Kombinationen sind in den Ansprüchen offenbart.

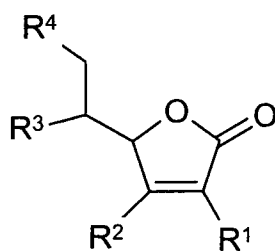
5

Besonders bevorzugte Ausführungsformen von Verbindungen der Formel I sind in der Teilstruktur II für den Rest B zu sehen, wie zuvor beschrieben.

Bevorzugt ist R^7 des Restes B NA'_2 oder OA' , besonders bevorzugt ist R^7 NA'_2 , wobei A' verzweigtes oder lineares C_5 - C_{20} Alkyl bedeutet. Besonders
10 bevorzugt bedeutet A' in NA'_2 oder OA' n-Pentyl, n-Hexyl oder 2-Ethylhexyl, ganz besonders bevorzugt n-Hexyl.

Die Herstellung generell der Verbindungen der Formel I, wie zuvor beschrieben, kann dabei nach dem Fachmann an sich aus der Literatur
15 bekannten Methoden erfolgen. Die Reaktionsbedingungen für Veresterungen sind gängiger Stand der Technik und das Auswählen der geeigneten Reaktionsbedingungen gehört zum Standardfachwissen des Synthesefachmanns.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel I



25

wobei

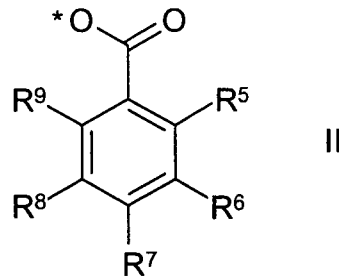
R^1 oder R^2 jeweils unabhängig voneinander Hydroxy, -O-Alkyl, -OC(O)-Alkyl, -OPO₃M oder O-Glycosyl,

30 Alkyl C_1 - C_{20} -Alkyl,

M Alkali- oder Erdalkalimetallkation oder H,

R³ oder R⁴ jeweils unabhängig voneinander Hydroxy oder ein Rest B und B ein Rest der Formel II ist,

5



10

wobei

R⁵ bis R⁶ und R⁸ bis R⁹ jeweils unabhängig voneinander H, -OH, -OA, -A, -NH₂, -NHA, -NA₂, -NH-(CH₂-CH₂-O)_n-H, -N[(CH₂-CH₂-O)_n-H]₂, -[NHA₂]₂X, -[NA₃]₂X, -SO₃H, -[SO₃]₂X oder 2H-Benzotriazol-2-yl bedeuten und

15

A Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen,

n eine ganze Zahl von 1 bis 25,

X das Gegenion zu den Kationen [NHA₂]⁺ und [NA₃]⁺ oder dem Anion [SO₃]⁻ ist und

20

Y und Z jeweils unabhängig voneinander -ascorbyl, Hydroxy, -O-2-ethylhexyl, -O-hexyl, -OA oder -NH-C(CH₃)₃ sind und

R⁷ steht für A, NA'₂ oder OA', wobei A' verzweigtes oder lineares C₅-C₂₀ Alkyl bedeutet, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R³ oder R⁴ für den Rest B steht.

25

In einer Erfindungsvariante sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, wenn R² in Formel I Hydroxy bedeutet.

In einer Erfindungsvariante sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, wenn R¹ in Formel I Hydroxy bedeutet.

30

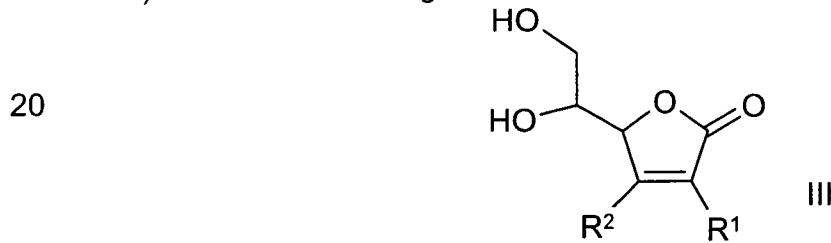
In einer Erfindungsvariante sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, wenn R⁵ bis R⁶, R⁸ und R⁹ in Formel II H bedeuten.

In einer Erfindungsvariante sind Verbindungen der Formel I besonders bevorzugt, wenn R^7 in Formel II NA'_2 ist.

5 Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind 4-Di-n-hexylaminobenzoessäure-6-O-ascorbat (synonym verwendet auch als 4-Di-hexylaminobenzoessäure-6-O-ascorbat), 4-Di-n-pentylaminobenzoessäure-6-O-ascorbat (synonym verwendet auch als 4-Di-pentylaminobenzoessäure-6-O-ascorbat), 4-Di-(2-Ethylhexyl)aminobenzoessäure-6-O-ascorbat oder 4-Di-
10 n-octylaminobenzoessäure-2-(3,4-dihydroxy-5-oxo-2,5-dihydro-furan-2-yl)-2-hydroxy-ethylester oder 4-Di-laurylaminobenzoessäure-2-(3,4-dihydroxy-5-oxo-2,5-dihydro-furan-2-yl)-2-hydroxy-ethylester. Ganz besonders bevorzugt ist 4-Di-n-hexylaminobenzoessäure-6-O-ascorbat.

15 Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Formel I, wie zuvor beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass

a) eine Verbindung der Formel III



worin

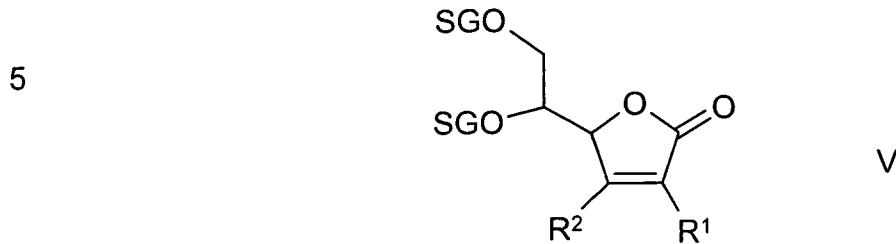
25 R^1 oder R^2 eine der zuvor für die Formel I oder für bevorzugt angegebene Bedeutungen haben,

direkt mit einer Verbindung der Formel IV



30 worin B eine der zuvor beschriebenen Bedeutungen hat und M Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkation oder H bedeutet, umgesetzt wird oder

b) die Hydroxygruppen der Verbindung der Formel III, wie zuvor beschrieben, geschützt werden zu einer Verbindung der Formel V,



worin

10 R^1 oder R^2 eine der zuvor für die Formel I beschriebenen Bedeutungen haben und SG eine Schutzgruppe bedeutet, in einem nachfolgenden Schritt die Reste R^1 und/oder R^2 , sofern diese Hydroxygruppen sind, durch eine zweite Schutzgruppe geschützt werden, die unter anderen Reaktionsbedingungen wie die Schutzgruppe SG wieder

15 abspaltbar sind, die Schutzgruppen SG der Verbindungen der Formel V wieder abspaltet und die erhaltene Verbindung mit einer Verbindung der Formel IV



umsetzt,

20 wobei B eine der zuvor für die Formel I beschriebene Bedeutung hat, und M Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkation oder H bedeutet, und anschließend die Reste R^1 und/oder R^2 zur Hydroxygruppe entschützt und gegebenenfalls diese Hydroxygruppen in einen anderen Rest R^1 oder $R^2 \neq$ OH, wie zuvor beschrieben, umwandelt.

25

Die direkte Veresterung der Verbindungen der Formel III mit Verbindungen der Formel IV, sofern diese über eine Carbonyloxyfunktion gebunden werden, erfolgt in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure und vorzugsweise unter Inertgasbedingungen. Vorteilhaft wird die Mischung der

30 Komponenten bei Temperaturen $< 5^\circ\text{C}$ hergestellt. Die eigentliche Reaktionstemperatur liegt zwischen 10 und 60°C , bevorzugt zwischen 15

und 30°C. Besonders bevorzugt erfolgt die Umsetzung bei Raumtemperatur.

Die Edukte der Formeln III und IV sind zum Teil kommerziell erhältlich, beispielsweise Ascorbinsäure, Ascorbinsäurephosphat, Natrium- und
5 Magnesiumascorbylphosphat, Ascorbinsäureglucosid, 4-Dihexylamino-
benzoesäure oder 4-Dipentylaminobenzoesäure können nach Methoden
synthetisiert werden, die z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl,
Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart
beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die
10 genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch
von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch
machen.

Bei der direkten Veresterung entsteht synthesebedingt ein Gemisch aus
15 Ascorbinsäure-C-6-Estern und Ascorbinsäure-C-5-Estern, wobei in der
Regel der Ascorbinsäure-C-6-Ester überwiegt. Ascorbinsäure-C-6-Ester
sind Verbindungen der Formel I, wobei R^4 B bedeutet. Ascorbinsäure-C-5-
Ester sind Verbindungen der Formel I, wobei R^3 B bedeutet.
Selbstverständlich sind diese Gemische über Methoden trennbar, die dem
20 Fachmann bekannt sind.

Die alternative Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen basiert
im wesentlichen auf einer Schutzgruppenchemie der Hydroxylgruppen der
Verbindungen der Formel III, wie zuvor definiert, damit gezielt die
25 Veresterung in Position 5 und/oder 6 des Ascorbinsäuregrundkörpers
stattfinden kann. Die Veresterung mit Verbindungen der Formel IV kann
jedoch auch ohne vorherige Schutzgruppenchemie durchgeführt werden,
wobei die Reaktionsbedingungen dem Fachmann hinlänglich bekannt sind.

30 Die Schutzgruppen werden in der Regel voneinander verschieden gewählt,
so dass sie selektiv gespalten werden können (vgl. dazu: T.W. Greene,
P.G.M. Wuts, Protective Groups in Organic Chemistry, 2. Aufl., Wiley, New

York 1991 oder P.J. Kocienski, Protecting Groups, 1. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New-York, 1994, H. Kunz, H. Waldmann in Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 6 (Hrsg. B.M. Trost, I. Fleming, E. Winterfeldt), Pergamon, Oxford, 1991, S. 631-701).

5

Der Ausdruck "Hydroxyschutzgruppe" ist ebenfalls allgemein bekannt und bezieht sich auf Gruppen, die geeignet sind, eine Hydroxygruppe vor chemischen Umsetzungen zu schützen. Typisch für solche Gruppen sind unsubstituierte oder substituierte Aryl-, Aralkyl-, Aroyl- oder Acylgruppen, ferner auch Alkylgruppen, Alkyl-, Aryl- oder Aralkyl-silylgruppen oder O,O- oder O,S-Acetale. Die Natur und Größe der Hydroxyschutzgruppen ist nicht kritisch, da sie nach der gewünschten chemischen Reaktion oder Reaktionsfolge wieder entfernt werden; bevorzugt sind Gruppen mit 1-20, insbesondere 1-10 C-Atomen. Beispiele für Hydroxyschutzgruppen sind u.a. Aralkylgruppen wie Benzyl, 4-Methoxybenzyl oder 2,4-Dimethoxybenzyl, Aroylgruppen wie Benzoyl oder p-Nitrobenzoyl, Acylgruppen wie Acetyl oder Pivaloyl, p-Toluolsulfonyl, Alkylgruppen wie Methyl oder tert.-Butyl, aber auch Allyl, Alkylsilylgruppen wie Trimethylsilyl (TMS), Triisopropylsilyl (TIPS), tert.-Butyldimethylsilyl (TBS) oder Triethylsilyl, Trimethylsilylethyl, Aralkylsilylgruppen wie tert.-Butyldiphenylsilyl (TBDPS), cyclische Acetale wie Isopropyliden-, Cyclopentyliden-, Cyclohexyliden-, Benzyliden-, p-Methoxybenzyliden- oder o,p-Dimethoxybenzylidenacetal, acyclische Acetale wie Tetrahydropyranyl (Thp), Methoxymethyl (MOM), Methoxyethoxymethyl (MEM), Benzylloxymethyl (BOM) oder Methylthiomethyl (MTM). Besonders bevorzugte Hydroxyschutzgruppen sind Benzyl, Acetyl, tert.-Butyl oder TBS.

25

20

15

10

30

Bevorzugt wird als Ausgangsmaterial der Synthese Ascorbinsäure eingesetzt, deren Hydroxylgruppen in 5- und 6 Position durch Schutzgruppen SG, wie zuvor beschrieben, nach bekannten Methoden zu Verbindungen der Formel V geschützt werden. Vorteilhafterweise wird eine

cyclische Schutzgruppe gewählt, die gleichzeitig beide Positionen 5 und 6 wirksam schützt. Beispiele von Verbindungen der Formel V sind demzufolge 5,6-Isopropyliden-, Cyclopentyliden-, Cyclohexyliden-, Benzyliden-, p-Methoxybenzyliden- oder o,p-Dimethoxybenzylidenascorbat.
5 Bevorzugt wird 5,6-Isopropylidenascorbat eingesetzt.

Anschließend werden die Hydroxygruppen in Position 2 und 3 mit Hilfe von Schutzgruppen geschützt, wie zuvor beschrieben, wobei vorteilhafterweise eine Aralkylgruppe oder eine Alkylsilylgruppe gewählt wird, besonders
10 bevorzugt eine Aralkylgruppe, beispielsweise die Benzylgruppe.

Nach Freisetzen der im ersten Schritt geschützten Hydroxygruppen wird mit einer Verbindung der Formel IV umgesetzt, wobei B und M eine zuvor beschriebene Bedeutung haben.

15 Wird mit einer Verbindung der Formel IV umgesetzt, wobei M = H ist und B der Teilformel II entspricht, so findet die Kupplungsreaktion vorzugsweise in Gegenwart eines Dehydratisierungsmittels, z.B. eines Carbodiimids wie Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethyl-
20 carbodiimid-hydrochlorid (EDC) oder Diisopropylcarbodiimid (DIC), ferner z.B. Propanphosphonsäureanhydrid (vgl. Angew. Chem. 1980, 92, 129), Diphenylphosphorylazid oder 2-Ethoxy-N-ethoxycarbonyl-1,2-dihydrochinolin, in einem inerten Lösungsmittel, z.B. einem halogenierten Kohlenwasserstoff wie Dichlormethan, einem Ether wie Tetrahydrofuran
25 oder Dioxan, einem Amid wie DMF oder Dimethylacetamid, einem Nitril wie Acetonitril, in Dimethylsulfoxid oder in Gegenwart dieser Lösungsmittel, bei Temperaturen zwischen etwa -10 und 40, vorzugsweise zwischen 0 und 30° statt. Die Reaktionszeit liegt je nach den angewendeten Bedingungen zwischen einigen Minuten und mehreren Tagen.

30 Anstelle von Verbindungen der Formel IV, wie zuvor definiert, können auch Derivate der Formel IV, vorzugsweise eine voraktivierte Carbonsäure, oder

ein Carbonsäurehalogenid, ein symmetrisches oder gemischtes Anhydrid oder ein Aktivester, eingesetzt werden. Derartige Reste zur Aktivierung der Carboxygruppe in typischen Acylierungsreaktionen sind in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben. Aktivierte Ester werden zweckmäßig in situ gebildet, z.B. durch Zusatz von HOBt (1-Hydroxybenzotriazol) oder N-Hydroxysuccinimid.

