



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 12 514 T2 2007.06.21**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 281 391 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 12 514.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 291 756.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **11.07.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.02.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **21.06.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.06.2007**

(51) Int Cl.⁸: **A61Q 17/04 (2006.01)**
A61K 8/30 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
0109634 18.07.2001 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
L'OREAL, Paris, FR

(72) Erfinder:
Richard, Herve, 93420 Villepinte, FR

(74) Vertreter:
**BEETZ & PARTNER Patentanwälte, 80538
München**

(54) Bezeichnung: **Organische unlösliche UV-Filter des Typs Arylvinylketon und deren Verwendung in der Kosmetik**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf unlösliche organische UV-Filter vom Typ Arylvinylenketon, kosmetische Zusammensetzungen, die sie enthalten, sowie ihre Verwendung als UV-Filter zum Schutz von UV-empfindlichen Materialien, der Haut, der Haare oder zur Kontrolle der Hautfarbe.

[0002] Es ist bekannt, dass Lichtstrahlung mit einer Wellenlänge von 280 bis 400 nm die menschliche Epidermis bräunt und dass Lichtstrahlung mit einer Wellenlänge von 280 bis 320 nm, die unter der Bezeichnung UV-B bekannt ist, Erytheme und Hautverbrennungen hervorruft, die der Ausbildung von natürlicher Bräune abträglich sein können. Aus diesen Gründen und aus ästhetischen Gründen gibt es permanent eine Nachfrage für Mittel zur Kontrolle der natürlichen Bräunung, um so die Hautfarbe kontrollieren zu können. Es ist daher günstig, die UV-B-Strahlung auszufiltern.

[0003] Es ist auch bekannt, dass UV-A-Strahlung mit einer Wellenlänge von 320 bis 400 nm, die die Haut bräunt, eine Veränderung der Haut hervorrufen kann, insbesondere im Falle von empfindlicher Haut oder Haut, die kontinuierlich Sonnenstrahlung ausgesetzt ist. Die UV-A-Strahlung führt insbesondere zu einem Elastizitätsverlust der Haut und zum Auftreten von Falten, was zu einer vorzeitigen Alterung führt. Sie begünstigt das Auslösen einer Erythemreaktion oder verstärkt diese Reaktion bei manchen Personen und kann auch die Ursache für phototoxische oder photoallergische Reaktionen sein. Aus ästhetischen und kosmetischen Gründen, beispielsweise um die natürliche Elastizität der Haut zu bewahren, möchten daher immer mehr Menschen die Wirkung der UV-Strahlung auf der Haut kontrollieren können. Es wäre daher günstig, auch die UV-A-Strahlung auszufiltern.

[0004] Es wurde bereits eine große Zahl von Verbindungen als Sonnenschutzfilter vorgeschlagen, im Wesentlichen in Form von löslichen organischen Filtern oder unlöslichen anorganischen Filtern. Diese Filter müssen die schädliche Sonnenstrahlung absorbieren oder blockieren können und gleichzeitig für den Anwender unschädlich sein.

[0005] Hierzu und um die möglichen Risiken einer Hautallergie einzuschränken, die mit der Verwendung löslicher organischer Filter in Verbindung stehen, verwendet man seit einiger Zeit immer häufiger unlösliche anorganische Verbindungen, wie Zinkoxid oder Titanoxid. Diese anorganischen Verbindungen können jedoch den Nachteil haben, dass sie gegenüber Sonnenlicht empfindlich sind. Im Übrigen sind diese anorganischen Verbindungen bei äquivalenten Mengenanteilen im Hinblick auf den UV-Schutz weniger wirksam als organische Filter.

[0006] Einige organische Verbindungen mit Arylvinylenketongruppe wurden bereits als Sonnenschutzfilter vorgeschlagen. Es können beispielsweise die Benzylidencampher, die in dem Patent FR 2 528 420 beschrieben wurden, die Benzylidennorcampher, die in dem Patent EP 0 693 471 beschrieben sind, die Benzylidenketotricyclodecane, die in dem Patent EP 0 694 521 angegeben sind, die Benzylidencineole, die auf dem 16. IFSCC-Kongress in New York (1990) beschrieben wurden, die Benzylidenchinuclidinone, die in den Patenten EP 0 576 974 und EP 0 714 880 beschrieben sind, die in dem Patent JP 04 134 042 beschriebenen Styrylketone, die in dem Patent JP 04 134 041 beschriebenen para-Xylylenketone, die α -Benzylidenketone, die in dem Patent JP 04 134 043 beschrieben sind, die α -Acetylcinamate, die in dem Patent JP 11 080 091 beschrieben sind, die Benzylidencycloalkanone, die in dem Patent FR 2 395 023 beschrieben sind, die Benzylidenhydantoinen, die in dem Patent JP 01 158 090 beschrieben sind, die in den Patenten EP 0 390 683 und FR 2 638 354 beschriebenen Benzylidenfuranone, die in den Patenten FR 2 555 167 und FR 2 608 150 beschriebenen Chalcone sowie die in dem Patent JP 04 290 882 beschriebenen α -Pyrone angegeben werden.

[0007] In keiner dieser Druckschriften wird jedoch die Verwendung dieser Filter in Form von unlöslichen Partikeln von sehr kleiner Größe beschrieben, d. h. einer Größe im Mikrometerbereich oder unter einem Mikrometer.

[0008] Aus den Druckschriften WO 95/22959, WO 97/03643, WO 99/66896 und WO 00/78277 sind unlösliche oder schwer lösliche organische UV-Filter oder Gemische solcher UV-Filter bekannt, die unter anderem Derivate vom Typ Oxalanilid, Triazin, Triazol, Vinylamid, Cinnamamid, Benzimidazolsulfonsäure, Zimtsäure, Diphenylacrylat, Campher, etc. mikronisiert in Form von Partikeln mit einer mittleren Größe von 0,01 bis 2 μ m umfassen können. Einige dieser Filter, insbesondere die Benzimidazolsulfonsäurederivate weisen bei höherer Temperatur Schwankungen in der Löslichkeit auf, die zu einer erheblichen Rekristallisation in dem Träger führen. Ein solches Phänomen kann durch den Verlust der Wirksamkeit der Filter und eine Beeinträchtigung der kosmetischen Eigenschaften der sie enthaltenden Zusammensetzungen zum Ausdruck kommen.

[0009] Nach umfangreichen Untersuchungen auf dem Gebiet des Lichtschutzes hat die Anmelderin neue unlösliche organische Verbindungen aufgefunden, die eine oder mehrere Arylvinylenketongruppen aufweisen, befähigt sind, gleichzeitig im UV-A- und UV-B-Bereich zu absorbieren, in Form von feinen Partikeln mit einer mittleren Größe von 10 nm bis 5 µm vorliegen, und die Haut, die Lippen oder die Haare sowie andere lichtempfindliche Materialien wirksam gegen die ungünstigen Wirkungen der UV-Strahlung schützen können.

[0010] Im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck Arylvinylenketon alle Arylvinylenderivate, die in α -Stellung zur Doppelbindung eine Carbonylgruppe aufweisen und keine Amidgruppe enthalten.

[0011] Unter einer unlöslichen Verbindung ist im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Verbindung zu verstehen, die in Wasser eine Löslichkeit unter 0,1 Gew.-% und in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise in Paraffinöl, Fettalkoholbenzoaten und Triglyceriden von Fettsäuren, beispielsweise Miglyol® 812 von der Firma DYNAMIT NOBEL, eine Löslichkeit unter 1 Gew.-% aufweist. Diese Löslichkeit, die bei 70°C als die Menge des Produkts in Lösung im Gleichgewicht mit einem Überschuss des Feststoffes in Suspension definiert ist, kann im Labor leicht ermittelt werden.

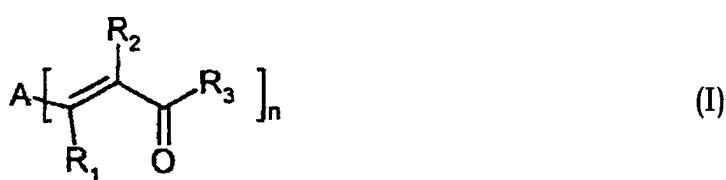
[0012] Mit den unlöslichen organischen Verbindungen kann den Nachteilen der unlöslichen oder löslichen organischen Filter und der unlöslichen anorganischen Filter des Standes der Technik abgeholfen werden. Diese Stoffe sind Sonnenschutzfilter, die wirksamer als die anorganischen Filter des Standes der Technik sind, da sie zwei Filtermechanismen vereinen, nämlich die Absorption der UV-Strahlung durch die organischen Chromophore und die Streuung/Reflexion des Lichtes durch die Partikeloberflächen. Sie sind daher für die Herstellung von kosmetischen Zusammensetzungen, die für den Schutz der Haut und der Haare gegen Sonnenstrahlung vorgesehen sind, gut geeignet. Neben ihren filternden und dispergierenden Eigenschaften weisen die erfindungsgemäßen unlöslichen organischen Verbindungen eine hohe chemische und photochemische Stabilität auf.

[0013] Die vorliegende Erfindung bezieht sich daher auf die UV-Strahlung filternde, unlösliche organische Verbindungen vom Arylvinylenketontyp, die einer der nachstehenden Formeln (I) und (II) entsprechen und die in Form von Partikeln mit einer mittleren Größe von 10 nm bis 5 µm vorliegen.

[0014] Die Erfindung bezieht sich auch auf kosmetische Zusammensetzungen, die mindestens eine unlösliche organische Verbindung der Formel (I) oder (II) in Form von Partikeln mit einer mittleren Größe von 10 nm bis 5 µm enthalten.

