

(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

20. November 2014 (20.11.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/183973 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*A61K 8/24* (2006.01) *A61K 8/67* (2006.01)  
*A61K 8/35* (2006.01) *A61Q 19/08* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/058486

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. April 2014 (25.04.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2013 208 865.5 14. Mai 2013 (14.05.2013) DE

(71) Anmelder: **BEIERSDORF AG** [DE/DE]; Unnastraße 48,  
20253 Hamburg (DE).

(72) Erfinder: **HEIKE, Kerstin**; Zylinderbergstr. 23, 22457  
Hamburg (DE). **SCHADE, Juliane**; Grandweg 166, 22529  
Hamburg (DE). **ECKERT, Julia**; Jarrestraße 82 b, 22303  
Hamburg (DE). **TREU, Jens**; Heidkoppel 3, 22844  
Norderstedt (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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SA,  
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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2014/183973 A1

(54) Title: STABILIZED PREPARATIONS CONTAINING ASCORBIC ACID AND PHOSPHATE IONS

(54) Bezeichnung : STABILISIERTE ZUBEREITUNGEN MIT EINEM GEHALT AN ASCORBINSÄURE UND  
PHOSPHATIONEN

(57) Abstract: Disclosed are preparations, in particular cosmetic or dermatological preparations, containing a) at least 1% by weight, preferably at least 2% by weight, ascorbic acid and/or ascorbyl compounds relative to the total weight of the preparations, b) one or more water-soluble phosphates, in particular orthophosphates, c) 4-tert-butyl-4'-methoxydibenzoylmethane.

(57) Zusammenfassung: Zubereitungen, insbesondere kosmetische oder dermatologische Zubereitungen enthaltend a) mindestens 1, bevorzugt mindestens 2 Gew.-% an Ascorbinsäure und/oder Ascorbylverbindungen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, b) ein oder mehrere wasserlösliche Phosphate, insbesondere Orthophosphate, c) 4-tert-butyl-4'-Methoxydibenzoylmethan.

5

## Beschreibung

### **Stabilisierte Zubereitungen mit einem Gehalt an Ascorbinsäure und Phosphationen**

10 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Phosphationen zum Schutze von Ascorbinsäure und/oder generell Ascorbylverbindungen gegen Oxidation, insbesondere in kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen. Bevorzugt betrifft die vorliegende Erfindung kosmetische Zubereitungen mit einem wirksamen Schutz vor schädlichen Oxidationsprozessen in der Haut, aber auch zum Schutze kosmetischer Zubereitungen selbst bzw. zum Schutze der Bestandteile kosmetischer Zubereitungen vor schädlichen Oxidationsprozessen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner antioxidativ wirksame Wirkstoffkombinationen, bevorzugt solche, welche in hautpflegenden kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen eingesetzt werden. Insbesondere betrifft die Erfindung auch kosmetische und dermatologische Zubereitungen, solche Antioxidantien enthaltend.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung kosmetische und dermatologische Zubereitungen zur Prophylaxe und Behandlung kosmetischer oder dermatologischer Hautveränderungen wie z.B. der Hautalterung, insbesondere der durch oxidative Prozesse hervorgerufenen Hautalterung.

Besonders bevorzugt betrifft die vorliegende Erfindung Wirkstoffe und Zubereitungen, solche Wirkstoffe enthaltend, zum Recycling von oxidiertem Vitamin E, Schutz vor UV-bedingter Hautschädigung (Erythem), Stimulation der Kollagensynthese, Stärkung der dermo-epidermalen Junktionszone (Hautstraffung), sichtbaren Verbesserung des Hautzustandes bei vorzeitiger Hautalterung (Teintverbesserung, Anti-Faltenwirkung), und Stimulation der Ceramidsynthese.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Wirkstoffkombinationen und Zubereitungen, die zur Prophylaxe und Behandlung der lichtempfindlichen Haut, insbesondere von Photo-dermatosen, dienen.

- 5 Die schädigende Wirkung des ultravioletten Teils der Sonnenstrahlung auf die Haut ist allgemein bekannt. Während Strahlen mit einer Wellenlänge, die kleiner als 290 nm ist (der sogenannte UVC-Bereich), von der Ozonschicht in der Erdatmosphäre absorbiert werden, verursachen Strahlen im Bereich zwischen 290 nm und 320 nm, dem sogenannten UVB-Bereich, ein Erythem, einen einfachen Sonnenbrand oder sogar mehr oder we-
- 10 niger starke Verbrennungen.

Als ein Maximum der Erythemwirksamkeit des Sonnenlichtes wird der engere Bereich um 308 nm angegeben.

- 15 Zum Schutz gegen UVB-Strahlung sind zahlreiche Verbindungen bekannt, bei denen es sich um Derivate des 3-Benzylidencamphers, der 4-Aminobenzoessäure, der Zimtsäure, der Salicylsäure, des Benzophenons sowie auch des 2-Phenylbenzimidazols handelt.

- Auch für den Bereich zwischen etwa 320 nm und etwa 400 nm, des sogenannten UVA-
- 20 Bereich, ist es wichtig, Filtersubstanzen zur Verfügung zu haben, da dessen Strahlen Reaktionen bei lichtempfindlicher Haut hervorrufen können. Es ist erwiesen, dass UVA-Strahlung zu einer Schädigung der elastischen und kollagenen Fasern des Bindegewebes führt, was die Haut vorzeitig altern läßt, und dass sie als Ursache zahlreicher photo-toxischer und photoallergischer Reaktionen zu sehen ist. Der schädigende Einfluß der
- 25 UVB-Strahlung kann durch UVA-Strahlung verstärkt werden.