Die Umsetzung erfolgt in der Regel in einem inerten Lösungsmittel, bei Verwendung eines Halogenids der Formel IV in Gegenwart eines säurebindenden Mittels vorzugsweise einer organischen Base wie Triethylamin, Dimethylanilin, Pyridin, Dimethylaminopyridin oder Chinolin.

Auch der Zusatz eines Alkali- oder Erdalkalimetall-hydroxids, -carbonats oder -bicarbonats oder eines anderen Salzes einer schwachen Säure der Alkali- oder Erdalkalimetalle, vorzugsweise des Kaliums, Natriums, Calciums oder Cäsiums kann günstig sein.

Nach erfolgter Kupplung und damit Einführung des wirkstoffgebenden Restes in den Grundkörper der Ascorbinsäure werden die Hydroxygruppen in Position 2 und 3 entschützt und man erhält Verbindungen der Formel I, wobei R^1 und R^2 Hydroxy bedeuten. Die Umwandlung dieser Hydroxygruppen gegebenenfalls in andere Radikale R^1 und R^2 , wie zuvor definiert, gelingt nach Standardmethoden.

Die beschriebenen Ascorbinsäurederivate sind in der Lage an Textilien oder Textilfasern zu binden und so ihre jeweils sich nach dem Rest B richtende Wirkung zu entfalten, beispielsweise UVB-Schutz.

Die erfindungsgemäßen Ascorbinsäurederivate, wobei der Rest B ein Substituent ist, der UVB-Strahlung absorbiert und ein konjugiertes π -Elektronensystem von mindestens 4 π -Elektronen hat, mit der Teilstruktur

der Formel II, haben beispielsweise auch anti-aging-Effekte und weisen die von der Ascorbinsäure abgeleiteten Vorteile für die Haut auf, d.h. sie dienen beispielsweise der Hautregeneration und bewirken eine Faltenreduzierung von (licht)gealteter Haut, sie erhöhen beispielsweise weiterhin die Hautreliefdicke oder verstärken beispielsweise die Dermis-Epidermis-Verbindung (Papillen-Index). Sie schützen die Haut vor UV-induzierten Schäden oder sie haben beispielsweise eine hautbleichende Wirkung. Sie haben beispielsweise eine antibakterielle Wirkung, d.h. sie können Schweißgeruch reduzieren oder das Hautbild bei Hautunreinheiten und/oder Akne verbessern.

Die erfindungsgemäßen Ascorbinsäurederivate, wobei der Rest B ein Substituent ist, der UVB-Strahlung absorbiert und ein konjugiertes π -Elektronensystem von mindestens 4 π -Elektronen hat, mit der Teilstruktur der Formel II, sind in der Lage, an Haare zu binden und können so die durch UVB-Licht bzw. die durch Oxidation hervorgerufenen Haarschäden insbesondere im Hinblick auf Farbe und Morphologie unterbinden. Beispielsweise kann man so vor dem Ausbleichen der Haare schützen.

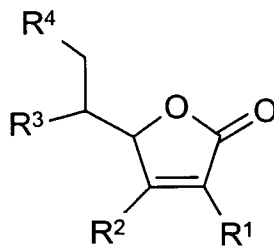
Die erfindungsgemäßen Ascorbinsäurederivate, wobei der Rest B ein Substituent ist, der UVB-Strahlung absorbiert und ein konjugiertes π -Elektronensystem von mindestens 4 π -Elektronen hat, mit der Teilstruktur der Formel II, sind in der Lage, nicht nur an stickstoffhaltige, sondern auch an schwefelhaltige Haarfunktionalitäten zu binden, wie z.B. an thiolische Gruppen. Aufgrund der guten Reduktionseigenschaften der Verbindungen können die erfindungsgemäßen Ascorbinsäurederivate beispielsweise durch gesteuerte Reduktion von Disulfidbrücken, in Haarbehandlungsprodukten zur Entkräuselung oder zur Ausbildung von Dauerwellen eingesetzt werden.

30

EP 1728501 beschreibt die Verwendung von UV-Lichtschutzfiltern, die an ein Polypeptid gebunden sind. Analog zu der Lehre der EP 1728501 können die erfindungsgemäßen Ascorbinsäurederivate, wobei der Rest B ein Substituent ist, der UVB-Strahlung absorbiert und ein konjugiertes π -Elektronensystem von mindestens 4 π -Elektronen hat und der Teilstruktur der Formel II entspricht, vor der Applikation mit einer Aminosäure, einem Peptid oder einem Protein kombiniert werden oder an eine Aminosäure, an ein Peptid oder an ein Protein gebunden werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist entsprechend der bevorzugten Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als haut- und/oder haarbindender UV-Filter, ein Mittel, beispielsweise eine kosmetische, dermatologische oder pharmazeutische Zubereitung oder Zusammensetzung, enthaltend zumindest eine Verbindung der Formel I,

15



20

wobei

R^1 oder R^2 jeweils unabhängig voneinander Hydroxy, -O-Alkyl, -OC(O)-Alkyl, -OPO₃M oder O-Glycosyl,

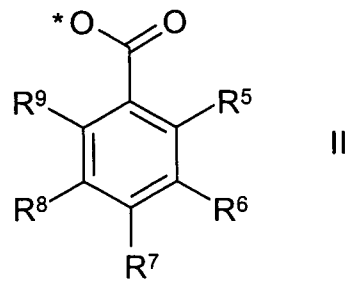
Alkyl C₁-C₂₀-Alkyl,

M Alkali- oder Erdalkalimetallkation oder H,

25

R^3 oder R^4 jeweils unabhängig voneinander Hydroxy oder ein Rest B und B ein Substituent der Formel II ist,

30



5

wobei

10 R^5 bis R^6 und R^8 bis R^9 jeweils unabhängig voneinander H, -OH, -OA, -A, -NH₂, -NHA, -NA₂, -NH-(CH₂-CH₂-O)_n-H, -N[(CH₂-CH₂-O)_n-H]₂, -[NHA₂]⁺X, -[NA₃]⁺X, -SO₃H, -[SO₃]⁻X oder 2H-Benzotriazol-2-yl bedeuten und

A Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen,

n eine ganze Zahl von 1 bis 25,

X das Gegenion zu den Kationen [NHA₂]⁺ und [NA₃]⁺ oder dem Anion [SO₃]⁻ ist und

15

Y und Z jeweils unabhängig voneinander -ascorbyl, Hydroxy, -O-2-ethylhexyl, -O-hexyl, -OA oder -NH-C(CH₃)₃ sind und

20

R^7 für A, NA'₂ oder OA' steht, wobei A' verzweigtes oder lineares C₅-C₂₀ Alkyl bedeutet, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R³ oder R⁴ für den Rest B steht, besonders bevorzugt mit mindestens fünf zusammenhängenden C-Atomen.

25

Die Zahl n steht für eine ganze Zahl von 1 bis 25, vorzugsweise für eine ganze Zahl von 1, 2, 3, 4 oder 5.

30

X beschreibt das Gegenion für die Kationen [NHA₂]⁺ und [NA₃]⁺, wobei A eine der zuvor angegebenen Bedeutungen hat, vorzugsweise Cl⁻, Br⁻, I⁻ oder [SO₄]²⁻ oder das Gegenion des Anions [SO₃]⁻, vorzugsweise ein Ammoniumion oder ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkation wie Na⁺, K⁺, Mg²⁺ oder Ca²⁺.

Es ist jedoch auch möglich, dass Partialladungen in dem Molekül selbst ausgeglichen wird, d.h. dass Verbindungen der Formel I als zwitterionische Struktur vorliegen können.

5 Verbindungen der Formel I können auch als Salze erfindungsgemäß verwendet werden, d.h. mindestens eine Hydroxygruppe des Ascorbinsäuregrundgerüsts liegt deprotoniert vor und die Ladung wird durch ein Gegenkation, beispielsweise ein Alkali- oder Erdalkalimetallkation, ausgeglichen.

10

Vorteile der erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Zubereitungen sind dabei insbesondere neben der absorbierenden Wirkung als UVB-Filter, die antioxidante Wirkung, die sich bei der Funktionalisierung der Matrix durch Zerfall des Ascorbinsäuregrundkörpers entfaltet, gegebenenfalls die
15 Selbstbräunerwirkung, die sich aus der Maillardreaktion ergibt und insbesondere die Funktionalisierung der Matrix, die sich aus der Maillardreaktion ergibt und insbesondere die Funktionalisierung der Matrix, die bei dem Wirkstoffrest B der Teilformel II in den Verbindungen der Formel I einer Immobilisierung des Wirkstoffs und damit beispielsweise
20 einer immobilisierten UVB-Schutzwirkung entspricht.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen haben jedoch auch strukturell bedingt eine antioxidante Wirkung.

25 Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird der Begriff Zubereitung oder Formulierung gleichbedeutend verwendet.

Bei den Mitteln handelt es sich dabei üblicherweise entweder um topisch anwendbare Zubereitungen, beispielsweise kosmetische, pharmazeutische
30 oder dermatologische Formulierungen. Die Zubereitungen enthalten in diesem Fall einen kosmetisch, pharmazeutisch oder dermatologisch geeigneten Träger und je nach gewünschtem Eigenschaftsprofil optional

weitere geeignete Inhaltsstoffe. Bevorzugt werden die topischen Zubereitungen als kosmetische oder dermatologische Zubereitung eingesetzt, insbesondere bevorzugt als kosmetische Zubereitung.

5 Die Verbindungen der Formel I werden erfindungsgemäß typisch in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-% eingesetzt. Dabei bereitet es dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten die Mengen abhängig von der beabsichtigten Wirkung der Zubereitung entsprechend auszuwählen.

10

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mittel möglichst wenig Sauerstoff, d.h. die Mittel sollten unter Inertgasbedingungen hergestellt werden. Desweiteren ist es vorteilhaft, den Wassergehalt niedrig zu halten. Vorteilhaft ist ferner, die Anwesenheit von (Schwer)metallionen zu begrenzen, da diese bekanntermaßen Antioxidantien destabilisieren können. So können die erfindungsgemäßen Mittel beispielsweise Komplexbildner enthalten. Bei der Herstellung und auch bei der Lagerung sollten die erfindungsgemäßen Substanzen, sowie die Mittel, enthaltend die erfindungsgemäßen Substanzen, vor UV-Strahlung, Licht und Wärme geschützt werden. Wenn die Mittel Wasser enthalten, sollte der pH-Wert bevorzugt sauer eingestellt werden. Alle Maßnahmen diesbezüglich sind dem Fachmann bekannt.

15

20

25

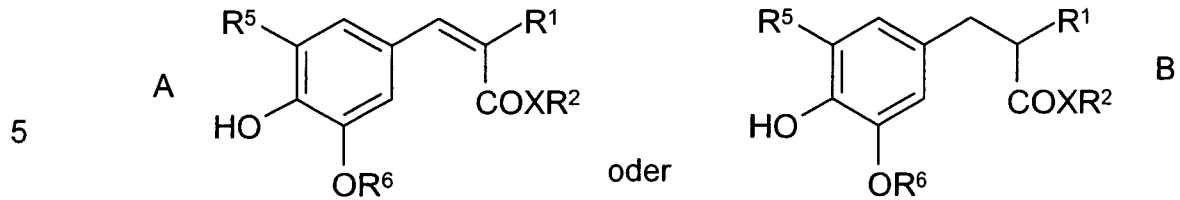
Die schützende Wirkung gegen oxidativen Stress bzw. gegen die Einwirkung von Radikalen kann jedoch weiter verbessert werden, wenn die erfindungsgemäßen Mittel oder Zubereitungen ein oder mehrere weitere Antioxidantien enthalten, wobei es dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten bereitet geeignet schnell oder zeitverzögert wirkende Antioxidantien auszuwählen.

30

Es gibt viele aus der Fachliteratur bekannte und bewährte Substanzen, die als Antioxidantien verwendet werden können, z.B. Aminosäuren (z.B.

Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole, (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure),
5 Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze,
10 Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B.
15 pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall-) Chelatoren, (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B.
20 Ascorbylpalmitat, Magnesium-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (z.B. Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfuryliden-glucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol,
25 Nordhydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Quercitin, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄), Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid).
30

Geeignete Antioxidantien sind auch Verbindungen der allgemeinen Formeln A oder B



worin

R¹ aus der Gruppe -C(O)CH₃, -CO₂R³, -C(O)NH₂ und -C(O)N(R⁴)₂ ausgewählt werden kann,

10 X O oder NH,

R² lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 30 C-Atomen,

R³ lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen,

R⁴ jeweils unabhängig voneinander H oder lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen,

15 R⁵ lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen oder lineares oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen und

R⁶ lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet,

vorzugsweise Derivate der 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure und/oder 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure,

20 besonders bevorzugt 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester (z.B. Oxynex[®] ST Liquid) und/oder 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester (z.B. RonaCare[®] AP).

25 Mischungen von Antioxidantien sind ebenfalls zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Mitteln oder Zubereitungen geeignet. Bekannte und

käufliche Mischungen sind beispielsweise Mischungen enthaltend als aktive Inhaltsstoffe Lecithin, L-(+)-Ascorbylpalmitat und Zitronensäure (z.B. (z.B.

Oxynex[®] AP), natürliche Tocopherole, L-(+)-Ascorbylpalmitat, L-(+)-Ascorbinsäure und Zitronensäure (z.B. Oxynex[®] K LIQUID),

30 Tocopherolextrakte aus natürlichen Quellen, L-(+)-Ascorbylpalmitat, L-(+)-Ascorbinsäure und Zitronensäure (z.B. Oxynex[®] L LIQUID), DL-α-

Tocopherol, L-(+)-Ascorbylpalmitat, Zitronensäure und Lecithin (z.B. Oxynex[®] LM) oder Butylhydroxytoluol (BHT), L-(+)-Ascorbylpalmitat und Zitronensäure (z.B. Oxynex[®] 2004). Derartige Antioxidantien werden mit Verbindungen der Formel I in solchen Zusammensetzungen üblicherweise in Verhältnissen im Bereich von 1000:1 bis 1:1000, bevorzugt in Mengen von 100:1 bis 1:100 eingesetzt.

In den erfindungsgemäßen Mitteln oder Zubereitungen können als weitere Inhaltsstoffe Vitamine enthalten sein. Bevorzugt sind Vitamine und Vitamin-Derivate ausgewählt aus Vitamin A, Vitamin-A-Propionat, Vitamin-A-Palmitat, Vitamin-A-Acetat, Retinol, Vitamin B, Thiaminchloridhydrochlorid (Vitamin B₁), Riboflavin (Vitamin B₂), Nicotinsäureamid, Vitamin C (Ascorbinsäure), Vitamin D, Ergocalciferol (Vitamin D₂), Vitamin E, DL- α -Tocopherol, Tocopherol-E-Acetat, Tocopherolhydrogensuccinat, Vitamin K₁, Esculin (Vitamin P-Wirkstoff), Thiamin (Vitamin B₁), Nicotinsäure (Niacin), Pyridoxin, Pyridoxal, Pyridoxamin, (Vitamin B₆), Panthothensäure, Biotin, Folsäure und Cobalamin (Vitamin B₁₂) in den erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen enthalten, insbesondere bevorzugt Retinol, Nicotinsäureamid, Vitamin-A-Palmitat, Vitamin C und dessen Derivaten, DL- α -Tocopherol, Tocopherol-E-Acetat, Nicotinsäure, Pantothensäure und Biotin, ganz besonders bevorzugt Retinol oder Nicotinsäureamid. Vitamine werden dabei mit Verbindungen der Formel I üblicherweise in Verhältnissen im Bereich von 1000:1 bis 1:1000, bevorzugt in Mengen von 100:1 bis 1:100 eingesetzt.

