

(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  
25. Juli 2013 (25.07.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2013/107624 A2**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:** Nicht klassifiziert
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2013/000084
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
12. Januar 2013 (12.01.2013)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
20 2012 000 469.7  
19. Januar 2012 (19.01.2012) DE
- (71) **Anmelder:** BK GIULINI GMBH [DE/DE]; Giulinistrasse  
2, 67065 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder:** STAFFEL, Thomas; Auf der Hohl 4, 67269  
Grünstadt (DE). THAUERN, Henrike; Diemstrasse 40,  
69469 Weinheim (DE). BRIX, Gabriele; Bürgermeister-  
Grünzweig Str. 9, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (74) **Anwalt:** WAGNER, Jutta; Zellentin & Partner,  
Rubensstrasse 30, 67061 Ludwigshafen/Rhein (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.

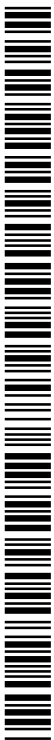
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI,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

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

**Veröffentlicht:**

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz  
2 Buchstabe g)*



WO 2013/107624 A2

(54) **Title:** COSMETIC ADDITIVE CONTAINING ALKALI POLYPHOSPHATES

(54) **Bezeichnung :** KOSMETIKZUSATZMITTEL ENTHALTEND ALKALIPOLYPHOSPHATE

(57) **Abstract:** The invention relates to cosmetic additives which have a complexing, dispersing, and antimicrobial effect. The invention is characterized in that the cosmetic additives comprise at least one linear alkali polyphosphate with a chain length of at least 3.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft Kosmetikzusatzmittel, welche eine komplexierende, dispergierende und antimikrobieller Wirkung aufweisen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie zumindest ein lineares Alkalipolyphosphat mit einer Kettenlänge von mindestens 3 umfassen.

### Kosmetikzusatzmittel enthaltend Alkalipolyphosphate

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

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

Tabelle 1

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

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

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

Gemäß DE 199 00 192 A1 sollen Phosphate, genannt werden Diphosphat, Triphosphat und Polyphosphat, in Salben, Cremes, Make-Up, Lippenstift zur Vorbeugung und Heilung von Pilzbefall der Haut zugegeben werden. Einen  
5 Wirksamkeitsnachweis bleibt die DE 199 00 192 A1 schuldig.

In der DE 690 08 168 T2 wird ein Zusatz von Phosphaten zu Sonnenschutzmittel enthaltend Titandioxid als UVA Filter beschrieben. Die in einer Menge von 0,025 bis 30 Gew.-% zugesetzten Phosphationen assoziieren mit den  $\text{TiO}_2$  Partikeln  
10 spontan, d.h. es bildet sich eine Beschichtung aus Phosphaten auf der Oberfläche der  $\text{TiO}_2$  Partikel, welche Verfärbungen durch das  $\text{TiO}_2$  verhindert. Der DE 690 08 168 T2 lässt sich eine gleiche Wirksamkeit aller Phosphate entnehmen.

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

Es wurde nun überraschend gefunden, dass lineare Alkalipolyphosphate in einer  
20 solchen kosmetischen Formulierung, mit oder ohne Beschichtung der  $\text{TiO}_2$  Partikel mit Phosphaten, sowohl einen signifikanten antimikrobiellen Effekt, als auch eine sehr wirksame Dispergierung bei gleichzeitiger Komplexierung von Ionen bewirken.

Die vorliegende Erfindung löst daher die obigen Probleme durch ein Kosmetik-  
25 zusatzmittel mit komplexierender, dispergierender und antimikrobieller Wirkung, welches zumindest ein lineares Alkalipolyphosphat mit einer Kettenlänge von mindestens 3 umfasst.

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

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

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

Alkalipolyphosphate lassen sich auch durch den P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt und den pH-Wert ihrer wässrigen Lösung charakterisieren. Erfindungsgemäß liegt der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Gehalt im Bereich von von 58 - 71 %, bevorzugt im Bereich von 60 bis 70 % und insbesondere im Bereich von 62 bis 70 %. Vorzugsweise liegt der pH-Wert einer  
25 wässrigen Lösung der erfindungsgemäß enthaltenen Alkalipolyphosphate im Bereich von 6,5, bis 8,5, insbesondere von 7 bis 7,5. Der pH-Wert der Alkalipolyphosphate wird durch das Verhältnis der Alkalimetallionen zum P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Gehalt bestimmt.