Zum Schutz gegen die Strahlen des UVA-Bereichs werden daher gewisse Derivate des Dibenzoylmethans verwendet, deren Photostabilität (Int. J. Cosm. Science 10, 53 (1988)), nicht in ausreichendem Maße gegeben ist.

30

Die UV-Strahlung kann aber auch zu photochemischen Reaktionen führen, wobei dann die photochemischen Reaktionsprodukte in den Hautmetabolismus eingreifen.

- Vorwiegend handelt es sich bei solchen photochemischen Reaktionsprodukten um ra-
- 35 dikalische Verbindungen, beispielsweise Hydroxyradikale. Auch undefinierte radikalische

Photoprodukte, welche in der Haut selbst entstehen, können aufgrund ihrer hohen Reaktivität unkontrollierte Folgereaktionen an den Tag legen. Aber auch Singulett-sauerstoff, ein nichtradikalischer angeregter Zustand des Sauerstoffmoleküls kann bei UV-Bestrahlung auftreten, ebenso kurzlebige Epoxide und viele andere. Singulett-sauerstoff  
5 beispielsweise zeichnet sich gegenüber dem normalerweise vorliegenden Triplett-sauerstoff (radikalischer Grundzustand) durch gesteigerte Reaktivität aus. Allerdings existieren auch angeregte, reaktive (radikalische) Triplettzustände des Sauerstoffmoleküls.

10 Ferner zählt UV-Strahlung zur ionisierenden Strahlung. Es besteht also das Risiko, dass auch ionische Spezies bei UV-Exposition entstehen, welche dann ihrerseits oxidativ in die biochemischen Prozesse einzugreifen vermögen.

Durch all diese Einflüsse ist die Zelle dem sogenannten oxidativen Stress ausgesetzt, unter welchem verstanden wird die Belastung der lebenden Zelle durch Anreicherung zellschädigender oxidiertes Verbindungen wie beispielsweise Lipid-Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid oder reaktive Sauerstoffverbindungen wie Singulett-Sauerstoff, Hydroxyl, Hyperoxid-Anionen. Der oxidative Stress kann z. B. durch Strahlungs-Einwirkung, Xenobiotika, Schwermetall-Ionen oder andere Ursachen induziert werden. Er spielt eine  
15 Rolle bei der Entstehung einiger Erkrankungen.  
20

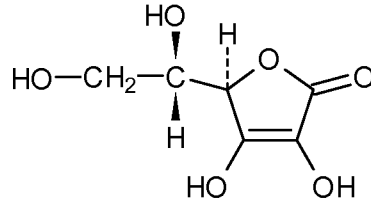
Zwar besitzt der Körper in begrenztem Maße Abwehrmechanismen gegen den oxidativen Stress. So können mit Hilfe verschiedener Enzym-Aktivitäten [z. B. Superoxid-Dismutase, Peroxidasen wie Glutathionperoxidase (s. Glutathion), Katalase, Caeruloplasmin] das  
25 Auftreten reaktiver Radikale verhindert werden. Dies reicht aber oftmals nicht aus und muss, sei es auf kosmetischem oder medizinischem Niveau, Unterstützung erfahren.

Um oxidativem Stress vorzubeugen, können den kosmetischen bzw. dermatologischen Formulierungen zusätzliche Antioxidantien und/oder Radikalfänger einverleibt werden.  
30

Zwar sind einige Antioxidantien und Radikalfänger bekannt. So ist bereits in den US-Patentschriften 4,144,325 und 4,248,861 sowie aus zahlreichen anderen Dokumenten vorgeschlagen worden, Vitamin E, eine Substanz mit bekannter antioxidativer Wirkung in kosmetischen Formulierungen einzusetzen, dennoch bleibt auch hier die erzielte Wirkung  
35 weit hinter der erhofften zurück.

An sich vorzügliches Antioxidantien werden gewählt aus der Gruppe der Ascorbinsäure und der Ascorbylverbindungen.

- 5 L-Ascorbinsäure {(R)-5-[(S)-1,2-Dihydroxyethyl]-3,4-dihydroxy-5-H-furan-2-on, Vitamin C} zeichnet sich durch die Strukturformel

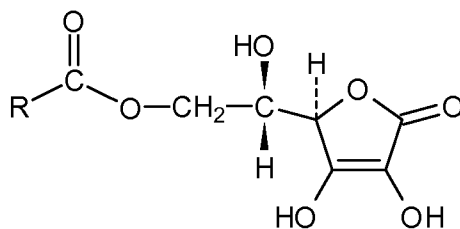


- 10 aus. Sie ist leicht löslich in Wasser, gut löslich in Alkohol, unlöslich in Ether, Petrolether, Chloroform, Benzol sowie in Fetten u. fetten Ölen. Ascorbinsäure ist ein Endiol und wirkt als Redukton stark reduzierend. Ascorbinsäure ist wärmeempfindlich und wird insbesondere in Gegenwart von Schwermetallspuren sowie in alkalischem Milieu durch Licht und Luftsauerstoff zersetzt, in reinem, trockenem Zustand ist sie dagegen relativ beständig gegen Licht, Luft und Wärme.