Erfindungsgemäß insbesondere bevorzugte Mittel oder Zubereitungen enthalten neben den Verbindungen der Formel I auch reine UV-Filter.

Prinzipiell kommen alle UV-Filter für eine Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I in Frage. Besonders bevorzugt sind solche UV-Filter, deren physiologische Unbedenklichkeit

bereits nachgewiesen ist. Diese UV-Filter werden in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 - 15 Gew.-%, in kosmetische Formulierungen eingearbeitet.

- 5 Sowohl für UVA wie auch UVB-Filter gibt es viele aus der Fachliteratur bekannte und bewährte Substanzen, z.B.

10 Benzylidenkampferderivate wie 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer (z.B. Eusolex® 6300), 3-Benzylidenkampfer (z.B. Mexoryl® SD), Polymere von N-((2 und 4)-[(2-oxoborn-3-yliden)methyl]benzyl)-acrylamid (z.B. Mexoryl® SW), N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilinium methylsulfat (z.B. Mexoryl® SK) oder (2-Oxoborn-3-yliden)toluol-4-sulfonsäure (z.B. Mexoryl® SL),

- 15 Benzoyl- oder Dibenzoylmethane wie 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion (z.B. Eusolex® 9020) oder 4-Isopropylidibenzoylmethan (z.B. Eusolex® 8020),

20 Benzophenone wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon (z.B. Eusolex® 4360) oder 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihr Natriumsalz (z.B. Uvinul® MS-40),

25 Methoxyzimtsäureester wie Methoxyzimtsäureoctylester (z.B. Eusolex® 2292), 4-Methoxyzimtsäureisopentylester, z.B. als Gemisch der Isomere (z.B. Neo Heliopan® E 1000),

30 Salicylatderivate wie 2-Ethylhexylsalicylat (z.B. Eusolex® OS), 4-Isopropylbenzylsalicylat (z.B. Megazol®) oder 3,3,5-Trimethylcyclohexylsalicylat (z.B. Eusolex® HMS),

4-Aminobenzoessäure und Derivate wie 4-Aminobenzoessäure, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester (z.B. Eusolex® 6007), ethoxylierter 4-Aminobenzoessäureethylester (z.B. Uvinul® P25),

5 Phenylbenzimidazolsulfonsäuren, wie 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure sowie ihre Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze (z.B. Eusolex® 232), 2,2-(1,4-Phenylen)-bisbenzimidazol-4,6-disulfonsäure bzw. deren Salze (z.B. Neoheliopan® AP) oder 2,2-(1,4-Phenylen)-bisbenzimidazol-6-sulfonsäure;

10

und weitere Substanzen wie

- 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester (z.B. Eusolex® OCR),
- 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis-(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo-[2.2.1]hept-1-ylmethansulfonsäure sowie ihre Salze (z.B. Mexoryl® SX) und

15

- 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin (z.B. Uvinul® T 150)

- 2-(4-Diethylamino-2-hydroxy-benzoyl)-benzoessäure hexylester (z.B. Uvinul®UVA Plus, Fa. BASF).

20

Die in der Liste aufgeführten Verbindungen sind nur als Beispiele aufzufassen. Selbstverständlich können auch andere UV-Filter verwendet werden.

25

Als anorganische UV-Filter sind solche aus der Gruppe der Titandioxide wie z.B. gecoatetes Titandioxid (z.B. Eusolex®T-2000, Eusolex®T-AQUA, Eusolex®T-AVO), Zinkoxide (z.B. Sachtotec®), Eisenoxide oder auch Ceroxide denkbar. Diese anorganischen UV-Filter werden in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 - 10 %, in kosmetische Zubereitungen eingearbeitet.

30

Durch Kombination von einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I mit weiteren UV-Filtern kann die Schutzwirkung gegen schädliche Einwirkungen der UV-Strahlung optimiert werden. Dadurch entstehen Breitbandschutzsysteme, die sich durch Zusatz von anorganischen UV-Filtern noch ergänzen lassen.

Alle genannten UV-Filter können auch in verkapselter Form eingesetzt werden. Insbesondere ist es von Vorteil organische UV-Filter in verkapselter Form einzusetzen. Im Einzelnen ergeben sich folgende Vorteile:

- Die Hydrophilie der Kapselwand kann unabhängig von der Löslichkeit des UV-Filters eingestellt werden. So können beispielsweise auch hydrophobe UV-Filter in rein wässrige Zubereitungen eingearbeitet werden. Zudem wird der häufig als unangenehm empfundene ölige Eindruck beim Auftragen der hydrophobe UVB-Filter enthaltenden Zubereitung unterbunden.

Durch Verkapselung dieser Filter oder von Verbindungen, die die Photostabilität dieser Filter beeinträchtigen, wie beispielsweise Zimtsäurederivate, kann die Photostabilität der gesamten Zubereitung erhöht werden.

In der Literatur wird immer wieder die Hautpenetration durch organische UV-Filter und das damit verbundene Reizpotential beim direkten Auftragen auf die menschliche Haut diskutiert. Durch die hier vorgeschlagene Verkapselung der entsprechenden Substanzen wird dieser Effekt unterbunden.

Allgemein können durch Verkapselung einzelner UV-Filter oder anderer Inhaltstoffe Zubereitungsprobleme, die durch Wechselwirkung einzelner Zubereitungsbestandteile untereinander entstehen, wie Kristallisationsvorgänge, Ausfällungen und Agglomeratbildung vermieden werden, da die Wechselwirkung unterbunden wird.

Daher ist es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn ein oder mehrere der oben genannten UV-Filter in verkapselter Form vorliegen. Vorteilhaft ist es dabei, wenn die Kapseln so klein sind, dass sie mit dem bloßen Auge nicht beobachtet werden können. Zur Erzielung der o.g. Effekte ist es weiterhin erforderlich, dass die Kapseln hinreichend stabil sind und den verkapselten Wirkstoff (UV-Filter) nicht oder nur in geringem Umfang an die Umgebung abgeben.

5
10 Geeignete Kapseln können Wände aus anorganischen oder organischen Polymeren aufweisen. Beispielsweise wird in US 6,242,099 B1 die Herstellung geeigneter Kapseln mit Wänden aus Chitin, Chitin-Derivaten oder polyhydroxylierten Polyaminen beschrieben. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt einzusetzende Kapseln weisen Wände auf, die durch
15 einen SolGel-Prozeß, wie er in den Anmeldungen WO 00/09652, WO 00/72806 und WO 00/71084 beschrieben ist, erhalten werden können. Bevorzugt sind hier wiederum Kapseln, deren Wände aus Kieselgel (Silica; undefiniertes Silicium-oxid-hydroxid) aufgebaut sind. Die Herstellung entsprechender Kapseln ist dem Fachmann beispielsweise aus den
20 zitierten Patentanmeldungen bekannt, deren Inhalt ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gehört.

Dabei sind die Kapseln in erfindungsgemäßen Mitteln oder Zubereitungen vorzugsweise in solchen Mengen enthalten, die gewährleisten, dass die
25 verkapselten UV-Filter in den oben angegebenen Mengen in der Zubereitung vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Mittel oder Zubereitungen können darüber hinaus weitere Anti-aging-Wirkstoffe, Anti-Cellulite-Wirkstoffe oder übliche
30 hautschonende oder hautpflegende Wirkstoffe enthalten. Hautschonende oder hautpflegende Wirkstoffe können prinzipiell alle dem Fachmann bekannten Wirkstoffe sein.

Besonders bevorzugte Anti-aging-Wirkstoffe sind Pyrimidincarbonsäuren, Aryloxime, Bioflavonoide, bioflavonoidhaltige Extrakte, Chromone oder Retinoide.

5

Pyrimidincarbonsäuren kommen in halophilen Mikroorganismen vor und spielen bei der Osmoregulation dieser Organismen eine Rolle (*E. A. Galinski et al., Eur. J. Biochem., 149 (1985) Seite 135-139*). Dabei sind unter den Pyrimidincarbonsäuren insbesondere Ectoin ((S)-1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure) und Hydroxyectoin ((S,S)-1,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure und deren Derivate zu nennen. Diese Verbindungen stabilisieren Enzyme und andere Biomoleküle in wässrigen Lösungen und organischen Lösungsmitteln. Weiter stabilisieren sie insbesondere Enzyme gegen denaturierende Bedingungen, wie Salze, extreme pH-Werte, Tenside, Harnstoff, Guanidiniumchlorid und andere Verbindungen.

10

15

20

25

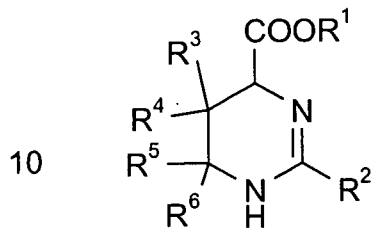
Ectoin und Ectoin-Derivate wie Hydroxyectoin können vorteilhaft in Arzneimitteln verwendet werden. Insbesondere kann Hydroxyectoin zur Herstellung eines Arzneimittels zur Behandlung von Hauterkrankungen eingesetzt werden. Andere Einsatzgebiete des Hydroxyectoins und anderer Ectoin-Derivate liegen typischerweise in Gebieten in denen z.B. Trehalose als Zusatzstoff verwendet wird. So können Ectoin-Derivate, wie Hydroxyectoin, als Schutzstoff in getrockneten Hefe- und Bakterienzellen Verwendung finden. Auch pharmazeutische Produkte wie nicht glykosylierte, pharmazeutische wirksame Peptide und Proteine z.B. t-PA können mit Ectoin oder seinen Derivaten geschützt werden.

30

Unter den kosmetischen Anwendungen ist insbesondere die Verwendung von Ectoin und Ectoin-Derivaten zur Pflege von gealterter, trockener oder gereizter Haut zu nennen. So wird in der europäischen Patentanmeldung

EP-A-0 671 161 insbesondere beschrieben, dass Ectoin und Hydroxyectoin in kosmetischen Zubereitungen wie Pudern, Seifen, tensidhaltigen Reinigungsprodukten, Lippenstiften, Rouge, Make-Ups, Pflegecremes und Sonnenschutzpräparaten eingesetzt werden.

5 Dabei wird vorzugsweise eine Pyrimidincarbonsäure gemäß der unten stehenden Formel eingesetzt,



15 worin R¹ ein Rest H oder C₁₋₈-Alkyl, R² ein Rest H oder C₁₋₄-Alkyl und R³, R⁴, R⁵ sowie R⁶ jeweils unabhängig voneinander ein Rest aus der Gruppe H, OH, NH₂ und C₁₋₄-Alkyl sind. Bevorzugt werden Pyrimidincarbonsäuren eingesetzt, bei denen R² eine Methyl- oder eine Ethylgruppe ist und R¹ bzw. R⁵ und R⁶ H sind. Insbesondere bevorzugt werden die Pyrimidin-
 20 carbonsäuren Ectoin ((S)-1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidin-carbonsäure) und Hydroxyectoin ((S, S)-1,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidin-carbonsäure) eingesetzt. Dabei enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen derartige Pyrimidincarbonsäuren vorzugsweise in Mengen bis zu 15 Gew.-%. Vorzugsweise werden die Pyrimidincarbonsäuren dabei in Verhältnissen von 100:1 bis 1:100 zu den Verbindungen der Formel I
 25 eingesetzt, wobei Verhältnisse im Bereich 1:10 bis 10:1 besonders bevorzugt sind.

30 Unter den Aryloximen wird vorzugsweise 2-Hydroxy-5-methylauropfenonoxim, welches auch als HMLO, LPO oder F5 bezeichnet wird, eingesetzt. Seine Eignung zum Einsatz in kosmetischen Mitteln ist beispielsweise aus der Deutschen Offenlegungsschrift DE-A-41 16 123 bekannt. Zubereitungen, die 2-Hydroxy-5-methylauropfenonoxim enthalten, sind demnach zur Behandlung von Hauterkrankungen, die mit

Entzündungen einhergehen, geeignet. Dabei enthalten die Zubereitungen vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% des Aryloxims, wobei es insbesondere bevorzugt ist, wenn die Zubereitung 0,05 bis 5 Gew.-% Aryloxim enthält.

5 Bekannte Bioflavonoide sind beispielsweise Troxerutin, Tiliroxid, α -Glucosylrutin, Rutin oder Isoquercetin, wobei die genannte Auswahl nicht beschränkend wirken soll.

10 Bekannte Anti-aging-Stoffe sind auch Chromone, wie beispielsweise in EP 1508327 beschrieben oder Retinoide, beispielsweise Retinol (Vitamin A), Retinsäure, Retinaldehyd oder auch synthetisch modifizierte Verbindungen von Vitamin A.

15 Die beschriebenen Chromone und Retinoide sind gleichzeitig auch wirksame Anti-Cellulite-Wirkstoffe. Ein ebenfalls bekannter Anti-Cellulite-Wirkstoff ist Koffein.

20 Die Mittel können die genannten notwendigen oder optionalen Bestandteile bzw. Einschränkungen umfassen, enthalten oder daraus im wesentlichen bestehen. Alle Verbindungen oder Komponenten, die in den Mitteln oder Zubereitungen verwendet werden können, sind entweder bekannt und käuflich erwerbbar oder können nach bekannten Verfahren synthetisiert werden.

25 Eine oder mehrere Verbindungen der Formel I können in der üblichen Weise in kosmetische oder dermatologische Zubereitungen eingearbeitet werden. Geeignet sind Zubereitungen für eine äußerliche Anwendung, beispielsweise als Creme, Lotion, Gel, oder als Lösung, die auf die Haut aufgesprüht werden kann.

30

Als Anwendungsform der erfindungsgemäßen Zubereitungen seien z.B. genannt: Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, PIT-Emulsionen, Pasten,

5 Salben, Gele, Cremes, Lotionen, Puder, Seifen, tensidhaltige Reinigungspräparate, Öle, Aerosole und Sprays. Weitere Anwendungsformen sind z.B. Sticks, Shampoos und Duschbäder. Der Zubereitung können beliebige übliche Trägerstoffe, Hilfsstoffe und gegebenenfalls weitere Wirkstoffe zugesetzt werden.

Vorzuziehende Hilfsstoffe stammen aus der Gruppe der Konservierungsstoffe, Stabilisatoren, Lösungsvermittler, Färbemittel, Geruchsverbesserer.

10 Salben, Pasten, Cremes und Gele können die üblichen Trägerstoffe enthalten, z.B. tierische und pflanzliche Fette, Wachse, Paraffine, Stärke, Traganth, Cellulosederivate, Polyethylenglykole, Silicone, Bentonite, Kieselsäure, Talkum und Zinkoxid oder Gemische dieser Stoffe.

15 Puder und Sprays können die üblichen Trägerstoffe enthalten, z.B. Milchezucker, Talkum, Kieselsäure, Aluminiumhydroxid, Calciumsilikat und Polyamid-Pulver oder Gemische dieser Stoffe. Sprays können zusätzlich die üblichen Treibmittel, z.B. Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Propan/Butan oder Dimethylether, enthalten.