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

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

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

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

Weizenkeimöl, und tierische Fette wie Butter, Nerzöl, sowie natürliche Wachse wie Bienenwachs und Wollwachs.

Typischerweise enthält eine kosmetische Formulierung mit dem erfindungsgemäßen Additiv außerdem ein oder mehrere der folgenden Inhaltsstoffe:

- 5 - anionische Emulgatoren, z.B. Natriumcetylstearylsulfat oder Glycerin-Fettsäureverbindungen verestert mit Hydroxysäuren wie Milchsäure oder Zitronensäure oder Aminosäuren
- amphotere Emulgatoren, z.B. Betaine, Lecithine sowie Phospholipide und Eiweiße und deren Hydrolysate
- 10 - neutrale Emulgatoren, z.B. Phosphorsäurealkylester, Fettsäuren, Ester mehrwertiger Alkohole mit freien Hydroxylgruppen, Polyglycerinester und -ether, ethoxylierte Mono- und Diglyceride, Macrogolfettalkoholether, Macrogolfettsäureester, Partialfettsäureester von Zucker, Sorbitanfettsäureester, Macrogol-Sorbitan-Fettsäureester/Polysorbate, sowie natürliche Fettgemische mit
- 15 höher molekularen Alkoholen, Silikonderivate
- Koemulgatoren, Quasiemulgatoren bzw. Konsistenzgeber, wie z.B. Fettalkohole, Gummi Arabicum, natürliche Lipide (Wachse, Triglyceride), halbsynthetische Lipide (Wachse, Triglyceride, gehärtete Fette), synthetische Wachse oder Fette, freie Fettsäuren und Fettalkohole, Terpene, Sterole, gesättigte und ungesättigte
- 20 Kohlenwasserstoffe sowie Silikone
- Pigmente und Farbstoffe, wie z.B. Titandioxid, Aluminiumsilikate, Pigment Red, Pigment Violett, Pigment Yellow, Eisenoxide und -hydroxide, Bariumsulfat, Bentonit, Chromoxide, Calciumcarbonat, Kupferphthalocyanin, Ultramarin, Eisenoxid, Zinkoxid, Mangan(III)ammonium-Diphosphat
- 25 -Duftstoffe wie ätherische Öle, synthetische Duftstoffe
- Antioxidantien
- Komplexbildner
- Puffersubstanzen und/oder pH-Regulatoren
- Wirkstoffe wie z.B. UV-Filter, insbesondere Titandioxid oder Zinkoxid und solche

organischen Filter, die mit metallischen Kationen wie z.B. Eisen zu unerwünschten Verfärbungen führen, insbesondere Butylmethoxydibenzoylmethan

- Konservierungsstoffe, insbesondere z.B. Parabene, aber auch Benzoesäure, Benzoesäuresalze und -ester, Propionsäure und -salze, Salicylsäure und -salze,

5 Sorbinsäure und -salze, o-Phenylphenol, Natrium-o-Phenylphenylate, Chloro-  
butanol, 3-Acetyl-6-methyl-2,4(3H)-pyrandion und -salze, 5-Brom-5-nitro-dioxan,  
2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, Triclosan, Imidazolidinyl Urea, Poly(hexamethylen-

diguanid)-hydrochlorid, Phenoxyethanol, Quaternium 15, DMDM Hydantoin,

Benzylalkohol, Pirocton Olamine, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, o-Cymen-5-ol,

10 Methylchloro- oder Methylisothiazolinon, Chlotacetamid, Chlorhexidin,

Cetrimonium Chlorid oder Bromid, Diazolidinyl Urea, Chlorphenesin,

Natriumhydroxymethylaminoacetat.

Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Zusatzmittel für Rezepturen in denen Pigmente eingesetzt werden, insbesondere Rezepturen, in denen

15 Titandioxid Verwendung findet, wie z.B. Sonnenschutzformulierungen. Weiterhin ist es besonders geeignet für Rezepturen, in denen Kationen, wie Eisen, zu unerwünschten Verfärbungen führen können, insbesondere Rezepturen die Butylmethoxydibenzoylmethan enthalten, wie z.B. Sonnenschutz-formulierungen.

Außerdem bewährt es sich in kosmetischen Formulierungen, die möglichst

20 geringe Mengen an Konservierungsmitteln, wie Parabene, enthalten sollen.

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

Besonders vorteilhaft kann das erfindungsgemäße Zusatzmittel in Sonnenschutz-  
25 mitteln verwendet werden. Diese enthalten in einer geeigneten Grundlage zumindest einen Lichtschutzwirkstoff und das erfindungsgemäße Zusatzmittel.

Typischerweise enthalten sie weitere Additive wie Konservierungs-, Binde- und/oder Trübungsmittel, Viskositätsregler usw., meist sind Kombinationen davon

enthalten. Als Grundlage kommen an sich bekannte Emulsionen, Cremes, Salben, Gels usw. in Betracht. Das erfindungsgemäße Zusatzmittel ist insbesondere in die wässrige Phase einarbeitbar und deshalb besonders in Emulsionen vorteilhaft. Daher sind diese, sowohl als Öl-in-Wasser als auch als Wasser-in-Öl Emulsion, bevorzugte Grundlagen.

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

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

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

**Beispiel 1**

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

Tabelle 2

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

5

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

10

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

- 5 Die dynamischen Viskositäten dieser Rezepturen wurden nach 24 Stunden bei 25,4 °C mit Hilfe des Rotationsviskosimeters Thermo Haake Roto Visko 1 bei einer ungefähren Scherrate von  $10 \text{ s}^{-1}$  bestimmt und sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

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

- 10 Die so hergestellten Formulierungen waren nach dem Zentrifugentest stabil. Der Zusatz von Natriumpolyphosphaten bewirkte eine deutlich verbesserte Verteilung der  $\text{TiO}_2$  Teilchen, die im Mikroskop erkennbar war und an der niedrigeren Viskosität deutlich wird.

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

### Beispiel 2

Die antimikrobielle Wirkung der erfindungsgemäßen Polyphosphate wurde an einer einfachen Rezeptur untersucht, die in Tabelle 4 angegeben ist.

Tabelle 4

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

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

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

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

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

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

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

Tabelle 1: Anforderungen für Zubereitungen zur topischen Anwendung

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

In den Tabellen 6-10 sind die nach dem gewogenen arithmetischen Mittel aus den Messungen berechneten Koloniezahlen der verschiedenen getesteten

5 Emulsionen aufgeführt.

Tabelle 6: Keimzahlen in KbE/g für Escherichia coli

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

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

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

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

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

5 Tabelle 9: Keimzahlen in KbE/g für *Aspergillus niger*

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

Tabelle 10: Keimzahlen in KbE/g für *Candida Albicans*

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

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

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

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

**Beispiel 3**

Zum Nachweis einer Komplexierwirkung durch Phosphate werden Eisenionen eingesetzt, die in der Praxis z.B. durch Rohrleitungen, Mischer oder Rohstoffe in Rezepturen eingeschleppt werden können. Als Basisformulierung wurde die

5 Rezeptur einer Sonnenschutzformulierung mit Butylmethoxydibenzoylmethan eingesetzt. Dieser UVA-Filter bildet schon mit Spuren von Eisen einen intensiv roten Komplex. Die komplexierende Wirkung wurde an der folgenden Rezeptur untersucht:

Tabelle 11

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

Die Wasserphase der Rezeptur wurde vorbereitet, indem Phase B in Phase A aufgelöst wurde, bis eine homogene Phase vorlag. Diese wurde auf eine Temperatur von ca. 75-80 °C gebracht. Phase C wurde vorbereitet, indem Cosmedia Gel CC im Rest der Phase C aufgelöst wurde, bis eine homogene Phase vorlag. Diese wurde ebenfalls auf ca. 75-80 °C erhitzt und dann wurde zuerst Phase D zugegeben und danach Phase E eingerührt. Die Mischung aus Phase C, D und E wurde der Wasserphase zugegeben und diese Mischung 5 Minuten bei 750 rpm gerührt. Danach wurde die Rezeptur bei 200 rpm auf Zimmertemperatur herunter gekühlt, wobei bei ca. 60 °C für eine Minute bei 11000 rpm mit Hilfe eines Ultra-Turrax homogenisiert wurde.