[0015] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung dieser unlöslichen Verbindungen als UV-A- und UV-B-Filter, beispielsweise zum Schutz von UV-empfindlichen Materialien und insbesondere Materialien, die gegenüber Sonnenlicht empfindlich ist, um die Farbe der Haut zu kontrollierten oder um Arzneimittel herzustellen, die dazu vorgesehen sind, den schädlichen Wirkungen der UV-A- und UV-B-Strahlung vorzubeugen.

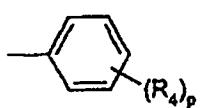
[0016] Die unlöslichen organischen Verbindungen vom Arylvinylenketontyp, die die UV-Strahlung filtern und eine mittlere Größe von 10 nm bis 5 µm aufweisen, sind unter den Verbindungen ausgewählt, die eine der folgenden Formeln (I) und (II) entsprechen:



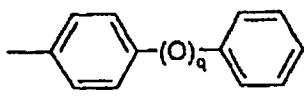
worin bedeuten:

- n = 1 oder 2,
- A in der Formel (I), wenn n 1 bedeutet, oder in der Formel (II) eine Arylgruppe, die unter den folgenden Formeln (a) bis (d) ausgewählt ist, oder in der Formel (I), wenn n 2 bedeutet, eine Gruppe, die unter den

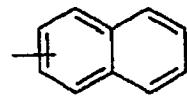
folgenden Formeln (e) bis (h) ausgewählt ist:



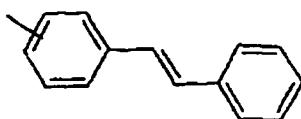
(a)



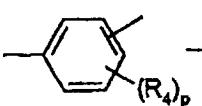
(b)



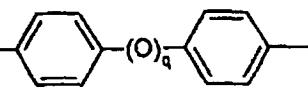
(c)



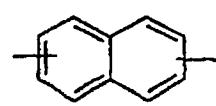
(d)



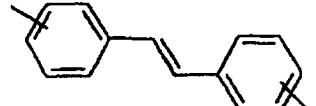
(e)



10



(g)



(h)

worin bedeuten:

- die Symbole R_4 jeweils unabhängig eine Gruppe OH, ein Halogenatom, eine geradkettige oder verzweigte C_{1-6} -Alkylgruppe, die gegebenenfalls ein Siliciumatom enthält, eine geradkettige oder verzweigte C_{1-6} -Alkoxygruppe, die gegebenenfalls ein Siliciumatom enthält, eine geradkettige oder verzweigte C_{1-5} -Alkoxycarbonylgruppe oder eine geradkettige oder verzweigte C_{1-6} -Alkylsulfonamidgruppe, die gegebenenfalls ein Siliciumatom enthält, oder eine Aminosäurefunktion, $n = 0$ oder eine ganze Zahl von 1 bis 4.

– p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4,
– 3, 1, 1

– q 0 oder 1,

- R₁ Wasserstoff oder eine OH-Gruppe,

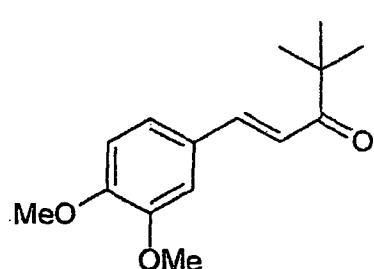
- R_2 Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte C_{1-6} -Alkylgruppe, die gegebenenfalls eine Siliciumatom enthält, eine Cyanogruppe, eine C_{1-6} -Alkylsulfonylgruppe oder eine Phenylsulfonylgruppe,

- R_3 eine geradkettige oder verzweigte C_{1-6} -Alkylgruppe, die gegebenenfalls ein Siliciumatom enthält, oder eine Phenylgruppe, die einen Bicyclus bilden und gegebenenfalls mit einer oder zwei Gruppen R_4 substituiert sein kann,

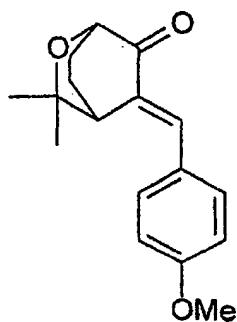
- oder R_2 und R_3 bilden gemeinsam einen monocyclischen, bicyclischen oder tricyclischen C_{2-10} -Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls mit einem oder mehreren Stickstoffatomen, Schwefelatomen und Sauerstoffatomen unterbrochen ist und gegebenenfalls ein weiteres Carbonyl enthalten kann und gegebenenfalls mit einer geradkettigen oder verzweigten C_{1-8} -Alkylsulfonamidgruppe substituiert ist und gegebenenfalls ein Siliciumatom oder eine Aminosäurefunktion enthalten kann; mit der Maßgabe, dass R_2 und R_3 keinen Campherring bilden, wenn $n=1$ ist.

[0017] Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (I) mit $n = 1$, die unlöslich sind, die UV-Strahlung filtern und eine mittlere Größe von 10 nm bis 5 μm besitzen, können die folgenden Familien angegeben werden:

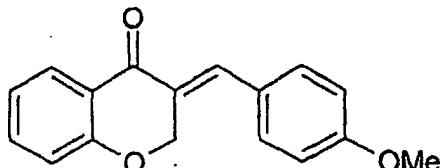
– Styrylketon (Kao JP 04 134 042), wie beispielsweise das 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4,4-dimethyl-pent-1-en-3-on:



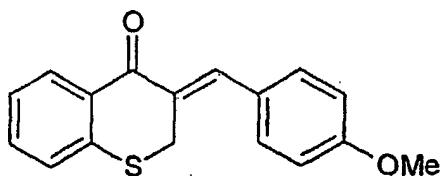
– Benzyldencineol (E. Mariani et al., 16. IFSCC-Kongress, New York (1990), beispielsweise 1,3,3-Trimethyl-5-(4-methoxybenzyliden)-2-oxa-bicyclo[2.2.2]octan-6-on:



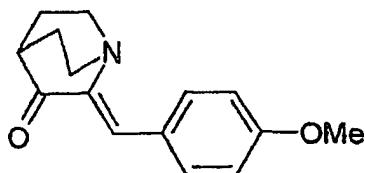
– Benzylidenchromanon (Kao JP 04 134 043), beispielsweise 3-(4-Methoxybenzyliden)-2,3,4a,8a-tetrahydrochromen-4-on:



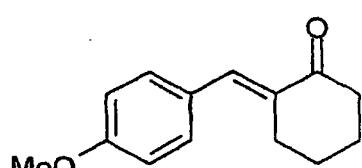
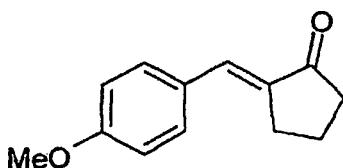
– Benzylidenthiochromanon (Kao JP 04 134 043), wie 3-(4-Methoxybenzyliden)-2,3,4a,8a-tetrahydrochromen-4-thion:



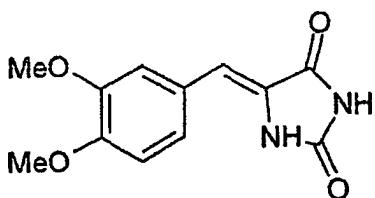
– Benzylidenchinuclidinon (Merck EP 0 576 974), wie 4-Methoxybenzyliden-1-aza-bicyclo[2.2.2]octan-3-on:



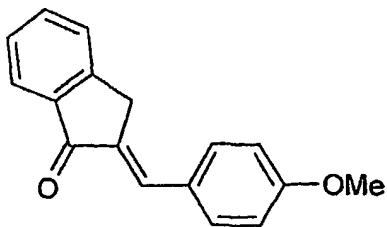
– Benzylidencycloalcanon (Henkel FR 2 395 023), beispielsweise 2-(4-Methoxybenzyliden)-cyclopentanon und 2-(4-Methoxybenzyliden)-cyclohexanon:



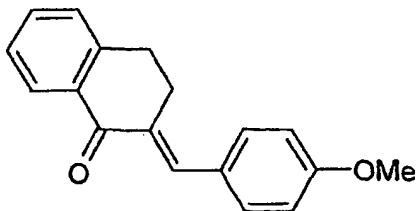
– Benzylidenhydantoin (Ajinomoto JP 01 158 090), beispielsweise 5-(3,4-Dimethoxybenzyliden)-imidazolidin-2,4-dion:



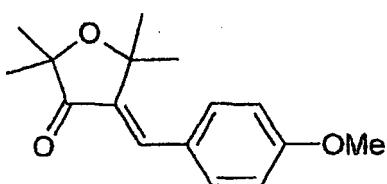
– Benzylidenindanon (Kao JP 04 134 043), beispielsweise 2-(4-Methoxybenzyliden)-indan-1-on:



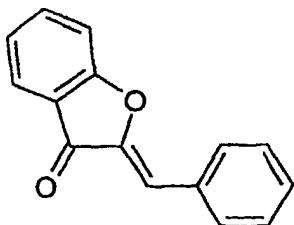
– Benzylidentetralon (Kao JP 04 134 043), beispielsweise 2-(4-Methoxybenzyliden)-3,4-dihydro-2H-naphthalin-1-on:



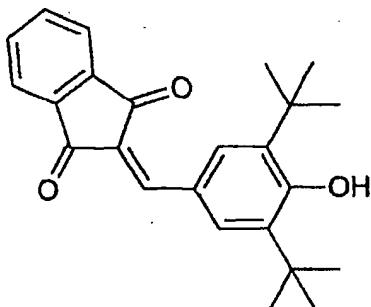
– Benzylidenfuranon (L'Oreal EP 0 390 683), wie 4-(4-Methoxybenzyliden)-2,2,5,5-tetramethyldihydrofuran-3-on:



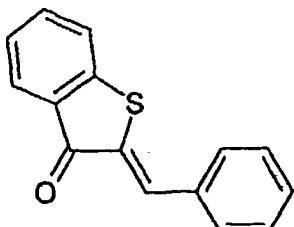
– Benzylidenbenzofuranon (Kao JP 04 134 041), beispielsweise 2-Benzylidenbenzofuran-3-on:



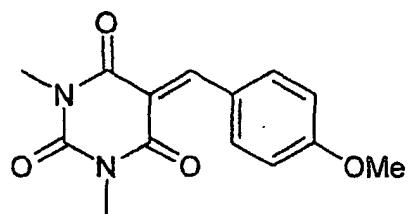
– Benzylidenindandion, wie 2-(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzyliden)-indan-1,3-dion:



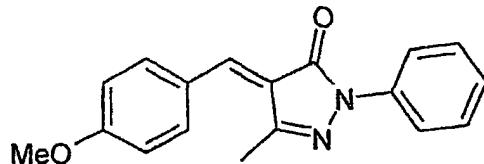
– Benzylidenbenzothiophuranon (Kao JP 04 134 043), beispielsweise 2-Benzyliden-benzo[b]thiophen-3-on:



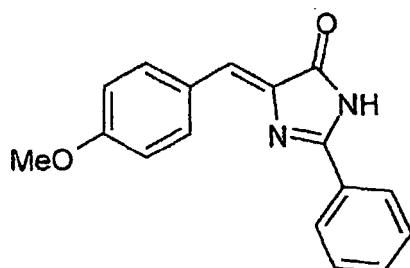
– Benzylidenbarbitursäure, wie beispielsweise 5-(4-Methoxybenzyliden)-1,3-dimethylpyrimidin-2,4,6-trion:



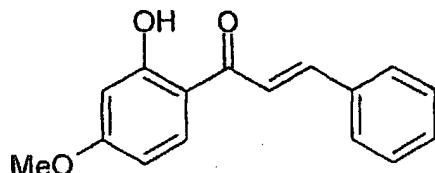
– Benzylidenpyrazolon, wie 4-(4-Methoxybenzyliden)-5-methyl-2-phenyl-2,4-dihdropyrazol-3-on:



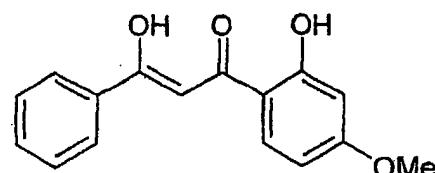
– Benzylidenimidazolon, wie 5-(4-Methoxybenzyliden)-2-phenyl-3,5-dihydroimidazol-4-on:



– Chalcon, wie 1-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-3-phenylpropenon:

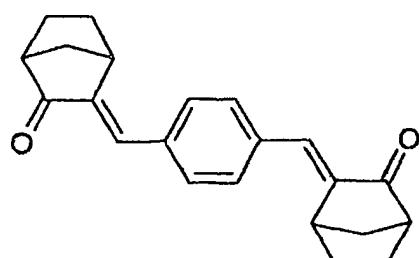


– Benzylidenon (filternde tautomere Form der Dibenzoylmethane: L'Oreal FR 2 506 156), beispielsweise 3-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-3-phenylpropenon:

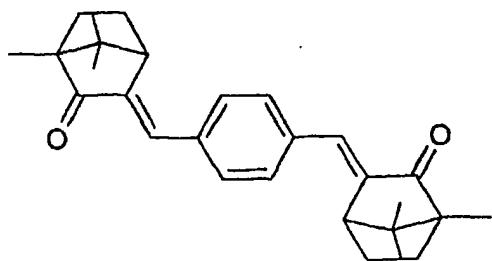


[0018] Als Beispiele für Verbindungen der Formel (I) mit $n = 2$, die unlöslich sind, UV-Strahlung filtern und eine mittlere Partikelgröße von 10 nm bis 5 μm aufweisen, können die folgenden Familien angegeben werden:

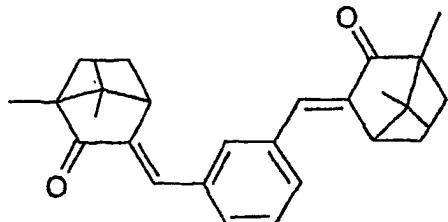
– Phenylen-bis-methylidennorcampher (Merck EP 0 693 471), wie beispielsweise 1,4-Phenylen-bis-{3-methyliden-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on}:



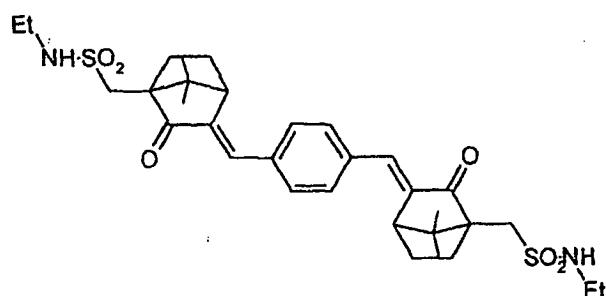
– Phenylen-bis-methylidencampher (L'Oreal FR 2 528 420), wie 1,4-Phenylen-bis-{3-methyliden-1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on}:



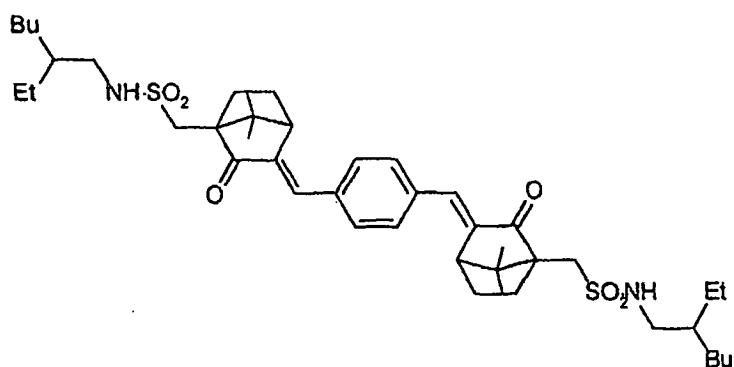
oder 1,3-Phenylen-bis-{3-methyliden-1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on}:



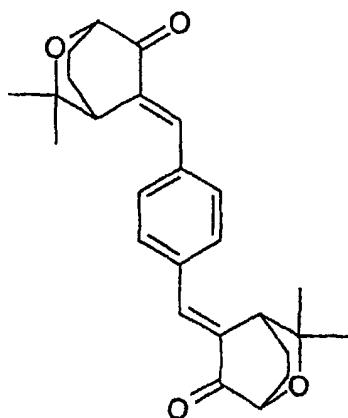
– Phenyl-bis-methylidencamphersulfonamid (L'Oreal FR 2 529 887), beispielsweise Ethyl- oder 2-Ethyl-hexyl-1,4-phenylen-bis-3,3'-methylidencampher-10,10'-sulfonamid



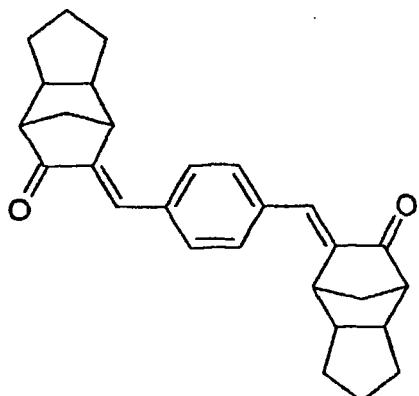
oder



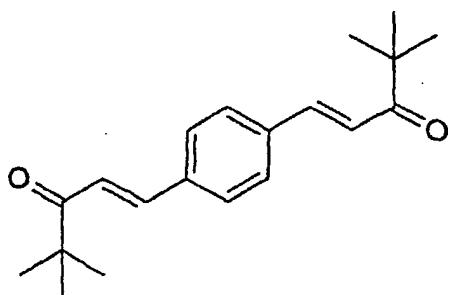
– Phenyl-bis-methylidencineol (E. Mariani et al., 16. IFSCC-Kongress, New York (1990), wie 1,4-Phenylen-bis-{5-methyliden-3,3-dimethyl-2-oxa-bicyclo[2.2.2]octan-6-on}:



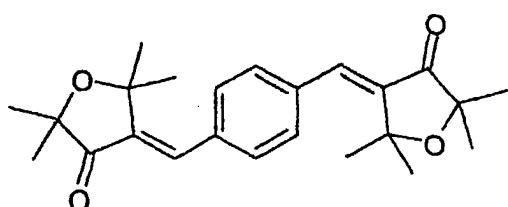
– Phenylen-bis-methyliden-ketotricyclodecan (Merck EP 0 694 521), wie 1,4-Phenylen-bis-(octahydro-4,7-methano-6-inden-5-on):



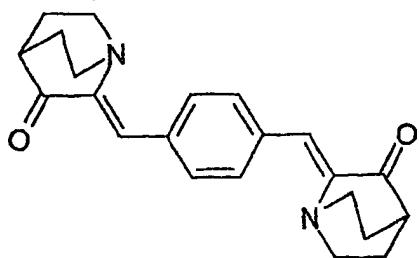
– Phenylen-bis-alkylenketon (Kao JP 04 134 041), wie 1,4-Phenylen-bis-(4,4-dimethyl-pent-1-en-3-on):



– Phenylen-bis-methylidenfuranon (L'Oreal FR 2 638 354), beispielsweise 1,4-Phenylen-bis-(4-methyliden-2,2,5,5-tetramethyldihydrofuran-3-on):

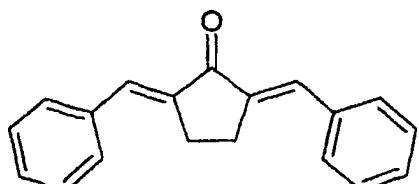


– Phenylen-bis-methylidenchinuclidinon (Merck EP 0 714 880), beispielsweise 1,4-Phenylen-bis-{2-methyliden-1-aza-bicyclo[2.2.2]octan-3-on}:

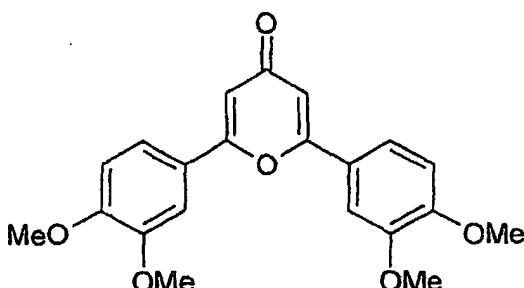


[0019] Als Beispiele für Verbindungen der Formel (II) können die folgenden Familien angegeben werden:

– Bis-benzylidencloalkanon, wie 2,5-Dibenzylidencyclopentanon:



– Gammapyron (Kao JP 04 290 882), beispielsweise 2,6-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-pyran-4-on:



[0020] Von den die UV-Strahlung filternden, unlöslichen organischen Verbindungen werden die Verbindungen der Formel (I) mit $n = 2$ besonders bevorzugt.