20 Lösungen und Emulsionen können die üblichen Trägerstoffe wie Lösungsmittel, Lösungsvermittler und Emulgatoren, z.B. Wasser, Ethanol, Isopropanol, Ethylcarbonat, Ethylacetat, Benzylalkohol, Benzylbenzoat, Propylenglykol, 1,3-Butylglykol, Dimethyl Capramide, Dimethyl-Isosorbid, 25 Öle, insbesondere Baumwollsaatöl, Erdnussöl, Maiskeimöl, Olivenöl, Rizinusöl und Sesamöl, Glycerinfettsäureester, Polyethylenglykole und Fettsäureester des Sorbitans oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

In einer bevorzugten Anwendung werden die erfindungsgemäßen Ascorbinsäurederivate, wie beschrieben, erst kurz vor Anwendung in eine 30 anwendungsgerechte Formulierung überführt. Beispielsweise wird die Substanz in einem Träger, wie zuvor beschrieben gelöst und direkt auf Haut oder vorzugsweise auf Haar aufgetragen. Besonders geeignete

Träger in diesem Sinne sind Arlasolve DMI (Dimethylisosorbide), Butylen Glycol, Finsolv® PG-22 (Dipropylene Glycol Dibenzoate) oder Pelemol® BIP (Butylphthalimide Isopropylphthalimide).

5 Suspensionen können die üblichen Trägerstoffe wie flüssige Verdünnungsmittel, z.B. Wasser, Ethanol oder Propylenglykol, Suspendiermittel, z.B. ethoxylierte Isostearylalkohole, Polyoxyethylensorbitester und Polyoxyethylensorbitanester, mikrokristalline Cellulose, Aluminiummetahydroxid, Bentonit, Agar-Agar und Tragant oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

10

Seifen können die üblichen Trägerstoffe wie Alkalisalze von Fettsäuren, Salze von Fettsäurehalbestern, Fettsäureeiweißhydrolysaten, Isothionate, Lanolin, Fettalkohol, Pflanzenöle, Pflanzenextrakte, Glycerin, Zucker oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

15

Tensidhaltige Reinigungsprodukte können die üblichen Trägerstoffe wie Salze von Fettalkoholsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Sulfobernsteinsäurehalbestern, Fettsäureeiweißhydrolysaten, Isothionate, Imidazolinderivate, Methyltaurate, Sarkosinate, Fettsäureamidethersulfate, Alkylamidobetaine, Fettalkohole, Fettsäureglyceride, Fettsäurediethanolamide, pflanzliche und synthetische Öle, Lanolinderivate, ethoxylierte Glycerinfettsäureester oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

20

Gesichts- und Körperöle können die üblichen Trägerstoffe wie synthetische
25 Öle wie Fettsäureester, Fettalkohole, Silikonöle, natürliche Öle wie Pflanzenöle und ölige Pflanzenauszüge, Paraffinöle, Lanolinöle oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

25

Weitere typische kosmetische Anwendungsformen sind auch Lippenstifte,
30 Lippenpflegestifte, Mascara, Eyeliner, Lidschatten, Rouge, Puder-, Emulsions- und Wachs-Make up sowie Sonnenschutz-, Prä-Sun- und After-Sun-Präparate.

30

Zu den bevorzugten erfindungsgemäßen Zubereitungsformen gehören insbesondere Emulsionen.

5

Erfindungsgemäße Emulsionen sind vorteilhaft und enthalten z. B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Zubereitung verwendet wird.

10

Die Lipidphase kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

15

- Mineralöle, Mineralwachse

- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, ferner natürliche Öle wie z. B. Rizinusöl;

20

- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;

- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

25

Die Ölphase der Emulsionen, Oleogele bzw. Hydrodispersionen oder Lipodispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigtem und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis

30

30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäure und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe

5 Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexaldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylerucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche

10 Gemische solcher Ester, z. B. Jojobaöl.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der

15 Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride

20 können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnussöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

25 Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

30

Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylether.

5

Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

10

Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

15

Vorteilhaft kann auch die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearan Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

20

Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

25

Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

30

Die wässrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, 5 Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z. B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe 10 Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z.B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

15

Insbesondere werden Gemische der vorstehend genannten Lösemittel verwendet. Bei alkoholischen Lösemitteln kann Wasser ein weiterer Bestandteil sein.

20

Erfindungsgemäße Emulsionen sind vorteilhaft und enthalten z. B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Formulierung verwendet wird.

25

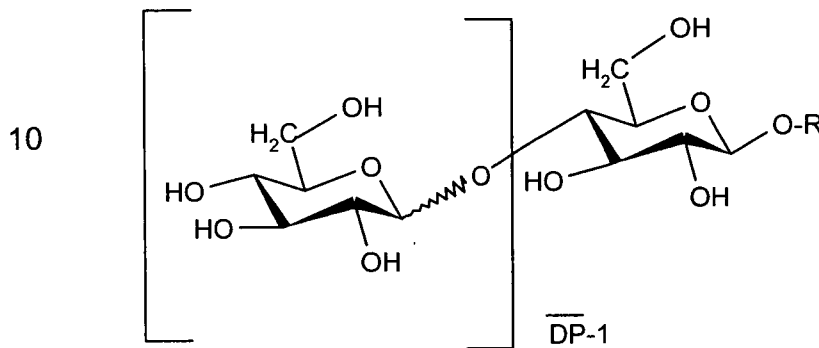
In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen hydrophile Tenside.

30

Die hydrophilen Tenside werden bevorzugt gewählt aus der Gruppe der Alkylglucoside, der Acyllactylate, der Betaine sowie der Cocoamphoacetate.

5

Die Alkylglucoside werden ihrerseits vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Alkylglucoside, welche sich durch die Strukturformel



15 auszeichnen, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt und wobei \overline{DP} einen mittleren Glucosylierungsgrad von bis zu 2 bedeutet.

20 Der Wert \overline{DP} repräsentiert den Glucosidierungsgrad der erfindungsgemäß verwendeten Alkylglucoside und ist definiert als

25

$$\overline{DP} = \frac{p_1}{100} \cdot 1 + \frac{p_2}{100} \cdot 2 + \frac{p_3}{100} \cdot 3 + \dots = \sum \frac{p_i}{100} \cdot i$$

Dabei stellen $p_1, p_2, p_3 \dots$ bzw. p_i den Anteil der einfach, zweifach dreifach ... i-fach glucosylierten Produkte in Gewichtsprozenten dar.

30 Erfindungsgemäß vorteilhaft werden Produkte mit Glucosylierungsgraden von 1-2, insbesondere vorteilhaft von 1, 1 bis 1,5, ganz besonders vorteilhaft von 1,2-1,4, insbesondere von 1,3 gewählt.

Der Wert DP trägt dem Umstand Rechnung, dass Alkylglucoside herstellungsbedingt in der Regel Gemische aus Mono- und Oligoglucosiden darstellen. Erfindungsgemäß vorteilhaft ist ein relativ hoher Gehalt an Monoglucosiden, typischerweise in der Größenordnung von 40-70 Gew.-%.

5

Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft verwendete Alkylglycoside werden gewählt aus der Gruppe Octylglucopyranosid, Nonylglucopyranosid, Decylglucopyranosid, Undecylglucopyranosid, Dodecylglucopyranosid, Tetradecylglucopyranosid und Hexadecylglucopyranosid.

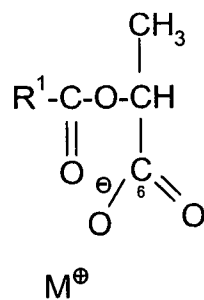
10

Es ist ebenfalls von Vorteil, natürliche oder synthetische Roh- und Hilfsstoffe bzw. Gemische einzusetzen, welche sich durch einen wirksamen Gehalt an den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffen auszeichnen, beispielsweise Plantaren[®] 1200 (Henkel KGaA), Oramix[®] NS 10 (Seppic).

15

Die Acyllactylate werden ihrerseits vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Substanzen, welche sich durch die Strukturformel

20



25

auszeichnen, wobei R¹ einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet und M⁺ aus der Gruppe der Alkaliionen sowie der Gruppe der mit einer oder mehreren Alkyl- und/oder mit einer oder mehreren Hydroxyalkylresten substituierten Ammoniumionen gewählt wird bzw. dem halben Äquivalent eines Erdalkalions entspricht.

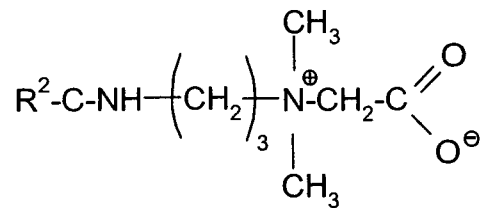
30

Vorteilhaft ist beispielsweise Natriumisostearyllactylat, beispielsweise das Produkt Pathionic[®] ISL von der Gesellschaft American Ingredients Company.

5

Die Betaine werden vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Substanzen, welche sich durch die Strukturformel

10



auszeichnen, wobei R² einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet.

15

Insbesondere vorteilhaft bedeutet R² einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen.

20

Vorteilhaft ist beispielsweise Capramidopropylbetain, beispielsweise das Produkt Tego[®] Betain 810 von der Gesellschaft Th. Goldschmidt AG.

25

Als erfindungsgemäß vorteilhaftes Cocoamphoacetat wird beispielsweise Natriumcocoamphoacetat gewählt, wie es unter der Bezeichnung Miranol[®] Ultra C32 von der Gesellschaft Miranol Chemical Corp. erhältlich ist.

30

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind vorteilhaft dadurch gekennzeichnet, dass das oder die hydrophilen Tenside in Konzentrationen von 0,01-20 Gew.-% bevorzugt 0,05-10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1-5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegt oder vorliegen.

Zu Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

5

Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen können in verschiedenen Formen vorliegen. So können sie z. B. eine Lösung, eine wasserfreie Zubereitung, eine Emulsion oder Mikroemulsion vom Typ Wasser-in-Öl (W/O) oder vom Typ Öl-in-Wasser (O/W), eine multiple Emulsion, beispielsweise vom Typ Wasser-in-Öl-in-Wasser (W/O/W), ein Gel, einen festen Stift, eine Salbe oder auch ein Aerosol darstellen. Es ist auch vorteilhaft, Ectoine in verkapselter Form darzureichen, z. B. in Kollagenmatrices und anderen üblichen Verkapselungsmaterialien, z. B. als Celluloseverkapselungen, in Gelatine, Wachsmatrices oder liposomal verkapselt. Insbesondere Wachsmatrices wie sie in der DE-OS 43 08 282 beschrieben werden, haben sich als günstig herausgestellt. Bevorzugt werden Emulsionen. O/W-Emulsionen werden besonders bevorzugt. Emulsionen, W/O-Emulsionen und O/W-Emulsionen sind in üblicher Weise erhältlich.

10

15

20

Als Emulgatoren können beispielsweise die bekannten W/O- und O/W-Emulgatoren verwendet werden. Es ist vorteilhaft, weitere übliche Co-emulgatoren in den erfindungsgemäßen bevorzugten O/W-Emulsionen zu verwenden.

25

Erfindungsgemäß vorteilhaft werden als Co-Emulgatoren beispielsweise O/W-Emulgatoren gewählt, vornehmlich aus der Gruppe der Substanzen mit HLB-Werten von 11-16, ganz besonders vorteilhaft mit HLB-Werten von 14,5-15,5, sofern die O/W-Emulgatoren gesättigte Reste R und R' aufweisen. Weisen die O/W-Emulgatoren ungesättigte Reste R und/oder R'

30

auf, oder liegen Isoalkylderivate vor, so kann der bevorzugte HLB-Wert solcher Emulgatoren auch niedriger oder darüber liegen.

5 Es ist von Vorteil, die Fettalkoholethoxylate aus der Gruppe der ethoxyl-
ierten Stearylalkhole, Cetylalkhole, Cetylstearylalkhole (Cetearylalkhole)
zu wählen. Insbesondere bevorzugt sind: Polyethylenglycol(13)stearylether
(Steareth-13), Polyethylenglycol(14)stearylether (Steareth-14), Polyethylen-
glycol(15)stearylether (Steareth-15), Polyethylenglycol(16)stearylether
10 (Steareth-16), Polyethylenglycol(17)stearylether (Steareth-
17), Polyethylenglycol(18)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(19)-
stearylether (Steareth-19), Polyethylenglycol(20)stearylether (Steareth-20),
Polyethylenglycol(12)isostearylether (Isosteareth-12), Polyethylen-
glycol(13)isostearylether (Isosteareth-13), Polyethylenglycol(14)-
isostearylether (Isosteareth-14), Polyethylenglycol(15)isostearylether
15 (Isosteareth-15), Polyethylenglycol(16)isostearylether (Isosteareth-16),
Polyethylenglycol(17)isostearylether (Isosteareth-17),
Polyethylenglycol(18)isostearylether (Isosteareth-18), Polyethylen-
glycol(19)isostearylether (Isosteareth-19), Polyethylenglycol(20)-
isostearylether (Isosteareth-20), Polyethylenglycol(13)cetylether (Ceteth-
20 13), Polyethylenglycol(14)cetylether (Ceteth-14), Polyethylenglycol(15)-
cetylether (Ceteth-15), Polyethylenglycol(16)cetylether (Ceteth-16),
Polyethylenglycol(17)cetylether (Ceteth-17), Polyethylenglycol(18)-
cetylether (Ceteth-18), Polyethylenglycol(19)cetylether (Ceteth-19),
Polyethylen-
glycol(20)cetylether (Ceteth-20), Polyethylen-
25 glycol(13)isocetylether (Isoceteth-13), Polyethylenglycol(14)isocetylether
(Isoceteth-14), Polyethylenglycol(15)isocetylether (Isoceteth-15),
Polyethylenglycol(16)isocetylether (Isoceteth-16), Polyethylenglycol(17)-
isocetylether (Isoceteth-17), Polyethylenglycol(18)isocetylether (Isoceteth-
18), Polyethylenglycol(19)isocetylether (Isoceteth-19), Polyethylen-
glycol(20)isocetylether (Isoceteth-20), Polyethylenglycol(12)oleylether
30 (Oleth-12), Polyethylenglycol(13)oleylether (Oleth-13), Polyethylen-

glycol(14)oleylether (Oleth-14), Polyethylenglycol(15)oleylether (Oleth-15),
Polyethylenglycol(12)laurylether (Laureth-12), Polyethylenglycol(12)-
isolaurylether (Isolaureth-12), Polyethylenglycol(13)cetylstearylether
(Cetareth-13), Polyethylenglycol(14)cetylstearylether (Cetareth-14),
5 Polyethylenglycol(15)cetylstearylether (Cetareth-15), Polyethylen-
glycol(16)cetylstearylether (Cetareth-16), Polyethylenglycol(17)-
cetylstearylether (Cetareth-17), Polyethylenglycol(18)cetylstearylether
(Cetareth-18), Polyethylenglycol(19)cetylstearylether (Cetareth-19),
Polyethylenglycol(20)cetylstearylether (Cetareth-20).