- 15 In kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen werden anstatt der Ascorbinsäure oftmals Ascorbylverbindungen, bevorzugt Ascorbylester von Fettsäuren, besonders bevorzugt Ascorbylpalmitat eingesetzt, da die Empfindlichkeit dieser Verbindungen auf oxidativen Einfluß gegenüber der Ascorbinsäure stark herabgesetzt ist und diese Verbindungen zumeist besser öllöslich sind, was galenische Vorteile bieten kann.

20

Ascorbylverbindungen im engeren Sinne sind insbesondere die Ascorbylester der allgemeinen Struktur



- 25 wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen darstellen kann.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, die Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen. Insbesondere sollten Wirkstoffe bzw. Zubereitungen, solche Wirkstoffe enthaltend, zur Verfügung gestellt werden, bei deren Verwendung eine Stimulation der Kollagensynthese, eine Stärkung der dermo-epidermalen Junktionszone (Hautstraffung) und eine sichtbare Verbesserung des Hautzustandes erzielt werden.

Es galt dabei galenische Probleme zu lösen und eine Stabilisierung von Vitamin C in den kosmetischen Formulierungen zu ermöglichen.

- 10 Es war indes überraschend und für den Fachmann nicht vorherzusehen, dass Zubereitungen, insbesondere kosmetische oder dermatologische Zubereitung enthaltend
- a) mindestens 1, bevorzugt mindestens 2 Gew.-% an Ascorbinsäure und/oder Ascorbylverbindungen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen
  - b) ein oder mehrere wasserlösliche Phosphate, insbesondere Orthophosphate
  - 15 c) 4-tert-butyl-4'-Methoxydibenzoylmethan
- den Nachteilen des Standes der Technik abhelfen.

zum Schutze mindestens eines Wirkstoffes, gewählt aus der Gruppe der Ascorbinsäure und der Ascorbylverbindungen, gegen Oxidation, und zwar insbesondere zum Schutze gegen Oxidation in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen, wobei der Gesamtgehalt an Ascorbinsäure und Ascorbylverbindungen in den Zubereitungen mindestens 1, bevorzugt mindestens 2 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

25 Das oder die Phosphate, insbesondere Alkalimetallphosphate, davon besonders bevorzugt das Kaliumphosphat, sind erfindungsgemäß vorteilhaft in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen bevorzugt zu 0,001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt zu 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zu 0,1 - 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, enthalten. Als „Phosphat“ im Sinne der vorlie-

30 genden Erfindung gelten auch Hydrogenphosphate und Dihydrogenphosphate.

Die Ascorbylverbindung oder die Ascorbylverbindungen, insbesondere Vitamin C, ist bzw. sind erfindungsgemäß vorteilhaft in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen zu 1, bevorzugt mindestens zu 2 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere bevorzugt

zu 3 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, enthalten.

5 4-tert-butyl-4'-Methoxydibenzoylmethan ist erfindungsgemäß vorteilhaft in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen bevorzugt zu bis 10 Gew.-%, bevorzugt zu 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zu 0,1 - 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, enthalten.

10 Es war für den Fachmann nicht vorauszusehen gewesen, dass die erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen bzw. kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, solche enthaltend

- besser als Antioxidans wirken
- besser als Radikalfänger wirken
- besser die Bindung von schädlichen Photoprodukten an Lipide, DNS und Proteine verhindern
- 15 - besser oxidiertes Vitamin E recyciclen
- besser vor UV-bedingter Hautschädigung schützen
- besser die Kollagensynthese stimulieren
- besser die dermo-epidermalen Junktionszone (Papillen) straffen

20 als die Wirkstoffe, Wirkstoffkombinationen und Zubereitungen des Standes der Technik.

Ferner war nicht vorauszusehen gewesen, dass die erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen höhere Stabilität aufweist als die jeweils einzeln verwendeten Wirkstoffe, was insbesondere die  
25 Ascorbylverbindungen und ganz besonders das Vitamin C betrifft.

Erfindungsgemäß ist daher die Verwendung erfindungsgemäßer Wirkstoffkombinationen als Antioxidans sowie seine Verwendung zur Bekämpfung und/oder Prophylaxe der durch oxidative Beanspruchung hervorgerufenen Hautalterung und entzündlicher Reaktionen.  
30 onen.

Als besonders vorteilhafte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ferner angesehen die Verwendung erfindungsgemäßer Wirkstoffkombinationen zur Bekämpfung und/oder Prophylaxe des oxidativen Stresses.

35

Die erfindungsgemäßen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen können wie üblich zusammengesetzt sein und zur Behandlung, der Pflege und der Reinigung der Haut und/oder der Haare und als Schminkprodukt in der dekorativen Kosmetik dienen. Sie enthalten bevorzugt 0,001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 - 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, an erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen bzw. kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen, solche Wirkstoffkombinationen enthaltend Komplexbildner zuzufügen.

Komplexbildner sind an sich bekannte Hilfsstoffe der Kosmetologie bzw. der medizinischen Galenik. Durch die Komplexierung von störenden Metallen wie Mn, Fe, Cu und anderer können beispielsweise unerwünschte chemische Reaktionen in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen verhindert werden.

Komplexbildner, insbesondere Chelatoren, bilden mit Metallatomen Komplexe, welche bei Vorliegen eines oder mehrerer mehrbasiger Komplexbildner, also Chelatoren, Metallacyclen darstellen. Chelate stellen Verbindungen dar, in denen ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte Verbindungen durch Komplexbildung über ein Metall-Atom od. -Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Metalls ab. Voraussetzung für die Chelatbildung ist, dass die mit dem Metall reagierende Verbindung zwei oder mehr Atomgruppierungen enthält, die als Elektronendonatoren wirken.

Der oder die Komplexbildner können vorteilhaft aus der Gruppe der üblichen Verbindungen gewählt werden, wobei bevorzugt mindestens eine Substanz aus der Gruppe bestehend aus Weinsäure und deren Anionen, Citronensäure und deren Anionen, Aminopolycarbonsäuren und deren Anionen (wie beispielsweise Ethylen-diamintetraessigsäure (EDTA) und deren Anionen, Nitrilotriessigsäure (NTA) und deren Anionen, Hydroxyethylendiaminotriessigsäure (HOEDTA) und deren Anionen, Diethylenaminopentaessigsäure (DPTA) und deren Anionen, trans-1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure (CDTA) und deren Anionen).

Der oder die Komplexbildner sind erfindungsgemäß vorteilhaft in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen bevorzugt zu 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt zu 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zu 0,1 - 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, enthalten.

5

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

10 Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen können in verschiedenen Formen vorliegen. So können sie z.B. eine Lösung, eine wasserfreie Zubereitung, eine Emulsion oder Mikroemulsion vom Typ Wasser-in-Öl (W/O) oder vom Typ Öl-in-Wasser (O/W), eine multiple Emulsionen, beispielsweise vom Typ Wasser-in-Öl-in-Wasser (W/O/W), ein Gel, einen festen Stift, eine Salbe oder auch ein Aerosol darstellen.

15 Es ist auch vorteilhaft, Isoquercitrin in verkapselter Form darzureichen, z.B. in Kollagenmatrices und anderen üblichen Verkapselungsmaterialien, z.B. als Celluloseverkapselungen, in Gelatine, Wachsmatrices oder liposomal verkapselt. Insbesondere Wachsmatrices wie sie in der DE-OS 43 08 282 beschrieben werden, haben sich als günstig herausgestellt.

20

Es ist auch möglich und vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, erfindungsgemäß verwendete Wirkstoffkombinationen in wäßrige Systeme bzw. Tensidzubereitungen zur Reinigung der Haut und der Haare einzufügen.

25 Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende, anfeuch-

30 tendende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösemittel oder Silikonederivate.

Insbesondere können erfindungsgemäße Zubereitungen auch weitere Antioxidantien und/oder Radikalfängern enthalten.

Vorteilhaft werden solche Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Sesamol, Sesamolin, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

35

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die zusätzlichen Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

- 5 Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die zusätzlichen Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.
- 10 Erfindungsgemäße Emulsionen sind vorteilhaft und enthalten z.B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Formulierung verwendet wird.

Die Lipidphase kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- 15 - Mineralöle, Mineralwachse
- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, ferner natürliche Öle wie z.B. Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- 20 - Alkylbenzoate;
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

25

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

- 30
- 35 n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Iso-

nonylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylerucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z.B. Jojobaöl.

- 5 Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge
- 10 von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.
- 15 Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.
- 20 Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether.

- Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen
- 25 aus C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

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

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

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

5

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

Es hat sich erfindungsgemäß besonders günstig herausgestellt, wenn als

10 Emulgatorsystem Gemische aus i) Natriumstearoylglutamat und/oder ii) Cetylstearylsulfat in Kombination mit iii) Glycerylstearat verwendet werden.

Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft ist es, wenn die Zubereitungen

- 15 i) 0 bis 10 Gew.-% Natriumstearoylglutamat  
 ii) 0 bis 10 Gew.-% Cetylstearylsulfat  
 iii) 0,05 bis 10 Gew.-% Glycerylstearat  
 enthalten.

Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft ist es, wenn die Zubereitungen

- 20 i) 0,25 bis 5 Gew.-% Natriumstearoylglutamat  
 ii) 0,25 bis 5 Gew.-% Cetylstearylsulfat  
 iii) 0,25 bis 5 Gew.-% Glycerylstearat  
 enthalten.

25 Zubereitungen, welche O/W-Emulsionen darstellen und sich durch folgende Merkmale auszeichnen, sind erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt:

- a) 2 bis 20, insbesondere 3 bis 5 Gew.-% an Ascorbinsäure und/oder Ascorbylverbindungen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen,  
 b) 0,001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt zu 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zu 0,1 - 2,0 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher  
 30 Phosphate, insbesondere Orthophosphate,  
 c) 0 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt zu 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zu 0,1 - 2,0 Gew.-%, an 4-tert-butyl-4'-Methoxydibenzoylmethan,  
 i) 0 bis 10 Gew.-% bevorzugt 0,25 bis 5 Gew.-% Natriumstearoylglutamat  
 35 ii) 0 bis 10 Gew.-% bevorzugt 0,25 bis 5 Gew.-% Cetylstearylsulfat

iii) 0,05 bis 10 Gew.-% bevorzugt 0,25 bis 5 Gew.-% Glycerystearat, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

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

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

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

25 Gele gemäß der Erfindung enthalten üblicherweise Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin und Wasser bzw. ein vorstehend genanntes Öl in Gegenwart eines Verdickungsmittels, das bei ölig-alkoholischen Gelen vorzugsweise Siliciumdioxid oder ein Aluminiumsilikat, bei wäßrig-alkoholischen oder alkoholischen Gelen vorzugsweise ein Polyacrylat ist.

30 Als Treibmittel für erfindungsgemäße, aus Aerosolbehältern versprühbare Zubereitungen sind die üblichen bekannten leichtflüchtigen, verflüssigten Treibmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe (Propan, Butan, Isobutan) geeignet, die allein oder in Mischung miteinander eingesetzt werden können. Auch Druckluft ist vorteilhaft zu verwenden.

35

Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen außerdem weitere Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVA- und/oder UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z.B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel fürs Haar oder die Haut dienen.

Enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen UVB-Filtersubstanzen, können diese öllöslich oder wasserlöslich sein. Erfindungsgemäß vorteilhafte öllösliche UVB-Filter sind z.B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoësäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoësäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoësäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäurehomomenthylester,
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester, - 2,4,6-Trianylino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy) -1,3,5-triazin.

Vorteilhafte wasserlösliche UVB-Filter sind z.B.:

- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;
- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze sowie das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze (die entprehenden 10-Sulfato-verbindungen, beispielsweise das entspre-

chende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-Sulfonsäure bezeichnet

Die Liste der genannten UVB-Filter, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen  
5 Wirkstoffkombinationen verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Kombination der erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen mit mindestens einem UVB-Filter als Anti-  
10 oxidans bzw. die Verwendung einer Kombination der erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen mit mindestens einem UVB-Filter als Antioxidans in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung.

Es kann auch von Vorteil sein, die erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen mit UVA-Filtern zu kombinieren, die bisher üblicherweise in kosmetischen Zu-  
15 bereitungen enthalten sind.

Kosmetische und dermatologische Zubereitungen mit einem wirksamen Gehalt an erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen können auch anorganische Pigmente  
20 enthalten, die üblicherweise in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen, bei denen die Oxide die aktiven Agentien sind. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von Titandioxid.

25

Die EU-Kommission am 22. September 2006 eine Empfehlung veröffentlicht, die für mehr Sicherheit und Transparenz bei Sonnenschutzmitteln sorgen soll. Die EU-Empfehlung sieht einen UVA-Schutz von 1 : 3 im Verhältnis zum UVB-Schutz vor.

30 Bislang war lediglich der Schutz von sonnenbrandverursachenden UVB-Strahlen in der Kosmetikverordnung geregelt. Mit der neuen EU-Empfehlung soll jedes Sonnenschutzmittel gleichzeitig auch vor UVA-Strahlung schützen. Der Verbraucher soll davon ausgehen, dass ein UVA-Schutz gewährleistet ist, der mit steigendem SPF-Wert ansteigt.

Aus ethischen Gründen wird dazu eine in-vitro-Methode vorgeschlagen. Bei der Beiersdorf AG wurde eine in-vitro Methode zur UVA-Bestimmung in Abhängigkeit an den Lichtschutzfaktor entwickelt: die UVA/UVB-Balance.

- 5 Im Februar 2005 wurde die UVA/UVB-Balance als DIN 67502 veröffentlicht und ist damit die erste offizielle Methode zur Bestimmung des UVA-Schutzes im europäischen Raum.

Eine Methode zur Messung der UVA-Schutzleistung wird derzeit auch bei der COLIPA bearbeitet, weil die Industrie nach einer einheitlichen Methode verlangt. Die COLIPA ist  
10 der Dachverband der europäischen Kosmetikindustrie, sie gibt u. a. Empfehlungen hinsichtlich der Ausführung der Messmethode heraus.

Die UVA/UVB-Balance stellt die Basis der dort diskutierten Methode dar. Sie wird dahingehend modifiziert, dass sie um eine Vorbestrahlung mit UV-Licht erweitert wird, um auch  
15 einige spezielle UV-Filterssysteme mit einbeziehen zu können. Bisher wurden die Produkte ohne Vorbestrahlung getestet.

Dadurch konnte kein Aufschluss darüber gegeben werden, ob die Schutzwirkung des Produktes auch unter realen Bedingungen durch Sonneneinwirkung gegeben ist. Diese  
20 erweiterte Messmethode trägt den Namen „COLIPA Ratio“.

Das bedeutet, dass UVA-Filter in Relation von 1:3 zu UVB-Filtern eingesetzt werden, und damit der UVA-Schutz mit steigendem Lichtschutz angehoben wird.

25 Erfindungsgemäß ist schließlich ganz besonders bevorzugt, wenn in den Zubereitungen das Verhältnis von UV-A zu UV-B-Schutz, bestimmt nach den Colipa Guidelines Edition 2007a („Method for the in vitro determination of UVA protection provided by sunscreen products“), mindestens 1 : 3 beträgt, noch vorteilhafter mindestens 2 : 3 beträgt.

30 Die kosmetischen und dermatologischen enthalten Wirkstoffe und Hilfsstoffe, wie sie üblicherweise für diesen Typ von Zubereitungen zur Haarpflege und Haarbehandlung verwendet werden. Als Hilfsstoffe dienen Konservierungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Verdickungsmittel, Emulgatoren, Fette, Öle, Wachse, organische Lösungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Farbstoffe oder Pig-

mente, deren Aufgabe es ist, die Haare oder die kosmetische oder dermatologische Zubereitung selbst zu färben, Elektroyte, Substanzen gegen das Fetten der Haare.

5 Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

<b>Beispiel 1: Anti-Falten Creme mit 3% Vitamin C und LSF 15</b>	<b>Gew.-%</b>
Tocopherylacetat	0,5
Ascorbinsäure	3
Cetearylalkohol	2
Sheabutter	2
Dicaprylylether	2
Dimethicon	0,8
Glycerylstearat	1
Natriumcetearylsulfat	0,3
Füllstoff, z.B. Tapioka Stärke, Distärkephosphat oder Nylon	q.s.
Parfuem	0,3
Glycerin	9
Kaliumphosphat	0,5
Natriumhydroxid	q.s,
Phenoxyethanol	0,6
Methylpropandiol	2
Alcohol Denat.	3
EDTA	0,1
Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer	0,2
Carbomer	0,2
Xanthan Gummi	0,1
Octocrylen	2
Ethylhexylsalicylat	4
Butylmethoxydibenzoylmethan	2
Aqua	ad 100

<b>Beispiel 2: Straffende Pflege mit 3% Vitamin C und Lichtschutz</b>	<b>Gew.-%</b>
Tocopherylacetat	0,5
Ascorbinsäure	3
Cetearylalkohol	2
Sheabutter	2
Dicaprylylether	2
Dimethicon	0,8
Glycerylstearat	1
Natriumstearoylglutamat	0,3
Füllstoff, z.B. Tapioka Stärke, Distärkephosphat oder Nylon	q.s.
Parfuem	0,3
Glycerin	9
Kaliumphosphat	0,5
Natriumhydroxid	q.s.
Phenoxyethanol	0,6
Methylpropandiol	2
Alcohol Denat.	3
EDTA	0,1
Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer	0,2
Carbomer	0,2
Xanthan Gummi	0,1
Octocrylen	2
Ethylhexylsalicylat	4
Butylmethoxydibenzoylmethan	2
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	1
Aqua	ad 100

<b>Beispiel 3 Body Firming Creme mit 3% Vitamin C</b>	<b>Gew.-%</b>
Panthenol	1
Tocopherylacetat	0,5
Ascorbinsäure	3
Cetearylalkohol	3
Sheabutter	4
C12-C15 Alkylbenzoat	3
Dimethicon	0,5
Glycerylstearat	1,5
Natriumcetearylsulfat	0,3
Tapioka Stärke	2
Parfuem	0,3
Glycerin	9
Kaliumphosphat	0,5
Natriumhydroxid	q.s,
Phenoxyethanol	0,6
Methylpropandiol	4
EDTA	0,1
Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer	0,2
Carbomer	0,2
Xanthan Gummi	0,1
Aqua	ad 100

<b>Beispiel 4: Lotion mit Vitamin C</b>	<b>Gew.-%</b>
Paraffinum Liquidum	10
Natriumstearoylglutamat	0,3
Glycerylstearat	1,5
Glycerin	10
Kaliumhydrogenphosphat	0,5
Carbomer	0,2
Xanthan Gummi	1
Ascorbinsäure	3,2
Alcohol Denat.	3
Q 10	0,04
Dimethicon	2
Cyclomethicon	3
Kreatin	0,25
Parfum	0,2
Konservierung	q.s.
Wasser	ad 100

**Patentansprüche**

1. Zubereitungen, insbesondere kosmetische oder dermatologische Zubereitungen enthaltend
- 5 a) mindestens 1, bevorzugt mindestens 2 Gew.-% an Ascorbinsäure und/oder Ascorbylverbindungen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen
- b) ein oder mehrere wasserlösliche Phosphate, insbesondere Orthophosphate
- c) 4-tert-butyl-4'-Methoxydibenzoylmethan.
- 10 2. Verwendung
- b) eines oder mehrerer wasserlöslicher Phosphate, insbesondere Orthophosphate
- c) 4-tert-butyl-4'-Methoxydibenzoylmethan
- zum Schutze mindestens eines Wirkstoffes, gewählt aus der Gruppe der Ascorbinsäure und der Ascorbylverbindungen, gegen Oxidation, und zwar insbesondere zum Schutze
- 15 gegen Oxidation in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen, wobei der Gesamtgehalt an Ascorbinsäure und Ascorbylverbindungen in den Zubereitungen mindestens 1, bevorzugt mindestens 2 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.
- 20 3. Zubereitungen oder Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Phosphate, insbesondere Alkalimetallphosphate, davon besonders bevorzugt das Kaliumphosphat, in den kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen zu 0,001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt zu 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zu 0,1 - 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, enthalten sind.
- 25
4. Zubereitungen oder Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Ascorbylverbindung oder die Ascorbylverbindungen, insbesondere Vitamin C, in den kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen zu 2 Gew.-%
- 30 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 3 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, enthalten sind
5. Zubereitungen oder Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das 4-tert-butyl-4'-Methoxydibenzoylmethan in den kosmetischen oder
- 35 dermatologischen Zubereitungen bevorzugt zu bis 10 Gew.-%, bevorzugt zu 0,05 Gew.-%

% bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zu 0,1 - 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, enthalten ist.