[0021] Wie oben angegeben wurde, liegt die mittlere Größe der unlöslichen Partikel der oben beschriebenen organischen Verbindungen im Bereich von 10 nm bis 5 μm .

[0022] Die Partikel haben vorzugsweise eine mittlere Größe von 10 nm bis 2 μm und noch bevorzugter 20 nm bis 2 μm .

[0023] Die mittlere Größe der Partikel entspricht ganz allgemein dem mittleren Durchmesser der zahlenmittleren Verteilung.

[0024] Die mittlere Größe der Partikel kann mit allen herkömmlichen Verfahren ermittelt werden, wie optischen Methoden (quasi-elastische Streuung oder Laser-Streuung), Zentrifugierverfahren oder mikroskopische Verfahren und Bildanalyse.

[0025] Die erfindungsgemäßen unlöslichen organischen Filter können mit allen geeigneten Mitteln in die Partikelform mit der gewünschten mittleren Größe gebracht werden, wie beispielsweise Zerkleinern in trockenem Zustand oder in einem Lösungsmittelmedium, Sieben, Atomisieren, Mikronisieren, Zerstäuben oder beliebigen chemischen Verfahren, wie Fällen aus Emulsion oder Verdünnung.

[0026] Die erfindungsgemäßen unlöslichen organischen Filter können insbesondere gemäß einem Verfahren der Zerkleinerung von groben Partikeln in Gegenwart eines oder mehrerer geeigneter grenzflächenaktiver Stoffe erhalten werden, mit denen die Dispersion der so hergestellten Partikel in kosmetischen Formulierungen verbessert werden kann.

[0027] Ein Beispiel für ein Verfahren zur Verminderung der Partikelgröße von unlöslichen organischen Filtern ist in den Druckschriften WO 95/22959 und WO 97/03643 beschrieben worden. Die Zerkleinerungsvorrichtung, die gemäß diesen Druckschriften verwendet wird, kann eine Strahlmühle, Kugelmühle, Schwingmühle oder Hammermühle und vorzugsweise eine bei hoher Geschwindigkeit arbeitende Mühle oder eine Prallmühle und

insbesondere eine Kugelmühle mit rotierenden Kugeln, eine Vibrationsmühle, eine Rohrmühle oder eine Stabmühle sein.

[0028] Die die UV-Strahlung filternden, unlöslichen organischen Verbindungen können in kosmetischen Zusammensetzungen und insbesondere Zusammensetzungen für den Schutz der menschlichen Epidermis oder der Haare, Sonnenschutzmitteln oder Produkten zum Schminken verwendet werden.

[0029] Die kosmetischen Zusammensetzungen enthalten im Allgemeinen 0,1 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% unlösliche organische Verbindungen, die die UV-Strahlung filtern, bezogen auf das Gesamtgewicht der kosmetischen Zusammensetzung.

[0030] Die kosmetischen Zusammensetzungen und besonders die Sonnenschutzmittel der vorliegenden Erfindung können ferner ein oder mehrere ergänzende organische Sonnenschutzfilter enthalten, die im UV-A- und/oder UV-B-Bereich wirksam und von den oben beschriebenen unlöslichen Filtern verschieden sind.

[0031] Die Sonnenschutzfilter können insbesondere unter Zimtsäurederivaten, Dibenzoylmethanderivaten; Salicylsäurederivaten; Benzylidencampherderivaten; Triazinderivaten, beispielsweise den in den Patenten oder Patentanmeldungen US 4 367 390, EP 0 863 145, EP 0 517 104, EP 0 570 838, EP 0 796 851, EP 0 775 698, EP 0 878 469, EP 0 933 376, EP 0 507 691, EP 0 507 692, EP 0 790 243, EP 0 944 624 und US 4 724 137 beschriebenen Derivaten; Benzophenonderivaten; β,β' -Diphenylacrylatderivaten; Phenylbenzimidazolderivaten; Anthranilsäurederivaten; Imidazolinderivaten; Methylen-bis(hydroxyphenylbenzotriazol)derivaten, beispielsweise den in den Patenten oder Patentanmeldungen US 5 237 071, US 5 166 355, GB 2 303 549, DE 197 26 184 und EP 0 893 119 beschriebenen Derivaten; p-Aminobenzoësäurederivaten; polymeren Filtern auf Kohlenwasserstoffbasis und Siliconfiltern, insbesondere den in der Patentanmeldung WO 93/04665 beschriebenen Derivaten; von α -Alkylstyrol abgeleiteten Dimeren, wie sie in der Patentanmeldung DE 198 55 649 beschrieben sind; 4,4-Diarylbutadienen, beispielsweise den in den Patentanmeldungen EP 0 967 200 und DE 197 55 649 beschriebenen Derivaten; sowie Gemischen dieser Filter ausgewählt werden.

[0032] Als Beispiele für im UV-A- und/oder UV-B-Bereich wirksame ergänzende Sonnenschutzfilter können die folgenden Verbindungen sowie deren Gemische angegeben werden, die mit ihren INCI-Bezeichnungen genannt sind:

p-Aminobenzoësäurederivate:

- PABA
- Ethyl PABA
- Ethyl Dihydroxypropyl PABA
- Ethylhexyl Dimethyl PABA, insbesondere unter dem Handelsnamen ESCALOL 507 von ISP erhältlich,
- Glyceryl PABA,
- PEG-25 PABA, unter dem Handelsnamen UVINUL P25 von BASF im Handel,

Salicylsäurederivate:

- Homosalate, unter dem Handelsnamen EUSOLEX HMS von RONA/EM INDUSTRIES erhältlich,
- Ethylhexyl Salicylate, unter dem Handelsnamen NEO HELIOPAN OS von HAARMANN UND REIMER im Handel,
- Dipropylene glycol Salicylate, unter dem Handelsnamen DIPSAL von SCHER erhältlich,
- TEA Salicylate, unter dem Handelsnamen NEO HELIOPAN TS von HAARMANN UND REIMER im Handel,

Dibenzoylmethanderivate:

- Butyl Methoxydibenzoylmethane, insbesondere unter dem Handelsnamen PARSOL 1789 von HOFFMANN LAROCHE erhältlich,
- Isopropyl Dibenzoylmethane,

Zimtsäurederivate:

- Ethylhexyl Methoxycinnamate, insbesondere unter dem Handelsnamen PARSON MCX von HOFFMANN LAROCHE erhältlich,

- Isopropyl Methoxycinnamate,
- Isoamyl Methoxycinnamate, unter dem Handelsnamen NEO HELIOPAN E 1000 von HAARMANN und REIMER erhältlich,
- Cinoxate,
- DEA Methoxycinnamate,
- Diisopropyl Methylcinnamate,
- Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate,

β,β-Diphenylacrylatderivate:

- Octocrylene, das insbesondere unter dem Handelsnamen UVINUL-539 von BASF erhältlich ist,

Benzophenonderivate:

- Benzophenone-1, unter dem Handelsnamen UVINUL 400 von BASF im Handel,
- Benzophenone-2, unter dem Handelsnamen UVINUL D-50 von BASF erhältlich,
- Benzophenone-3 oder Oxybenzone, unter dem Handelsnamen UVINUL M-40 von BASF im Handel,
- Benzophenone-4, unter dem Handelsnamen UVINUL MS-40 von BASF erhältlich,
- Benzophenone-5,
- Benzophenone-6, unter dem Handelsnamen HELISORB 11 von NORQUAY im Handel,
- Benzophenone-8, unter dem Handelsnamen SPECTRA-SORB UV-24 von AMERICAN CYANAMID erhältlich,
- Benzophenone-9, unter dem Handelsnamen UVINUL DS-49 von BASF erhältlich,
- Benzophenone-12,

Benzylidencampherderivate:

- Benzylidene Camphor Sulfonic Acid, unter dem Namen MEXORYL SL von CHIMEX produziert,
- Camphor Benzalkonium Methosulfate, unter dem Namen MEXORYL SO von CHIMEX hergestellt,
- Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid, unter dem Namen MEXORYL SX von CHIMEX hergestellt,
- Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor, unter dem Namen MEXORYL SW von CHIMEX hergestellt,

Phenylbenzimidazolderivate:

- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid, insbesondere unter dem Handelsnamen EUSOLEX 232 von MERCK im Handel,
- Benzimidazilate, unter dem Handelsnamen NEO HELIOPAN AP von HAARMANN UND REIMER erhältlich,

Triazinderivate:

- Anisotriazine, unter dem Handelsnamen TINOSORB S von CIBA GEIGY im Handel,
- Ethylhexyl triazole, insbesondere unter dem Handelsnamen UVINUL T150 von BASF erhältlich,
- Diethylhexyl Butamido Triazole, unter dem Handelsnamen UVASORB HEB von SIGMA 3V im Handel,
- 2,4,6-Tris-(di-isobutyl-4'-aminobenzalmalonat)-s-triazin,

Phenylbenzotriazolderivate:

- Drometrizole Trisiloxane, unter dem Handelsnamen SILATRIZOLE von RHODIA CHIMIE erhältlich,
- Methylene bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol, in fester Form unter dem Handelsnamen MIXXIM BB/100 von FAIRMOUNT CHEMICAL oder in mikronisierter Form in wässriger Dispersion unter dem Handelsnamen TINOSORB M von CIBA SPECIALTY CHEMICALS erhältlich,

Antrhanilsäurederivate:

- Menthyl Anthranilate, unter dem Handelsnamen NEO HELIOPAN MA von HAARMAN UND REIMER verkauft,

Imidazolinderivate:

- Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

Benzalmalonatderivate:

- Polyorganosiloxan mit Benzalmalonatfunktionen, das unter dem Handelsnamen PARSOL SLX von HOFFMANN LAROCHE verkauft wird.