10

Es ist ferner von Vorteil, die Fettsäureethoxylate ausfolgender Gruppe zu
wählen:

15

Polyethylenglycol(20)stearat, Polyethylenglycol(21)stearat,
Polyethylenglycol(22)stearat, Polyethylenglycol(23)stearat,
Polyethylenglycol(24)stearat, Polyethylenglycol(25)stearat,

20

Polyethylenglycol(12)isostearat, Polyethylenglycol(13)isostearat,
Polyethylenglycol(14)isostearat, Polyethylenglycol(15)isostearat,
Polyethylenglycol(16)isostearat, Polyethylenglycol(17)isostearat,
Polyethylenglycol(18)isostearat, Polyethylenglycol(19)isostearat,

25

Polyethylenglycol(20)isostearat, Polyethylenglycol(21)isostearat,
Polyethylenglycol(22)isostearat, Polyethylenglycol(23)isostearat,
Polyethylenglycol(24)isostearat, Polyethylenglycol(25)isostearat,

30

Polyethylenglycol(12)oleat, Polyethylenglycol(13)oleat,
Polyethylenglycol(14)oleat, Polyethylenglycol(15)oleat,
Polyethylenglycol(16)oleat, Polyethylenglycol(17)oleat,
Polyethylenglycol(18)oleat, Polyethylenglycol(19)oleat,

Polyethylenglycol(20)oleat,

5 Als ethoxylierte Alkylethercarbonsäure bzw. deren Salz kann vorteilhaft das Natriumlaureth-11-carboxylat verwendet werden. Als Alkylethersulfat kann Natrium Laureth1-4sulfat vorteilhaft verwendet werden. Als ethoxyliertes Cholesterinderivat kann vorteilhaft Polyethylenglycol(30)Cholesterylether verwendet werden. Auch Polyethylenglycol(25)Sojasterol hat sich bewährt. Als ethoxylierte Triglyceride können vorteilhaft die Polyethylenglycol(60) Evening Primrose Glycerides verwendet werden (Evening Primrose = 10 Nachtkerze).

Weiterhin ist von Vorteil, die Polyethylenglycolglycerinfettsäureester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(21)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(22)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(23)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(6)glycerylcaprat/cprinat, Polyethylenglycol(20)glyceryloleat, Polyethylenglycol(20)glycerylisostearat, Polyethylenglycol(18)glyceryloleat(cocoat zu wählen. 15

20 Es ist ebenfalls günstig, die Sorbitanester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)sorbitanmonolaurat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonostearat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonoisostearat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonopalmitat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonooleat zu wählen.

25

Als fakultative, dennoch erfindungsgemäß gegebenenfalls vorteilhafte W/O-Emulgatoren können eingesetzt werden:

30 Fettalkohole mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, Monoglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atome,

Diglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Monoglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Diglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Propylenglycolester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen sowie Sorbitanester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen.

Insbesondere vorteilhafte W/O-Emulgatoren sind Glycerylmonostearat, Glycerylmonoisostearat, Glycerylmonomyristat, Glycerylmonooleat, Diglycerylmonostearat, Diglycerylmonoisostearat, Propylenglycolmonostearat, Propylenglycolmonoisostearat, Propylenglycolmonocaprylat, Propylenglycolmonolaurat, Sorbitanmonoisostearat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonocaprylat, Sorbitanmonoisooleat, Saccharosedistearat, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol, Behenylalkohol, Isobehenylalkohol, Selachylalkohol, Chimylalkohol, Polyethylenglycol(2)stearylether (Stearath-2), Glycerylmonolaurat, Glycerylmonocaprinat, Glycerylmonocaprylat oder PEG-30-dipolyhydroxystearat.

Die beschriebenen Mittel oder Zubereitungen eignen sich besonders zum Schutz menschlicher Haut gegen UV-Strahlung, Alterungsprozesse sowie vor oxidativem Stress, d.h. gegen Schädigungen durch Radikale. Dabei liegen sie in verschiedenen, für diese Anwendung üblicherweise verwendeten Darreichungsformen vor. So kann die Zubereitung insbesondere als Lotion oder Emulsion, wie als Creme oder Milch (O/W, W/O, O/W/O, W/O/W), in Form ölig-alkoholischer, ölig-wässriger oder

wässrig-alkoholischer Gele bzw. Lösungen, als feste Stifte vorliegen oder als Aerosol konfektioniert sein.

5 Die Zubereitung kann kosmetische Adjuvantien enthalten, welche in dieser Art von Zubereitungen üblicherweise verwendet werden, wie z.B. Verdickungsmittel, weichmachende Mittel, Befeuchtungsmittel, grenzflächenaktive Mittel, Emulgatoren, Konservierungsmittel, Mittel gegen Schaumbildung, Parfums, Wachse, Lanolin, Treibmittel, Farbstoffe und/oder Pigmente, welche das Mittel selbst oder die Haut färben, und
10 andere in der Kosmetik gewöhnlich verwendete Ingredienzien.

Als Farbstoffe werden bevorzugt zugelassene Farbstoffe verwendet, die in der Kosmetikverordnung, Anlage 3 als Positivliste aufgeführt sind.

15 Als Konservierungsstoffe werden bevorzugt zugelassene Konservierungsstoffe verwendet, die in der Kosmetikverordnung, Anlage 6 als Positivliste aufgeführt sind oder auch antimikrobiellen Pigmente, wie beispielsweise in WO 2004/0092283 oder WO 2004/091567 beschrieben.

20 Geeignete Konservierungsstoffe sind daher auch Alkylester der p-Hydroxybenzoesäure, Hydantoinderivate, Propionat-Salze oder eine Vielzahl von Ammoniumverbindungen.

25 Ganz besonders bevorzugte Konservierungsstoffe sind Methylparaben, Propylparaben, Imidazolidinyl-Harnstoff, Natrium-dehydroxyacetat oder Benzylalkohol. Konservierungsmittel werden in Mengen zwischen 0.5 bis 2 Gew% eingesetzt.

30 Emollients oder Weichmacher werden oft in kosmetische Zubereitungen eingearbeitet. Sie werden bevorzugt in 0.5 bis 50 Gew%, bevorzugt zwischen 5 und 30 Gew% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung

eingesetzt. Generell können Weichmacher in Klassen eingeordnet werden, wie beispielsweise die Kategorie der Ester, Fettsäuren oder Fettalkohole, Polyole, Kohlenwasserstoffe und Öle enthaltend mindestens eine Amidstruktur-Einheit.

5

Repräsentative Öle enthaltend mindestens eine Amidstruktur-Einheit zusammen mit ihrer Synthese sind insbesondere in EP 1044676 und EP 0928608 beschrieben. Eine besonders bevorzugt angegebene Verbindung ist Isopropyl-N-lauroylsarcosinat, welches unter der Produktbezeichnung Eldew SL-205 von Ajinomoto kommerziell erhältlich ist.

10

Unter den Estern können Mono- oder Diester ausgewählt werden. Beispiele sind diesbezüglich Dibutyl-adipat, Diethyl-sebacat, Disopropyl-dimerat oder Dioctyl-succinat. Verzweigte Fettsäureester sind beispielsweise 2-Ethyl-
15 hexyl-myristat, Isopropyl-stearat oder Isostearyl-palmitat. Tribasische Ester sind beispielsweise Trisopropyl-trilinoleat oder Trilauryl-citrat. Geradkettige Fettsäureester sind beispielsweise Lauryl-palmitat, Myristyl-lactat, Oleyl-eurcat oder Stearyl-oleat. Bevorzugte Ester sind Coco-Caprylate/Caprates (= INCI-Bezeichnung, es sind Ester aus Kokosfettalkoholen mit gesättigten
20 mittelkettigen Fettsäuren), Propylenglycol-myristyl-ether-acetat, Diisopropyl-adipat oder Cetyl-octanoat.

20

Geeignete Fettalkohole und -säuren sind Verbindungen, die 10 bis 20 C-Atome haben. Besonders bevorzugte Verbindungen sind Cetyl-, Myristyl-,
25 Palmitin- oder Stearinalkohol oder -säure.

25

Als Polyole eignen sich lineare oder verzweigt-kettige Alkyl-polyhydroxyverbindungen, beispielsweise Propylenglycol, Sorbitol oder Glycerin. Einsetzbar sind jedoch auch polymere Polyole, beispielsweise
30 Polypropylenglycol oder Polyethylenglycol. Butylen- und Propylenglycol sind auch besonders geeignete Verbindungen zur Verstärkung des Eindringungsvermögens.

30

Beispielhafte Kohlenwasserstoffe als Weichmacher sind Verbindungen, die generell 12 bis 30 C-Atome haben. Spezielle Beispiele sind Arylalkylbenzoate, Alkylbenzoate, Mineralöle, Vaseline, Squalene oder Isoparaffine.

Weitere Emollients oder Hydrophobiermittel sind bevorzugt C₁₂ bis C₁₅ Alkylbenzoate, Dioctyladipat, Octylstearat, Octyldodecanol, Hexyllaurat, Octyldodecyl-neopentanoat, Cyclomethicone, Dicapryl-ether, Dimethicone, Phenyl-trimethicone, Isopropyl-myristat, Caprylic/Capric-glyceride, Propylenglycol-dicaprylat/dicaprat oder Decyl-oleat.

Eine weitere Kategorie funktioneller Inhaltsstoffe von kosmetischen Zubereitungen im Sinne der Erfindung sind Verdickungsmittel. Verdickungsmittel werden in der Regel in Mengen zwischen 0.1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0.5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge eingesetzt. Beispielhaft für diese Verbindungen sind vernetzte Polyacrylat-Materialien, kommerziell erhältlich unter der Marke Carbopol von B. F. Goodrich Company. Verwendet werden können auch Verdickungsmittel, wie Xanthan-Gum, Carrageenan-Gum, Gelatin-Gum, Karayagummi, Pectin-Gum oder Johannisbrotkernmehl.

Unter gewissen Umständen ist es möglich, dass eine Verbindung sowohl ein Verdickungsmittel als auch ein Weichmacher sein kann. Beispiele hierfür sind Silicon-Gums (kinematische Viskosität > 10 Centistokes), Ester wie beispielsweise Glycerolstearat oder Cellulosederivate, beispielsweise Hydroxypropylcellulose.

Man kann als Dispersions- bzw. Solubilisierungsmittel ein Öl, Wachs oder sonstigen Fettkörper, einen niedrigen Monoalkohol oder ein niedriges Polyol oder Mischungen davon verwenden. Zu den besonders bevorzugten

Monoalkoholen oder Polyolen zählen Ethanol, i-Propanol, Propylenglykol, Glycerin und Sorbit.

5 Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist eine Emulsion, welche als Schutzcreme oder –milch vorliegt und außer der oder den Verbindungen der Formel I beispielsweise Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester, insbesondere Triglyceride von Fettsäuren, Lanolin, natürliche und synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser enthält.

10 Weitere bevorzugte Ausführungsformen stellen ölige Lotionen auf Basis von natürlichen oder synthetischen Ölen und Wachsen, Lanolin, Fettsäureestern, insbesondere Triglyceriden von Fettsäuren, oder ölig-alkoholische Lotionen auf Basis eines Niedrigalkohols, wie Ethanol, oder
15 eines Glycerols, wie Propylenglykol, und/oder eines Polyols, wie Glycerin, und Ölen, Wachsen und Fettsäureestern, wie Triglyceriden von Fettsäuren, dar.

20 Die erfindungsgemäße Zubereitung oder das Mittel kann auch als alkoholisches Gel vorliegen, welches einen oder mehrere Niedrigalkohole oder –polyole, wie Ethanol, Propylenglykol oder Glycerin, und ein Verdickungsmittel, wie Kieselerde umfaßt. Die ölig-alkoholischen Gele enthalten außerdem natürliches oder synthetisches Öl oder Wachs.

25 Die festen Stifte bestehen aus natürlichen oder synthetischen Wachsen und Ölen, Fettalkoholen, Fettsäuren, Fettsäureestern, Lanolin und anderen Fettkörpern.

Ist eine Zubereitung als Aerosol konfektioniert, verwendet man in der Regel
30 die üblichen Treibmittel, wie Alkane, Fluoralkane und Chlorfluoralkane.

- Die kosmetische Zubereitung kann auch zum Schutz der Haare gegen fotochemische Schäden verwendet werden, um Veränderungen von Farbnuancen, ein Entfärben oder Schäden mechanischer Art zu verhindern. In diesem Fall erfolgt geeignet eine Konfektionierung als Shampoo, Lotion, Gel oder Emulsion zum Ausspülen, wobei die jeweilige Zubereitung vor oder nach dem Shampooieren, vor oder nach dem Färben oder Entfärben bzw. vor oder nach der Dauerwelle aufgetragen wird. Es kann auch eine Zubereitung als Lotion oder Gel zum Frisieren und Behandeln, als Lotion oder Gel zum Bürsten oder Legen einer Wasserwelle, als Haarlack, Dauerwellenmittel, Färbe- oder Entfärbemittel der Haare gewählt werden. Die Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften kann außer der oder den Verbindungen der Formel I verschiedene, in diesem Mitteltyp verwendete Adjuvantien enthalten, wie Grenzflächen aktive Mittel, Verdickungsmittel, Polymere, weichmachende Mittel, Konservierungsmittel, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel, Silikonderivate, Öle, Wachse, Antifettmittel, Farbstoffe und/oder Pigmente, die das Mittel selbst oder die Haare färben oder andere für die Haarpflege üblicherweise verwendete Ingredienzien.
- Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind ein Verfahren zur Herstellung eines Mittels, wie zuvor beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Verbindung der Formel I mit einem Träger und gegebenenfalls mit weiteren Aktiv- oder Hilfsstoffen vermischt wird. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer Zubereitung, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens eine Verbindung der Formel I mit Resten wie oben beschrieben, mit einem kosmetisch, pharmazeutisch oder dermatologisch geeigneten Träger vermischt wird.
- Die erfindungsgemäßen Zubereitungen oder Mittel können dabei mit Hilfe von Techniken hergestellt werden, die dem Fachmann wohl bekannt sind.

Das Vermischen kann ein Lösen, Emulgieren oder Dispergieren der Verbindung gemäß Formel I in dem Träger zur Folge haben.

5 Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. die Erfindung ist im gesamten beanspruchten Bereich ausführbar und nicht auf die hier genannten Beispiele beschränkt.

Beispiele:

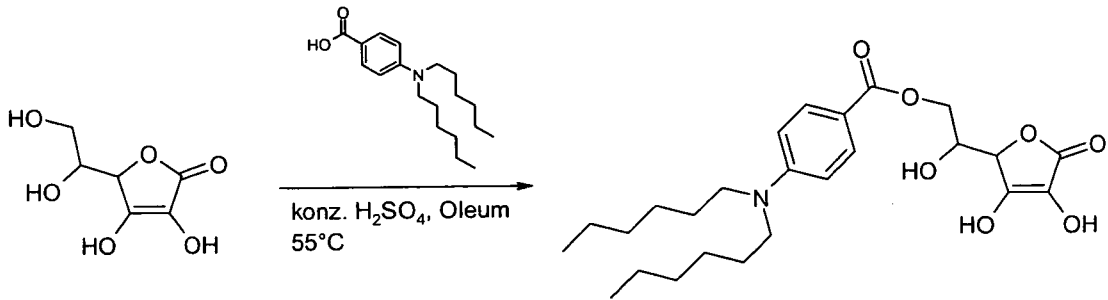
10 Liste der verwendeten Abkürzungen:

	Äq.	Äquivalente
	DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
	DMAP	Dimethylaminopyridin
15	DMSO	Dimethylsulfoxid
	EDC	N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethyl-carbodiimid-
	hydrochlorid	
	EE	Essigester
	EG	Ethylenglykol
20	ges.	gesättigt
	konz.	konzentriert
	1 N HCl	1 N Salzsäure
	i-PrOH	Isopropanol
	Lsg.	Lösung
25	MeCN	Acetonitril
	MTBE	Methyl-tert.-butylether
	org.	organisch
	RT	Raumtemperatur
	Std	Stunde
30	T	Temperatur
	THF	Tetrahydrofuran

Beispiel 1A:

Synthese von 4-Dihexylaminobenzoessäure-6-O-ascorbat

5



10

Vitamin C (36,6 g; 196,4 mmol, 4 Äq.) wird in einer mit Argon gespülten Apparatur in eine Mischung von 53 ml konz. Schwefelsäure und 22 ml Oleum portionsweise eingetragen. Die Innentemperatur wird dabei durch Eiskühlung unter 5°C gehalten. Anschließend werden 15 g 4-Dihexylaminobenzoessäure (49,1 mmol, 1 Äq.) ebenfalls bei $T < 5^{\circ}\text{C}$ portionsweise eingetragen. Nach 8 Std. Reaktionszeit bei 55°C wird die Reaktionslösung auf 450 ml Eiswasser gegossen. Es wird mit 2 x 300 ml Toluol extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt als farblosen Festkörper (12,5 g; 55%).