Der beschriebenen Rezeptur wurden folgende Zusätze beigefügt:

0,01 g Eisen-III-chlorid-Hexahydrat

0,01 g Eisen-III-chlorid-Hexahydrat und 0,045 g Carephos N

0,01 g Eisen-III-chlorid-Hexahydrat und 0,09 g Carephos N

0,01 g Eisen-III-chlorid-Hexahydrat und 0,09 g Disodium EDTA

0,01% Eisen-III-chlorid-Hexahydrat und 0,045% Utanit AF

0,01 % Eisen- III-chlorid-Hexahydrat und 0,09% Utanit AF

0,01% Eisen-III-chlorid-Hexahydrat und 0,09% Phoskudent Pyro

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

Die Auswertung erfolgte mittels einer Farbmessung. Dabei wurde mit dem Minolta Chroma-Meter CR 300 der Farbzustand der Rezepturen nach 6 Wochen erfasst.

Man erhält bei der Messung Zahlenwerte, wodurch ein objektiver Vergleich der einzelnen Rezepturen möglich ist. Bei der Messung werden drei Zahlen ermittelt: L, a und b. Der L-Wert beschreibt die hell-dunkel-Werte, wobei "0" für ein ideales Schwarz und "100" für ein ideales Weiß steht. Der a-Wert beschreibt die rot-grün-

Werte und der b-Wert geht auf die gelb-blau-Werte ein. Die a- und b-Werte tragen unterschiedliche Vorzeichen, da bei dem vorliegendem CIE-Lab-System davon ausgegangen wird, dass keine Farbe gleichzeitig rötlich und grünlich oder gleichzeitig gelblich und bläulich sein kann. Daher steht -a für grün, +a für rot, -b für blau und +b für gelb. Bei der Messung werden die Differenzen der L-, a- und b-Werte zum „Weißstandard“ mit den Werten L: 98,19; a: -0,01 und b: +1,48 angezeigt. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Rezeptur

L: -21,82; a: +1,07; b: +0,78

10 Rezeptur + 0,01% Eisen-III-chlorid-Hexahydrat

L: -24,81; a: +5,18; b: +3,99

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

L: -24,58; a: +3,63; b: +2,82

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

15 L: -23,34; a: +3,37; b: +2,54

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

L: -26,44; a: +5,18; b: +4,10

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

L: -23,46; a: +3,95; b: +3,17

20 Rezeptur + 0,01% Eisen-III-chlorid-Hexahydrat + 0,09% Utanit AF

L: -23,67; a: +3,22; b: +2,30

Rezeptur + 0,01% Eisen-III-chlorid-Hexahydrat + 0,09% Phoskudent Pyro

L: -25,41; a: +4,44; b: +3,28

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

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

### Patentansprüche

1. Kosmetikzusatzmittel mit komplexierender, dispergierender und antimikrobieller Wirkung, dadurch gekennzeichnet, dass es zumindest ein lineares Alkalipolyphosphat mit einer Kettenlänge von mindestens 3 umfasst.
- 5 2. Kosmetikzusatzmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das lineare Alkalipolyphosphat eine Kettenlänge von mindestens 4, vorzugsweise eine Kettenlänge von 4 bis 50, insbesondere von 8 bis 15 aufweist.
3. Kosmetikzusatzmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das lineare Alkalipolyphosphat ein Natrium- und/oder Kaliumpolyphosphat ist, insbesondere ein Natriumpolyphosphat.
- 10 4. Kosmetikzusatzmittel gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es in einer kosmetischen Zubereitung in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung enthalten ist.
- 15 5. Kosmetikzusatzmittel gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Paraben, insbesondere ein Methylparaben oder Propylparaben enthalten ist.
6. Kosmetische Zubereitung, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Zusatzmittel gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 enthält.
- 20 7. Zubereitung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Emulsion, Suspension, Lösung, Creme, Salbe, Gel, Stift oder Spray ist.
8. Zubereitung gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Sonnenschutzmittel ist, welches das Zusatzmittel, mindestens einen Lichtschutzwirkstoff und gegebenenfalls Additive in einer geeigneten  
25 Grundlage enthält.

9. Zubereitung gemäß Anspruch 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass Additive, insbesondere Farbstoffe, Pigmente, Wirkstoffe für die Reinigung, Wirkstoffe für die Pflege, Wirkstoffe für den Schutz, Duftstoffe, Formulierungshilfsmittel und/oder Verarbeitungshilfsmittel enthalten sind.