[0033] Besonders bevorzugte organische UV-Filter sind unter den folgenden Verbindungen ausgewählt:

- Ethylhexyl Salicylate,
- Butyl Methoxydibenzoylmethane,
- Ethylhexyl Methoxycinnamate,
- Octocrylene,
- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
- Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,
- Benzophenone-3,
- Benzophenone-4,
- Benzophenone-5,
- Benzimidazilate,
- Anisotriazine,
- Ethylhexyl Triazole,
- Diethylhexyl Butamido Triazole,
- 2,4,5-Tris(di-isobutyl-4'-aminobenzalmalonat)-s-triazin,
- Methylene bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol,
- Drometrizole Trisiloxane,

und deren Gemischen.

[0034] Die erfindungsgemäßen kosmetische Zusammensetzungen können ferner Bräunungsmittel und/oder Stoffe zur künstlichen Braunfärbung der Haut (Selbstbräunungsmittel) wie Dihydroxyaceton (DHA) enthalten.

[0035] Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzungen können auch ein oder mehrere anorganische Pigmente enthalten, insbesondere umhüllte oder nicht umhüllte Nanopigmente von Metalloxiden, wie beispielsweise Nanopigmente von Titanoxid in amorpher oder kristallisierter (Rutil und/oder Anatas) Form, von Eisenoxid, Zinkoxid, Zirconiumoxid oder Ceroxid. Die Nanopigmente haben eine mittlere Partikelgröße von 5 bis 100 nm und vorzugsweise 10 bis 50 nm und sind alle an sich bekannte UV-Schutzmittel.

[0036] Die Nanopigmente können mit bekannten Stoffen zur Umhüllung umhüllt sein, wie beispielsweise Aluminiumoxid und/oder Aluminiumstearat.

[0037] Solche umhüllten oder nicht umhüllten Nanopigmente sind beispielsweise in den Patentanmeldungen EP-A-0 518 772 und EP-A-0 518 773 beschrieben worden.

[0038] Die kosmetischen Zusammensetzungen können ferner übliche Formulierungshilfsstoffe enthalten, wie Fettsubstanzen, physiologisch akzeptable organische Lösungsmittel, Silicone, grenzflächenaktive Stoffe, anionische, kationische, nichtionische oder amphotere Polymere oder deren Gemische, Verdickungsmittel, Antioxidantien, Trübungsmittel, Stabilisatoren, Schaumverhütungsmittel, Parfums, Konservierungsmittel, Füllstoffe, Maskierungsmittel, Treibmittel, pH-Regler, Farbmittel und deren Gemische.

[0039] Sie können ferner einen oder mehrere kosmetische Wirkstoffe enthalten, die beispielsweise unter den beruhigenden Stoffen, Hydroxsäuren, Vitaminen, Hydratisierungsmitteln, Emollientien, Radikalfängern für freie Radikale, Substanz P-Antagonisten, entzündungshemmenden Wirkstoffen und den Gemischen dieser Verbindungen ausgewählt sind.

[0040] Die Fettsubstanzen können aus einem Öl oder einem Wachs oder deren Gemischen bestehen und sie umfassen auch Fettsäuren, Fettalkohole und Fettsäureester. Die Öle können unter den tierischen, pflanzlichen, mineralischen oder synthetischen Ölen ausgewählt werden, insbesondere Vaselineöl, Paraffinöl, flüchtigen oder nicht flüchtigen Siliconölen, Isoparaffinen, Polyolefinen, fluorierten und perfluorierten Ölen. In gleicher Weise können die Wachse unter den tierischen, fossilen, pflanzlichen, mineralischen oder synthetischen

Wachsen ausgewählt werden, die an sich bekannt sind.

[0041] Von den organischen Lösungsmitteln können die niederen Alkohole und Polyole angegeben werden, wie Ethanol, Isopropanol, Propylenglycol, Glycerin und Sorbit.

[0042] Die Verdickungsmittel können insbesondere unter den Guargummen und Cellulosen, die modifiziert oder nicht modifiziert sind, ausgewählt werden, wie beispielsweise hydroxypropyliertem Guargummi, Methylhydroxyethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose oder auch Hydroxyethylcellulose.

[0043] Der Fachmann wird natürlich die gegebenenfalls vorliegende(n) zusätzliche(n) Verbindung(en) und/oder deren Mengenanteile so auswählen, dass die mit der Erfindung verbundenen vorteilhaften Eigenschaften und insbesondere die Unlöslichkeit der UV-Filter durch den beabsichtigten Zusatz oder die Zusätze nicht beeinträchtigt werden.

[0044] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können nach Verfahren hergestellt werden, die dem Fachmann bekannt sind, insbesondere Verfahren, die für die Herstellung von Emulsionen vom Öl-in-Wasser-Typ oder Wasser-in-Öl-Typ vorgesehen sind.

[0045] Die Zusammensetzung kann insbesondere als einfache oder komplexe Emulsion (O/W, W/O, O/W/O oder W/O/W), beispielsweise als Creme, Milch, Gel oder Gelcreme, Pulver oder fester Stift vorliegen und sie kann gegebenenfalls als Aerosol konfektioniert sein und in Form eines Schaums oder Sprays vorliegen.

[0046] Wenn es sich um eine Emulsion handelt, kann die wässrige Phase der Emulsion eine nichtionische Vesikeldispersion enthalten, die nach bekannten Verfahren hergestellt wird (Bangham, Standish and Watkins, J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2 315 991 und FR 2 416 008).

[0047] Die erfindungsgemäße kosmetische Zusammensetzung kann als Zusammensetzung zum Schutz der menschlichen Epidermis oder der Haare gegen UV-Strahlung, als Sonnenschutzmittel oder auch als Produkt zum Schminken verwendet werden.

[0048] Wenn die erfindungsgemäße kosmetische Zusammensetzung für den Schutz der menschlichen Epidermis gegen UV-Strahlung oder als Sonnenschutzmittel verwendet wird, kann sie als Suspension oder Dispersion in Lösungsmitteln oder Fettsubstanzen, als nichtionische Vesikeldispersion oder auch in Form einer Emulsion und vorzugsweise einer Emulsion vom Öl-in-Wasser-Typ, wie als Creme oder Milch, in Form einer Pomade, als Gel, Gelcreme, fester Stift, Stick, Pulver, Aerosolschaum oder Spray vorliegen.

[0049] Wenn die erfindungsgemäße kosmetische Zusammensetzung zum Schutz der Haare gegen UV-Strahlung verwendet wird, kann sie als Haarwaschmittel, Lotion, Gel, Emulsion, nichtionische Vesikeldispersion vorliegen und beispielsweise eine Zusammensetzung sein, die ausgespült wird, vor oder nach der Haarwäsche, vor oder nach einer Entfärbung oder Färbung, vor, während oder nach einer dauerhaften Verformung oder Entkräuselung aufgetragen wird, eine Frisierlotion, ein Frisiergele, eine Behandlungslotion, ein Behandlungsgel, eine Lotion oder ein Gel zum Fönen oder für Wasserwellen, eine Zusammensetzung für die dauerhaften Verformung oder Entkräuselung, Färbung oder Entfärbung der Haare.

[0050] Wenn die Zusammensetzung als Produkt zum Schminken der Wimpern, Augenbrauen oder der Haut verwendet wird, wie als Creme zur Behandlung der Epidermis, Make-up, Lippenstift, Lidschatten, Wangenrouge, Mascara oder Lidstrichstift, der auch als "Eyeliner" bezeichnet wird, kann sie in fester oder pastöser, wasserfreier oder wässriger Form vorliegen, wie als Öl-in-Wasser-Emulsion, Wasser-in-Öl-Emulsion, nichtionische Vesikeldispersion oder Suspension.

[0051] Bei den erfindungsgemäßen Sonnenschutzformulierungen, die einen Träger vom Typ einer Öl-in-Wasser-Emulsion enthalten, kann die wässrige Phase im Allgemeinen beispielsweise 50 bis 95 Gew.-% und vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, die Ölphase 5 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, und der oder die (Co)emulgator(en) 0,5 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, ausmachen.

[0052] Die unlöslichen Filter der vorliegenden Erfindung können auch zum Schutz von Materialien, wie organischen oder anorganischen Gläsern oder Kunststoffen verwendet werden, die gegenüber UV-Strahlung und insbesondere Sonnenlicht empfindlich sind. Die Partikel werden dann in einer wirksamen Menge auf das zu schützende Material aufgebracht oder in das Material eingebracht.

[0053] Die Erfindung bezieht sich auch ein nicht therapeutisches Verfahren zum Schutz der Haut und/oder der Haare gegen UV-Strahlung und insbesondere Sonnenlicht, das darin besteht, auf die Haut oder die Haare eine wirksame Menge der oben definierten kosmetischen Zusammensetzung oder einer oben definierten Verbindung der Formel (I) oder (II) aufzubringen.