20

Bei dieser Reaktionsführung fällt synthesebedingt auch die Verbindung 4-Dihexylaminobenzoessäure-5-O-ascorbat an.

25

Stabilitätsdaten:

Hergestellt wurden kosmetische Zubereitungen mit konstantem Gehalt von jeweils 1% der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I, beispielsweise 4-Dihexylaminobenzoessäure-6-O-ascorbat

30

Gemessen wird das Wiederfinden der UV-Filter gemessen nach der Herstellung der kosmetischen Formulierung.

Humanes Stratum Corneum wird als Substrat mit einer 1%igen ethanolischen Lösung von 4-Dihexylaminobenzoessäure-6-O-ascorbat für 6h inkubiert. Danach wird das Substrat mit Ethanol gewaschen, um nicht gebundenes 4-Dihexylaminobenzoessäure-6-O-ascorbat zu entfernen. Im Anschluß wird das Substrat hydrolysiert. Das Hydrolysat wird photometrisch vermessen.

Antioxidative Wirksamkeit:

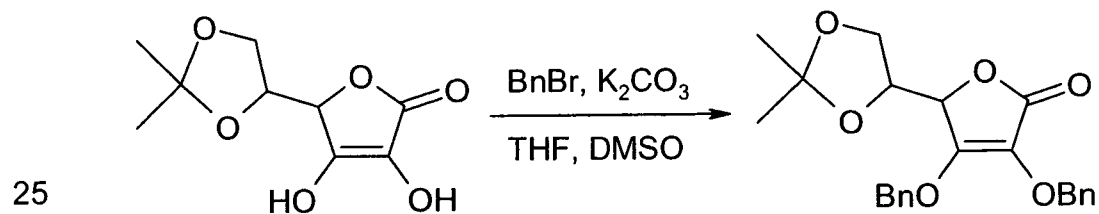
Basis für die Bestimmung der antioxidativen Wirksamkeit ist der sog. DPPH-Test wie bei Bünger et. al. beschrieben [Buenger, J., Ackermann, H., Jentzsch, A., Mehling, A., Pfizner, I., Reiffen, K.-A., Schroeder, K.-R., and Wollenweber U., An interlaboratory comparison of methods used to assess antioxidant potentials, *Int. J. Cosm. Sci.*, **28** (2006) 1-12]. Die antioxidative Wirksamkeit von 4-Dihexylaminobenzoessäure-6-O-ascorbat wird im DPPH Test ermittelt.

Beispiel 1B:

Synthese von 4-Dipentylaminobenzoessäure-6-O-ascorbat

20

A)



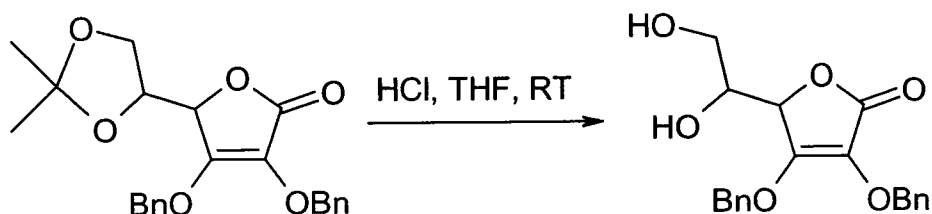
10 g 5,6-Isopropyliden-ascorbat (46,3 mmol, 1 Äq., erhältlich von Merck-Schuchardt: 8.18234) werden in 30 ml THF und 35 ml DMSO gelöst, 19,2 g Kaliumcarbonat zugegeben und 13 ml Benzylbromid (110 mmol, 2,4 Äq.) zugetropft. Nach 3 Std. bei 50°C ist die Gasentwicklung abgeschlossen. Der Feststoff wird abfiltriert und 3 mal mit je 100 ml Essigester extrahiert.

30

Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt ohne weitere Aufreinigung nahezu quantitativ.

5

B)



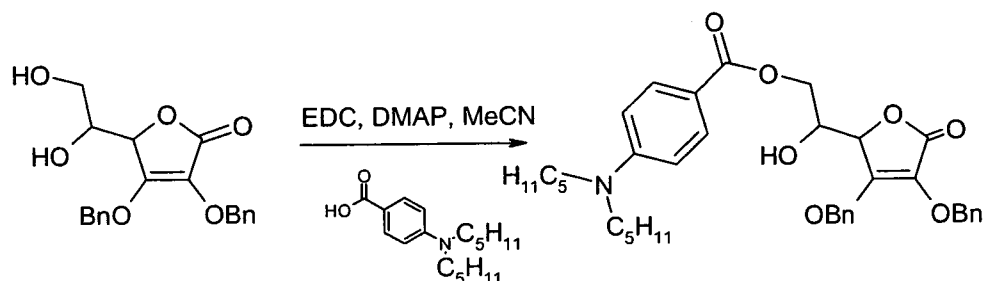
10

Das zweifach Benzyl-geschützte 5,6-Isopropyliden-ascorbat wird in 65 ml THF gelöst und 30 ml 2 N HCl langsam bei Raumtemperatur zugegeben. Nach 48 Std. wird mit 150 ml MTBE und festem Natriumchlorid bis zur Sättigung versetzt und extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt ohne weitere Aufreinigung nahezu quantitativ.

15

C)

20



25

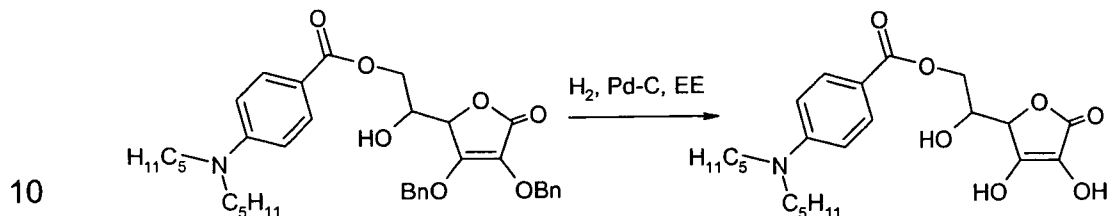
Das zweifach Benzyl-geschützte Ascorbat (2,14g; 6 mmol, 1 Äq.) aus Stufe B) wird mit DMAP (73 mg, 0,6 mmol, 0,1 Äq.) und 1,88 g 4-Dipentylamino-benzoesäure (6 mmol, 1 Äq.) in einem mit Argon gespülten Kolben in 11 ml Acetonitril gelöst. Dann wird bei 0°C das EDC (1,7 g; 9 mmol, 1,5 Äq.) portionsweise zugeben. Es wird auf RT erwärmt und nach 22 Std. das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 50 ml Essigsäureethylester und 50 ml 1 N NaOH-Lsg. aufgenommen und

30

extrahiert. Die org. Phase wird anschließend mit 2 x 50 ml 1 N HCl und 1 x 50 ml ges. NaCl-Lsg. extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt nach Filtration über Kieselgel.

5

D)



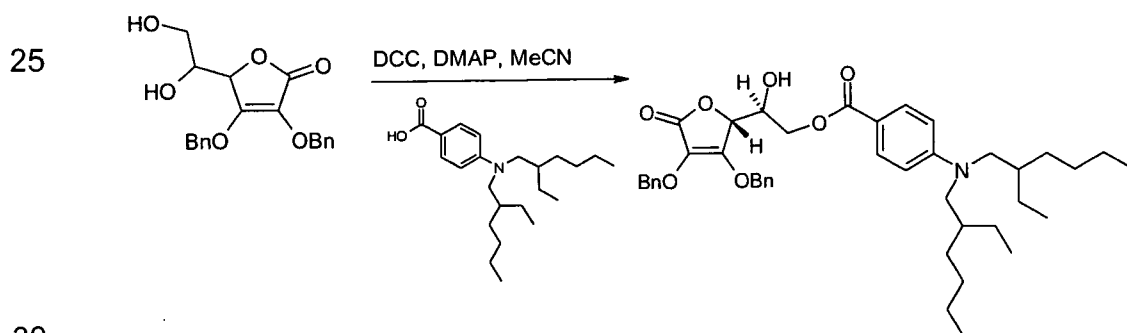
Das Edukt aus Stufe C) wird in Essigester gelöst und unter 1-5 bar Wasserstoffdruck mit Pd-C-Katalysator reduziert. Nach Filtration des Katalysators wird das Produkt durch Filtration über Kieselgel gereinigt.

15

Beispiel 1C:

Analog zu Beispiel 1B werden hergestellt:

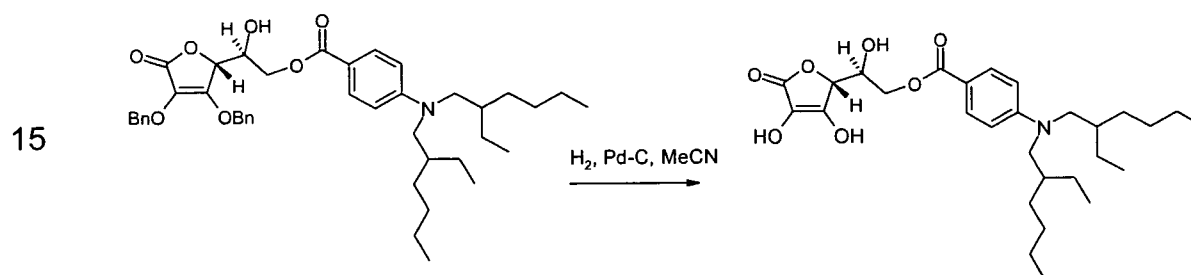
20 4-Di-(2-Ethyl-hexyl)aminobenzoesäure-6-O-ascorbat durch Umsetzung des zweifach Benzyl-geschützten Ascorbats mit 4-Di-(2-Ethyl-hexyl)aminobenzoesäure und anschließender Debenzylierung:



30

Das zweifach Benzyl-geschützte Ascorbat (20 g; 56,1 mmol, 1 Äq.) wie aus Beispiel 1B Stufe B) wird mit DMAP (685 mg, 5,6 mmol, 0,1 Äq.) und 30,4 g

4-Di-(2-ethylhexyl)amino-benzoesäure (84,2 mmol, 1,5 Äq.) in einem mit Argon gespülten Kolben in 100 ml Acetonitril gelöst. Dann wird bei 0°C das DCC (17,4 g; 84,2 mmol, 1,5 Äq.) portionsweise zugeben. Es wird auf RT erwärmt und nach 20 Std. das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 50 ml Essigsäureethylester und 50 ml 1 N NaOH-Lsg. aufgenommen und extrahiert. Die org. Phase wird anschließend mit 2 x 50 ml gesättigter NH₄Cl und 1 x 50 ml ges. NaCl-Lsg. Extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt nach Filtration über Kieselgel als hellgelben Feststoff.

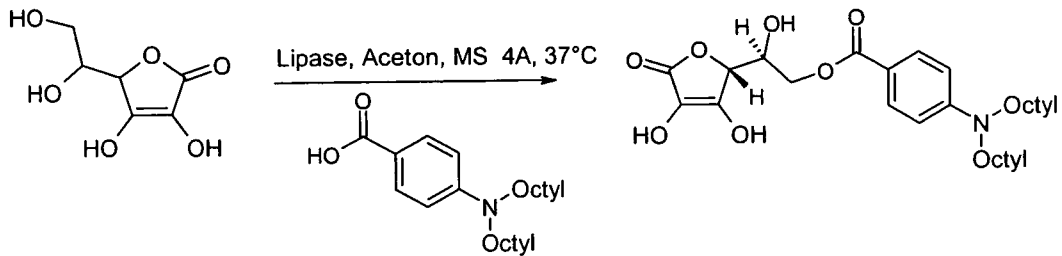


20 Das Produkt aus Stufe C) wird in 250 ml Acetonitril gelöst und unter 5 bar Wasserstoffdruck mit 5 g Pd-C-Katalysator reduziert. Nach Filtration des Katalysators wird das Produkt durch Filtration über Kieselgel gereinigt. Man erhält als Produkt ein gelbes Öl.

25 Beispiel 1D:

4-Di-n-octylamino-benzoesäure-2-(3,4-dihydroxy-5-oxo-2,5-dihydro-furan-2-yl)-2-hydroxy-ethylester durch enzymatische Veresterung:

30

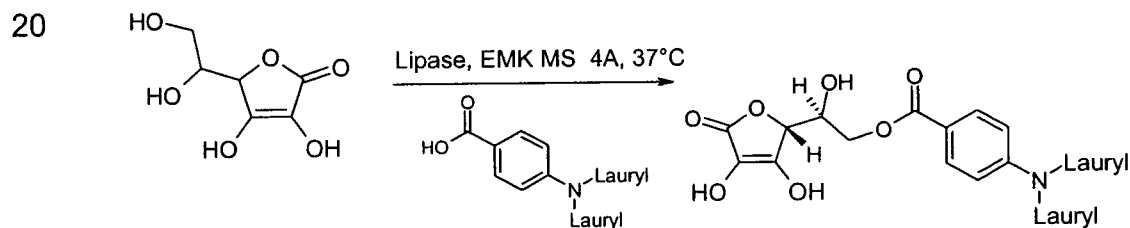


Es werden 10 g L-Ascorbinsäure (56,8 mmol; 1 Äq.) in 190 ml Aceton mit 10 g Molekularsieb 4 Å vorgelegt, 100 mg Lipase (z.B. Rhizomucor miehei, recombinant aus Aspergillus oryzae) und dann 54,7 g 4-Di-n-octylamino-benzoesäure (151,4 mmol, 2,67 Äq.) zugegeben. Nach 18 Std Reaktionszeit bei 37°C wird das Molsieb abfiltriert, auf Raumtemperatur abgekühlt und das Produkt durch die langsame Zugabe von 100 ml Wasser ausgefällt. Nach Trocknen im Vakuum bei 60°C erhält man 2-(4-Di-n-octylamino-2-hydroxy-benzoyl)-benzoic acid-2-(3,4-dihydroxy-5-oxo-2,5-dihydro-furan-2-yl)-2-hydroxy-ethyl ester als hellgelben Feststoff.