5 6. Zubereitungen oder Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in den kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen

i) 0 bis 10 Gew.-% Natriumstearoylglutamat

ii) 0 bis 10 Gew.-% Cetylstearylsulfat

iii) 0,05 bis 10 Gew.-% Glycerylstearat

enthalten sind.

10

7. Zubereitungen oder Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in den kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen

i) 0,25 bis 5 Gew.-% Natriumstearoylglutamat

ii) 0,25 bis 5 Gew.-% Cetylstearylsulfat

15 iii) 0,25 bis 5 Gew.-% Glycerylstearat

enthalten sind.

8. Zubereitungen nach einem der vorstehenden Ansprüche, welche O/W-Emulsionen darstellen und sich durch folgende Merkmale auszeichnen:

20 a) 2 bis 20, insbesondere 3 bis 5 Gew.-% an Ascorbinsäure und/oder Ascorbylverbindungen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen,

b) 0,001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt zu 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zu 0,1 - 2,0 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Phosphate, insbesondere Orthophosphate,

25 c) bis 10 Gew.-%, bevorzugt zu 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zu 0,1 - 2,0 Gew.-%, an 4-tert-butyl-4'-Methoxydibenzoylmethan,

i) 0 bis 10 Gew.-% bevorzugt 0,25 bis 5 Gew.-% Natriumstearoylglutamat

ii) 0 bis 10 Gew.-% bevorzugt 0,25 bis 5 Gew.-% Cetylstearylsulfat

iii) 0 bis 10 Gew.-% bevorzugt 0,25 bis 5 Gew.-% Glycerylstearat,

30 jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

9. Zubereitungen nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchen das Verhältnis von UV-A zu UV-B-Schutz, bestimmt nach den Colipa Guidelines Edition 2007a („Method for the in vitro determination of UVA protection provided by sunscreen products“), mindestens 1 : 3 beträgt, noch vorteilhafter mindestens 2 : 3 beträgt.

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/058486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. A61K8/24 A61K8/35 A61K8/67 A61Q19/08  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
A61K A61Q

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 42 27 806 A1 (FISCHER PHARMA LTD [IL]) 25 February 1993 (1993-02-25) examples 9,12	1,3-6,8, 9
X	US 7 195 787 B1 (PYKETT MELANIE ANN [GB] ET AL) 27 March 2007 (2007-03-27) examples 3,4,12	1,3,5,9
X	US 2012/184619 A1 (ASHIDA YUTAKA [JP] ET AL) 19 July 2012 (2012-07-19) examples 31,32	1,3,5,6, 9
X	JP 2010 248211 A (ROHTO PHARMA) 4 November 2010 (2010-11-04) example 3	1,3-5,8, 9
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  1 October 2014	Date of mailing of the international search report  14/10/2014
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Lenzen, Achim
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/058486

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/113590 A1 (HIRUMA TAKUYA [JP] ET AL) 6 May 2010 (2010-05-06) example 9 -----	1,3-6,8, 9
X	KR 2004 0085825 A (IN BIONET INC) 8 October 2004 (2004-10-08) claims 1,2 Übersetzung: Seite 2, Absatz 3 Übersetzung: Seite 3, Absätze 4,5 -----	1-9
X	WO 2012/086341 A1 (LION CORP [JP]; TAKI SAORI [JP]; AKEMA YOKO [JP]; NOMURA YASUO [JP]) 28 June 2012 (2012-06-28) Übersetzung: Seite 7, Zeilen 25-27 Übersetzung: Seite 9, Zeilen 11-13 abstract -----	1-9
A	EP 1 074 242 A2 (BEIERSDORF AG [DE]) 7 February 2001 (2001-02-07) the whole document -----	1-9
A	US 2010/152139 A1 (YONEDA TADASHI [JP] ET AL) 17 June 2010 (2010-06-17) the whole document -----	1-9

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/058486

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4227806	A1	25-02-1993	AU 654030 B2 20-10-1994
			AU 2122092 A 25-02-1993
			CA 2076467 A1 24-02-1993
			CH 684739 A5 15-12-1994
			DE 4227806 A1 25-02-1993
			ES 2050074 A1 01-05-1994
			FR 2680466 A1 26-02-1993
			GB 2259014 A 03-03-1993
			IL 99291 A 15-04-1997
			PT 100800 A 28-02-1994
-----			
US 7195787	B1	27-03-2007	AT 310495 T 15-12-2005
			AU 7001500 A 10-04-2001
			DE 60024290 D1 29-12-2005
			DE 60024290 T2 21-09-2006
			EP 1217983 A1 03-07-2002
			JP 2003508477 A 04-03-2003
			US 7195787 B1 27-03-2007
			WO 0117495 A1 15-03-2001
-----			
US 2012184619	A1	19-07-2012	AU 2010301764 A1 12-04-2012
			CN 102548529 A 04-07-2012
			EP 2484340 A1 08-08-2012
			KR 20120084718 A 30-07-2012
			RU 2012113314 A 10-11-2013
			TW 201117735 A 01-06-2011
			US 2012184619 A1 19-07-2012
			WO 2011040363 A1 07-04-2011
-----			
JP 2010248211	A	04-11-2010	JP 5520703 B2 11-06-2014
			JP 2010248211 A 04-11-2010
-----			
US 2010113590	A1	06-05-2010	CN 101594860 A 02-12-2009
			EP 2123272 A1 25-11-2009
			JP 2008184387 A 14-08-2008
			KR 20090112629 A 28-10-2009
			TW 200835506 A 01-09-2008
			US 2010113590 A1 06-05-2010
			WO 2008090717 A1 31-07-2008
-----			
KR 20040085825	A	08-10-2004	NONE
-----			
WO 2012086341	A1	28-06-2012	CN 103269676 A 28-08-2013
			JP 2012131755 A 12-07-2012
			KR 20130132858 A 05-12-2013
			WO 2012086341 A1 28-06-2012
-----			
EP 1074242	A2	07-02-2001	DE 19936686 A1 08-02-2001
			EP 1074242 A2 07-02-2001
-----			
US 2010152139	A1	17-06-2010	US 2010152139 A1 17-06-2010
			WO 2007013633 A1 01-02-2007
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. A61K8/24 A61K8/35 A61K8/67 A61Q19/08  
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
A61K A61Q