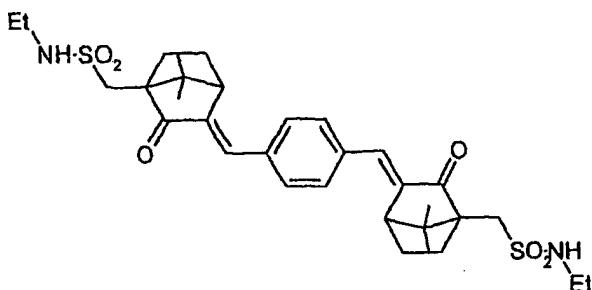
[0054] Die Erfindung bezieht sich schließlich auch auf ein nicht therapeutisches Verfahren zur Kontrolle der Farbänderung der Haut durch UV-Strahlung, das darin besteht, auf die Haut eine wirksame Menge der oben definierten kosmetischen Zusammensetzung oder einer oben definierten Verbindung nach Formel (I) oder (II) aufzubringen.

[0055] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele für Verbindungen

Beispiel 1

Synthese von Ethyl-1,4-phenylen-bis-3,3'-methylidencampher-10,10'-sulfonamid

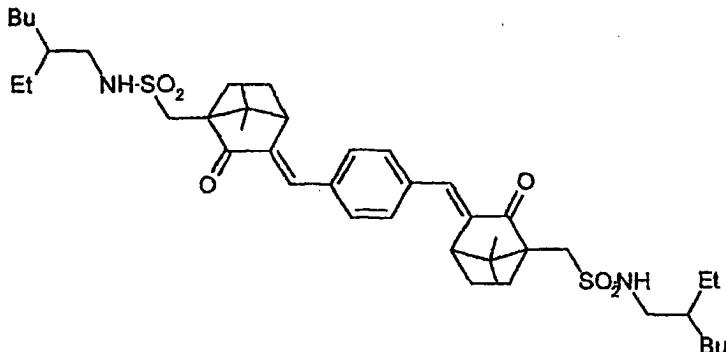


[0056] Das Dinatriumsalz von 1,4-Phenylen-bis-3,3'-methylidencampher-10,10'-sulfonsäure (12,1 g, 0,02 mol) wird in 50 ml trockenem DMF suspendiert. Die Temperatur steigt auf 32°C. Dann gibt man Ethylamin (4,5 g, 0,1 mol) und anschließend Triethylamin (4,9 g, 0,044 mol) zu. Man röhrt eine Stunde. Dann gießt man das abgekühlte Reaktionsmedium in 100 ml Wasser. Der erhaltene Feststoff wird filtriert, mit Wasser und anschließend einem Gemisch Aceton/Wasser gewaschen, wodurch das Ethyl-1,4-phenylen-bis-3,3'-methylidencampher-10,10'-sulfonamid (5 g, Ausbeute: 80%) in Form eines weißen Pulvers (Pf 165°C) anfällt:

- UV (Lösung in DMSO/CH₂Cl₂): $\lambda_{\max} = 342$ nm, $\epsilon_{\max} = 40350$, E1% = 654
- Elementaranalyse für C₃₂H₄₄Na₂O₆S₂
- berechnet: C 62,31 H 7,19 N 4,54 O 15,56 S 10,40
- gefunden: C 62,78 H 7,14 N 4,21 O 16,12 S 10,62

Beispiel 2

Synthese des 2-Ethylhexyl-1,4-phenylen-bis-3,3'-methylidencampher-10,10'-sulfonamids



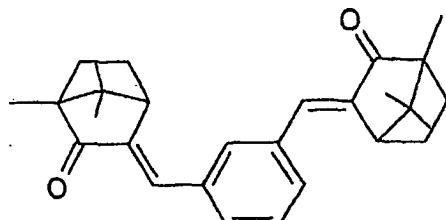
[0057] Das Dinatriumsalz von 1,4-Phenylen-bis-3,3'-methylidencampher-10,10'-sulfonsäure (12,1 g, 0,02 mol) wird in 50 ml trockenem DMF suspendiert. Die Temperatur steigt auf 32°C. Dann gibt man 2-Ethylhexylamin (5,6 g, 0,044 mol) und anschließend Triethylamin (4,9 g, 0,044 mol) zu. Man röhrt eine Stunde. Man extrahiert mit Dichlormethan, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet sie und verdampft das Lösungsmittel. Das erhaltene sehr dickflüssige Öl kristallisiert in Ethanol, sodass man das 2-Ethylhexyl-1,4-phenylen-bis-3,3'-methylidencampher-10,10'-sulfonamid erhält.

len-bis-3,3'-methylidencampher-10,10'-sulfonamid (30 g, Ausbeute: 64%) in Form eines weißen Pulvers (Pf 165°C) erhält:

- UV (Lösung in CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} = 342 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 41\,000$, E1% = 522
- Elementaranalyse für $\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$
- berechnet: C 67,35 H 8,67 N 3,51 O 12,25 S 8,16
- gefunden: C 67,40 H 8,55 N 3,21 O 12,67 S 7,70

Beispiel 3

Synthese von 1,3-Phenylen-bis(3-methylidencampher)

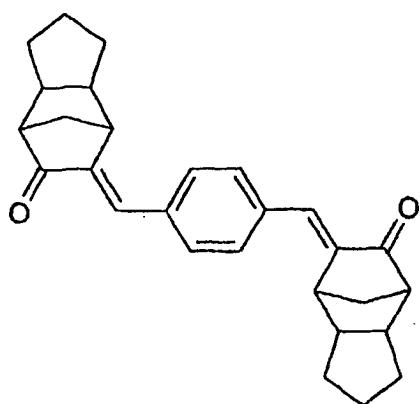


[0058] In einen mit einem Dean Stark ausgerüsteten Kolben gibt man Campher (33,5 g, 0,22 mol) und Kalium-t-buylat in Pulverform (24,7 g, 0,22 mol) in 250 ml trockenem Toluol. Das Gemisch wird auf Rückflusstemperatur erwärmt und man behält diese Temperatur 1 Stunde bei. Man kühl auf 40°C ab und gibt dann tropfenweise während einer Stunde in 200 ml trockenem Toluol gelösten Isophthalaldehyd (13,4 g, 0,1 mol) zu. Man erwärmt das Gemisch 3,5 h auf Rückflusstemperatur, wobei das gebildete Wasser entfernt wird. Das Gemisch wird abgekühlt und man gießt es auf Eis, das 25 ml konzentrierte Salzsäure enthält. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert, das Lösungsmittel wird verdampft. Die erhaltene Masse wird an einer Kieselgelsäule gereinigt (Elutionsmittel: CH_2Cl_2) und dann in Cyclohexan umkristallisiert, wodurch man den 1,3-Phenylen-bis(3-methylidencampher) (10,4 g, Ausbeute: 25%) in Form eines weißen Pulvers (Pf 152°C) erhält.

- UV (Lösung in CHCl_3): $\lambda_{\max} = 295 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 41\,500$, E1% = 1 040
- Elementaranalyse für $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_2$
- berechnet: C 83,54 H 8,51 O 7,95
- gefunden: C 83,48 H 8,50 O 8,25

Beispiel 4

Synthese von 1,4-Phenylen-bis(methyliden-ketotricyclodecan)

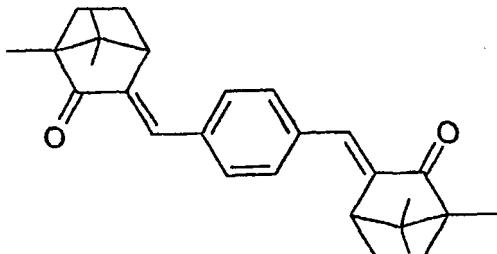


[0059] Man gibt in einen mit einem Kühler, einem Tropftrichter, einem Thermometer und einer Stickstoffzuführung ausgestatteten Kolben 8-Oxotricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (22 g, 0,15 mol) und 200 ml Toluol und erwärmt auf Rückflusstemperatur. Man gibt Natriummethylat (9,72 g, 0,18 mol) zu. Man röhrt 20 Minuten. Dann gibt man tropfenweise während einer Zeitspanne von 2 Stunden p-Terephthalaldehyd (8,04 g, 0,06 mol) gelöst in einem Gemisch von 50 ml Toluol und 10 ml Methanol zu. Man erwärmt 3 Stunden auf Rückflusstemperatur, man kühl ab und gießt in Wasser. Die organische Phase wird getrocknet und konzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird in 500 ml eines Gemisches von Dichlormethan und Isopropylether 2:3 umkristallisiert, wodurch das 1,4-Phenylen-bis(methyliden-ketotricyclodecan) (4,2 g, Ausbeute: 81%) in Form eines weißen Pulvers anfällt (Pf = 235–236°C).

- UV (Lösung in CHCl_3): $\lambda_{\max} = 340 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 43\,100$, E1% = 1 080
- Elementaranalyse für $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_2$
- berechnet: C 84,38 H 7,59 O 8,03
- gefunden: C 84,19 H 7,68 O 8,14

Beispiel 5

Synthese von 1,4-Phenylen-bis(3-methylidencampher)



[0060] In einen vollständig ausgerüsteten Kolben gibt man Campher (66,98 g, 0,44 mol) und Natriummethylat in Pulverform (23,76 g, 0,44 mol) in 100 ml trockenem Toluol. Das Gemisch wird auf Rückflusstemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur 1 Stunde belassen. Dann gibt man tropfenweise während 2 Stunden Terephthalaldehyd (26,8 g, 0,2 mol) zu, der in der Wärme in einem Gemisch von 100 ml trockenem Toluol, 10 ml Pyridin und 16 ml Methanol gelöst wurde. Das Methanol wird abdestilliert und man hält die Temperatur von 110°C 8 Stunden. Das Reaktionsmedium wird auf Eis gegossen und mit Diethylether extrahiert. Der Feststoff wird in Diethylether umkristallisiert, wodurch nach dem Trocknen der 1,4-Phenylen-bis(3-methylidencampher) (23 g, Ausbeute 13%) in Form eines weißen Pulvers anfällt (Pf 234°C).