15

Beispiel 1E:

4-Di-laurylamino-benzoesäure-2-(3,4-dihydroxy-5-oxo-2,5-dihydro-furan-2-yl)-2-hydroxy-ethyl ester durch enzymatische Veresterung:



Es werden 10 g L-Ascorbinsäure (56,8 mmol; 1 Äq.) in 250 ml Ethylmethylketon mit 10 g Molekularsieb 4 Å vorgelegt, 150 mg Lipase (z.B. Candida cylindracea) und dann 106,1 g 4-Di-laurylamino-benzoesäure (152 mmol, 2,67 Äq.) zugegeben. Nach 20 Std Reaktionszeit bei 37°C wird das Molsieb abfiltriert, auf Raumtemperatur abgekühlt und das Produkt durch die langsame Zugabe von 125 ml Wasser und Abkühlen auf 5°C abgeschieden. Nach Trocknen im Vakuum bei 60°C erhält man 4-Di-

30

laurylamino-benzoesäure-2-(3,4-dihydroxy-5-oxo-2,5-dihydro-furan-2-yl)-2-hydroxy-ethylester als hellgelbes Öl.

5 Im folgenden werden beispielhaft Rezepturen für kosmetische Zubereitungen beschrieben:

Beispiel 2: W/O Emulsion

	54-07-5-A	54-07-5-B	54-07-5-C	54-07-5-D	54-07-5-E
10 Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone (Abil EM 90)	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Polyglyceryl-4 isostearate (Isolan GI 34)	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
15 Butylphthalimide isopropylphthalimide (Pelemol® BIP)	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Dimethyl isosorbide (Arlasolve DMI)	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
4-Dihexylaminobenzoessäure-6-O-ascorbat	1,00			1,00	2,00
20 Uvinul® A Plus (DHHB)		0,84	0,84	1,00	
Ascorbinsäure			0,37	1,00	3,00
Mineral Oil	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Ethylhexyl stearate (Tegosoft® OS)	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
25 Cyclomethicone (and) Aluminium/Magnesium Hydroxide Stearate (Gilugel SIL 5)	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Preservative	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Water	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100
NaCl	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
EDTA	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
30 Citronensäure q.S.					

Herstellung: Pelemol[®] BIP, Arlasolv DMI und Emulgatoren werden vorgelegt. 4-Dihexylaminobenzoessäure-6-O-ascorbat und Uvinul[®] A Plus werden darin gelöst. Die restlichen Bestandteile der Ölphase werden zugegeben und homogen vermischt. Unter Rühren wird die auf pH=4-5 eingestellte Wasserphase einemulgiert. Anschließend wird homogenisiert. Die Emulsionen können unter schonenden Bedingungen bei Raumtemperatur hergestellt werden. Durch Erhöhung des Gehaltes an Ascorbinsäure kann 4-Dihexylaminobenzoessäure-6-O-ascorbat stabilisiert werden. Idealerweise wird die Herstellung unter Inertisierung (Ausschluß von Sauerstoff hergestellt).

Beispiel 3: Wasserfestes Sonnenschutzspray

15	A			
	4-Dihexylaminobenzoessäure-6-O-ascorbat	1,00	1,00	2,00
	Diethylhexyl Syringylidenemalonate, Caprylic/Capric Triglyceride (Oxynex [®] ST Liquid)		0,50	
20	RonaCare [®] AP		2,00	
	Ascorbyl Palmitate			1,00
	Cyprylic/capric Triglyceride (Miglyol 812 N)	7,00	7,00	7,00
	Butylphthalimide isopropylphthalimide (Pelemol [®] BIP)	10,00	10,00	10,00
25	C12-15 alkyl benzoate (Tegosoft [®] TN)	10,00	10,00	10,00
	Phenethyl benzoate (X-Tend 226)	5,00	5,00	5,00
	RonaCare [®] Tocopherolacetat	1,00	1,00	1,00
	B			
30	Cyclopentasiloxane (Dow Corning 245)	43,80	41,30	41,80
	Phenyltrimethicone (Dow Corning 556)	2,00	2,00	2,00
	Cyclopentasiloxane, dimethiconol	20,00	20,00	20,00

Dow Corning 1501 Fluid			
Parfümöl (q.s.)	0,20	0,20	0,20

5 Herstellung: Die Komponenten der Phase A werden bei Raumtemperatur
zusammengefügt und gerührt bis eine klare Lösung vorliegt. Anschließend
wird Phase B gemischt und unter Rühren zu Phase B gegeben. Man rührt
weiter, bis letztlich das klare Produkt vorliegt. Zu Zugabe von Antioxidantien
wie Oxynex[®] ST Liquid, RonaCare[®] AP oder Ascorbylpalmitat kann die
Stabilität der erfindungsgemäßen Substanzen erhöht werden.

10

Beispiel 4: Pump Haarspray

15

20

25

30

A			
4-Dihexylaminobenzoessäure-6-O- ascorbat	1,00	2,00	4,00
Ethanol 96% reinst	Ad 100	Ad 100	Ad 100
PVP/VA copolymer PVP/VA W 735	6,00	6,00	6,00
B			
Diethylhexyl Syringylidenemalonate, Caprylic/Capric Triglyceride (Oxynex [®] ST Liquid)	0,06	0,25	0,50
PEG-75 Lanolin BHT (Solan E - Low Dioxane)	0,20	0,20	0,20
Parfum (Frag 280853 Green Activating)	0,10	0,10	0,10
C			
Wasser, demineralisiert	13,00	13,00	13,00
Titriplex III	0,10	0,10	0,10
PEG-12 dimethicone Dow Corning 193 Fluid	0,50	0,50	0,50
0,1% D&C Red No 33 (CI 17200) in Wasser	0,20	0,20	0,20
PEG-40 Hydrogenated Castor Oil (Cremophor RH 410)	1,00	1,00	1,00

Herstellung: Phase A vorlösen, bis eine klare Lösung vorliegt. Unter Rühren Phase B zu Phase A geben. Phase C vormischen und zum Rest geben, rühren, bis eine homogene Mischung entstanden ist.

5 Beispiel 5: W/O-Emulsionen

Emulsion	A	B	C	D	E	F
Polyglyceryl-2-Dipolyhydroxystearat	3	5	3			
PEG-30 Dipolyhydroxystearat			2	3	4	5
Natrium-Stärke Octenylsuccinat	0,5	0,4		0,3		1
Glycin	0,3	0,3	0,5	0,4		
Alkohol		5	2	5	4	
Magnesiumsulfat	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5	0,2
C ₁₂₋₁₅ Alkyl Benzoat	5	3			5	
C ₁₂₋₁₃ Alkyl Tartrat		2				
Butylenglycol Dicaprylat/Dicaprat	5				3	3
Dicaprylyl Ether					2	
Mineralöl		4		6		8
Octyldodecanol	2					
Dicaprylcaprat		2			2	2
Cyclomethicon	5		5	10		
Dimethicon				5		
Isohexadecan		1				
Butylenglycol	5	8				3
Propylenglykol			1		5	3
Glycerin	3	5	7	10	3	3

	Emulsion	A	B	C	D	E	F
	C18-38 Säuretriglyceride	0,5		1		1	
	Titandioxid	5	6	4			4
5	Zinkoxid	5					
	Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyltriazin		3	3	2		
	Ethylhexyltriazon		4,5	3		3	
10	4-Dihexylaminobenzoessäure-6-O- ascorbat	2,0	0,5	1,0	1,0	3,0	1,5
	Diethylhexylbutamidotriazon			1,5	4		
	Butyl Methoxydibenzoylmethan	2	3	4		1	3
	Uvinul® A Plus				4	2	
15	Ethylhexylmethoxycinnamat					7	5
	4-Dihexylaminobenzoessäure-6-O- ascorbat an Gelatine gekoppelt	1,5	5,5		8,0	4,5	7,5
	Benzotriazol an Gelatine gekoppelt	4		6			
20	Taurin	0,1			0,5	0,2	
	Vitamin E Acetat	0,2	0,2		0,3	0,1	0,5
	Na ₂ H ₂ EDTA	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,5
	C8-C16 Alkylpolyglycosid	1					
25	Parfüm, Konservierungsmittel	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	qs.	qs.
	Farbstoffe, usw.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
	Natriumhydroxid	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
	Wasser	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0

Gehalt in g Komponente per 100 g Formulierung						
Komponente	A	B	C	D	E	F
5 Tocopheryl acetate	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
PEG-100 stearate	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
Glycerin	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000
Titanium dioxide	0.604	0.604	0.604	0.604	0.604	0.604
10 Polyacrylamide + C13-14 isoparaffin + laureth-7	3.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Panthenol	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Benzyl alcohol	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400
Dimethicone + dimethiconol	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
15 Water (to 100 g)	to 100	to 100	to 100	to 100	to 100	to 100
TOTAL	100	100	100	100	100	100

20

25

30

Beispiel 7: Haarpflegeformulierung

Gehalt in g Komponente per 100 g Formulierung				
Komponente	G	H	I	
5	Disodium EDTA	0.100	0.100	0.100
	Oxynex® ST	2.000	2.000	2.000
	4-Dihexylaminobenzoessäure-6-O-ascorbat	0,50	3,50	1,50
	Cetyl pyridinium chloride	0.200	0	0
10	Pitera®	0	10	0
	Ascorbyl glycoside	0	0	2.000
	Niacinamide	5.000	5.000	5.000
	Polyquaternium 37	0	0	0
15	Isohexadecane	3.000	3.000	3.000
	Isopropyl isostearate	1.330	1.330	1.330
	Sucrose polycottonseedate	0.670	0.670	0.670
	Polymethylsilsesquioxane	0.250	0.250	0.250
20	Cetearyl glucoside + cetearyl alcohol	0.200	0.200	0.200
	Behenyl alcohol	0.400	0.400	0.400
	Ethylparaben	0.200	0.200	0.200
	Propylparaben	0.100	0.100	0.100
25	Cetyl alcohol	0.320	0.320	0.320
	Stearyl alcohol	0.480	0.480	0.480
	Tocopheryl acetate	0.500	0.500	0.500
	PEG-100 stearate	0.100	0.100	0.100
30	Glycerin	7.000	7.000	7.000
	Titanium dioxide	0.604	0.604	0.604
	Polyacrylamide + C13-14 isoparaffin +	2.000	2.000	2.000

Gehalt in g Komponente per 100 g Formulierung			
Komponente	G	H	I
laureth-7			
5 Panthenol	1.000	1.000	1.000
Benzyl alcohol	0.400	0.400	0.400
Dimethicone + dimethiconol	2.000	2.000	2.000
Water (to 100 g)	to 100	to 100	to 100
10 TOTAL	100	100	100

15

20

25

30

Beispiel 8: O/W-Emulsionen

	Emulsion	A	B	C	D	E	F
	Glyceryl Stearat Citrat	2,5	2	3			
5	Sorbitanstearat	0,5			2	1,5	2
	Polyglyceryl-3 Methylglycose Distearat				2,5	3	3
	Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearat		0,8				0,5
10	Cetearylalkohol				1		
	Stearylalkohol	2					2
	Cetylalkohol		1			3	
	Acrylates/C ₁₀₋₃₀ Alkyl Acrylat Crosspolymer		0,2			0,1	
15	Carbomer		0,2	0,3	0,2		
	Xanthan Gum	0,4		0,2	0,2	0,3	0,4
	C ₁₂₋₁₅ Alkyl Benzoat	5	3			5	
	C ₁₂₋₁₃ Alkyl Tartrat		2				
20	Butylenglycol Dicaprylat/Dicaprat	5				3	3
	Dicaprylyl Ether					2	
	Octyldodecanol	2					
25	Dicaprylcaprat		2			2	2
	Cyclomethicon	5		5	10		
	Dimethicon				5		
	Isohexadecan		1				
30	Butylenglycol	5	8				3
	Propylenglykol			1		5	3
	Glycerin	3	5	7	10	3	3

	Emulsion	A	B	C	D	E	F
	C18-C38 Säuretriglyceride	0,5		1		1	
	Titandioxid	5			2		
5	2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol)	2,5					
	2,4,6-Tris-(biphenyl)-1,3,5-triazin		2				
10	Merocyanin an Gelatine gekoppelt	6		6		10	3
	Benzotriazol an Gelatine gekoppelt		5		10		3
	C8-C16 Alkylpolyglycosid	1	0,6				
	UVASorb® K2A			2			
15	Uvinul® A Plus	2					1
	Homosalat		5		1		
	Phenylbenzimidazol Sulfonsäure			2			1
20	Benzophenon-3	2				2	
	Octylsalicylat	5	5		2		
	Octocrylen	2				3	1
	4-Dihexylaminobenzoessäure-6-O-ascorbat	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0
25	Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyltriazin		3	2	1		
	Parsol® SLX			3			
	Dihydroxyacetat					4	
30	Taurin	0,1			0,5	0,2	
	8-Hexadecen-1,16-dicarbonsäure		0,2				

	Emulsion	A	B	C	D	E	F
	Vitamin E Acetat	0,2	0,2		0,3	0,1	0,5
	Na ₂ H ₂ EDTA	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,5
5	Parfüm, Konservierungsmittel	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
	Farbstoffe, usw.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
	Natriumhydroxid	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
10	Wasser	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0	ad 100, 0

15

20

25

30

Beispiel 9: O/W-Emulsionen

	Emulsion	G	H	I	K	L	M
	Ceteareth-20	1	1,5	1			
5	Sorbitanstearat			0,5		0,5	
	Glyceryl Stearat SE				1	1	1,5
	Emulgade F [®]				2,5	2,5	3
	Cetearylalkohol				1		
10	Stearylalkohol					1,5	
	Cetylalkohol			0,5			2
	Acrylates/C ₁₀₋₃₀ Alkyl Acrylat Crosspolymer	0,2	0,4	0,3	0,1		
	Carbomer					0,3	
15	Xanthan Gum				0,4		0,4
	C ₁₂₋₁₅ Alkyl Benzoat	5	3			5	
	2-Phenylbenzoat		2				
20	Butylenglycol Dicaprylat/Dicaprat	5				3	2
	Dicaprylyl Ether					2	
	Diethylhexylnaphthalat	2					
	Dicaprylcaprat		2			2	2
25	Cyclomethicon	5		5	10		
	Isohexadecan				5		
	Mineralöl		1				
	Propylenglykol			4			
30	Glycerin	5	7	3	5	6	8
	C18-38 Säuretriglyceride	0,5		1		1	
	Titandioxid	5		3	2		

Beispiel 10: O/W-Emulsionen

	Emulsion	N	O	P	Q	R	S
	Glycerylstearat SE		2		2		
5	Glycerylstearat	2		2			
	PEG-40 Stearat			2		1	
	PEG-10 Stearat				2,5	1	
	Ceteareth-20						2,6
10	Natrium Cetyl Phosphate					2	
	Glyceryl Stearat, Ceteareth-12, Ceteareth-20, Cetearyl Alcohol, Cetyl Palmitat						5,4
	Stearinsäure	3	2			2	
15	Stearylalkohol		2	2			
	Stearylalkohol	0,5		2			
	Cetylalkohol	3			2		
	Acrylates/C ₁₀₋₃₀ Alkyl Acrylat Crosspolymer			0,2		0,4	
20	Carbomer		0,3		0,3	0,3	
	Xanthan Gum		0,3	0,4			
	C ₁₂₋₁₅ Alkyl Benzoat	5				5	3
	2-Phenylbenzoat	5					
25	Butylenglycol Dicaprylat/Dicaprat		5		4		3
	Dicaprylyl Ether		2			3	
	Diethylhexylnaphthalat	3					
30	Cyclomethicon	2		10	2		
	Isohexadecan				2	3	
	Mineralöl					3	