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 42 27 806 A1 (FISCHER PHARMA LTD [IL]) 25. Februar 1993 (1993-02-25) Beispiele 9,12 -----	1,3-6,8, 9
X	US 7 195 787 B1 (PYKETT MELANIE ANN [GB] ET AL) 27. März 2007 (2007-03-27) Beispiele 3,4,12 -----	1,3,5,9
X	US 2012/184619 A1 (ASHIDA YUTAKA [JP] ET AL) 19. Juli 2012 (2012-07-19) Beispiele 31,32 -----	1,3,5,6, 9
X	JP 2010 248211 A (ROHTO PHARMA) 4. November 2010 (2010-11-04) Beispiel 3 -----	1,3-5,8, 9
	-/-	

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

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
1. Oktober 2014	14/10/2014

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

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2010/113590 A1 (HIRUMA TAKUYA [JP] ET AL) 6. Mai 2010 (2010-05-06) Beispiel 9 -----	1,3-6,8,9
X	KR 2004 0085825 A (IN BIONET INC) 8. Oktober 2004 (2004-10-08) Ansprüche 1,2 Übersetzung: Seite 2, Absatz 3 Übersetzung: Seite 3, Absätze 4,5 -----	1-9
X	WO 2012/086341 A1 (LION CORP [JP]; TAKI SAORI [JP]; AKEMA YOKO [JP]; NOMURA YASUO [JP]) 28. Juni 2012 (2012-06-28) Übersetzung: Seite 7, Zeilen 25-27 Übersetzung: Seite 9, Zeilen 11-13 Zusammenfassung -----	1-9
A	EP 1 074 242 A2 (BEIERSDORF AG [DE]) 7. Februar 2001 (2001-02-07) das ganze Dokument -----	1-9
A	US 2010/152139 A1 (YONEDA TADASHI [JP] ET AL) 17. Juni 2010 (2010-06-17) das ganze Dokument -----	1-9

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/058486

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4227806	A1	25-02-1993	AU 654030 B2 20-10-1994
			AU 2122092 A 25-02-1993
			CA 2076467 A1 24-02-1993
			CH 684739 A5 15-12-1994
			DE 4227806 A1 25-02-1993
			ES 2050074 A1 01-05-1994
			FR 2680466 A1 26-02-1993
			GB 2259014 A 03-03-1993
			IL 99291 A 15-04-1997
			PT 100800 A 28-02-1994
US 7195787	B1	27-03-2007	AT 310495 T 15-12-2005
			AU 7001500 A 10-04-2001
			DE 60024290 D1 29-12-2005
			DE 60024290 T2 21-09-2006
			EP 1217983 A1 03-07-2002
			JP 2003508477 A 04-03-2003
			US 7195787 B1 27-03-2007
			WO 0117495 A1 15-03-2001
			US 2012184619
CN 102548529 A 04-07-2012			
EP 2484340 A1 08-08-2012			
KR 20120084718 A 30-07-2012			
RU 2012113314 A 10-11-2013			
TW 201117735 A 01-06-2011			
US 2012184619 A1 19-07-2012			
WO 2011040363 A1 07-04-2011			
JP 2010248211	A	04-11-2010	JP 5520703 B2 11-06-2014
			JP 2010248211 A 04-11-2010
US 2010113590	A1	06-05-2010	CN 101594860 A 02-12-2009
			EP 2123272 A1 25-11-2009
			JP 2008184387 A 14-08-2008
			KR 20090112629 A 28-10-2009
			TW 200835506 A 01-09-2008
			US 2010113590 A1 06-05-2010
			WO 2008090717 A1 31-07-2008
KR 20040085825	A	08-10-2004	KEINE
WO 2012086341	A1	28-06-2012	CN 103269676 A 28-08-2013
			JP 2012131755 A 12-07-2012
			KR 20130132858 A 05-12-2013
			WO 2012086341 A1 28-06-2012
EP 1074242	A2	07-02-2001	DE 19936686 A1 08-02-2001
			EP 1074242 A2 07-02-2001
US 2010152139	A1	17-06-2010	US 2010152139 A1 17-06-2010
			WO 2007013633 A1 01-02-2007