- UV (Lösung in CHCl_3): $\lambda_{\max} = 337 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 38\,720$, E1% = 960
- Elementaranalyse für $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_2$
- berechnet: C 83,54 H 8,51 O 7,95
- gefunden: C 83,54 H 8,56 O 7,91

Herstellung einer wässrigen Dispersion des Filters:

[0061] Man stellt eine 50%ige Dispersion des unlöslichen Filters in Gegenwart von 1% Alkylpolyglucosid (APG), das von der Firma Henkel unter der Marke Plantaren im Handel erhältlich ist, in Wasser her.

Herstellung der Vordispersion:

[0062] In einem 50-ml-Becherglas gibt man kleine Portionen des Pulvers in das Gemisch aus Wasser + APG, das zuvor homogenisiert wurde. Man lässt 45 min Ultraschall einwirken, um das Pulver gut zu benetzen.

Zerkleinern:

[0063] Verwendetes Material: Kugelmühle vom Typ Recht MM200, der von der Firma Recht im Handel ist, 25-Milliliter-Behälter, 2 Stahlkugeln von 2 cm Durchmesser.

[0064] Man gibt die zuvor erhaltene Vordispersion in den Behälter des Zerkleinerungsvorrichtung, der die Kugeln enthält. Die Zerkleinerung erfolgt während 1 Stunde mit einer Frequenz von 15.

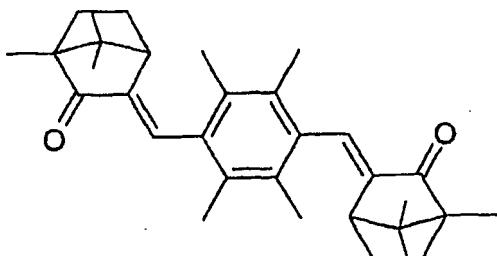
Charakterisierung:

[0065] Die mit der gemäß Beispiel 5 hergestellten erfindungsgemäßen Verbindung erhaltene Dispersion wird mit einem Granulometer vom Typ Mastersizer 2000 der Firma Malvern charakterisiert.

[0066] Der mittlere Durchmesser der zahlenmittleren Verteilung ist:
 $d = 0,77 \mu\text{m}$ für das in dem verwendeten Gerät eine Stunde zerkleinerte Produkt.

Beispiel 6

Synthese von (2,3,5,6-Tetramethyl)-1,4-phenylen-bis(3-methylidencampher)

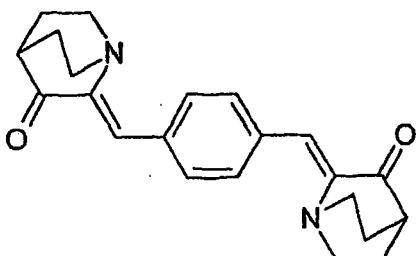


[0067] In einen vollständig ausgerüsteten Kolben gibt man Campher (40 g, 0,264 mol), Natriumhydroxid in Plätzchenform (9,6 g, 0,24 mol) und 2,3,5,6-Tetramethyl-terephthalaldehyd (22,82 g, 0,12 mol) in 200 ml trockenen Toluol. Das Gemisch wird auf Rückflusstemperatur erwärmt und 96 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Man gießt das Reaktionsmedium auf Eis und extrahiert mit Chloroform. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtern, Trocknen und Hindurchleiten durch Kieselsäure (Elutionsmittel: Toluol) erhält man den (2,3,5,6-Tetramethyl)-1,4-phenylen-bis(3-methylidencampher) (14,3 g, Ausbeute: 26%) in Form eines weißen Pulvers.

- UV (Lösung in CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 286 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 12\,200$, E1% = 270
- Elementaranalyse für $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_2$
- berechnet: C 83,79 H 9,23 O 7,05
- gefunden: C 83,59 H 9,24 O 6,98

Beispiel 7

Synthese von 1,4-Phenylen-bis(2-methyliden-chinuclidinon)

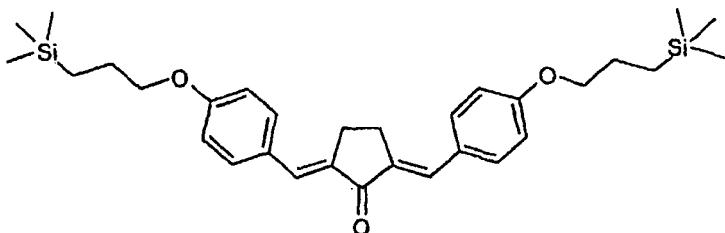


[0068] In einen vollständig ausgerüsteten Kolben gibt man Chinuclidinon-Hydrochlorid (32 g, 0,2 mol) in 100 ml Wasser. Man gibt eine Natriumhydroxidlösung (64 g in 200 mol Wasser) zu. Man erwärmt unter Stickstoff auf 80°C und gibt während 30 Minuten Terephthalaldehyd (12,06 g, 0,09 mol) gelöst in 150 ml heißem Ethanol zu. Es fällt einer gelber Niederschlag aus. Man belässt 4 Stunden auf Rückflusstemperatur. Man kühl ab, filtriert und wäscht den Feststoff mit Wasser. Nach dem Trocknen unter Vakuum erhält man das 1,4-Phenylen-bis(2-methyliden-chinuclidinon) (21,5 g, Ausbeute: 69%) in Form eines hellgelben Pulvers ($\text{Pf} > 270^\circ\text{C}$).

- UV (Lösung in DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 346 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 29\,600$, E1% = 850
 $\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 25\,000$, E1% = 717
- Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$
- berechnet: C 75,83 H 6,94 N 8,04 O 9,18
- gefunden: C 75,45 H 7,08 N 8,00 O 9,37

Beispiel 8

Synthese von 2,5-Bis[4-(3-trimethylsilylpropyloxy)-benzyliden]cyclopentanon



a) Erster Schritt: Herstellung des 4-(3-Trimethylsilylpropyloxy)benzaldehyden:

[0069] In ein Gemisch aus 4-Hydroxybenzaldehyd (24,4 g, 0,2 mol) und Kaliumcarbonat (30,4 g, 0,22 mol) in 150 ml trockenem DMF, das unter Stickstoff auf 120°C erwärmt wurde, gibt man während 10 Minuten tropfenweise 3-Chlorpropyltrimethylsilan (33,14 g, 0,22 mol). Man belässt das Gemisch 2,5 h auf 120–130°C. Man kühl ab und gießt das Reaktionsgemisch in Eiswasser. Die wässrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und unter Vakuum konzentriert. Nach Destillieren unter Vakuum (0,2 mm Hg) erhält man 40,5 g (Ausbeute: 86%) 4-(3-Trimethylsilylpropyloxy)-benzaldehyd in Form eines farblosen Öls, das bei 110–114°C übergeht und das im folgenden Schritt als solches verwendet wird.

Zweiter Schritt: Herstellung des Derivats des Beispiels 8:

[0070] In einem Gemisch aus dem zuvor hergestellten Produkt (26,2 g, 0,105 mol) und Cyclopentanon (42, g, 0,05 mol) in 200 ml Methanol gibt man unter Stickstoff bei 35°C unter Rühren tropfenweise während 15 min 4,2 g Natriumhydroxid (0,105 mol) gelöst in 22 ml Wasser. Man erwärmt 6 Stunden auf Rückflusstemperatur. Nach dem Abkühlen filtriert man den erhaltenen gelben Niederschlag und wäscht ausgiebig mit Wasser. Nach dem Trocknen erhält man 25 g (Ausbeute: 96%) des Derivats des Beispiels 8 in Form eines gelben Feststoffs.

- Schmelzpunkt: 205–207°C
- UV (Lösung in CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 391 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 49\ 100$, E1% = 940
- Elementaranalyse für $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{Si}_2$
- berechnet: C 71,49 H 8,51 Si 10,78
- gefunden: C 71,15 H 8,78 Si 10,47.

Beispiel für eine kosmetische Zusammensetzung

Öl-in-Wasser-Creme

Gemisch aus Cetylstearylalkohol und ethoxyliertem (33 EO) Cetylstearylalkohol 80/20 (SINNOWA® AO-HENKEL)

Gemisch aus Glycerylmono- und -distearat (CERA-SYNT® SD-V ISP)

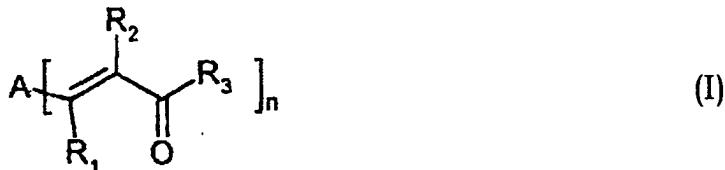
Cetylalkohol	1,5 g
Polydimethylsiloxan (DOW CORNING 200 FLUID® – DOW CORNING)	1,5 g
Benzoat von $\text{C}_{12}\text{-C}_{15}$ -Alkoholen (WITTCONOL TN – WITCO)	15 g
1,4-Phenyl-bis(3-methyliden)-campher, zerkleinert in wässriger Dispersion von 50%, gemäß Beispiel 5	10 g
Glycerin	20 g
Konservierungsmittel	qs
entmineralisiertes Wasser	ad 100 g

[0071] Die Fettphase und die wässrige Phase werden getrennt voneinander auf 70°C erwärmt, worauf die Ölphase unter Rühren in die wässrige Phase eingebracht wird. Man röhrt weitere etwa 15 min und lässt langsam unter Rühren abkühlen, bis die Zusammensetzung auf Raumtemperatur zurückgekommen ist.