Beispiel 11: Hydrodispersionen (Lotionen und Sprays)

	A	B	C	D	E	F
		0,40				
5					2,00	
					0,30	
	0,30		0,30	0,40	0,10	0,10
			1,00			
10				0,15		0,50
				5,00		3,00
					3,50	
15	0,25			0,50	2,00	1,50
	1,20		3,50			
	2,00	2,00		0,25		
20						0,50
						1,00
			2,00			
25	5,00		7,00		5,00	8,00
			2,00	2,00		
	4,00	3,00			4,00	
30				10,00		2,50
	0,25	1,5	0,5	2,5	1,0	5,0

	A	B	C	D	E	F
Kaliumhydroxid)						

5

10

15

20

25

30

Beispiel 12: wässrige und wässrig/alkoholische Formulierungen

	A	E	C	D	E	F
	50	5	2	40	15	
5	0.5					
				0,3	0,6	
			0,3			
					2	
10	5					
	0,5			3		
		2	1			
15		5	3		2	4
	10				3	
				3		
					2	
20				5		
	2,5	0,75	1,5	3,0	3,5	4,0
				3		
				1		
25	2					
					5	
	4			2		
30				5		
					3	

	A	E	C	D	E	F
		0,5		1		0,5
		0,5				
5	5	7	3	8		S
			5		5	
				4		
		0,3	0,2	0,5		
10	0,5		0,2			0,3
			0,01		0,02	
			0,1		0,2	
		0,5	0,3			0,5
15	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
20	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

25

30

Beispiel 13: kosmetische Schäume

	Emulsion	A	B	C
	Stearinsäure	2	2	
5	Palmitinsäure			1,5
	Cetylalkohol	2,5	2	
	Stearylalkohol			3
	PEG-100 Stearat			3,5
10	PEG-40 Stearat		2	
	PEG-20 Stearat	3		
	Sorbitanstearat		0,8	
	C ₁₂₋₁₅ Alkyl Benzoat	5		
15	C ₁₂₋₁₃ Alkyl Tartrat			7
	Butylenglycol Dicaprylat/Dicaprat		6	
	Dicaprylyl Ether			2
	Cyclomethicon		2	3
20	Butylenglycol	1		
	Isohexadecan	2		
	Methylpropandiol			
	Propylenglykol			5
25	Glycerin	5	7	
	UVASorb® K2A			2
	Uvinul® A Plus	2	3	
	4-Dihexylaminobenzoessäure-6-O-ascorbat	0,5	1,0	1,5
30	Parsol SLX®		3	
	Homosalat		5	

	Emulsion	A	B	C
	Phenylbenzimidazol Sulfonsäure		2	2
	Benzophenon-3	2		
5	Octylsalicylat		5	
	Octocrylen	2		
	Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyltriazin		3	
10	2,2'-Methylen-bis-(6-(2H- benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3- tetramethylbutyl)-phenol)			8
	2,4,6-Tris-(biphenyl)-1,3 5-triazin	5		4
	C8-C16 Alkylpolyglycoside	1		
15	Vitamin E Acetat	0,6	0,5	0,2
	Kreatin/Kreatinin			0,5
	BHT			0,1
	Na ₂ H ₂ EDTA	0,50		
20	Parfum, Konservierungsmittel	q.s.	q.s.	q.s.
	Farbstoffe, usw.	q.s.	q.s.	q.s.
	Natriumhydroxid	q.s.		q.s.
	Kaliumhydroxid		q.s.	
25	Wasser	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0

Beispiel 14: kosmetische Schäume

	Emulsion	D	E	F	G
	Stearinsäure	2			
5	Palmitinsäure			3	3
	Cetylalkohol	2	2		
	Cetylstearylalkohol			2	2
	Stearylalkohol				
10	PEG-100 Stearat		4		
	PEG-40 Stearat	2			
	PEG-20 Stearat			3	3
	Sorbitanstearat	0,8			
15	Tridecyl Trimellitate		5		
	C ₁₂₋₁₅ Alkyl Benzoat			3	3
	Butylenglycol Dicaprylat/Dicaprat	8			
	Octyldodecanol		2		
20	Cocoglyceride				2
	Dicaprylyl Ether			2	2
	Cyclomethicon				
	Dimethicon	1		2	2
25	Isohexadecan		3		
	Methylpropandiol		4		
	Propylenglykol				
	Glycerin	5		6	6
30	NeoHeliopan [®] AP		2		
	Phenylbenzimidazol Sulfonsäure	1			1

	Emulsion	D	E	F	G
	4-Dihexylaminobenzoessäure-6-O-ascorbat	0,75	1,5	3,0	6,0
5	Ethylhexylmethoxycinnamat	5		4	4
	Ethylhexyltriazon		2		1
	Eusolex T-AVO®	2			
	Diethylhexylbutamidotriazon	1			
10	Butyl Methoxydibenzoylmethan	2,5		2	2
	Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxy-phenyltriazin	2			
	Vitamin E Acetat	0,2		0,3	0,3
15	Na ₂ H ₂ EDTA				
	Parfum, Konservierungsmittel				
	Farbstoffe, usw.				
20	Natriumhydroxid		q.s.	q.s.	
	Triethanolamin	q.s.			q.s.
	Wasser	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0

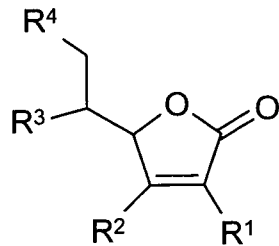
25

30

Patentansprüche

1. Verwendung von mindestens einem Ascorbinsäurederivat zur Funktionalisierung von Matrices, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Ascorbinsäurederivat der Formel I

5



10

entspricht, wobei

R¹ oder R² jeweils unabhängig voneinander Hydroxy, -O-Alkyl, -OC(O)-Alkyl, -OPO₃M oder O-Glycosyl,

Alkyl C₁-C₂₀-Alkyl,

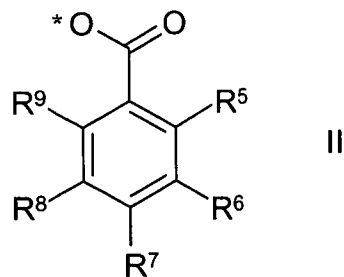
15

M Alkali- oder Erdalkalimetallkation oder H,

R³ oder R⁴ jeweils unabhängig voneinander Hydroxy oder ein Rest B und

B ein Substituent der Formel II ist,

20



25

wobei

R⁵ bis R⁶ und R⁸ bis R⁹ jeweils unabhängig voneinander H, -OH, -OA, -A, -NH₂, -NHA, -NA₂, -NH-(CH₂-CH₂-O)_n-H, -N[(CH₂-CH₂-O)_n-H]₂, -[NHA₂]_X, -[NA₃]_X, -SO₃H, -[SO₃]_X oder 2H-Benzotriazol-2-yl bedeuten und

30

A Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen,

n eine ganze Zahl von 1 bis 25,

X das Gegenion zu den Kationen $[\text{NHA}_2]^+$ und $[\text{NA}_3]^+$ oder dem Anion $[\text{SO}_3]^-$ ist und

Y und Z jeweils unabhängig voneinander –ascorbyl, Hydroxy, -O-2-ethylhexyl, -O-hexyl, -OA oder $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ sind und R^7 für A, NA'_2 oder für OA' steht, wobei A' verzweigtes oder lineares $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ Alkyl bedeutet, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^3 oder R^4 für den Rest B steht.

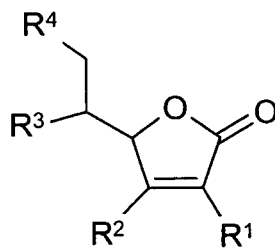
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix Haut, Haar oder Nägel ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 in Formel I Hydroxy bedeutet.

4. Verwendung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 in Formel I Hydroxy bedeutet.

5. Verwendungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R^7 in Formel II NA'_2 bedeutet.

6. Verbindungen der Formel I



25

wobei

R^1 oder R^2 jeweils unabhängig voneinander Hydroxy, -O-Alkyl, -OC(O)-Alkyl, -OPO₃M oder O-Glycosyl,

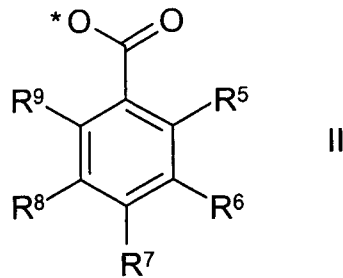
30

Alkyl $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl,

M Alkali- oder Erdalkalimetallkation oder H,

R^3 oder R^4 jeweils unabhängig voneinander Hydroxy oder ein Rest B der Formel II ist,

5



10

wobei

R^5 bis R^6 und R^8 bis R^9 jeweils unabhängig voneinander H, -OH, -OA, -A, -NH₂, -NHA, -NA₂, -NH-(CH₂-CH₂-O)_n-H, -N[(CH₂-CH₂-O)_n-H]₂, -[NHA₂]⁺X, -[NA₃]⁺X, -SO₃H, -[SO₃]⁻X oder 2H-Benzotriazol-2-yl bedeuten und

15

A Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen,

n eine ganze Zahl von 1 bis 25,

X das Gegenion zu den Kationen [NHA₂]⁺ und [NA₃]⁺ oder dem Anion [SO₃]⁻ ist und

20

Y und Z jeweils unabhängig voneinander -ascorbyl, Hydroxy, -O-2-ethylhexyl, -O-hexyl, -OA oder -NH-C(CH₃)₃ sind und R^7 für A, NA'₂ oder für OA' steht, wobei A' verzweigtes oder lineares C₅-C₂₀ Alkyl bedeutet, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^3 oder R^4 für den Rest B steht.

25

7. Verbindungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 in Formel I Hydroxy bedeutet.

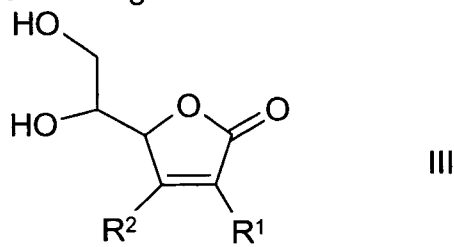
8. Verbindungen nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 in Formel I Hydroxy bedeutet.

30

9. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass R^5 bis R^6 , R^8 und R^9 in Formel II H bedeuten.

5 10. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass R^7 in Formel II NA'_2 bedeutet.

11. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass
10 a) eine Verbindung der Formel III

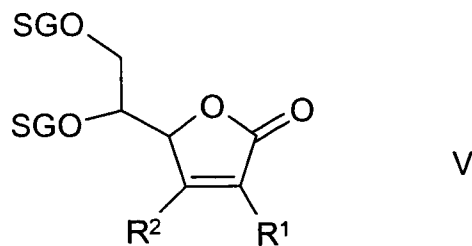


15 worin
 R^1 oder R^2 eine in den Ansprüchen 6 bis 10 beschriebene Bedeutung haben,
direkt mit einer Verbindung der Formel IV



20
worin B eine in den Ansprüchen 6 bis 10 beschriebene Bedeutung hat und
M Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkation oder H bedeutet, umgesetzt
wird oder

25 b) die Hydroxygruppen der Verbindung der Formel III, wie zuvor beschrieben, geschützt werden zu einer Verbindung der Formel V,



30

worin

R^1 oder R^2 eine in den Ansprüchen 7 bis 11 beschriebene Bedeutung haben,

5 nachfolgend die Reste R^1 und/oder R^2 , sofern diese Hydroxygruppen sind, durch eine zweite Schutzgruppe geschützt werden, die unter anderen Reaktionsbedingungen wie die Schutzgruppe SG wieder

10 abspaltbar sind, die Schutzgruppen SG der Verbindungen der Formel V wieder abspaltet und die erhaltene Verbindung mit einer Verbindung der Formel IV



umsetzt,

wobei B eine in den Ansprüchen 6 bis 10 beschriebene Bedeutung hat und

15 M Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkation oder H bedeutet, und anschließend die Reste R^1 und/oder R^2 als Hydroxygruppe entschützt und gegebenenfalls diese Hydroxygruppen in einen anderen Rest R^1 oder $R^2 \neq OH$ umwandelt.

20 12. Mittel enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 10.

13. Mittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es einen kosmetischen oder pharmakologisch verträglichen Träger enthält.

25

14. Mittel nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Verbindung der Formel I in Mengen von 0,05 bis 10 Gew% enthalten ist.

30

15. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein weiterer organischer UV-Filter enthalten ist.

16. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein anorganischer UV-Filter enthalten ist.
- 5
17. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein weiteres Ascorbinsäurederivat, bevorzugt aus der Gruppe Ascorbinsäure, Magnesiumascorbylphosphat oder Ascorbylpalmitat, enthalten ist.
- 10
18. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Antioxidans enthalten ist.
19. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Anti-aging-Wirkstoff und/oder mindestens ein Anti-Cellulite-Wirkstoff enthalten ist.
- 15
20. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Vitaminderivat enthalten ist.
- 20
21. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein weiterer Hilfsstoff, ausgewählt aus der Gruppe Verdickungsmittel, weichmachende Mittel, Befeuchtungsmittel, grenzflächenaktive Mittel, Emulgatoren, Konservierungsmittel, Mittel gegen Schaumbildung, Parfums, Wachse, Lanolin, Treibmittel, Farbstoffe und/oder Pigmente, welche das Mittel selbst oder die Haut färben, enthalten ist.
- 25
22. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 10 mit
- 30

einem Träger und gegebenenfalls mit weiteren Aktiv- oder Hilfsstoffen vermischt wird.

5 23. Verwendung von Verbindungen der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 10 als haut- und/oder haarbindende UV-Filter.

10

15

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/000211A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D307/62 A61K8/67

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 527 777 A (MERCK PATENT GMBH [DE]) 4 May 2005 (2005-05-04) cited in the application paragraphs [0009], [0115], [0158]; claims 1,6	1-4,6-9, 11-23
P,X	WO 2008/017346 A (MERCK PATENT GMBH [DE]; RUDOLPH THOMAS [DE]; BUEHLE PHILIPP [DE]; BUCH) 14 February 2008 (2008-02-14) claims 117,18	1-4,6-9, 11-23

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 Juli 2009

Date of mailing of the international search report

22/07/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grassi, Damian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No. 09/116

PCT/EP2009/000211

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1527777	A	04-05-2005	JP 2005132842 A	26-05-2005
WO 2008017346	A	14-02-2008	DE 102006037724 A1	14-02-2008
			EP 2049075 A2	22-04-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/000211

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07D307/62 A61K8/67

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07D

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 527 777 A (MERCK PATENT GMBH [DE]) 4. Mai 2005 (2005-05-04) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0009], [0115], [0158]; Ansprüche 1,6	1-4,6-9, 11-23
P,X	WO 2008/017346 A (MERCK PATENT GMBH [DE]; RUDOLPH THOMAS [DE]; BUEHLE PHILIPP [DE]; BUCH) 14. Februar 2008 (2008-02-14) Ansprüche 117,18	1-4,6-9, 11-23

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- * & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
1. Juli 2009	22/07/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Grassi, Damian
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/000211

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1527777	A	04-05-2005	JP 2005132842 A	26-05-2005
WO 2008017346	A	14-02-2008	DE 102006037724 A1	14-02-2008
			EP 2049075 A2	22-04-2009