[0072] Die Wirksamkeit der Zusammensetzung wird in vitro mit einem Spektroradiometer Typ SPF 290 von der Firma Optometrics gemäß der Methode von Diffey und Robson (B. L. Diffey et al., J. Soc. Cosmet. Chem., 40, 127–133 (1989)) an einer mit einem Transpore®-Band bedeckten Quarzträger ermittelt. Der Lichtschutzfaktor (LFS) beträgt $3,0 \pm 0,3$.

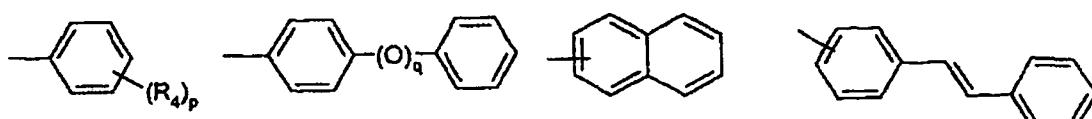
Patentansprüche

1. Unlösliche organische Verbindung vom Typ Arylvinylenketon, die die UV-Strahlung filtert und in Form von Partikeln mit einer mittleren Größe von 10 nm bis 5 µm vorliegt und einer der folgenden Formeln (I) und (II) entspricht:



worin bedeuten:

- n = 1 oder 2,
- A in der Formel (I), wenn n 1 bedeutet, oder in der Formel (II) eine Arylgruppe, die unter den folgenden Formeln (a) bis (d) ausgewählt ist, oder in der Formel (I), wenn n 2 bedeutet, eine Gruppe, die unter den folgenden Formeln (e) bis (h) ausgewählt ist:

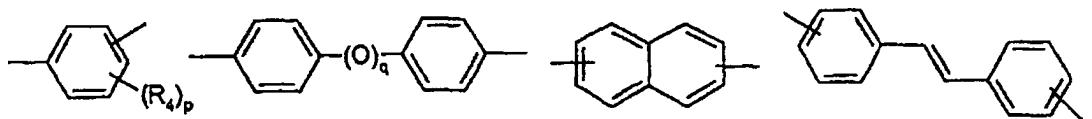


(a)

(b)

(c)

(d)



(e)

(f)

(g)

(h)

worin bedeuten:

- die Symbole R₄ jeweils unabhängig eine Gruppe OH, ein Halogenatom, eine geradkettige oder verzweigte C₁₋₆-Alkylgruppe, die gegebenenfalls ein Siliciumatom enthält, eine geradkettige oder verzweigte C₁₋₆-Alkoxygruppe, die gegebenenfalls ein Siliciumatom enthält, eine geradkettige oder verzweigte C₁₋₆-Alkoxycarbonylgruppe oder eine geradkettige oder verzweigte C₁₋₆-Alkylsulfonamidgruppe, die gegebenenfalls ein Siliciumatom enthält, oder eine Aminosäurefunktion,
- p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4,
- q 0 oder 1,
- R₁ Wasserstoff oder eine OH-Gruppe,
- R₂ Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte C₁₋₆-Alkylgruppe, die gegebenenfalls eine Siliciumatom enthält, eine Cyanogruppe, eine C₁₋₆-Alkylsulfonylgruppe oder eine Phenylsulfonylgruppe,
- R₃ eine geradkettige oder verzweigte C₁₋₆-Alkylgruppe, die gegebenenfalls ein Siliciumatom enthält, oder eine Phenylgruppe, die einen Bicyclus bilden und gegebenenfalls mit einer oder zwei Gruppen R₄ substituiert sein kann,
- oder R₂ und R₃ bilden gemeinsam einen monocyclischen, bicyclischen oder tricyclischen C₂₋₁₀-Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls mit einem oder mehreren Stickstoffatomen, Schwefelatomen und Sauerstoffatomen unterbrochen ist und gegebenenfalls ein weiteres Carbonyl enthalten kann und gegebenenfalls mit einer

geradkettigen oder verzweigten C₁₋₈-Alkylsulfonamidgruppe substituiert ist und gegebenenfalls ein Siliciumatom oder eine Aminosäurefunktion aufweisen kann; mit der Maßgabe, dass R₂ und R₃ keinen Campherring bilden, wenn n 1 ist.

2. Unlösliche organische Verbindung der Formel (I) mit n = 1 gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie unter den Styrylketonen, Benzylidencineolen, Benzylidenchromanonen, Benzylidenthiochromanonen, Benzylidenchinuclidinonen, Benzylidencycloalkanonen, Benzylidenhydantoinen, Benzylidenindanonen, Benzylidentetralonen, Benzylidenfuranonen, Benzylidenbenzofuranonen, Benzylidenindandionen, Benzylidenbenzothiofuranonen, Benzylidenbarbiturverbindungen, Benzylidenpyrazolonen, Benzylidenimidazolonen, Chalkonen und Benzylidenonen ausgewählt ist.

3. Unlösliche organische Verbindung der Formel (I) mit n = 2 gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie unter den Phenylen-bis-methyliden-norcamphern, Phenylen-bis-methylidencamphern, Phenylen-bis-methylidencamphersulfonamiden, Phenylen-bis-methylidencineolen, Phenylen-bis-methyliden-ketotri-cyclodekanen, Bisphenylenalkylenketonen, Phenylen-bis-methylidenfuranonen und Phenylen-bis-methyliden-chinuclidinonen ausgewählt ist.

4. Unlösliche organische Verbindung der Formel (II) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie unter den Bisbenzylidencycloalkanonen und γ -Pyronen ausgewählt ist.

5. Unlösliche organische Verbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form von Partikeln mit einer mittleren Größe von 10 nm bis 5 μ m und vorzugsweise 20 nm bis 2 μ m vorliegt.

6. Kosmetische Zusammensetzung, die mindestens eine unlösliche organische Verbindung, die die UV-Strahlung filtert, nach einem der vorhergehenden Ansprüche in einem kosmetisch akzeptablen Träger enthält.

7. Kosmetische Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der unlöslichen organischen Verbindung, die die UV-Strahlung filtert, im Bereich von 0,1 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der kosmetischen Zusammensetzung, liegt.

8. Kosmetische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner ein oder mehrere organische Sonnenschutzfilter enthält, die im UV-A- und/oder UV/B-Bereich wirksam sind und von den Filtern nach den Ansprüchen 1 bis 5 verschieden sind.

9. Kosmetische Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Sonnenschutzfilter unter den folgenden Verbindungen ausgewählt sind: Ethylhexyl Salicylate, Butyl Methoxy-dibenzoylmethane, Ethylhexyl Methoxycinnamate, Octocrylene, Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid, Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid, Benzophenone-3, Benzophenone-4, Benzophenone-5, 4-Methylbenzylidene Camphor, Benzimidazilate, Anisotiazine, Ethylhexyl Triazole, Diethylhexyl Butamido Triazole, 2,4,6-Tris-(diisobutyl-4'-aminobenzalmalonat)-s-triazin, Methylene bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol, Drometrizole Trisiloxane und den Gemischen dieser Verbindungen.

10. Kosmetische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner ein oder mehrere anorganische Pigmente enthält.

11. Kosmetische Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Pigmente unter den Nanopigmenten von Metalloxiden, wie Titanoxid, Eisenoxid, Zinkoxid, Zirconiumoxid und Ceroxid, die gegebenenfalls umhüllt sind, und deren Gemischen ausgewählt sind.

12. Kosmetische Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopigmente eine mittlere Partikelgröße von 5 bis 100 nm und vorzugsweise 10 bis 50 nm aufweisen.

13. Kosmetische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner mindestens ein Bräunungsmittel und/oder Mittel zur künstlichen Braunfärbung der Haut enthält.

14. Kosmetische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner einen oder mehrere Hilfsstoffe für die Formulierung enthält, die unter den Fettsubstanzen, physiologisch akzeptablen organischen Lösungsmitteln, Verdickungsmitteln, Antioxidantien, Trübungsmitteln, Stabili-

satoren, Schaumverhütungsmitteln, Parfums, Konservierungsmitteln, Füllstoffen, Maskierungsmitteln, Triebmitteln, pH-Reglern, Farbmitteln und deren Gemischen ausgewählt sind.

15. Kosmetische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner einen oder mehrere kosmetische Wirkstoffe enthält, die unter den Vitaminen, beruhigenden Stoffen, Hydroxysäuren, Hydratisierungsmitteln, Emollientien, Radikalfängern für freie Radikale, Substanz P-Antagonisten, entzündungshemmenden Wirkstoffen und den Gemischen dieser Verbindungen ausgewählt sind.

16. Kosmetische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine kosmetische Zusammensetzung, die für den Schutz der Haut oder der Haare vorgesehen ist, ein Sonnenschutzmittel oder ein Produkt zum Schminken ist.

17. Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zum Schutz von UV-empfindlichen Materialien und insbesondere Materialien, die gegenüber Sonnenlicht empfindlich sind.

18. Zusammensetzung, die zum Schutz eines UV-empfindlichen Materials und insbesondere eines Materials, das gegenüber Sonnenlicht empfindlich ist, vorgesehen ist, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in einer wirksamen Menge enthält.

19. Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 für die Herstellung eines Arzneimittels, das für die Vorbeugung gegen die schädlichen Wirkungen der UV-Strahlung vorgesehen ist.

20. Nichttherapeutisches Verfahren zum Schutz der Haut oder der Haare gegen UV-Strahlung und insbesondere Sonnenlicht, dadurch gekennzeichnet, dass es darin besteht, auf die Haut oder die Haare eine wirksame Menge einer kosmetischen Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 16 oder einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 aufzubringen.

21. Nichttherapeutisches Verfahren zur Kontrolle der durch UV-Strahlung verursachten Farbänderung der Haut, dadurch gekennzeichnet, dass es darin besteht, auf die Haut eine wirksame Menge einer kosmetischen Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 15 oder einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 aufzutragen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen