

(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

19. Januar 2017 (19.01.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/008877 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61K 8/37 (2006.01) A61Q 5/02 (2006.01)

A61K 8/42 (2006.01) A61Q 17/00 (2006.01)

A61K 8/46 (2006.01) A61Q 19/04 (2006.01)

A61K 8/69 (2006.01) A61Q 1/02 (2006.01)

A61Q 5/12 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/001009

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Juni 2016 (16.06.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15176709.2 14. Juli 2015 (14.07.2015) EP

(71) Anmelder: MERCK PATENT GMBH [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: LOCH, Manuela; Loensstrasse 6, 64291
Darmstadt (DE). FRIEDRICH, Reiner; Heidelberger
Strasse 13, 64342 Seeheim-Jugenheim (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, DE, 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, 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, ST,
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)

(54) Title: COMPOSITIONS OF FLUORINATED SURFACTANTS AND ANTIOXIDANTS

(54) Bezeichnung : ZUSAMMENSETZUNGEN VON FLUORTENSIDEN UND ANTIOXIDANTIEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of specific fluorinated surfactants to increase the effect of antioxidants in particular in cosmetic, dermatological preparations and medicinal products, and to specific mixtures and preparations.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von speziellen Fluortensiden zur Steigerung der Wirksamkeit von Antioxidantien insbesondere in kosmetischen, dermatologischen Zubereitungen und Medizinprodukten, sowie spezielle Mischungen und Zubereitungen.



WO 2017/008877 A1

ZUSAMMENSETZUNGEN VON FLUORTENSIDEN UND ANTIOXIDANTIEN

5 Die Erfindung betrifft die Verwendung von speziellen Fluortensiden zur Steigerung der Wirksamkeit von Antioxidantien insbesondere in kosmetischen, dermatologischen Zubereitungen und Medizinprodukten, sowie spezielle Mischungen und Zubereitungen.

10 Es ist eine Vielzahl von Tensiden für die Verwendung in kosmetischen Zubereitungen bekannt.

15 In EP 2349989 werden beispielsweise Alkylsulfosuccinatmonoester und Mischungen von Alkylsulfosuccinatmonoestern als Emulgatoren für kosmetische Zubereitungen beschrieben, wobei die Alkylgruppen linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sind und 6 bis 22 C-Atome haben. Die Verbindungen werden weiterhin als vorteilhaft für die Stabilisierung oder Dispergierung von festen Inhalts- oder Wirkstoffen, beispielsweise von Pigmenten oder UV-Filtern, in kosmetischen Zubereitungen beschrieben.

20 Eine weitere Klasse von Tensiden sind Fluortenside. Fluortenside besitzen eine überragende Fähigkeit zur Senkung der Oberflächenspannung, die beispielsweise bei der Hydrophobisierung von Oberflächen z.B. von Textilien, Papier, Glas, Baustoffe oder Adsorbentien genutzt wird. Deren Einsatz als Grenzflächenvermittler bzw. Emulgator oder Viskositätsminderer in kosmetischen Zubereitungen ist ebenfalls bekannt.

30 Spezielle Anwendungen von Sulfosuccinaten und/oder Sulfotricarballaten mit verschiedenen fluorierten Seitenketten sind in US 4,968,599 und US 4,988,610 sowie US 6,890,608 beschrieben und in A.R. Pitt et al., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and

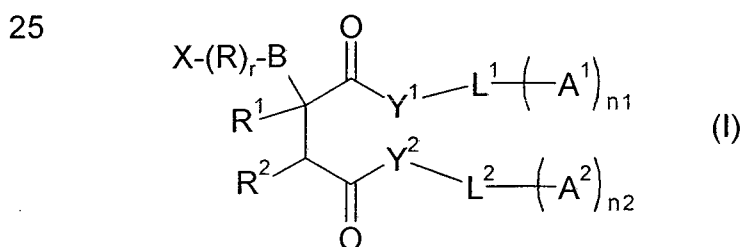
Engineering Aspects, 1996, 114, 321-335; A.R. Pitt, Progr. Colloid Polym. Sci, 1997, 103, 307-317 und Z.-T. Liu et al., Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 22-28. Weitere Fluortenside, insbesondere Succinate und Tricarballylate mit fluorierten Alkylgruppen, sind in WO 2009/149807, WO 2010/003567, WO 2010/149262, WO 2011/082770 und WO 2012/084118 beschrieben.

10 In WO 2010/149262 werden die dort beschriebenen Fluortenside
unter anderem als UV-Stabilisatoren für polymere Werkstoffe
(Kunststoffe) oder für Füllmassen beschrieben.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand in der Bereitstellung von weiteren Anwendungsgebieten bekannter Fluortenside, die insbesondere in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen oder Medizinprodukten verbesserte Eigenschaften der Zubereitung bewirken.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass spezielle Tricarballylate mit fluorierten Alkylgruppen in Kombination mit Antioxidantien deren Wirksamkeit steigern. Die Steigerung der Wirksamkeit kann man auch als einen Boost-Effekt beschreiben.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Verbindungen der Formel (I)



30 wobei
X eine hydrophile Gruppe ist,

- R lineares oder verzweigtes Alkylen mit 1 bis 12 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S und/oder N ersetzt sein können,
 r 0 oder 1 ist,
- 5 B eine Einfachbindung, -O-, -NH-, -NR', -CH₂-, -C(O)-O-, -S-,
 -CH₂-O-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, -N-C(O)-, -C(O)-N-, -O-C(O)-N-, -N-C(O)-N-, -Si(R')₂-, -Si(R')₂-O-, -O-SO₂- oder -SO₂-O- ist,
 R' eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen ist,
- 10 R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder
 -CH₂-COY³-L³-(A³)_{n3} sind,
 Y¹, Y² und Y³ unabhängig voneinander O, S oder N sind,
 L¹, L² und L³ unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes
 Alkylen mit 1 bis 12 C-Atomen sind, wobei ein oder mehrere nicht
 15 benachbarte C-Atome durch O, S und/oder N ersetzt sein können,
 A¹, A² und A³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Gruppe
 der Struktur -Zⁱ(CR³R⁴)_{mi}R^f sind, wobei i 1, 2 oder 3 bedeutet,
 Zⁱ O, S oder N ist und an ein C-Atom von Lⁱ gebunden ist oder eine
 Einfachbindung ist,
- 20 R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine
 geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen
 sind,
 R^f ein fluorhaltiger Rest ist,
 n₁, n₂ und n₃ unabhängig voneinander 1, 2 oder 3 sind,
- 25 m₁, m₂ und m₃ unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 sind,
 und die Verbindungen der Formel (I) mindestens eine R^f-Gruppe
 enthalten, zur Steigerung der Wirksamkeit von Antioxidantien.

Die Abkürzung Lⁱ steht hierbei stellvertretend für die Abkürzungen L¹,
 30 L² und/oder L³.

Wird der Term „wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S und/oder N ersetzt sein können“ verwendet, so bedeutet dies, dass eine oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, NH und/oder NR' ersetzt sein können, wobei R' eine zuvor genannte oder bevorzugt genannte Bedeutung hat.

Geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4, 1 bis 6, 1 bis 8 oder 1 bis 12 C-Atomen entsprechen der Formel C_pH_{2p+1} mit $p = 1, 2, 3$ oder 4, oder 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, oder 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8, oder 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12, beispielsweise Methyl, Ethyl, i-Propyl, Propyl, Butyl, i-Butyl oder tert-Butyl, ferner auch Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl, 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl oder Hexyl, Heptyl, Octyl, ferner auch Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl.

Wird eine Alkylgruppe nicht näher bezeichnet, so handelt es sich um eine geradkettige Alkylgruppe. In Perfluoralkylgruppen sind jeweils alle H-Atome einer Alkylgruppe durch F-Atome ersetzt.

Lineares oder verzweigtes Alkylen mit 1 bis 12 C-Atomen entspricht der Formel C_pH_{2p} und ist von den zuvor beschriebenen geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen abgeleitet.

Die Wirksamkeit der Antioxidantien wird insbesondere in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen oder in Medizinprodukten verbessert.

Die Wirksamkeit der Antioxidantien wird besonders bevorzugt in kosmetischen Zubereitungen verbessert.

Der Effekt der Erhöhung der Wirksamkeit der Antioxidantien, beispielsweise erkannt an der Verhinderung des Zerfalls von beta-Carotin nach Bestrahlung mit beispielsweise sonnenähnlichem Licht,

wird für verschiedene Typen von Antioxidantien überraschend beobachtet. Die Fluortenside selbst zeigen hierbei keine Wirksamkeit, wie im Beispielteil erläutert.

5 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Fluortenside der Formel (I) sind bevorzugt aus mehreren kurzkettigen Perfluoralkylgruppen mit anionischen, kationischen, nichtionischen und amphoteren Gruppen aufgebaut.

10 Insbesondere verzweigte Fluortenside mit kurzkettigen Perfluoralkylketten können zu einem verbesserten ökotoxikologischen Profil führen, da solche Verbindungen nicht toxisch sind und keine Bioakkumulation sowie keine inhalative Toxizität zeigen. Deren Verwendung in der Kosmetik ist aufgrund
15 dieser Eigenschaft besonders bevorzugt.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind solche, in denen zwei oder drei R_f^i -Gruppen enthalten sind. Es sind aber auch Verbindungen mit mindestens vier R_f^i -Gruppen möglich, bevorzugt
20 mit vier, sechs oder neun R_f^i -Gruppen.

Als fluorierte Gruppen R_f^i werden bevorzugt verzweigte oder unverzweigte, fluorhaltige Alkylreste, insbesondere perfluorierte Alkylreste, verwendet. Besonders bevorzugt sind fluorhaltige
25 Alkylreste mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen. Insbesondere bevorzugt werden perfluorierte R_f^i -Gruppen mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen, verwendet. Bevorzugt haben R_f^1 , R_f^2 und R_f^3 dieselbe Bedeutung.

30 Bevorzugt sind R^1 und R^2 nicht gleichzeitig $-\text{CH}_2\text{-COY}^3\text{-L}^3\text{-(A}^3\text{)}_{n3}$.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind außerdem solche, in denen Y^1 , Y^2 und Y^3 bevorzugt O oder N, insbesondere O bedeuten. Bevorzugt haben Y^1 und Y^2 oder Y^1 , Y^2 und Y^3 dieselbe Bedeutung.

5 Die Gruppen R^i sind über eine Gruppe $-Z^i(CR^3R^4)_{m_i}$ an eine Gruppe L^1 , L^2 oder L^3 gebunden. Z^i steht hierbei bevorzugt für O oder N, insbesondere für O. Bevorzugt sind Verbindungen, in denen alle Z^i gleich sind.

10 Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind solche, in denen n_1 , n_2 und n_3 bevorzugt unabhängig voneinander 1 oder 2 sind. Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind solche, in denen n_1 , n_2 und n_3 bevorzugt unabhängig voneinander 1 sind.

15 Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind auch solche, in denen m_1 , m_2 und m_3 bevorzugt unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4, insbesondere 0 oder 1, sind.

20 Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind auch solche, in denen R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere 1-4 C-Atomen sind. R^3 und R^4 stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff oder eine unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen.

25 Bevorzugt sind Verbindungen, in denen R^3 oder R^4 gleich Wasserstoff ist. Bevorzugt sind Verbindungen, in denen alle Z^i , R^3 , R^4 und m_i jeweils dieselbe Bedeutung haben.

30 L^1 , L^2 und L^3 können bevorzugt unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Alkylen mit 1 bis 10 C-Atomen sein. Insbesondere sind L^1 , L^2 und L^3 unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Alkylen mit 2 bis 8 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind L^1 , L^2 und L^3

- unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Alkylen mit 2 bis 6 C-Atomen. Ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome der Gruppen L^1 , L^2 und L^3 können bevorzugt durch O oder N ersetzt sein, bevorzugt durch O. In einer bevorzugten Ausführungsvariante der
- 5 Verbindungen der Formel (I) sind L^1 und L^2 gleich. Falls auch L^3 vorhanden ist, können bevorzugt L^1 und L^2 oder L^1 und L^3 oder L^2 und L^3 gleich sein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen der Formel (I) sind alle Gruppen L^1 , L^2 und L^3 gleich.
- 10 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen mindestens eine Gruppe L^i für $-(CR^5R^6)_{ci}(CR^7R^8)_{c'i}-$ steht, wobei die Indizes c_i und c'_i unabhängig voneinander für 0 bis 10 stehen, R^5 bis R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine verzweigte
- 15 oder lineare Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen, mit der Bedingung, dass c_i und c'_i nicht gleichzeitig für 0 stehen. Bevorzugt ist die Summe c_i und c'_i 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10. Besonders bevorzugt sind c_i und c'_i 1.
- 20 Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen in mindestens einer Gruppe L^i die Gruppe R^5 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, insbesondere eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 C-Atomen bedeutet, und die Gruppen R^6 und R^7 und R^8 für Wasserstoff stehen.
- 25 Weiterhin bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel (I), in denen R^7 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, insbesondere eine Alkylgruppe mit 1 bis 2 C-Atomen bedeutet, und die Gruppen R^5 und R^6 und R^8 für Wasserstoff stehen.
- 30 In den Verbindungen der Formel (I) steht die Gruppe R bevorzugt für lineares oder verzweigtes Alkylen mit 1 bis 10 C-Atomen,

insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen. Bevorzugt können ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O oder S, bevorzugt O, ersetzt sein.

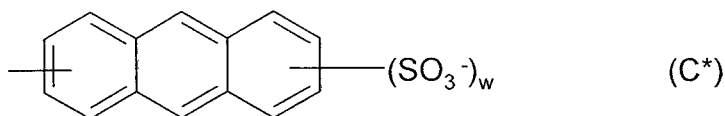
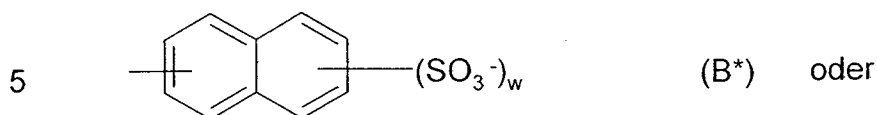
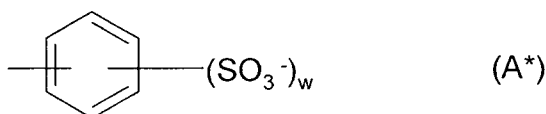
- 5 In den bevorzugten Verbindungen der Formel (I) ist r bevorzugt gleich 0.

- 10 Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen B eine Einfachbindung, -O-, -S-, -C(O)-O- oder -O-C(O)- ist, insbesondere eine Einfachbindung ist.

- 15 Besonders vorteilhaft sind Verbindungen der Formel (I) zur Steigerung der Wirksamkeit der Antioxidantien zu verwenden, in denen eine oder mehrere der Variablen R^f , Y^i , Z^i , L^i , R^1 bis R^8 , c_i , c^i , d_i , n_i , m_i , R, r und B die bevorzugten Bedeutungen haben, insbesondere solche Verbindungen, in denen die genannten Variablen die besonders bevorzugten Bedeutungen haben.
- 20 Besonders vorteilhaft sind Verbindungen der Formel (I) zur Steigerung der Wirksamkeit der Antioxidantien zu verwenden, in denen alle genannten Variablen die bevorzugten, insbesondere die besonders bevorzugten, Bedeutungen haben.

- 25 In den Verbindungen der Formel (I) ist X eine hydrophile Gruppe, bevorzugt eine anionische, kationische, nicht-ionische oder amphotere Gruppe.

- Eine bevorzugte anionische Gruppe X kann ausgewählt sein aus -COO⁻,
 30 -SO₃⁻, -OSO₃⁻, -PO₃²⁻, -OPO₃²⁻, -(OCH₂CH₂)_s-O-(CH₂)_t-COO⁻,
 -(OCH₂CH₂)_s-O-(CH₂)_t-SO₃⁻, -(OCH₂CH₂)_s-O-(CH₂)_t-OSO₃⁻,
 -(OCH₂CH₂)_s-O-(CH₂)_t-PO₃²⁻, -(OCH₂CH₂)_s-O-(CH₂)_t-OPO₃²⁻ oder aus den Formeln (A*) bis (C*),



10 wobei s für eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 1000 steht, t für eine ganze Zahl ausgewählt aus 1, 2, 3 oder 4 steht und w für eine ganze Zahl ausgewählt aus 1, 2 oder 3 steht.

15 Zu den bevorzugten anionischen Gruppen gehören dabei insbesondere ---COO^- , ---SO_3^- , ---OSO_3^- , ---PO_3^{2-} , ---OPO_3^{2-} , die Teilformel (A^*) , sowie

$\text{---(OCH}_2\text{CH}_2)_s\text{---O---(CH}_2)_t\text{---COO}^-$, $\text{---(OCH}_2\text{CH}_2)_s\text{---O---(CH}_2)_t\text{---SO}_3^-$ und $\text{---(OCH}_2\text{CH}_2)_s\text{---O---(CH}_2)_t\text{---OSO}_3^-$, wobei jede einzelne dieser Gruppen für sich genommen bevorzugt sein kann.

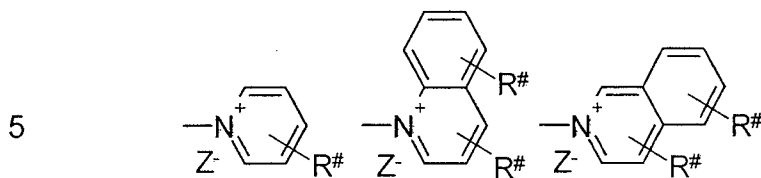
20 Zu den ganz besonders bevorzugten anionischen Gruppen gehören dabei ---SO_3^- , ---OSO_3^- , ---PO_3^{2-} , oder ---OPO_3^{2-} . Insbesondere eine Sulfonatgruppe ---SO_3^- ist bevorzugt.

25 Bevorzugtes Gegenion für anionische Gruppen X ist ein einwertiges Kation, insbesondere H^+ , ein Alkalimetall-Kation oder $\text{N(R}^*)_4^+$, wobei R^* für H oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen steht und alle R^* gleich oder verschieden sein können.

30 Insbesondere bevorzugt sind Na^+ , K^+ und NH_4^+ , besonders bevorzugt ist Na^+ .

Eine bevorzugte kationische Gruppe X wird ausgewählt aus

$-\text{[NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{]}^+\text{Z}^-$, $-\text{[PR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{]}^+\text{Z}^-$,



wobei $\text{R}^\#$ für H oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen in beliebiger Position steht,

10 Z^- für Cl^- , Br^- , I^- , CH_3SO_3^- , CF_3SO_3^- , $\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-$, PhSO_3^- steht,

R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander für H, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 30 C-Atomen, Ar oder $-\text{CH}_2\text{Ar}$ stehen und

15 Ar für einen unsubstituierten oder ein- oder mehrfach substituierten aromatischen Ring oder kondensierte Ringsysteme mit 6 bis 30 C-Atomen steht, worin auch ein oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können.

Die Abkürzung Ph in der Definition für Z^- bedeutet Phenyl.

20

Aryl mit 6 bis 30 C-Atomen bezeichnet eine Arylgruppe mit 6 bis 30 C-Atomen und ist eine aromatische Gruppe mit einem gemeinsamen aromatischen Elektronensystem mit 6 bis 30 C-Atomen,

gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch R^1 , OR^1 , $\text{N}(\text{R}^1)_2$, CN,

25 NO_2 oder Halogen substituiert. Eine Arylgruppe mit 6 bis 34 C-

Atomen, vorzugsweise mit 6 bis 24 C-Atomen, ist vorzugsweise

durch $\text{R}^\#$, $\text{OR}^\#$, $\text{N}(\text{R}^\#)_2$, CN oder Halogen substituiertes oder

unsubstituiertes 1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Phenyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 6-, 7-

oder 8-Naphthyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 6-, 7- oder 8-Phenanthrenyl, 1-, 2-, 3-,

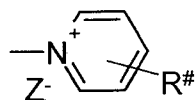
30 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- oder 10-Anthracenyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-,

10-, 11- oder 12-Tetracenyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11-

oder 12-Benzo[a]anthracenyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11-,

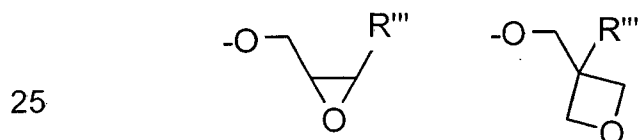
12-, 13- oder 15-Pentacenyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11-
 oder 12-Chrysenyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- oder 10-Pyrenyl, 1-,
 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11- oder 12-Benzo[a]pyrenyl, 1-, 2-, 3-,
 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Azulenyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- oder 10-
 5 Fluoranthenyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11- oder 12-
 Perylenyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Indenyl oder 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-,
 7-, 8- oder 9-Fluorenyl.

Zu den bevorzugten kationischen Gruppen gehören dabei
 10 insbesondere $-\text{[NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{]}^+ \text{Z}^-$ und

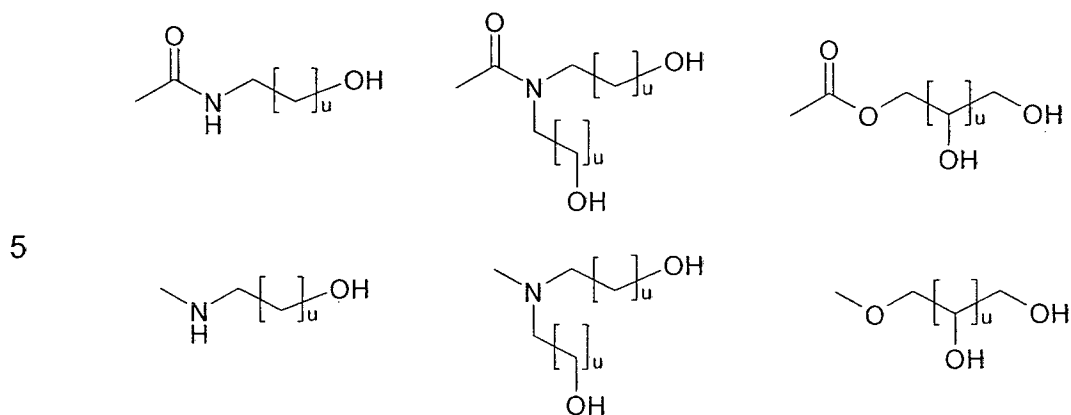


wobei jede einzelne dieser Gruppen für sich genommen bevorzugt
 15 sein kann.

Eine bevorzugte nicht-ionische Gruppe für X kann ausgewählt sein
 aus einer linearen oder verzweigten Alkylgruppe mit vorzugsweise 1
 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-
 20 Atome durch O, S, und/oder N ersetzt sein können, -OH, -SH,
 -O-(Glycosid)_o, -S-(Glycosid)_o, -OCH₂-CHOH-CH₂-OH,
 -OCH₂Ar(-NCO)_p, -OAr(-NCO)_p,
 -CR''=CH₂, -OCOCR''=CH₂, Aminoxid,



30



wobei

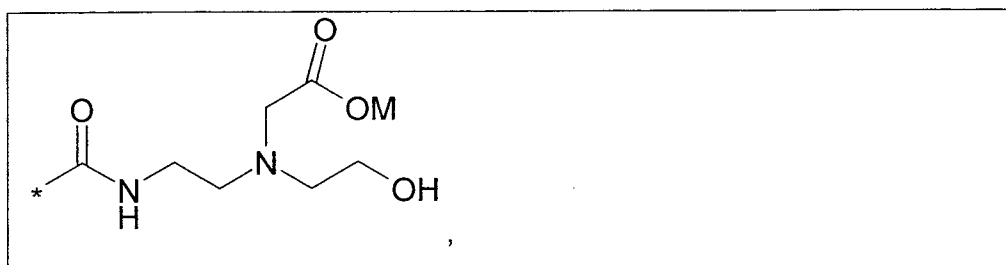
- 10 u für eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 6 steht, bevorzugt für 1 bis 4 steht,
 o für eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 10 steht,
 p für 1 oder 2 steht,
 R^{'''} jeweils unabhängig voneinander für C₁₋₃₀-Alkyl, Ar oder -CH₂Ar
 15 steht, bevorzugt für C₁₋₂₀-Alkyl steht, und
 Ar für einen unsubstituierten, ein- oder mehrfach substituierten aromatischen Ring oder kondensierte Ringsysteme mit 6 bis 30 C-Atomen steht, worin auch ein oder zwei CH-Gruppen durch C=O ersetzt sein können,
 20 Glycosid für ein verethertes Kohlenhydrat steht, vorzugsweise für ein mono- di-, tri- oder oligo-Glucosid steht,
 und R^{''} für H oder Methyl steht.

- 25 Zu den bevorzugten nicht-ionischen Gruppen X gehören dabei insbesondere lineares oder verzweigtes Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, und/oder N ersetzt sein können, -OH, -OCO R^{''}=CH₂ und -O-(Glycosid)_o.

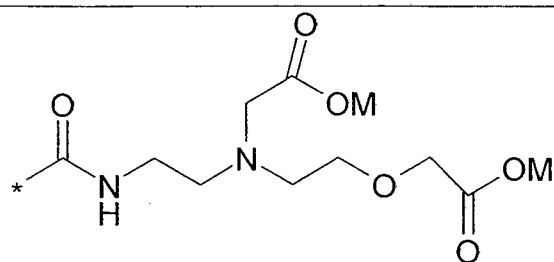
- 30 Wenn X ausgewählt wird mit der Bedeutung lineares oder verzweigtes Alkyl, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-

- Atome durch O, S, und/oder N ersetzt sind, dann kann dies synonym durch die Formel $R^{**}-(B^{**}-A^{**})_{m^{**}}$ beschrieben werden, wobei R^{**} für H oder C_{1-4} -Alkyl steht, insbesondere für H oder CH_3 steht, A^{**} für ein lineares oder verzweigtes Alkylen steht, bevorzugt mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, B^{**} für O oder S steht, bevorzugt für O steht, und m^{**} für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht, besonders bevorzugt für eine ganze Zahl von 1 bis 30 steht.
- Insbesondere bevorzugt als nicht-ionische Gruppe X ist die Gruppe $R^{**}-(O-CH_2CHR^a)_{m^{**}}$, wobei m^{**} für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht, bevorzugt für eine ganze Zahl von 1 bis 30 steht, insbesondere für eine ganze Zahl von 1 bis 15 steht, und R^{**} und R^a jeweils unabhängig voneinander für H oder C_{1-4} -Alkyl stehen, insbesondere jeweils unabhängig voneinander für H oder CH_3 stehen. Insbesondere bevorzugt ist $R^{**}-(O-CH_2CHR^a)_{m^{**}}$ eine Polyethylen- oder Polypropylenglykoleinheit.

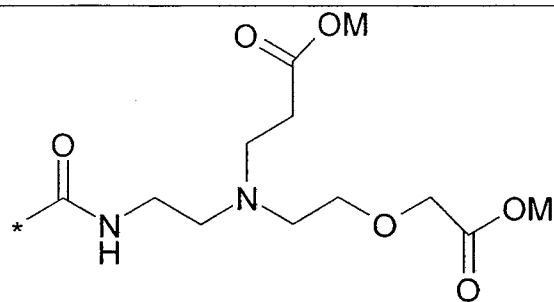
- Eine bevorzugte amphotere Gruppe kann ausgewählt sein aus den funktionellen Gruppen der Acetyldiamine, der N-Alkylaminosäuren, der Betaine, bzw. entsprechender Derivate, insbesondere ausgewählt aus:



5

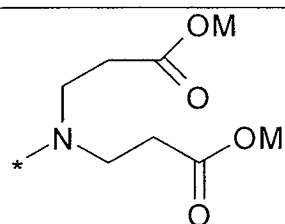


10



-NH-CH₂-COOM, -NH-CH₂-CH₂-COOM,

15



wobei M ein Gegenion bedeutet, wie zuvor beschrieben oder bevorzugt beschrieben

20

-[(C(=O)-NH-(CH₂)₍₁₋₈₎)]_(0 oder 1)-N⁺R¹R²-CH₂-COO⁻, wobei R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander stehen für einen C1-8-Alkylrest, vorzugsweise Methyl oder Ethyl

25

-C(=O)-NH-(CH₂)₁₋₃-N⁺R¹R²-CH₂-CH(OH)-CH₂-(O)_(0 oder 1)-(S oder P)O₃⁻, wobei R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander stehen für einen C1-8-Alkylrest, vorzugsweise Methyl oder Ethyl.

30

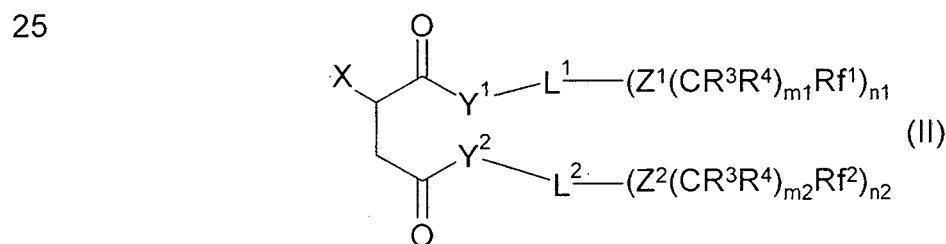
Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind solche, die als hydrophile Gruppe X eine der bevorzugten anionischen Gruppen X, der bevorzugten nicht-ionischen Gruppen oder der bevorzugten zwitterionischen Gruppen enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), die die Gruppen $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$ oder $-\text{OPO}_3^{2-}$, Polyethylen- oder Polypropylenglykole, Betaine, oder Sulfobetaine enthalten.

- 5 Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), die als hydrophile Gruppe X die Gruppe $-\text{SO}_3^-$ enthalten. Bevorzugte Gegenionen sind hierbei Na^+ , K^+ und NH_4^+ , insbesondere Na^+ .

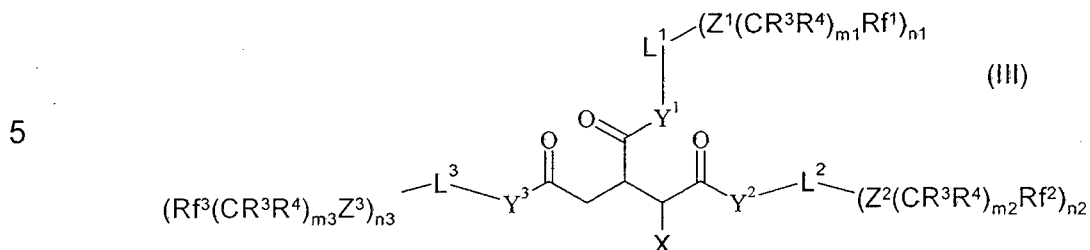
- Besonders vorteilhaft werden erfindungsgemäß solche Verbindungen der Formel (I) zur Steigerung der Wirksamkeit von Antioxidantien verwendet, in denen X eine anionischen Gruppe ist, insbesondere $-\text{SO}_3^-$, und eine oder mehrere der Variablen R^{f} , Y^{i} , Z^{i} , L^{i} , R^1 bis R^8 , c^{i} , c^{i} , d^{i} , n^{i} , m^{i} , R , r und B die beschriebenen bevorzugten Bedeutungen haben, insbesondere solche Verbindungen, in denen die genannten Variablen die besonders bevorzugten Bedeutungen haben.
- 15 Bevorzugte Verbindungen sind hierbei insbesondere solche Verbindungen, in denen alle Variablen die bevorzugten Bedeutungen, insbesondere die besonders bevorzugten Bedeutungen, haben.

- 20 In einer besonders bevorzugten Gruppe von Verbindungen der Formel (I) stehen R^1 und R^2 für Wasserstoff und A^1 und A^2 für eine $-\text{Z}^{\text{i}}(\text{CR}^3\text{R}^4)_{\text{m}^{\text{i}}}\text{R}^{\text{f}^{\text{i}}}$ -Gruppe. Diese Verbindungen werden durch Formel (II) dargestellt. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (II) mit Y^1 , Y^2 , Z^1 und Z^2 gleich O.

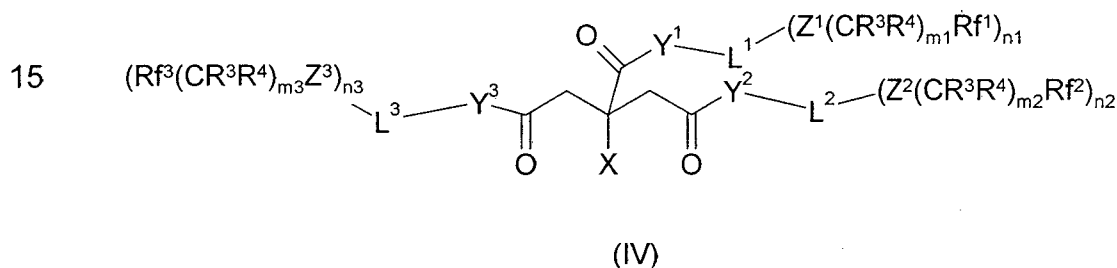


- 30 In einer anderen bevorzugten Gruppe von Verbindungen der Formel (I) stehen R^1 für H, R^2 für $-\text{CH}_2-\text{COY}^3-\text{L}^3-(\text{A}^3)_{\text{n}^3}$ und A^1 , A^2 und A^3 für eine $-\text{Z}^{\text{i}}(\text{CR}^3\text{R}^4)_{\text{m}^{\text{i}}}\text{R}^{\text{f}^{\text{i}}}$ -Gruppe. Diese Verbindungen werden durch

Formel (III) dargestellt. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (III) mit Y^1 , Y^2 , Y^3 , Z^1 , Z^2 und Z^3 gleich O.



In einer weiteren bevorzugten Gruppe von Verbindungen der Formel (I) stehen R^1 für $-\text{CH}_2-\text{COY}^3-\text{L}^3-(\text{A}^3)_{n3}$, R^2 für Wasserstoff und A^1 , A^2 und A^3 für eine $-\text{Z}^i(\text{CR}^3\text{R}^4)_{mi}\text{Rf}^i$ -Gruppe. Diese Verbindungen werden durch Formel (IV) dargestellt. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (IV) mit Y^1 , Y^2 , Y^3 , Z^1 , Z^2 und Z^3 gleich O.



20 Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind Verbindungen der Formeln (II), (III) und (IV), in denen X eine anionische Gruppe ist. Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (II), (III) und (IV), die die Gruppen $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$ oder $-\text{OPO}_3^{2-}$, insbesondere $-\text{SO}_3^-$, enthalten. Bevorzugte

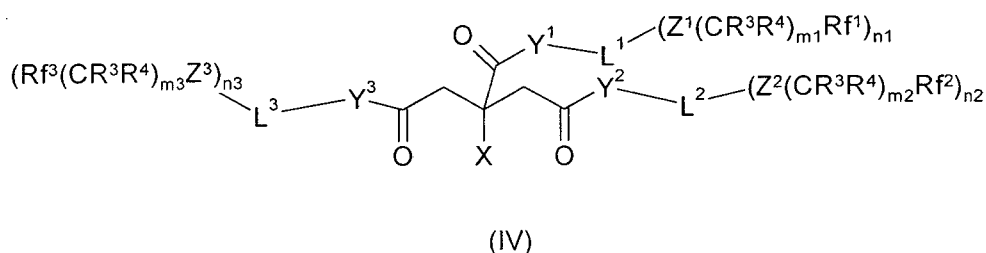
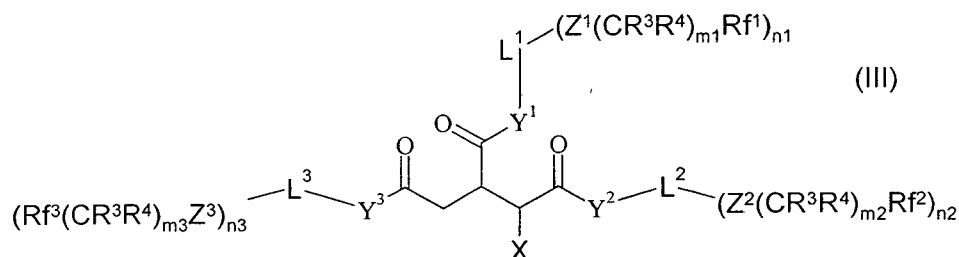
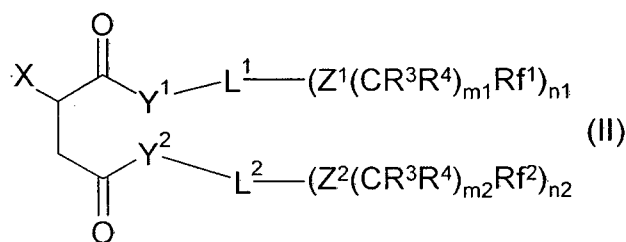
25 Gegenionen sind hierbei Na^+ , K^+ und NH_4^+ , insbesondere Na^+ .

In den Formeln (II), (III) und (IV) haben L^1 , L^2 und L^3 die für die Formel (I) genannten allgemeinen und bevorzugten Bedeutungen. Insbesondere sind Verbindungen der Formeln (II), (III) und (IV)

30 bevorzugt, in denen alle L^i gleich sind.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formeln (II), (III) und (IV) mit perfluorierten Gruppen R^f mit 1 bis 4 C-Atomen. Bevorzugt haben R^f , R^f und R^f dieselbe Bedeutung. Bevorzugte Beispiele der Gruppe R^f sind Pentafluorethyl, n-Heptafluorpropyl, n-Nonafluorbutyl und $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist demzufolge die Verwendung, wie zuvor beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindungen der Formel (I) Verbindungen der Formeln (II), (III) und/oder (IV) verwendet werden,

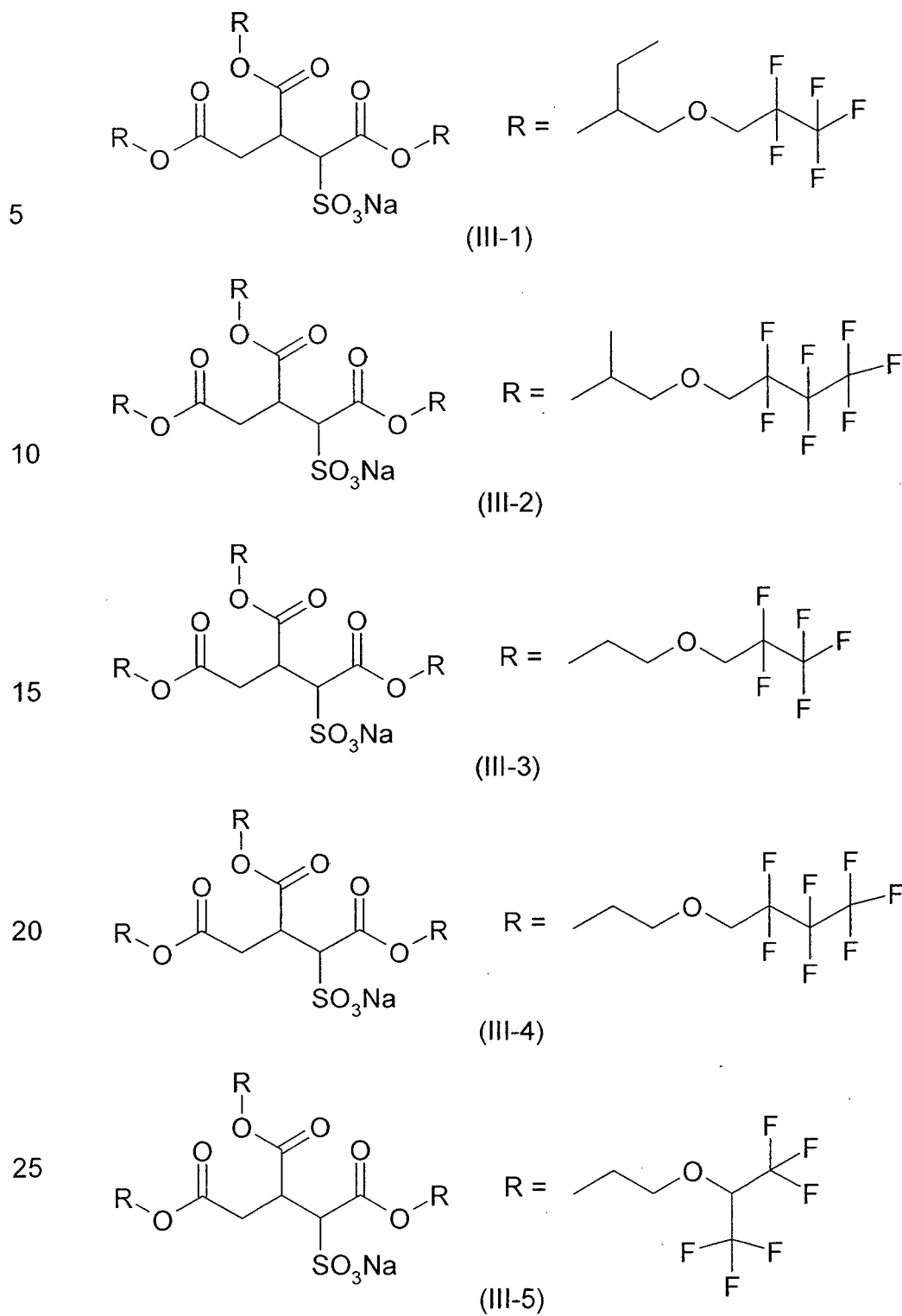


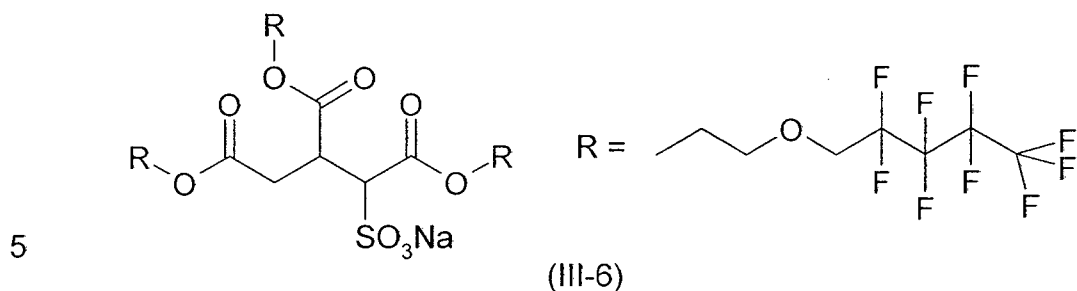
wobei

X für $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$ oder OPO_3^{2-} steht, insbesondere für $-\text{SO}_3^-$ steht,

Y^1 , Y^2 , Y^3 , Z^1 , Z^2 und Z^3 für O stehen,

- Rf^1 , Rf^2 und Rf^3 für perfluorierte Gruppen Rf^i mit 1 bis 4 C-Atomen stehen,
 $n1$, $n2$ und $n3$ für 1 oder 2 stehen,
 $m1$, $m2$ und $m3$ für 0, 1, 2, 3 oder 4 stehen,
- 5 L^1 , L^2 und L^3 für ein lineares oder verzweigtes Alkyl mit 2 bis 6 C-Atomen stehen und
 R^3 und R^4 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen stehen.
- 10 In einer bevorzugten Variante der Verbindungen der Formeln (II), (III) und (IV) sind R^3 und R^4 gleich. Weiter bevorzugt sind Verbindungen, in denen R^3 oder R^4 für Wasserstoff stehen und $m1$, $m2$ und $m3$ für 0 oder 1 stehen.
- 15 Bevorzugt sind Verbindungen, in denen alle Rf^i , R^3 , R^4 , n_i und m_i jeweils dieselbe Bedeutung haben.
- Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (II), (III) und (IV), in denen alle Variablen die bevorzugten Bedeutungen,
- 20 insbesondere die besonders bevorzugten Bedeutungen haben.
- Besonders vorteilhaft werden Verbindungen der Formel (III) verwendet, in denen alle Variablen die bevorzugten Bedeutungen, insbesondere die besonders bevorzugten Bedeutungen haben.
- 25 Beispiele von Verbindungen der Formel (I) bzw. der Formel (III), deren Verwendung besonders vorteilhaft ist, sind Verbindungen der Formeln (III-1) bis (III-6):





Beispiele von Verbindungen der Formel (I), deren Verwendung ganz besonders vorteilhaft ist, sind Verbindungen der Formeln (III-1) und (III-2), wie zuvor beschrieben.

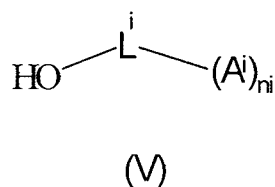
10

Die Verbindungen gemäß den Formeln (I), (II), (III) und (IV) können auch als Isomerengemische (Konstitutions- und/oder Konfigurationsisomerengemische) vorliegen. Insbesondere Diastereomeren- und/oder Enantiomerengemische sind möglich. Die angegebenen Formeln umfassen alle diese Formen.

15

Die Verbindungen der Formel (I), wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, in denen Y¹ und Y² O bedeuten, können bevorzugt durch Veresterung von Maleinsäure und Aconitsäure bzw. deren Anhydriden oder Säurechloriden mit einem oder mehreren Alkoholen der Formel (V) hergestellt werden,

20



25

und anschließender Addition an die Doppelbindung zur Einführung der Gruppierung X-(R)_r-B, wie zuvor beschrieben. Die Verbindungen der Formel (I) können auch bevorzugt durch Veresterung von Hydroxybernsteinsäure und Zitronensäure mit einem oder mehreren

30

Alkoholen der Formel (V) und anschließende Funktionalisierung der Hydroxygruppen zur Einführung der Gruppierung X-(R)_r-B hergestellt werden.

- 5 Lⁱ und Aⁱ haben in der Formel (V) die für L¹, L² und L³ bzw. A¹, A² und A³ in Formel (I) beschriebene Bedeutung, insbesondere auch die bevorzugten Bedeutungen. Die Alkohole der Formel (V) können eine oder mehrere R_{fi}-Gruppen enthalten, wie zuvor beschrieben.

10

Die verwendeten Alkohole sind kommerziell erhältlich und/oder ihre Herstellung ist dem Fachmann geläufig (z. B. DE 10 2009 030 846 A1; Heilmann et al. J. Fluorine Chem. 1992, 59, 387; Janulis et al. US 5,157,159 (1992); Carbohydrate Research 1991, 219, 33).

15

Die Synthese der Succinate bzw. Tricarballylate der Formel (I) erfolgt bevorzugt in einer zweistufigen Synthese über die entsprechenden Maleate oder Hydroxysuccinate bzw. die entsprechenden Aconit- oder Zitronensäureester. Diese Synthesen sind in WO 2010/149262, insbesondere in den Beispielen 1, 5 bis 9, WO 2011/082770 und WO 2012/084118 beschrieben. Die Offenbarungen in den zitierten Literaturstellen gehören hiermit ausdrücklich auch zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Anmeldung.

20

- 25 Wie zuvor beschrieben, bewirken die Verbindungen der Formel (I), (II), (III) oder (IV) sowie die als bevorzugt beschriebenen Verbindungen einen Boost-Effekt von Antioxidantien.

30

Beispiele von Antioxidantien, deren Wirksamkeit gesteigert wird, sind Aminosäuren, Imidazole, Peptide, Carotinoide, Carotine, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate, Aurothioglucose, Thiole, Thiodipropionsäure und deren Derivate,

5 Sulfoximinverbindungen, (Metall-) Chelatoren, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate, Vitamin C und Derivate, Tocopherole und Derivate, Vitamin A und Derivate, Rutinsäure und deren Derivate, Flavonoide und deren Derivate, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordohydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Stilbene und deren Derivate, Derivate von Benzyliden-2,4-alkandion, Derivate der Benzylidenmalonsäure oder Derivate der Benzylmalonsäure.

10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist demzufolge die Verwendung von Verbindungen der Formel (I), (II), (III), (IV) oder der bevorzugten Verbindungen, wie zuvor beschrieben, wobei die Wirksamkeit der Antioxidantien aus der Gruppe Aminosäuren, Imidazole, Peptide, Carotinoide, Carotine, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate, Aurothioglucose, Thiole, Thiodipropionsäure und deren Derivate, Sulfoximinverbindungen, (Metall-) Chelatoren, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate, Vitamin C und Derivate, Tocopherole und Derivate, Vitamin A und Derivate, Rutinsäure und deren Derivate, Flavonoide und deren Derivate, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordohydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Stilbene und deren Derivate, Derivate von Benzyliden-2,4-pentandion, Derivate der Benzylidenmalonsäure oder Derivate der Benzylmalonsäure verstärkt wird.

20

Geeignete Aminosäuren sind beispielsweise Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan, Thiotain.

30 Ein geeignetes Imidazol ist beispielsweise Urocaninsäure und deren Derivate.

Geeignete Derivate sind beispielsweise Salze mit kosmetisch verträglichen Kationen, Ester und Ether.

Geeignete Peptide sind beispielsweise D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate, beispielsweise Anserin.

5 Geeignete Carotine sind beispielsweise α -Carotin, β -Carotin, Lycopin.

Ein geeignetes Derivat der Liponsäure ist Dihydroliponsäure.

10 Geeignete Thiole sind beispielsweise Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl-, Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, α -Linoleyl, Cholesteryl- und Glycerylester sowie deren Salze.

Geeignete Derivate der Thiodipropionsäure sind beispielsweise Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, deren Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und deren Salze.

15 Geeignete Suloximinverbindungen sind beispielsweise Buthioninsulfoximin, Homocysteinsulfoxim, Buthioninsulfon, Penta-, Hexa- und Heptathioninsulfoximin.

20 Geeignete (Metall)-Chelatoren sind α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin, α -Hydroxysäuren wie Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA oder ungesättigte Fettsäuren.

Geeignete Derivate von Vitamin C sind Ascorbylpalmitat, Magnesiumascorbylphosphat oder Ascorbylacetat.

25 Ein geeignetes Derivat von Tocopherol ist Tocopherolacetat.
Ein geeignetes Derivat von Vitamin A ist Vitamin-A-palmitat.

Der Begriff „Flavonoid“ umfasst insbesondere Verbindungen, die sich aufgrund ihrer Grundstruktur zu folgenden Gruppen zuordnen lassen:

- 30
- Chalkone
 - Chromone

- Aurone
 - Flavanone
 - Flavan-3-ole (Catechine)
 - Flavone
 - 5 • Isoflavone
 - Flavan-3,4-diole (Leukoanthocyanidine)
 - Flavonole (3-Hydroxy-flaven-4-on)
 - Flavanonole
- 10 Beispielhaft sollen folgende Flavonoide angeführt werden: 5-Hydroxy-7,4'-dimethoxyflavon-8-sulfat, 7,8-dihydroxyflavon, Luteolin (Flavone); Catechin, Epicatechin, EpiGalloCatechinGallat (EGCG, TEAVIGO® DSM) (Flavan-3-ole bzw. Flavan-3-ol-derivate);
- 15 Kämpferol (Flavonol); Taxifolin (Flavanonol), die Isoflavone der Gruppe Isoflavon, Daidzein, Genistein, Prunetin, Biochanin A, Orobol, Santal oder Pratensein sowie Naringenin (Flavanon), und Glycoside von Naringenin, beispielsweise Naringin-7-neohesperidosid.
- 20 Bevorzugte Flavonoide leiten sich von folgenden Gruppen ab:
- Flavonole
 - Flavonol-o-glycoside
 - Flavonol-o-glycosid-enthaltende Extrakte
- 25 Die bevorzugten Flavonoide umfassen auch Aglyka (zuckerfreie Strukturen) und Aglyka-Konjugate. Mögliche Aglyka-Konjugate sind Hydroxyl-Derivate, wobei die Hydroxylgruppen ganz oder teilweise alkyliert, methyliert, glycyliert, sulfatiert oder verestert sind. Neben
- 30 Hydroxylderivaten kommen auch C-Derivate als Aglyka-Konjugate in Frage.

Besonders bevorzugt ist für die Gruppe der Flavonole das Aglykon Quercetin.

Bei der Gruppe der Flavonol-o-glycoside sind die Flavonol-3-glycoside wie Rutin, α -Glucosylrutin, Tilirosid, Isoquercetin,
5 Rutinsulfat, Trishydroxyethylrutin (Troxeutin) sowie deren Sulfate und Phosphate besonders bevorzugt.

Auch Flavonol-7- und -8-glycoside können verwendet werden.

Der Begriff „Rutinsulfat“ umfasst Mono-, Di-, Tri-, Tetra- oder Polysulfate des Rutins bzw. Gemische dieser Rutinsulfate. Der
10 Begriff „Troxeutin“ umfasst Mono-, Di-, Tri- Tetra- oder Polyethoxylate des Rutins bzw. Gemische dieser Rutinethoxylate.

Für die Gruppe der Flavonol- oder Flavonol-o-glycosid-enthaltenden Extrakte sind die Wirkstoffkombinationen Emblica, Licorice und/oder
15 Roskastanienextrakt bevorzugt. Emblica wird aus den Früchten des Laubbaumes *Phyllanthus emblica* (auch *Emblica officinalis*) z.B. in Indien, China, Pakistan oder Nepal gewonnen. Die Hauptinhaltsstoffe von Emblica sind die niedermolekularen Gerbsäuren Emblicanin A und B, die das in der Haut vorkommende Eisen in Form von
20 Komplexen binden. Bevorzugte Emblica- Lösungen sind kommerziell z.B. als EMBLICA® (MERCK) oder CAPROS® erhältlich. Prinzipiell kommen alle Emblica-Mischungen allein oder in Kombination als Antioxidanz in Frage.

25 Das Licorice-Extrakt enthält das Flavonoid Glabridin (ein Stearyl Glycyrrhetinat) und/oder Licochalcon A.

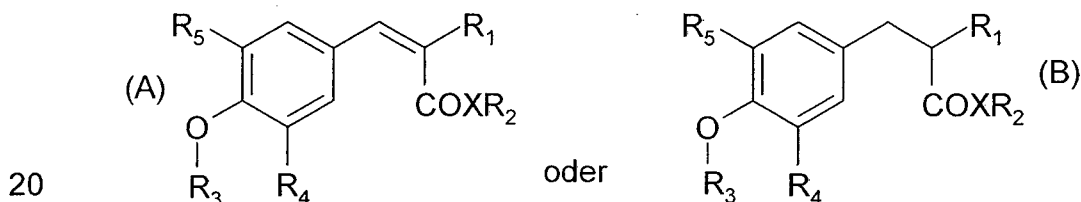
Das Roskastanienextrakt enthält z.B. Esculin sowie weitere Flavonol- und/oder Flavonolglycosidbestandteile.

30 Solche pflanzlichen Substanzgemische können in dem Fachmann geläufiger Weise beispielsweise durch Auspressen oder Extrahieren der entsprechenden Pflanzen gewonnen werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Wirksamkeit der Flavonoide, ausgewählt aus der Gruppe Quercetin, Rutin, Rutinsulfat, α -Glucosylrutin, Tilirosid, Troxerutin und/oder Isoquercetin erhöht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Wirksamkeit von Derivaten von Benzyliden-2,4-alkandion, Derivaten der Benzylidenmalonsäure oder Derivaten der Benzylmalonsäure verstärkt, die durch die Formeln (A) und (B) beschrieben werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Verbindungen der Formel (I), (II), (III), (IV) oder bevorzugten Verbindungen, wie zuvor beschrieben, zur Steigerung der Wirksamkeit von Verbindungen der Formel (A) und/oder (B),



worin

R_1 -C(O) R_6 , -CO $_2R_6$ oder -C(O)N(R_7) $_2$ bedeutet,

R_2 lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 30 C-Atomen bedeutet,

X O, NH oder eine Bindung,

R_3 H oder lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet,

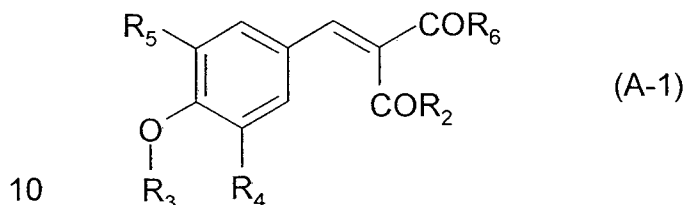
R_4 und R_5 jeweils unabhängig voneinander H, lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder lineares oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten,

R_6 lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 30 C-Atomen bedeutet und

R₇ jeweils unabhängig voneinander H oder lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet.

Bevorzugte Derivate des Benzyliden-2,4-alkandions sind

5 Verbindungen der Formel (A), wobei R₁-C(O)R₆ und X eine Bindung bedeuten, entsprechend der Formel (A-1),



wobei R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ eine für Formel (A) zuvor genannte Bedeutung haben.

15 In Verbindungen der Formel (A-1) ist R₃ bevorzugt eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

In Verbindungen der Formel (A-1) sind R₄ und R₅ bevorzugt gleich und eine lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

In Verbindungen der Formel (A-1) sind R₆ und R₂ bevorzugt gleich und eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

20 Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (A-1) sind Verbindungen, in denen R₃ bevorzugt eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, R₄ und R₅ bevorzugt gleich und eine lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen sind und R₆ und R₂ bevorzugt gleich und eine lineare oder verzweigte

25 Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen sind.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (A-1) sind beispielsweise 3-(3,4,5-Trimethoxybenzyliden)-2,4-pentandion, 3-(3,4,5-

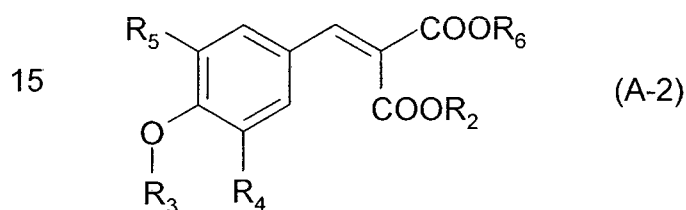
30 Triethoxybenzyliden)-2,4-pentandion, 3-(3,4,5-Tripropoxybenzyliden)-2,4-pentandion, 3-(3,4,5-Tributoxybenzyliden)-2,4-pentandion, 3-(3,4,5-Trimethoxybenzyliden)-2,4-heptandion, 3-(3,4,5-

Triethoxybenzyliden)-2,4-heptandion, 3-(3,4,5-Tripropoxybenzyliden)-
2,4-heptandion, 3-(3,4,5-Tributoxybenzyliden)-2,4-heptandion, 3-
(3,4,5-Trimethoxybenzyliden)-2,4-nonandion, 3-(3,4,5-
Triethoxybenzyliden)-2,4-nonandion, 3-(3,4,5-Tripropoxybenzyliden)-
2,4-nonandion, 3-(3,4,5-Tributoxybenzyliden)-2,4-nonandion.

Eine besonders bevorzugte Verbindung der Formel (A-1) ist 3-(3,4,5-Trimethoxybenzyliden)-2,4-pentandion. Diese Verbindung ist kommerziell erhältlich unter dem Markennamen Synoxyl® HSS der Firma Sytheon Ltd.

10

Bevorzugte Derivate der Benzylidenmalonsäure sind Verbindungen der Formel (A), wobei $R_1 = -CO_2R_6$ und X O bedeuten, entsprechend der Formel (A-2),



wobei R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 und R_7 eine für Formel (A) zuvor genannte Bedeutung haben.

20

In Verbindungen der Formel (A-2) ist R_3 bevorzugt H oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

In Verbindungen der Formel (A-2) ist R_3 besonders bevorzugt H.

25

In Verbindungen der Formel (A-2) ist R_4 bevorzugt H oder eine lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

In Verbindungen der Formel (A-2) ist R_4 besonders bevorzugt eine lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

30

In Verbindungen der Formel (A-2) ist R_5 bevorzugt H oder eine lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

In Verbindungen der Formel (A-2) ist R₅ besonders bevorzugt eine lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

5 In Verbindungen der Formel (A-2) sind R₆ und R₂ bevorzugt gleich und eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (A-2) sind Verbindungen, in denen R₃ bevorzugt H oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, R₄ bevorzugt H oder
10 eine lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, R₅ bevorzugt H oder eine lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist und R₆ und R₂ bevorzugt gleich und eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen sind.

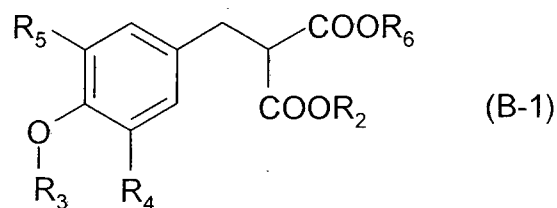
15 Bevorzugte Verbindungen der Formel (A-2) sind 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Hydroxy-3,5-diethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Hydroxy-3,5-dipropoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-
20 malonsäure-bis-methylester, 2-(4-Hydroxy-3,5-diethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-methylester, 2-(4-Hydroxy-3,5-dipropoxybenzyliden)-malonsäure-bis-methylester, 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Hydroxy-3,5-diethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Hydroxy-
25 3,5-dipropoxybenzyliden)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Hydroxy-3-methoxybenzyliden)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Hydroxy-3-ethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Hydroxy-3-propoxybenzyliden)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Hydroxy-3-methoxybenzyliden)-malonsäure-bis-methylester, 2-(4-
30 Hydroxy-3-ethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-methylester, 2-(4-Hydroxy-3-propoxybenzyliden)-malonsäure-bis-methylester, 2-(4-Hydroxy-3-methoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester,

2-(4-Hydroxy-3-ethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Hydroxy-3-propoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Methoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Ethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Propoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Methoxybenzyliden)-malonsäure-bis-methylester, 2-(4-Ethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-methylester, 2-(4-Propoxybenzyliden)-malonsäure-bis-methylester, 2-(4-Methoxybenzyliden)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Ethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Propoxybenzyliden)-malonsäure-bis-isopropylester.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (A-2) sind 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Hydroxy-3-methoxybenzyliden)-malonsäure-bis-isopropylester und 2-(4-Methoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester.

Eine ganz besonders bevorzugte Verbindung der Formel (A-2) ist 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, welche als aktiver Bestandteil des Markenprodukts Oxynex® ST Liquid der Firma Merck vermarktet wird.

Bevorzugte Derivate der Benzylmalonsäure sind Verbindungen der Formel (B), wobei $R_1 = -CO_2R_6$ und X O bedeuten, entsprechend der Formel (B-1),



wobei R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ eine für Formel (B) zuvor genannte Bedeutung haben.

5 In Verbindungen der Formel (B-1) ist R₃ bevorzugt H oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

In Verbindungen der Formel (B-1) ist R₃ besonders bevorzugt H.

In Verbindungen der Formel (B-1) ist R₄ bevorzugt H oder eine lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

10 In Verbindungen der Formel (B-1) ist R₄ besonders bevorzugt eine lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

In Verbindungen der Formel (B-1) ist R₅ bevorzugt H oder eine lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

15 In Verbindungen der Formel (B-1) ist R₅ besonders bevorzugt eine lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

In Verbindungen der Formel (B-1) sind R₆ und R₂ bevorzugt gleich und eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen.

20

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (B-1) sind Verbindungen, in denen R₃ bevorzugt H oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, R₄ bevorzugt H oder eine lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, R₅ bevorzugt H oder eine lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist und R₆ und R₂ bevorzugt gleich und eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen sind.

25

30 Bevorzugte Verbindungen der Formel (B-1) sind 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Hydroxy-3,5-diethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Hydroxy-3,5-dipropoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-

- (4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-methylester, 2-(4-Hydroxy-3,5-diethoxybenzyl)-malonsäure-bis-methylester, 2-(4-Hydroxy-3,5-dipropoxybenzyl)-malonsäure-bis-methylester, 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Hydroxy-3,5-diethoxybenzyl)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Hydroxy-3,5-dipropoxybenzyl)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Hydroxy-3-methoxybenzyl)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Hydroxy-3-ethoxybenzyl)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Hydroxy-3-propoxybenzyl)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Hydroxy-3-methoxybenzyl)-malonsäure-bis-methylester, 2-(4-Hydroxy-3-ethoxybenzyl)-malonsäure-bis-methylester, 2-(4-Hydroxy-3-propoxybenzyl)-malonsäure-bis-methylester, 2-(4-Hydroxy-3-methoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Hydroxy-3-ethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Hydroxy-3-propoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Methoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Ethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Propoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Methoxybenzyl)-malonsäure-bis-methylester, 2-(4-Ethoxybenzyl)-malonsäure-bis-methylester, 2-(4-Propoxybenzyl)-malonsäure-bis-methylester, 2-(4-Methoxybenzyl)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Ethoxybenzyl)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Propoxybenzyl)-malonsäure-bis-isopropylester.
- 25 Eine ganz besonders bevorzugte Verbindung der Formel (B-1) ist 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, welche unter dem Markennamen RonaCare® AP von der Firma Merck vermarktet wird.
- 30 Die Verbindungen der Formel (A), (A-1), (A-2), (B) und (B-1), wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, werden

erfindungsgemäß in besonders bevorzugter Weise in Ihrer Wirkung verstärkt.

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist demzufolge die Verwendung von Verbindungen der Formel (I), (II), (III), (IV) oder der bevorzugten Verbindungen, wie zuvor beschrieben, wobei die Wirksamkeit der Antioxidantien aus der Gruppe 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-
10 (4-Hydroxy-3-methoxybenzyliden)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Hydroxy-3-methoxybenzyl)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Methoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester und/oder 3-(3,4,5-Trimethoxybenzyliden)-2,4-pentandion verstärkt wird.

15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist demzufolge die Verwendung von Verbindungen der Formel (I), (II), (III), (IV) oder der bevorzugten Verbindungen, wie zuvor beschrieben, wobei die Wirksamkeit der Antioxidantien aus der Gruppe 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester und/oder 2-
20 (4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester verstärkt wird.

Zur Ausübung der Erfindung können die Verbindungen der Formel (I), (II), (III), (IV) oder die bevorzugten Verbindungen, wie zuvor
25 beschrieben, mit den Antioxidantien, wie zuvor beschrieben oder bevorzugt beschrieben gemischt werden. Derartige Mischungen werden dann bevorzugt in eine kosmetische oder dermatologische Zubereitung oder ein Medizinprodukt eingearbeitet.

30 Derartige Mischungen können eine Vormischung für eine Zubereitung sein, beispielsweise von pulverförmigen Inhaltsstoffen, die als Pulvermischung als solche mit mindestens einem geeigneten

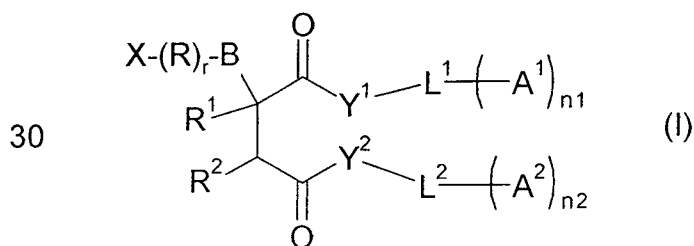
Träger und gegebenenfalls weiteren Inhaltsstoffen zur Herstellung der kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung oder des Medizinprodukts verwendet wird.

- 5 Übliche Trägerstoffe für eine pulverförmige Mischung sind Sorbitol, Milchzucker, Talkum, Kieselsäure, Aluminiumhydroxid, Calciumsilikat, Polyamid-Pulver oder Gemische dieser Stoffe.

10 Geeignete Mischungen können ebenfalls eine Vormischung für eine Zubereitung sein, beispielsweise in Form einer Paste oder Lösung der Inhaltsstoffe, die als Mischung als solche mit mindestens einem geeigneten Träger und gegebenenfalls weiteren Inhaltsstoffen zur Herstellung der kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung oder des Medizinprodukts verwendet wird.

15 Die Mischung der Verbindungen der Formel (I), (II), (III), (IV) oder die bevorzugten Verbindungen, wie zuvor beschrieben, mit den Antioxidantien, wie zuvor beschrieben oder bevorzugt beschrieben, können die genannten notwendigen oder optionalen Bestandteile
20 umfassen oder enthalten, daraus im Wesentlichen bestehen oder daraus bestehen. Alle Verbindungen oder Komponenten, die in den Zubereitungen verwendet werden können, sind entweder bekannt und käuflich erwerbbar oder können nach bekannten Verfahren synthetisiert werden.

25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls eine Mischung enthaltend eine Verbindung der Formel (I),



wobei

X eine hydrophile Gruppe ist,

R lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, und/oder N ersetzt sein können,

r 0 oder 1 ist,

B eine Einfachbindung, -O-, -NH-, -NR'-, -CH₂-, -C(O)-O-, -S-, -CH₂-O-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, -N-C(O)-, -C(O)-N-, -O-C(O)-N-, -N-C(O)-N-, -Si(R')₂-, -Si(R')₂-O-, -O-SO₂- oder -SO₂-O- ist,

wobei R' eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen ist,

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder -CH₂-COY³-L³-(A³)_{n3} sind,

Y¹, Y² und Y³ unabhängig voneinander O, S oder N sind,

L¹, L² und L³ unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen sind, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, und/oder N ersetzt sein können, A¹, A² und A³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Gruppe der Struktur -Zⁱ(CR³R⁴)_{mi}R^f sind, wobei i 1, 2 oder 3 bedeutet,

Zⁱ O, S oder N ist und an ein C-Atom von Lⁱ gebunden ist oder eine Einfachbindung ist,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen sind,

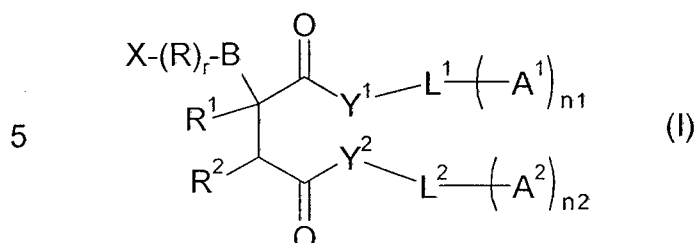
R^f ein fluorhaltiger Rest ist,

n₁, n₂ und n₃ unabhängig voneinander 1, 2 oder 3 sind,

m₁, m₂ und m₃ unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 sind,

und die Verbindungen der Formel (I) mindestens eine R^f-Gruppe enthalten, und mindestens ein Antioxidanz, wie zuvor beschrieben oder bevorzugt beschrieben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls eine Mischung enthaltend eine Verbindung der Formel (I)



wobei

X eine hydrophile Gruppe ist,

10 R lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, und/oder N ersetzt sein können,

r 0 oder 1 ist,

15 B eine Einfachbindung, -O-, -NH-, -NR'-, -CH₂-, -C(O)-O-, -S-, -CH₂-O-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, -N-C(O)-, -C(O)-N-, -O-C(O)-N-, -N-C(O)-N-, -Si(R')₂-, -Si(R')₂-O-, -O-SO₂- oder -SO₂-O- ist,

wobei R' eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen ist,

20 R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder -CH₂-COY³-L³-(A³)_{n3} sind,

Y¹, Y² und Y³ unabhängig voneinander O, S oder N sind,

L¹, L² und L³ unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen sind, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, und/oder N ersetzt sein können,

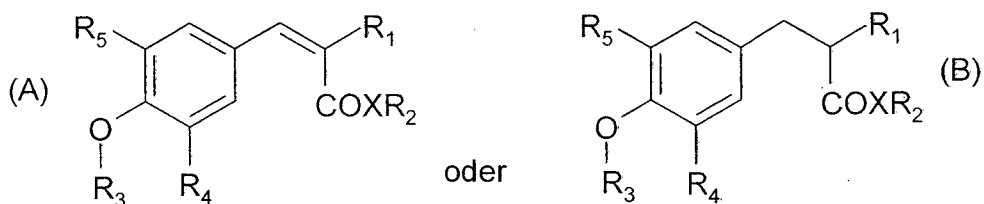
25 A¹, A² und A³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Gruppe der Struktur -Zⁱ(CR³R⁴)_mR^f sind, wobei i 1, 2 oder 3 bedeutet,

Zⁱ O, S oder N ist und an ein C-Atom von Lⁱ gebunden ist oder eine Einfachbindung ist,

30 R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen sind,

R^f ein fluorhaltiger Rest ist,

n1, n2 und n3 unabhängig voneinander 1, 2, oder 3 sind,
 m1, m2 und m3 unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 sind,
 und die Verbindungen der Formel (I) mindestens eine R^f-Gruppe
 enthalten, und eine oder mehrere Verbindungen der Formel (A)
 5 und/oder (B)



10

worin

R₁ -C(O)R₆, -CO₂R₆ oder -C(O)N(R₇)₂ bedeutet,

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

X O, NH oder eine Bindung,

15

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

R₄ und R₅ jeweils unabhängig voneinander H, lineares oder
 verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder lineares oder
 verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten,

20

R₆ lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 30 C-Atomen
 bedeutet und

R₇ jeweils unabhängig voneinander H oder lineares oder
 verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet.

25

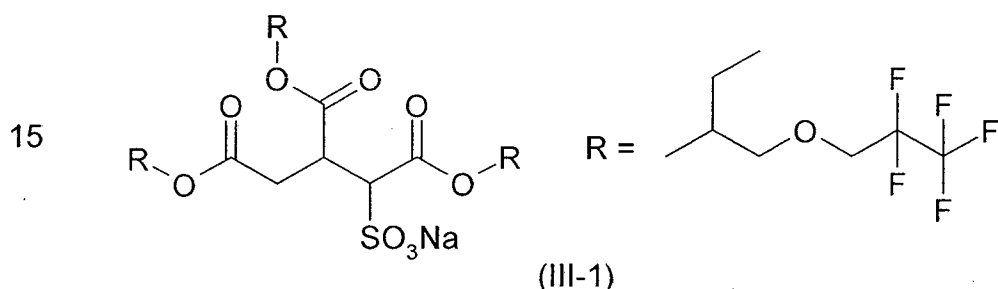
Bevorzugte Mischungen sind Mischungen aus bevorzugten
 Verbindungen der Formel (I), (II), (III) oder (IV) mit bevorzugten
 Verbindungen der Formel (A), (A-1), (A-2), (B) oder (B-1).

30

Besonders bevorzugte Mischungen sind Mischungen aus
 bevorzugten Verbindungen der Formel (I), (II), (III) oder (IV) mit den
 Verbindungen 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-

bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Hydroxy-3-methoxybenzyliden)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Hydroxy-3-methoxybenzyl)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Methoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester und/oder 3-(3,4,5-Trimethoxybenzyliden)-2,4-pentandion.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Mischungen enthaltend 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester und/oder 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester und die Verbindung der Formel (III-1):



20 Die Mischungen können in bevorzugter Weise Hilfsstoffe enthalten, wie beispielsweise kosmetische Öle (z.B. Caprylic/Capric Triglycerides, C12-15 Alkyl Benzoate, Isopropylmyristat, Arylalkyl Benzoate wie z.B. Phenethylbenzoat (X-Tend 226) oder Ölkomponenten der Marke Cosmacol wie Dimyristyl Tartrate, Tri

25 C14-C15 Alkyl Citrate, C12-C13 Alkyl Lactate, Tridecyl Salicylate, C12-C13 Alkyl Octanoate, C12-C13 Alkyl Malate, C12-C13 Alkyl Citrate, C12-C13 Alkyl Tartrate), oder polarprotische Hilfsstoffe (z.B. Propylenglycol, Butylenglycol, Glycerin, Isopropanol, Ethanol) oder sog. Lösungsvermittler (z.B. Butylphthalimide, Isopropylphthalimide,

30 Dimethylisosorbide). Ganz besonders bevorzugte kosmetische Öle sind C12-C13 Alkyl Lactate, kommerziell erhältlich als Cosmacol ELI und Phenethylbenzoat, kommerziell erhältlich als X-Tend 226.

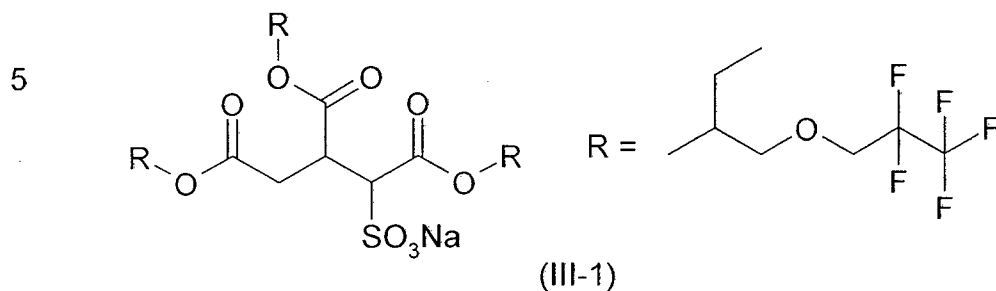
Bevorzugt wird die Verbindung 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester ohne einen weiteren Hilfsstoff und einer Verbindung der Formel (I), (II), (III) oder (IV), insbesondere mit der Verbindung der Formel (III-1), in der Mischung verwendet. Ein bevorzugter Hilfsstoff ist eine Mischung aus Caprylsäure- und Caprinsäuretriglycerid mit der INCI-Bezeichnung caprylic/capric triglyceride.

Alternativ wird die Verbindung 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester zusammen mit einem kosmetischen Hilfsstoff und einer Verbindung der Formel (I), (II), (III) oder (IV), insbesondere mit der Verbindung der Formel (III-1), in der Mischung verwendet. Ein bevorzugter Hilfsstoff ist eine Mischung aus Caprylsäure- und Caprinsäuretriglycerid mit der INCI-Bezeichnung caprylic/capric triglyceride. Ein alternativer Hilfsstoff ist 1-Methoxy-2-propanol.

Bevorzugt wird die Verbindung 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester zusammen mit 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester und einer Verbindung der Formel (I), (II), (III) oder (IV), insbesondere mit der Verbindung der Formel (III-1), in der Mischung verwendet.

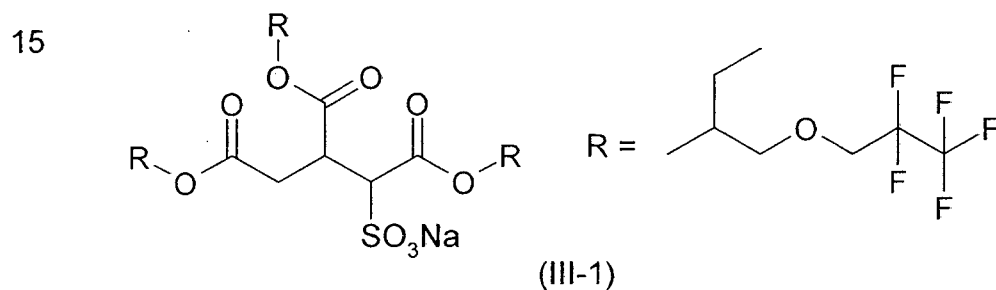
Bevorzugt wird die Verbindung 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester ohne einen weiteren Hilfsstoff und einer Verbindung der Formel (I), (II), (III) oder (IV), insbesondere mit der Verbindung der Formel (III-1), in der Mischung verwendet. Die Mischung ist dann bevorzugt eine Lösung.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine Mischung bestehend aus 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester und der Verbindung der Formel (III-1):



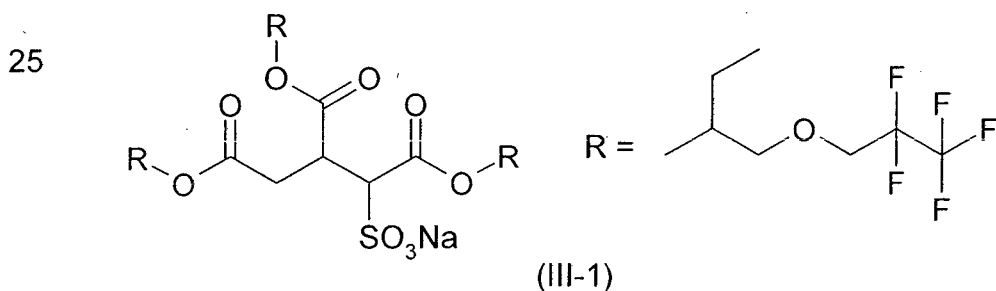
10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls eine Mischung bestehend aus 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester und der Verbindung der Formel (III-1):



20

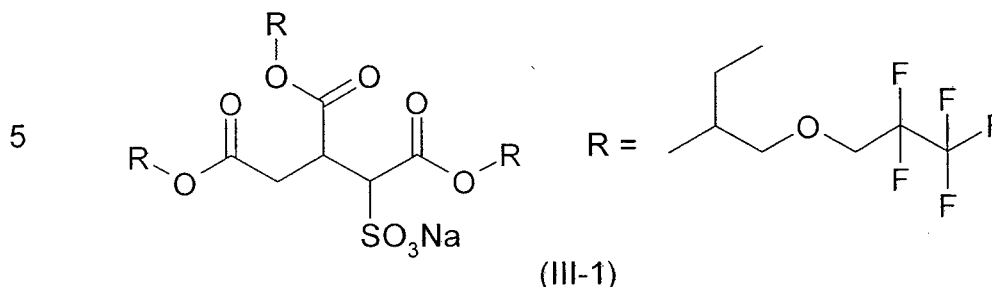
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls eine Mischung bestehend aus 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester und der Verbindung der Formel (III-1):



30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls eine Mischung bestehend aus 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-

bis-(2-ethylhexyl)ester, 1-Methoxy-2-propanol und der Verbindung der Formel (III-1):



10 Bevorzugt enthält die Mischung, wie zuvor beschrieben oder bevorzugt beschrieben eine Verbindung der Formel (I) und ein Antioxidanz in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:20, bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 1:4 bis 1:15., besonders bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 1:9. Sofern mehrere Verbindungen

15 der Formel (I) oder mehrere Antioxidantien zusammen eingesetzt werden, so ist die Gesamtmenge für das Gewichtsverhältnis bestimmend.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls Zubereitungen, insbesondere kosmetische oder dermatologische Zubereitungen oder Medizinprodukte, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I), wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, mindestens ein Antioxidanz, wie zuvor beschrieben oder bevorzugt beschrieben, oder eine erfindungsgemäße Mischung, wie zuvor

25 beschrieben oder als bevorzugt beschrieben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls Zubereitungen enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I), wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, mindestens eine

30 Verbindung der Formel A und/oder B, wie zuvor beschrieben oder bevorzugt beschrieben oder eine erfindungsgemäße Mischung, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben.

- Bevorzugt enthält die Zubereitung, wie zuvor beschrieben oder bevorzugt beschrieben, eine Verbindung der Formel (I) und ein Antioxidanz in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:20, bevorzugt
- 5 in einem Gewichtsverhältnis von 1:4 bis 1:15., besonders bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 1:9. Sofern mehrere Verbindungen der Formel (I) oder mehrere Antioxidantien zusammen eingesetzt werden, so ist die Gesamtmenge für das Gewichtsverhältnis bestimmend.
- 10 Bevorzugt enthält die Zubereitung, wie zuvor beschrieben oder bevorzugt beschrieben, die erfindungsgemäße Mischung in einer Menge von 0,01 Gewichtsprozenten bis 20 Gewichtsprozenten, vorzugsweise 0,5 Gew.-% - 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,75 Gew.-% bis 2 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt einem
- 15 Gewichtsprozent. Alle Angaben sind bezogen auf die Gesamtmenge der Zubereitung.

Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Zubereitung mindestens einen organischen oder anorganischen UV-Filter.

20

- Bei den Zubereitungen handelt es sich dabei bevorzugt um topisch anwendbare kosmetische oder dermatologische Zubereitungen oder Medizinprodukte. Die Zubereitungen enthalten in diesem Fall einen kosmetisch oder dermatologisch geeigneten Träger und je nach
- 25 gewünschtem Eigenschaftsprofil optional weitere geeignete Inhaltsstoffe. Handelt es sich um ein Medizinprodukt, so wird ein für das Medizinprodukt verträglicher Träger ausgewählt.

- Topisch anwendbar bedeutet im Sinne der Erfindung, dass die
- 30 Zubereitung äußerlich und örtlich angewendet wird, d.h. dass die Zubereitung geeignet sein muss, um beispielsweise auf die Haut aufgetragen werden zu können.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird neben dem Begriff Zubereitung gleichbedeutend auch der Begriff Mittel oder Formulierung verwendet.

5

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

10

Weitere bevorzugte Kombinationen von Ausführungsformen sind in den Ansprüchen offenbart.

15

Erfindungsgemäß sind kosmetische oder dermatologische Zubereitungen bevorzugt. Erfindungsgemäß sind kosmetische Zubereitungen besonders bevorzugt.

20

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Zubereitung, wie zuvor beschrieben, enthaltend mindestens einen organischen oder anorganischen UV-Filter.

25

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Zubereitung, wie zuvor beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass es einen kosmetischen, dermatologischen oder für Medizinprodukte verträglichen Träger enthält.

30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Zubereitung, wie zuvor beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Verbindung der Formel (I) wie zuvor beschrieben oder bevorzugt beschrieben, mindestens ein Antioxidanz oder eine Mischung, wie zuvor beschrieben oder

bevorzugt beschrieben und einem Träger, gegebenenfalls mit einem organischen und/oder anorganischen UV-Filter und gegebenenfalls mit weiteren Aktiv- oder Hilfsstoffen, vermischt wird.

- 5 Die Zubereitungen können in bevorzugter Weise Hilfsstoffe enthalten, wie beispielsweise kosmetische Öle (z.B. Caprylic/Capric Triglycerides, C12-15 Alkyl Benzoate, Isopropylmyristat, Arylalkyl Benzoate wie z.B. Phenethylbenzoat (X-Tend 226) oder
- 10 Ölkomponenten der Marke Cosmacol wie Dimyristyl Tartrate, Tri C14-C15 Alkyl Citrate, C12-C13 Alkyl Lactate, Tridecyl Salicylate, C12-C13 Alkyl Octanoate, C12-C13 Alkyl Malate, C12-C13 Alkyl Citrate, C12-C13 Alkyl Tartrate), oder polarprotische Hilfsstoffe (z.B. Propylenglycol, Glycerin, Isopropanol, Ethanol) oder sog.
- 15 Lösungsvermittler (z.B. Butylphthalimide, Isopropylphthalimide, Dimethylisosorbide). Ganz besonders bevorzugte kosmetische Öle sind C12-C13 Alkyl Lactate, kommerziell erhältlich als Cosmacol ELI und Phenethylbenzoat, kommerziell erhältlich als X-Tend 226.

- 20 In den beschriebenen Zubereitungen können weiterhin auch Farbpigmente enthalten sein, wobei der Schichtaufbau der Pigmente nicht limitiert ist.

Vorzugsweise sollte das Farbpigment bei Einsatz von 0,5 bis 5 Gew.-% hautfarben oder bräunlich sein. Die Auswahl eines entsprechenden Pigments ist für den Fachmann geläufig.

- 25 In den beschriebenen Zubereitungen, wie zuvor beschrieben, können hydrophile oder lipophile Sonnenschutzfilter enthalten sein, die im UVA-Bereich und/oder UVB-Bereich und/oder IR und/oder VIS-Bereich (Absorber) wirksam sind. Diese Substanzen können insbesondere unter Zimtsäurederivaten, Salicylsäurederivaten,
- 30 Campherderivaten, Triazinderivaten, β,β -Diphenylacrylatderivaten, p-Aminobenzoessäurederivaten sowie polymeren Filtern und Sili-

confiltern, die in der Anmeldung WO-93/04665 beschrieben sind, ausgewählt sein. Weitere Beispiele für organische Filter sind in der Patentanmeldung EP-A 0 487 404 sowie WO2009/077356 angegeben.

5

Geeignete organischen UV-schützende Substanzen sind bevorzugt aus der folgenden Liste auszuwählen:

para-Aminobenzoesäure und deren Derivate: PABA, Ethyl PABA, Ethyldihydroxypropyl PABA, Ethylhexyldimethyl PABA, z. B.

10

vertrieben unter dem Namen "Escalol 507" von der Fa. ISP, Glyceryl PABA, PEG-25 PABA, z. B. vertrieben unter dem Namen "Uvinul P25" von der Fa. BASF.

15

Salicylate: Homosalate, vertrieben unter dem Namen "Eusolex HMS" von der Fa. Merck; Ethylhexylsalicylate, z. B. vertrieben unter dem Namen "Neo Heliopan OS" von der Fa. Symrise, Dipropylene-glycolsalicylate, z. B. vertrieben unter dem Namen "Dipsal" von der Fa. Scher, TEA salicylate, z. B. vertrieben unter dem Namen "Neo Heliopan TS" von der Fa. Symrise.

20

β,β -Diphenylacrylate Derivate: Octocrylene, z. B. vertrieben unter dem Namen „Eusolex® OCR“ von der Firma Merck; "Uvinul N539" von der Fa. BASF, Etocrylene, z. B. vertrieben unter dem Namen "Uvinul N35" von der BASF. Ferner z.B. Methoxycrylen, vertrieben unter dem Namen Solastay S1 von der Firma Hallstar.

25

30

Benzophenone Derivate: Benzophenone-1, z. B. vertrieben unter dem Namen "Uvinul 400"; Benzophenone-2, z. B. vertrieben unter dem Namen "Uvinul D50" ; Benzophenone-3 oder Oxybenzone, z. B. vertrieben unter dem Namen "Uvinul M40"; Benzophenone-4, z. B. vertrieben unter dem Namen "Uvinul MS40" ; Benzophenone-9, z. B. vertrieben unter dem Namen "Uvinul DS-49" von der Fa. BASF,

5 Benzophenone-5, Benzophenone-6, z. B. vertrieben unter dem Namen "Helisorb 11" von der Fa. Norquay, Benzophenone-8, z. B. vertrieben unter dem Namen "Spectra-Sorb UV-24" von der Fa. American Cyanamid, Benzophenone-12-n-hexyl-2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoate oder 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, vertrieben von der Fa. Merck, Darmstadt unter dem Namen Eusolex® 4360.

10 Benzylidenecampher Derivate: 3-Benzylidenecamphor, z. B. vertrieben unter dem Namen "Mexoryl SD" von der Fa. Chimex, 4-Methylbenzylidenecamphor, z. B. vertrieben unter dem Namen "Eusolex 6300" von der Fa. Merck, Benzylidenecamphorsulfonsäure, z. B. vertrieben unter dem Namen "Mexoryl SL" von der Fa. Chimex, Camphorbenzalkoniummethosulfate, z. B. vertrieben unter dem Namen "Mexoryl SO" von der Fa. Chimex, 15 Terephthalylidenedicamphorsulfonsäure, z. B. vertrieben unter dem Namen "Mexoryl SX" von der Fa. Chimex, Polyacrylamidomethylbenzylidenecamphor vertrieben unter dem Namen "Mexoryl SW" von der Fa. Chimex.

20 Phenylbenzimidazol Derivate: Phenylbenzimidazolesulfonsäure, z. B. vertrieben unter dem Namen "Eusolex 232" von der Fa. Merck, Dinatriumphenyldibenzimidazoletetrasulfonat, z. B. vertrieben unter dem Namen "Neo Heliopan AP" von der Fa. Symrise.

25 Phenylbenzotriazol Derivate: Drometrizoletrisiloxane, z. B. vertrieben unter dem Namen "Silatrizole" von der Fa. Rhodia Chimie, Methylenebis(benzotriazolyl)tetramethylbutylphenol in fester Form, z. B. vertrieben unter dem Namen "MIXXIM BB/100" von der Fa. Fairmount Chemical, oder in mikronisierter Form als wässrige Dispersion, z. B. vertrieben unter dem Namen "Tinosorb M" von der 30 Fa. BASF.

Triazin Derivate: Ethylhexyltriazone, z. B. vertrieben unter dem Namen "Uvinul T150" von der Fa. BASF,

Diethylhexylbutamidotriazone, z. B. vertrieben unter dem Namen

5 "Uvasorb HEB" von der Fa. Sigma 3V. Weitere Triazinderivate sind

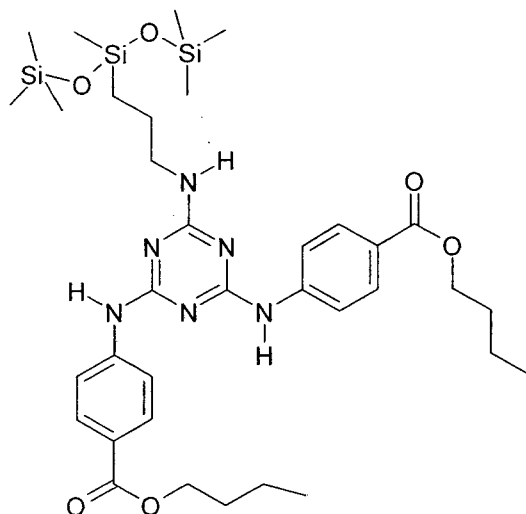
exemplarisch 2,4,6-tris(diisobutyl 4'-aminobenzalmalonate)-s-triazine, oder 2,4,6-Tris-(biphenyl)-1,3,5-triazine, Butyl 4-({4-[(butoxycarbonyl)phenyl]amino}-6-[(3-{1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl} propyl)amino]-1,3,5-triazin-2-yl)amino)benzoate, vertrieben unter dem Namen Mexoryl SBS.

10

Struktur von Mexoryl SBS:

15

20



sowie Bis-ethylhexyloxyphenolmethoxyphenyltriazine, z.B. vertrieben unter dem Namen Tinosorb S durch die Firma BASF.

25

Anthranilin Derivate: Menthylanthranilate, z. B. vertrieben unter dem Namen "Neo Heliopan MA" von der Fa. Symrise.

Imidazol Derivate: Ethylhexyldimethoxybenzylidenedioxoimidazolinepropionat.

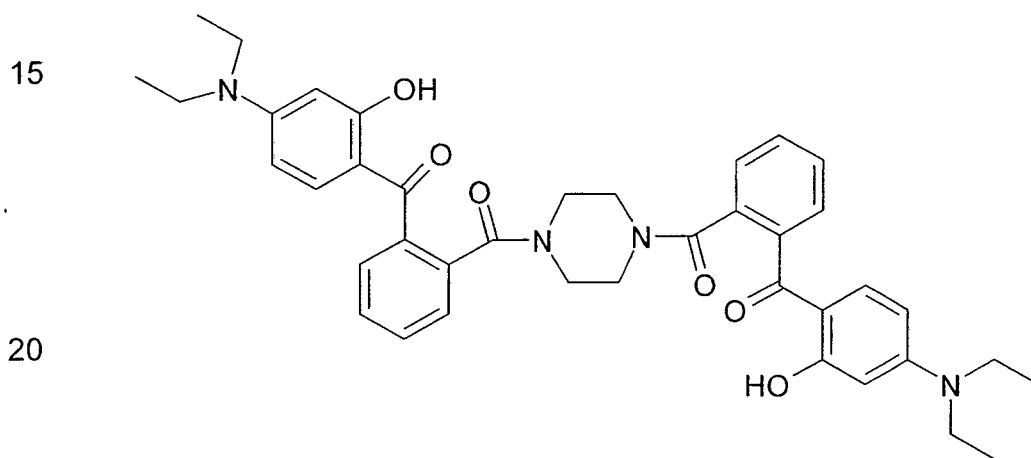
30

Benzalmalonat Derivate: Polyorganosiloxane enthaltend funktionelle benzalmalonate Gruppen, wie z.B. Polysilicone-15, z. B. vertrieben unter dem Namen "Parsol SLX" von der Hoffmann LaRoche.

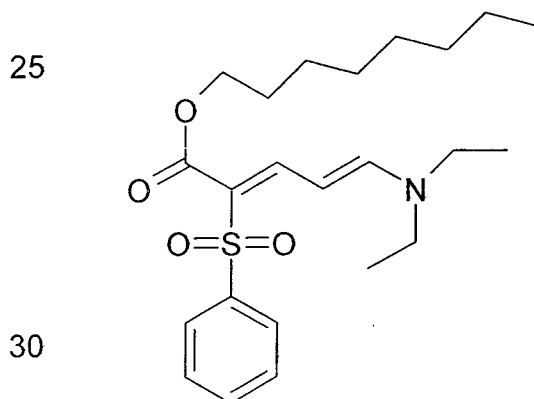
- 5 4,4-Diarylbutadien Derivate: 1,1-Dicarboxy(2,2'-dimethylpropyl)-4,4-diphenylbutadiene.

- Benzoxazole Derivate: 2,4-bis[5-(1-dimethylpropyl)benzoxazol-2-yl(4-phenyl)imino]-6-(2-ethylhexyl)imino-1,3,5-triazine, z. B. vertrieben unter dem Namen Uvasorb K2A von der Fa. Sigma 3V und Mischungen dieses enthaltend.
- 10

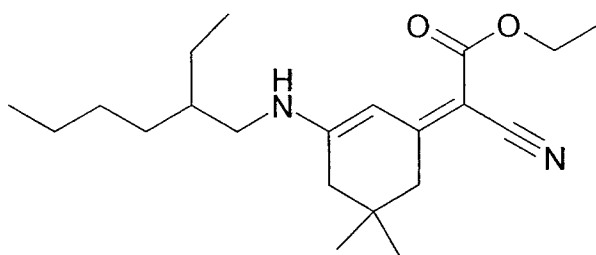
Piperazinderivate wie beispielsweise die Verbindung



oder die UV-Filter der folgenden Strukturen



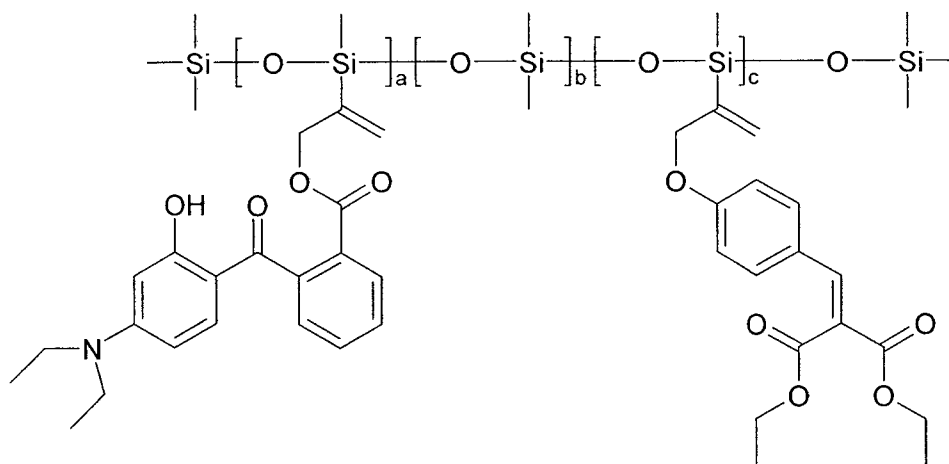
oder



5

Bevorzugt kann auch mit UV-Filtern auf Basis von Polysiloxanocopolymeren mit einer statistischen Verteilung gemäß nachfolgender Formel kombiniert werden, wobei z.B. $a = 1,2$; $b = 58$ und $c = 2,8$ sind:

10



15

20

Diese organischen UV-Filter werden in der Regel in einer Menge von 0,01 Gewichtsprozenten bis 20 Gewichtsprozenten, vorzugsweise 1 Gew.-% - 10 Gew.-%, in Formulierungen eingearbeitet.

25

Die Zubereitungen können weiterhin anorganische UV-Filter, sogenannte partikuläre UV-Filter, enthalten.

30

Übliche Methoden zur Nachbehandlung (oder synonym zur Beschichtung) von partikulären UV-Filtern werden beispielsweise in Cosmetics & Toiletries, February 1990, Vol. 105, pp. 53-64 beschrieben. Hierbei können eine oder mehrere der folgenden

Nachbehandlungskomponenten gewählt sein: Aminosäuren, Bienenwachs, Fettsäuren, Fettsäurealkohole, anionische Tenside, Lecithin, Phospholipide, Natrium-, Kalium-, Zink-, Eisen- oder Aluminiumsalze von Fettsäuren, Polyethylene, Silikone, Proteine (besonders Collagen oder Elastin), Alkanolamine, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, weitere Metalloxide, Phosphate, wie Natriumhexametaphosphat oder Glycerin.

Bevorzugt einzusetzende partikuläre UV-Filter sind dabei:

- 10
- unbehandelte Titandioxide wie z.B. die Produkte Microtitanium Dioxide MT 500 B der Fa. Tayca; Titandioxid P25 der Fa. Degussa,
 - Nachbehandelte Titandioxide mit Aluminiumoxid und Siliciumdioxid Nachbehandlung wie z.B. das Produkt „Microtitanium Dioxide MT 100 SA der Tayca; oder das Produkt „Tioveil Fin“ der Fa. Uniqema,
 - Nachbehandelte Titandioxide mit Aluminiumoxid und/oder Aluminiumstearate/laurate Nachbehandlung wie z.B. Microtitanium Dioxide MT 100 T der Fa. Tayca,,
 - Nachbehandelte Titandioxide mit Eisenoxid und/oder Eisenstearate Nachbehandlung wie z.B. das Produkt „Microtitanium Dioxide MT 100 F“ der Fa. Tayca,
 - Nachbehandelte Titandioxide mit Siliciumdioxide, Aluminiumoxid und Silicon Nachbehandlung wie z.B. das Produkt "Microtitanium Dioxide MT 100 SAS", der Fa. Tayca,
 - Nachbehandelte Titandioxide mit Natriumhexametaphosphate, wie z.B. das Produkt "Microtitanium Dioxide MT 150 W" der Fa. Tayca,
 - nachbehandelte Titandioxide mit Aluminiumoxid und final mit einer Manganhaltigen Schicht wie z.B. das Produkt Eusolex T-PRO der Firma Merck,
- 15
- 20
- 25
- 30

- nachbehandelte Titandioxide mit Siliciumdioxid wie z.B. das Produkt Eusolex T-AVO,
- nachbehandelte Titandioxide mit Aluminiumoxid und Simeticone wie z.B. das Produkt Eusolex T-2000 der Firma Merck,
- 5 - nachbehandelte Titandioxide mit Aluminiumoxid und Stearinsäure wie z.B. das Produkt Eusolex T-S der Firma Merck oder
- nachbehandelte Titandioxide mit Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid und Monocetylphosphat wie z.B. das Produkt
- 10 Eusolex T-EASY der Firma Merck.

Die zur Kombination einzusetzenden behandelten Titandioxide können auch nachbehandelt sein mit:

- 15 - Octyltrimethoxysilane; wie z.B. das Produkt Tego Sun T 805 der Fa. Degussa,
- Siliciumdioxid; wie z.B. das Produkt Parsol T-X der Fa. DSM,
- Aluminiumoxid und Stearinsäure; wie z.B. das Produkt UV-Titan M160 der Fa. Sachtleben,
- 20 - Aluminium und Glycerin; wie z.B. das Produkt UV-Titan der Fa. Sachtleben,
- Aluminium und Silikonölen, wie z.B. das Produkt UV-Titan M262 der Fa. Sachtleben,
- Natriumhexamethaphosphat und Polyvinylpyrrolidon,
- 25 - Polydimethylsiloxane, wie z.B. das Produkt 70250 Cardre UF TiO₂Si₃" der Fa. Cardre,
- Polydimethylhydrogensiloxane, wie z.B. das Produkt Microtitanium Dioxide USP Grade Hydrophobic" der Fa. Color Techniques.

30

Die zur Kombination einzusetzenden behandelten Zinkoxide können beispielsweise aus der folgenden Gruppe gewählt sein:

- Unbehandelte Zinkoxide wie z. B. das Produkt Z-Cote der Fa. BASF (Sunsmart), Nanox der Fa. Elementis
- Nachbehandelte Zinkoxide wie z.B. die folgenden Produkte:
 - 5 ○ ZnO nachbehandelt mit Polymethylhydrogenosiloxane,
 - Nanogard Zinc Oxide FN der Fa. Nanophase Technologies
 - "SPD-Z1" der Fa. Shin-Etsu (ZnO nachbehandelt mit einem Silikongepfropften Acrylpolymer, dispergiert in
 - 10 Cyclodimethylsiloxane
 - "Escalol Z100" der Fa. ISP (Aluminiumoxid nachbehandeltes ZnO dispergiert in einer ethylhexyl-methoxycinnamate/PVP-hexadecene/methicone copolymer Mischung)
 - 15 ○ "Fuji ZNO-SMS-10" der Fa. Fuji Pigment (ZnO nachbehandelt mit Siliciumdioxid und Polymethylsilesquioxan);
 - Unbehandeltes Ceroxide Mikropigment z.B. mit der Bezeichnung "Colloidal Cerium Oxide" der Fa. Rhone Poulenc
 - 20 ○ Unbehandelte und/oder nachbehandelte Eisenoxide mit der Bezeichnung Nanogar der Fa. Arnaud.

Beispielhaft können auch Mischungen verschiedener Metalloxide ,
wie z.B. Titandioxid und Ceroxid mit und ohne Nachbehandlung
25 eingesetzt werden, wie z.B. das Produkt Sunveil A der Fa. Ikeda.

Diese Kombinationen mit partikulären UV-Filtern sind sowohl als
Pulver als auch als Dispersion oder Paste möglich.
Hierbei sind sowohl solche aus der Gruppe der Titandioxide wie z.B.
30 gecoatetes Titandioxid (z.B. Eusolex® T-2000, Eusolex®T-AQUA,

Eusolex®T-AVO, Eusolex®T-EASY), Zinkoxide (z.B. Sachtotec®), Eisenoxide oder auch Cerioxide und/oder Zirkonoxide bevorzugt.

5 Diese anorganischen UV-Filter werden in der Regel in einer Menge von 0,1 Gewichtsprozenten bis 25 Gewichtsprozenten, vorzugsweise 2 Gew.-% - 10 Gew.-%, in die Zubereitungen eingearbeitet.

10 Durch Kombination von einer oder mehrerer der genannten Verbindungen mit UV-Filterwirkung kann die Schutzwirkung gegen schädliche Einwirkungen der UV-Strahlung optimiert werden.

Alle genannten UV-Filter können auch in verkapselter Form eingesetzt werden. Insbesondere ist es von Vorteil organische UV-Filter in verkapselter Form einzusetzen.

15 Bevorzugte Zubereitungen können auch mindestens einen weiteren kosmetischen Wirkstoff enthalten, beispielsweise ausgewählt aus Selbstbräunern, Anti-Aging-Wirkstoffen, Anti-Falten-, Anti-Schuppen-, Anti-Akne-Wirkstoffen, deodorierenden Wirkstoffen, Anti-Cellulite-
20 Wirkstoffen, hautaufhellenden Wirkstoffen oder Vitaminen.

Geeignete Selbstbräuner sind Dihydroxyacetom. Glycerolaldehyd, Hydroxymethylglyoxal, γ -Dialdehyd, Erythrulose, 6-Aldo-D-Fructose, Ninhydrin, 5-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Juglon) oder 2-Hydroxy-1,4-
25 naphtochinon (Lawson) oder eine Mischung der genannten Verbindungen. Derartige Selbstbräuner beruhen auf dem Wirkprinzip der Maillard-Reaktion.

Ferner können die Zubereitungen mindestens einen Selbstbräuner als weiteren Inhaltsstoff enthalten, der die Melanogenese der
30 Hautzellen stimuliert. Ein vorteilhafte Selbstbräuner dieser Klasse ist beispielsweise Hexadecansäure 5-Hydroxy-2-methyl-4-oxo-4H-

chromen-7-yl ester, welcher unter dem Markennamen RonaCare® Bronzyl von der Firma Merck vermarktet wird.

5 Geeignete anti-aging Wirkstoffe, insbesondere für hautpflegende Zubereitungen, sind vorzugsweise sogenannte kompatible Solute. Vorzugsweise werden als kompatible Solute Substanzen gewählt aus der Gruppe bestehend aus Pyrimidincarbonsäuren (wie Ectoin und Hydroxyectoin), Prolin, Betain, Glutamin, cyclisches
10 Diphosphoglycerat, N.-Acetyloronithin, Trimethylamine-N-oxid Di-myo-inositol-phosphat (DIP), cyclisches 2,3-diphosphoglycerat (cDPG), 1,1- Diglycerin-Phosphat (DGP), β -Mannosylglycerat (Firoin), β -Mannosylglyceramid (Firoin-A) oder/und Di-mannosyl-di-inositolphosphat (DMIP) oder ein optisches Isomer, Derivat, z.B. eine Säure, ein Salz oder Ester dieser Verbindungen oder Kombinationen
15 davon eingesetzt.

Additional können als Anti-Aging-Wirkstoffe Produkte der Firma Merck wie z.B. 5,7-Dihydroxy-2-methyl-chromon, vermarktet unter dem Handelsnamen RonaCare®Luremine, oder
20 RonaCare®Cyclopeptide 5 verwendet werden.

Geeignete hautaufhellende Wirkstoffe sind Melanogeneseinhibitoren wie z.B. Hydrochinon, Niacinamid, Arbutin, Alpha-arbutin, Beta-arbutin, Deoxy-arbutin, Vitamin C, Ascorbylpalmitat, Magnesium-
25 ascorbyl-phosphat, Natrium-ascorbyl-phosphat, Azelainsäure, Kalium-4-methoxysalicylat, trans-4-(Aminomethyl)cyclohexan-carbonsäure (Tranexamic acid), Süßholzwurzelextrakt (Licorice extract), Ascorbylglucosid, 3-O-Ethyl-ascorbylether, 2-O-Ethyl-ascorbylether, Kojisäure, Kojisuredipalmitat, Resorcinol, Glutathion,
30 Cystein, Maulbeerbaumextrakt, Wasserstoffperoxid, Zinkperoxid, Natriumperoxid, Benzoylperoxid, Glucosamin, Aloesin, Oleic acid-4-Isopropyl-catechol, Emblica, Glycolsäure, Ellagsäure (Ellagic acid),

5 Ferulasäure, Resveratrol, Oxyresveratrol, Quercetin, Kaempferol, Gallensäure, Hesperidin, p-Coumarinsäure, Epicatechingallat, Epigallocatechingallat, α -Hydroxycarbonsäuren (z.B. Milchsäure, Salicylsäure, Äpfelsäure), α -Tocopherol, (E)-3-(4-Methoxy-phenyl)-acrylsäure (R)-2-((R)-3,4-dihydroxy-5-oxo-2,5-dihydro-furan-2-yl)-2-hydroxyethyl ester oder 1-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-3-(4-methoxyphenyl)-1,3-propandiol. Bevorzugte

10 Melanogeneseinhibitoren sind Ascorbinsäure und deren Derivate, Niacinamid, Emblica, Ellagsäure, Maulbeerbaumextrakt, Kojisäure, Süßholzwurzelextrakt, Rucinol, Hydrochinon, Azelainsäure, Arbutin, Magnesium-ascorbyl-phosphat (E)-3-(4-Methoxy-phenyl)-acrylsäure (R)-2-((R)-3,4-dihydroxy-5-oxo-2,5-dihydro-furan-2-yl)-2-hydroxyethyl ester oder 1-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-3-(4-methoxyphenyl)-1,3-propandiol.

15

Die einzusetzenden Zubereitungen können als weitere Inhaltsstoffe Vitamine enthalten.

Bevorzugt sind Vitamine und Vitamin-Derivate ausgewählt aus Vitamin B, Thiaminchloridhydrochlorid (Vitamin B₁), Riboflavin (Vitamin B₂), Nicotinsäureamid, Vitamin D, Ergocalciferol (Vitamin D₂), Vitamin K₁, Esculin (Vitamin P-Wirkstoff), Thiamin (Vitamin B₁), Nicotinsäure (Niacin), Pyridoxin, Pyridoxal, Pyridoxamin, (Vitamin B₆), Panthothensäure, Biotin, Folsäure und Cobalamin (Vitamin B₁₂), insbesondere bevorzugt Nicotinsäure, Pantothensäure und Biotin.

25 Vitamine werden mit den Zubereitungen üblicherweise bei kosmetischer Anwendung in Bereichen von 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, zugesetzt.

25

Retinoide sind gleichzeitig auch wirksame Anti-Cellulite-Wirkstoffe.

30 Ein ebenfalls bekannter Anti-Cellulite-Wirkstoff ist Koffein.

30

Ferner sind die Verbindungen der Formel (I) und die Antioxidantien in den erfindungsgemäßen Zubereitungen mit allen Wirkstoffen und Hilfsstoffen kombinierbar, wie sie in WO2009/098139 systematisch gelistet sind. Insbesondere gehören diese Stoffe zu den darin

5 aufgeführten Verwendungskategorien "Moisturizers and Humectants", "Desquamating agents", "Agents for improving the barrier function", "Depigmenting Agents", "Antioxidants", "Dermo-relaxing or dermo-decontracting agents", "Anti-glycation agents", "Agents for stimulating the synthesis of dermal and/or epidermal

10 macromolecules and/or for preventing their degradation", "Agents for stimulating fibroblast or keratinocyte proliferation and/or keratinocyte differentiation", "Agents for promoting the maturation of the horny envelope", "NO-synthase inhibitors", "Peripheral benzodiazepine receptor (PBR) antagonists", "Agents for increasing the activity of the

15 sebaceous glands", "Agents for stimulating the energy metabolism of cells", "Tensioning agents", "Fat-restructuring agents", "Sliming agents", "Agents for promoting the cutaneous microcirculation", "Calmatives or anti-irritants", "Sebo-regulating or anti-seborrheic agents", "Astringents", "Cicatrizing agents", "Anti-inflammatory

20 agents", "Antiacne agents". Der Inhalt der WO 2009/098139 gehört ausdrücklich auch zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Anmeldung.

Die genannten Bestandteile der Zubereitung können in der üblichen

25 Weise eingearbeitet werden, mit Hilfe von Techniken, die dem Fachmann wohl bekannt sind.

Geeignet sind Zubereitungen für eine äußerliche Anwendung, beispielsweise als Creme oder Milch (OW, W/O, OW/O, W/OW),

30 als Lotion oder Emulsion, in Form ölig-alkoholischer, ölig-wässriger oder wässrig-alkoholischer Gele bzw. Lösungen auf die Haut

aufgesprüht werden kann. Sie können als feste Stifte vorliegen oder als Aerosol konfektioniert sein.

- Als Anwendungsform der einzusetzenden Zubereitungen seien
- 5 bevorzugt genannt: Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, PIT-Emulsionen, Pickering-Emulsionen, Pasten, Salben, Gele, Cremes, Lotionen, Puder, Seifen, tensidhaltige Reinigungspräparate, Öle, Aerosole Pflaster, Umschläge, Verbände und Sprays.
- 10 Bevorzugte Hilfsstoffe stammen aus der Gruppe der Konservierungsstoffe, Stabilisatoren, Lösungsvermittler, Färbemittel, Geruchsverbesserer.
- Salben, Pasten, Cremes und Gele können die üblichen Trägerstoffe
- 15 enthalten, die für die topische Verabreichung geeignet sind, z.B. tierische und pflanzliche Fette, Wachse, Paraffine, Stärke, Traganth, Cellulosederivate, Polyethylenglykole, Silicone, Bentonite, Kieselsäure, Talkum und Zinkoxid oder Gemische dieser Stoffe.
- 20 Puder und Sprays können die üblichen Trägerstoffe enthalten, z.B. Milchzucker, Talkum, Kieselsäure, Aluminiumhydroxid, Calciumsilikat und Polyamid-Pulver oder Gemische dieser Stoffe. Sprays können zusätzlich die üblichen leichtflüchtigen, verflüssigten Treibmittel, z.B. Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Propan/Butan oder Dimethylether,
- 25 enthalten. Auch Druckluft ist vorteilhaft zu verwenden.

- Lösungen und Emulsionen können die üblichen Trägerstoffe wie Lösungsmittel, Lösungsvermittler und Emulgatoren, z.B. Wasser, Ethanol, Isopropanol, Ethylcarbonat, Ethylacetat, Benzylalkohol,
- 30 Benzylbenzoat, Propylenglykol, 1,3-Butylglykol, Öle, insbesondere Baumwollsaatöl, Erdnussöl, Maiskeimöl, Olivenöl, Rizinusöl und

Sesamöl, Glycerinfettsäureester, Polyethylenglykole und Fettsäureester des Sorbitans oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

- 5 Pickering-Emulsionen sind emulgatorfreie Emulsionen mit partikulären Bestandteilen, beispielsweise Zinkoxid oder Titandioxid, und den üblichen Trägerstoffen wie Lösungsmittel oder Lösungsvermittler, z.B. Wasser, Ethanol, Isopropanol, Ethylcarbonat, Ethylacetat, Benzylalkohol, Benzylbenzoat, Propylenglykol, 1,3-Butylglykol, Öle, insbesondere Baumwollsaatöl, Erdnussöl, 10 Maiskeimöl, Olivenöl, Rizinusöl und Sesamöl.

Ein bevorzugter Lösungsvermittler generell ist 2-Isopropyl-5-methylcyclohexancarbonyl-D-Alaninmethylester.

- 15 Suspensionen können die üblichen Trägerstoffe wie flüssige Verdünnungsmittel, z.B. Wasser, Ethanol oder Propylenglykol, Suspensionsmittel, z.B. ethoxylierte Isostearylalkohole, Polyoxyethylensorbitester und Polyoxyethylensorbitanester, mikrokristalline Cellulose, Aluminiummetahydroxid, Bentonit, Agar- 20 Agar und Traganth oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

- Seifen können die üblichen Trägerstoffe wie Alkalisalze von Fettsäuren, Salze von Fettsäurehalbestern, Fettsäureeiweißhydrolysaten, Isothionate, Lanolin, Fettalkohol, 25 Pflanzenöle, Pflanzenextrakte, Glycerin, Zucker oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

- Tensidhaltige Reinigungsprodukte können die üblichen Trägerstoffe wie Salze von Fettalkoholsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, 30 Sulfobernsteinsäurehalbestern, Fettsäureeiweißhydrolysaten, Isothionate, Imidazoliniumderivate, Methyltaurate, Sarkosinate, Fettsäureamidethersulfate, Alkylamidobetaine, Fettalkohole,

Fettsäureglyceride, Fettsäurediethanolamide, pflanzliche und synthetische Öle, Lanolinderivate, ethoxylierte Glycerinfettsäureester oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

- 5 Gesichts- und Körperöle können die üblichen Trägerstoffe wie synthetische Öle wie Fettsäureester, Fettalkohole, Silikonöle, natürliche Öle wie Pflanzenöle und ölige Pflanzenauszüge, Paraffinöle, Lanolinöle oder Gemische dieser Stoffe enthalten.
- 10 Weitere typische kosmetische Anwendungsformen sind auch Lippenstifte, Lippenpflegestifte, Puder-, Emulsions- und Wachs-Make up sowie Sonnenschutz-, Prä-Sun- und After-Sun-Präparate.

- 15 Zu den bevorzugten Zubereitungsformen gehören insbesondere auch Emulsionen.

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

Die Lipidphase kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- 25 - 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
- 30 Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

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

Die wässrige Phase der einzusetzenden Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diole oder Polyole niedriger
15 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 niedriger C-Zahl, z. B.
20 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,
25 besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

30 Die Zubereitung kann kosmetische Adjuvantien enthalten, welche in dieser Art von Zubereitungen üblicherweise verwendet werden, wie z.B. Verdickungsmittel, weichmachende Mittel, Befeuchtungsmittel,

grenzflächenaktive Mittel, Emulgatoren, Konservierungsmittel, Mittel gegen Schaumbildung, Parfums, Wachse, Lanolin, Treibmittel, Farbstoffe und/oder Pigmente, und andere in der Kosmetik gewöhnlich verwendete Ingredienzien.

5

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keinesfalls als in irgendeiner

10 Weise limitierende Offenbarung aufzufassen. Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen und Veröffentlichungen sind durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt. Die Gewichtsprozentverhältnisse der einzelnen Inhaltsstoffe in den Zubereitungen der Beispiele gehören

15 ausdrücklich zur Offenbarung der Beschreibung und können daher als Merkmale herangezogen werden.

20

Weitere wichtige Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen und aus den Beispielen.

Es versteht sich, dass die vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen oder in Alleinstellung verwendbar sind, ohne den Rahmen der

25 vorliegenden Erfindung zu verlassen.

25

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Beispielen dargestellt und werden in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert, ohne den Umfang der vorliegenden Erfindung zu

30 beschränken.

30

Beispiele:

Beispiel 1: Synthese der Verbindung der Formel (III-1)

Gemäß der Patentanmeldung DE 10 2009 030 846 A1 wird der kettenverlängerte Alkohol aus den Edukten 2,2,3,3,3-Pentafluoropropan-1-ol (ABCR) und Butylencarbonat (TCI) hergestellt. Dieses
5 Zwischenprodukt wird nach der beschriebenen Synthesevorschrift mit Aconitsäure (Alfa Aesar) verestert und dann im letzten Reaktionschritt mittels einer wässrigen Natriumhydrogensulfit-Lösung (Merck KGaA) sulfoniert.

10 **Beispiel 2:** Synthese der Verbindung der Formel (III-2)

Gemäß der Patentanmeldung DE 10 2009 030 846 wird der kettenverlängerte Alkohol aus den Edukten 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorobutan-1-ol (ABCR) und Propylencarbonat (Merck KGaA) hergestellt. Dieses Zwischenprodukt wird nach der beschriebenen
15 Synthesevorschrift mit Aconitsäure verestert und dann im letzten Reaktionsschritt mittels einer wässrigen Natriumhydrogensulfit-Lösung sulfoniert.

Beispiel 3: Bestimmung der (photo)antioxidativen Wirkung
20 verschiedener Mischungen durch Reduzierung des β -Carotin Abbaus nach Bestrahlung.

Es werden Mischungen der Testsubstanzen, wie nachfolgend
25 beschrieben, mit β -Carotin auf ein Trägermaterial aufgetragen und bestrahlt. Die stabilisierende Wirkung auf beta-Carotin wird ermittelt, indem man sowohl die Probe mit Testsubstanz als auch einen Vergleichsansatz mit beta-Carotin ohne Testsubstanz bestrahlt. Der Photoabbau von beta-Carotin wird im Vergleich jeweils zu einem
30 analogen Dunkelansatz bestimmt. Es wird eine Dreifachbestimmung auf PMMA-Platten (17,5 x 2,5 x 0,5 cm; Fa. Schönberg, Rauigkeit 2 μ m) durchgeführt. Es wird jeweils 2 μ L/cm² auf die PMMA-Platten

aufgetragen. Das verwendete Lösungsmittel ist o-Xylol. Die Bestrahlungsdosis im Suntester Atlas CPS+ beträgt 150kJ/m² bei 500 W/m² Leistung (ca. 3MED).

5 Geräte:

Analysenwaage (Satorius Extend), Ultraschallbad (Fa Bandelin), Schüttler (Heidolph Multi Reax), Pipette (Transferpettor; Fa. Brand: Handystep Electronic), Suntester CPS+ (Fa. Atlas), Spektrophotometer (Fa. Agilent Technologies, Cary 60).

10

Mischungen, Angaben in Gewichtsprozent

Mischung A: 0,5%ige Lösung von β -Carotin in o-Xylol

15 Mischung B: 0,5%ige Lösung von β -Carotin in o-Xylol enthaltend 6 Gewichtsprozent Butylenglycol, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung.

Mischung C: 0,5%ige Lösung von β -Carotin in o-Xylol mit 6 Gewichtsprozent Butylenglycol und 0,3% der Verbindung der Formel (III-1), bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung.

20 Mischung D: 0,5%ige Lösung von β -Carotin in o-Xylol mit 2,5 Gewichtsprozent 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester (RonaCare® AP), bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung.

25 Mischung E: 0,5%ige Lösung von β -Carotin in o-Xylol mit 2,5 Gewichtsprozent 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester und 0,3 Gewichtsprozent der Verbindung der Formel (III-1), bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung.

30 Mischung F: 0,5%ige Lösung von β -Carotin in o-Xylol mit 2,5 Gewichtsprozent 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester und 0,3 Gewichtsprozent 1-Methoxy-2-propanol, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung.

- 5 Mischung G: 0,5%ige Lösung von β -Carotin in o-Xylol mit 2,5 Gewichtsprozent 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 0,3 Gewichtsprozent der Verbindung der Formel (III-1) und 0,3 Gewichtsprozent 1-Methoxy-2-propanol, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung.
- 10 Mischung H: 0,5%ige Lösung von β -Carotin in o-Xylol mit 2,5 Gewichtsprozent 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester (Oxynex® ST) und 0,3 Gewichtsprozent 1-Methoxy-2-propanol, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung.
- 15 Mischung I: 0,5%ige Lösung von β -Carotin in o-Xylol mit 2,5 Gewichtsprozent 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 0,3 Gewichtsprozent der Verbindung der Formel (III-1) und 0,3 Gewichtsprozent 1-Methoxy-2-propanol, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung.

Durchführung:

Herstellung der Messlösungen:

- 20 Messtäglich frische Herstellung von A durch Lösen des β -Carotins in o-Xylol durch 10 minütiger Behandlung mit Ultraschall (Ultraschallbad Bandelin).

- 25 Die Mischungen B-I werden hergestellt, indem die Einzelsubstanzen in das Probenbehältnis eingewogen und die Stammlösung A hinzugegeben wird. Zur vollständigen Homogenisierung werden die Proben 15 Minuten mit Hilfe des Heidolph Multi Reax geschüttelt.

Vorbereitung der Messung:

- 30 Von jeder Messlösung A-I werden jeweils 2 μ L/cm² Lösung auf insgesamt 6 PMMA-Platten gleichmäßig mit Hilfe einer Pipette aufgetragen.
- 3 Platten werden im Dunkeln gelagert, 3 Platten mit Hilfe des Atlas

Suntesters CPS+ bestrahlt (150kJ/m² bei 500 W/m² Leistung entspricht ca. 3MED).

Alle Platten werden einzeln in einem 50ml Messzylinder mit 50ml Isopropanol überspült. Die Messzylinder werden 15 Minuten mit
5 Ultraschall behandelt.

Messung des Absorptionsspektrums:

Von jeder Lösung werden 3 mal ca. 2ml in eine Quarzglasküvette gefüllt und die Absorption zwischen 350 und 550 nm mit Hilfe eines
10 Agilent Cary 60 gemessen. Der Absorptionswert bei der Wellenlänge von 452nm (Absorptionsmaximum von β -Carotin in Isopropanol) dient zur Berechnung. Es ist darauf zu achten, dass der Blindwert der Messung Isopropanol pur verwendet wird.

15 Berechnung Abbau β -Carotin der Stammlösung A (a):

A₀: Absorption bei 452nm vor Bestrahlung:

A_i: Absorption bei 452nm nach Bestrahlung

$$a = (A_0 - A_i) / A_0$$

20 Berechnung Abbau β -Carotin der Proben, hier am Beispiel B (b):

B₀: Absorption bei 452nm vor Bestrahlung:

B_i: Absorption bei 452nm nach Bestrahlung

$$b = (B_0 - B_i) / B_0$$

25 Berechnung der Protektion von β -Carotin der Proben verglichen zur Stammlösung A:

$$P = (a - b) / a$$

Die Tabelle 1 fasst die Ergebnisse für das Fluortensid der Formel (III-
30 1) zusammen.

Tabelle 1:

		Antioxidanz	Abbau von β -Carotin in %	Protection [%]	Einfluss des Fluortensids*
5	A	-	70	-	-
	B	-	66	7	-
	C	-	67	5	2%
10	A	-	76	-	-
	D	RonaCare AP	27	65	-
	E	RonaCare AP	22	71	39%
15	A	-	70	-	-
	F	RonaCare AP	35	50	-
	G	RonaCare AP	33	53	8%
20	A	-	70	-	-
	H	Oxynex® ST	39	45	-
	I	Oxynex® ST	30	58	31%

* berechnet auf die Probe ohne Fluortensid normiert auf 1 (maximaler Abbau)

Das Ergebnis der Mischung C belegt, dass das Fluortensid der Formel (III-1) keinen Einfluss auf die Stabilität von beta-Carotin nimmt. Der Abbau von beta-Carotin ist minimal von dem verwendeten Hilfsstoff Butylenglycol beeinflusst.

Das Ergebnis der Mischungen A, D und E im Vergleich zu den Mischungen A, F und G zeigt, dass der Hilfsstoff 1-Methoxy-2-

propanol einen Einfluss auf die Stabilität von beta-Carotin nimmt. Trotzdem führt die Verwendung der Verbindung der Formel (III-1) zu einer Steigerung der Wirksamkeit des Antioxidants mit einem Einfluss von 8% (Mischung G). Die Verbindung der Formel (III-1) führt in einer
5 Mischung mit dem Antioxidanz 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester (Mischung E) zu einer Steigerung der Wirksamkeit des Antioxidants von 39%, bezogen auf die Mischung ohne Fluortensid.

10 Das Ergebnis der Mischungen A, H und I zeigt, dass trotz des destabilisierenden Einflusses des Hilfsstoffs 1-Methoxy-2-propanol, die Wirksamkeit der Verbindung 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester durch die Anwesenheit der Verbindung der Formel (III-1) erhöht wird und zwar
15 um 31%, bezogen auf die Mischung ohne Fluortensid.

Im Folgenden werden beispielhaft Rezepturen für kosmetische Zubereitungen angegeben, die Verbindungen nach Beispiel 1 bzw. 2 enthalten. Entsprechende Zubereitungen können in gleicher Weise
20 mit allen erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellt werden.

Im übrigen sind die INCI-Bezeichnungen der handelsüblichen Verbindungen angegeben.
UV-Pearl , OMC steht für die Zubereitung mit der INCI-Bezeichnung:
25 Water (for EU: Aqua), Ethylhexyl Methoxycinnamate, Silica, PVP, Chlorphenesin, BHT; diese Zubereitung ist im Handel unter der Bezeichnung Eusolex®UV Pearl™OMC von der Merck KGaA, Darmstadt erhältlich.

Die anderen in den Tabellen angegebenen UV-Pearl sind jeweils
30 analog zusammengesetzt, wobei OMC gegen die angegebenen UV-Filter ausgetauscht ist.

Formulierungsbeispiel 1: W/O-Emulsionen (Zahlen in Gew.-%)Tabelle 1

5		1-1	1-2	1-3	1-4
	Titanium dioxide				5
	4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyl-malonsäure-di 2-ethyl-hexylester	1			
	Verbindung der Formel (III-1)	0,1			
10	Mischung aus 4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyl-malonsäure-di 2-ethyl-hexylester und Verbindung (III-1) (9:1)		1	2	2
	Zinc oxide			5	
	UV-Pearl , OMC	15	15	15	15
	Polyglyceryl-3-Dimerate	3	3	3	3
	Cera Alba	0,3	0,3	0,3	0,3
15	Hydrogenated Castor Oil	0,2	0,2	0,2	0,2
	Paraffinium Liquidum	7	7	7	7
	Caprylic/Capric Triglyceride	7	7	7	7
	Hexyl Laurate	4	4	4	4
	PVP/Eicosene Copolymer	2	2	2	2
	Propylene Glycol	4	4	4	4
20	Magnesium Sulfate	0,6	0,6	0,6	0,6
	Tocopherol	0,5			
	Tocopheryl Acetate	0,5			
	Cyclomethicone	0,5	0,5	0,5	0,5
	Propylparabene	0,05	0,05	0,05	0,05
25	Methylparabene	0,15	0,15	0,15	0,15
	Water	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Tabelle 1 (Fortsetzung)

		1-5	1-6	1-7	1-8
5	Titanium dioxide	3		2	5
	Benzylidene malonate polysiloxane		1	0,5	
	4-Hydroxy-phenyl-propionsäure-2-ethyl-hexylester	1	1	0,5	
	4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyliden-malonsäure-di 2-ethyl-hexylester			1	1
	Mischung aus 4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyl-malonsäure-di 2-ethyl-hexylester und der Verbindung der Formel (III-1) (9:1)	5	3	1	1
10	Polyglyceryl-3-Dimerate	3	3	3	
	Cera Alba	0,3	0,3	0,3	2
	Hydrogenated Castor Oil	0,2	0,2	0,2	
	Paraffinium Liquidum	7	7	7	
	Caprylic/Capric Triglyceride	7	7	7	
15	Hexyl Laurate	4	4	4	
	PVP/Eicosene Copolymer	2	2	2	
	Propylene Glycol	4	4	4	
	Magnesium Sulfate	0,6	0,6	0,6	
	Tocopherol			0,5	
20	Tocopheryl Acetate				1
	Cyclomethicone	0,5	0,5	0,5	
	Propylparabene	0,05	0,05	0,05	0,05
	Methylparabene	0,15	0,15	0,15	0,15
	Dicocoyl Pentyerythrityl Citrate (and) Sorbitan Sesquioleate (and) Cera Alba (and) Aluminium Stearate				6
25	PEG-7 Hydrogenated Castor Oil				1
	Zinc Stearate				2
	Oleyl Erucate				6
	Decyl Oleate				6
	Dimethicone				5
30	Tromethamine				1
	Glycerin				5
	Allantoin				0,2
	water	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	1-9	1-10	1-11	1-12
5	Titanium dioxide		3	3
	Benzylidene malonate polysiloxane	1	1	
	Methylene Bis-Benztriazolyl Tetramethylbutylphenol	1		1
	Zinc oxide	5	2	
	4-Hydroxy-phenyl-propionsäure-2-ethyl- hexylester	3	3	3
10	Mischung aus 4-Hydroxy-3,5- dimethoxy-benzyl-malonsäure-di 2- ethyl-hexylester und der Verbindung der Formel (III-2) (9:1)	2	2	2
	UV-Pearl , OCR			5
	4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyliden- malonsäure-di 2-ethyl-hexylester	10	2	5
	UV-Pearl, Homosalate, BP-3		10	
15	UV-Pearl, Ethylhexyl salicylate, BP-3		10	
	BMDBM			2
	Polyglyceryl-3-Dimerate	3	3	3
	Cera Alba	0,3	0,3	0,3
	Hydrogenated Castor Oil	0,2	0,2	0,2
20	Paraffinium Liquidum	7	7	7
	Caprylic/Capric Triglyceride	7	7	7
	Hexyl Laurate	4	4	4
	PVP/Eicosene Copolymer	2	2	2
	Propylene Glycol	4	4	4
	Magnesium Sulfate	0,6	0,6	0,6
25	Tocopherol	0,5		
	Tocopheryl Acetate		0,5	
	3,4-Dihydroxy-phenyl-propionsäure- phenethylester	0,5	0,5	0,5
	Propylparabene	0,05	0,05	0,05
	Methylparabene	0,15	0,15	0,15
	Water	ad 100	ad 100	ad 100

Formulierungsbeispiel 2: O/W-Emulsionen, Zahlen in Gew.-%Tabelle 2:

	2-1	2-2	2-3	2-4
5	Titanium dioxide	5	3	1
	Methylene Bis-Benztriazolyl Tetramethylbutylphenol	2		
	3,4-Dihydroxy-phenyl-propionsäure- phenethylester		1	
	4-Hydroxy-phenyl-propionsäure-2-ethyl- hexylester			
10	Mischung aus 4-Hydroxy-3,5-dimethoxy- benzyl-malonsäure-di 2-ethyl-hexylester und der Verbindung der Formel (III-1) (9:1)	1	2	2
	4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyliden- malonsäure-di 2-ethyl-hexylester		1	
15	2-Cyano-3,3,-diphenyl--propionsäure -di 2-ethyl-hexylester	4	7	2
	4-Methylbenzyliden Camphor	3	3	
	BMDBM	3		
	Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid			4
	Stearyl Alcohol (and) Steareth-7 (and) Steareth-10	3	3	
20	Glyceryl Stearate (and) Ceteth-20	3	3	
	Glyceryl Stearate	3	3	
	Microwax	1	1	
	Cetearyl Octanoate	11,5	11,5	
	Caprylic/Capric Triglyceride	6	6	14
	Oleyl Oleate	6	6	
25	Propylene Glycol	4	4	
	Glyceryl Stearate SE			6
	Stearic Acid			2
	Persea Gratissima			8
	Propylparabene	0,05	0,05	0,05
	Methylparabene	0,15	0,15	0,15
30	Tromethamine	1,8		1,8
	Glycerin			3
	Water	ad 100	ad 100	ad 100

Formulierungsbeispiel 3: Gele, Zahlen in Gew.-%Tabelle 3:

	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6
5	Titanium dioxide	2				
	5,6,7-Trihydroxyflavon		1			1
	4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyliden-malonsäure-di 2-ethyl-hexylester		1			
10	Mischung aus 4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyl-malonsäure-di 2-ethyl-hexylester und der Verbindung der Formel (III-2) (9:1)	1	1	2	2	1
	2-Cyano-3,3-diphenyl--propionsäure - di 2-ethyl-hexylester	5	5	5	5	5
	4-Hydroxy-phenyl-propionsäure-2-ethyl-hexylester	1	5			2
	Benzylidene malonate polysiloxane		1			1
15	Methylene Bis-Benztriazolyl Tetramethylbutylphenol		1	1	1	
	Zinc oxide		2		5	2
	UV-Pearl , Ethylhexyl Mehtoxycinnamat	30	15	15	15	15
	Butylmethoxydibenzoylmethane		1			
20	Prunus Dulcis	5	5	5	5	5
	Tocopheryl Acetate	0,5				
	Caprylic/Capric Triglyceride	3	3	3	3	3
	Octyldodecanol	2	2	2	2	2
	Decyl Oleate	2	2	2	2	2
25	PEG-8 (and) Tocopherol (and) Ascorbyl Palmitate (and) Ascorbic Acid (and) Citric Acid	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Sorbitol	4	4	4	4	4
	Polyacrylamide (and) C13-14 Isoparaffin (and) Laureth-7	3	3	3	3	3
	Propylparabene	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Methylparabene	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
30	Water	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Formulierungsbeispiel 4: Haarmascara

	Inhaltsstoffe	[%]
	A	
	PERLGLANZPIGMENT	20,0
	B	
5	CETARETH-25	1,8
	CETEARYLALCOHOL	5,0
	DIMETHICONE	1,0
	MISCHUNG AUS 4-HYDROXY-3,5-DIMETHOXY-BENZYL-MALONSÄURE-DI 2-ETHYL-HEXYLESTER UND DER VERBINDUNG DER FORMEL (III-1) (9:1)	1,0 – 2,0
	C	
10	AQUA (WASSER)	ad 100
	POLYQUATERNIUM-16	0 - 2,5
	PROPYLENEGLYCOL	1,8
	D	
	AQUA (WASSER)	9,5
	HYDROXYPROPYLCELLULOSE	0,5
	E	
	AQUA (WASSER)	9,5
15	MAGNESIUM ALUMINIUM SILICATE	0,5
	IMIDAZOLIDINYL UREA	0,3

Herstellverfahren:

Phase B auf 75 °C, Phase C auf 80 °C erhitzen. Phase B langsam unter Rühren zu Phase C zugeben. Unter Rühren auf 65 °C abkühlen und homogenisieren. Auf 40 °C abkühlen und Phasen D, E und F zu Phase B/C unter Rühren zugeben und wiederum homogenisieren. Nun das Perlglanzpigment unter Rühren zugeben. Auf Zimmertemperatur abkühlen und den pH-Wert auf 6,0-6,5 einstellen.

Formulierungsbeispiel 5: Conditioner mit IR3535®

	Inhaltsstoffe	[%]
	A	
5	ETHYLBUTYLACETYLAMINOPROPIONATE	10,0
	PVP/VA COPOLYMER	4,0
	PARFUM	0,3
	QUATERNIUM-80	0 – 2,5
	PEG-40 HYDROGENATED CASTOR OIL	1,0
	ALCOHOL	15,0
10	MISCHUNG AUS 4-HYDROXY-3,5-DIMETHOXY-BENZYL-MALONSÄURE-DI 2-ETHYL-HEXYLESTER UND DER VERBINDUNG DER FORMEL (III-1) (9:1)	1,0 – 3,0
	B	
	CETRIMONIUM CHLORIDE	0,5
	AQUA (WASSER)	Ad 100
	C	
	COCAMIDOPROPYL BETAINE	4,0

Herstellverfahren: Phasen A und B separat vermischen. Phase B zu Phase A unter Rühren hinzugeben. Phase C zugeben.

Formulierungsbeispiel 6: Haarconditioner mit Perlglanzpigment

	Inhaltsstoffe	[%]
	A	
20	PERLGLANZPIGMENT	3,00
	DISODIUM EDTA	0,05
	AQUA (WASSER)	ad 100
	B	
	CETEARYLALCOHOL, BEHENTRIMONIUM METHOSULFATE	5,00
	OCTYLDODECANOL	1,10
	CETYLALCOHOL	1,00
	GLYCERIN	1,00
25	BEHENTRIMONIUM CHLORIDE	0,70
	METHOXY PEG/PPG-7/3 AMINOPROPYL DIMETHICONE	0,70
	QUATERNIUM-80	0 – 2,5
	MISCHUNG AUS 4-HYDROXY-3,5-DIMETHOXY-BENZYLIDEN-MALONSÄURE-DI 2-ETHYL-HEXYLESTER UND DER VERBINDUNG DER FORMEL (III-1) (9:1)	1,0 – 3,0
	C	
30	COCODIMONIUM HYDROXYPROPYL-SILIKAMINO ACIDS	0,70
	PHENOXYETHANOL, BENZOIC ACID, DEHYDROACETIC ACID	0,40
	CITRIC ACID	0,20
	PARFUM	0,60

Herstellverfahren:

Das Perlglanzpigment und Titriplex III im Wasser der Phase A dispergieren. Die Bestandteile der Phasen A und B auf 75 °C erhitzen. Phase B zu Phase A unter Rühren hinzugeben und homogenisieren. Auf 40 °C abkühlen und die Bestandteile von Phase C zugeben. Auf 30 °C abkühlen und wiederum ca. 30 sec. homogenisieren. Den pH-Wert auf 3,6-4,0 einstellen.

Anmerkungen: Empfohlene Perlglanzpigmente sind TIMIRON® Silberpigmente und TIMIRON® Interferenzpigmente der Fa. Merck.

Formulierungsbeispiel 7: O/W Bräunungscreme

INCI	[GEW-%]
A	
GLYCERYL STEARATE, STEARETH-25-CETETH-20, STEARYL ALCOHOL	8
CAPRYLIC/CAPRIC TRIGLYCERIDE	3
ISOPROPYL MYRISTATE	2
PARAFFINUM LIQUIDUM (MINERAL OIL)	12
MISCHUNG AUS 4-HYDROXY-3,5-DIMETHOXY-BENZYL-MALONSÄURE-DI 2-ETHYL-HEXYLESTER UND DER VERBINDUNG DER FORMEL (III-1) (9:1)	2
PARAFFIN	2
PROPYLPARABEN	0.15
DIHYDROXY METHYLCHROMONYL PALMITATE	4
B	
PROPYLENE GLYCOL	4
SORBITOL	2
METHYLPARABEN	0.05
AQUA (WATER)	AD 100
C	
WASSER, DEMINERALISIERT	11.8
D	
PARFUM	0.50

Herstellungsverfahren:

Zunächst werden die Phasen A und B getrennt auf 75°C erwärmt. Danach wird Phase A unter vorsichtigem Rühren langsam zu Phase B gegeben. Es wird bei 65 C für eine Minute homogenisiert.

Anschließend wird unter Rühren auf 40 °C abgekühlt und die Phase C unter Rühren zugegeben, abgekühlt auf 35°C und die Phase D zugegeben, und weiter abgekühlt.

- 5 Zunächst werden die Phasen A und B auf 80 °C erwärmt. Danach wird Phase B unter Rühren langsam zu Phase A gegeben und homogenisiert. Dann wird abgekühlt und die Phase C bei 40°C zugegeben.

10 **Formulierungsbeispiel 8: O/W Bräunungslotion**

	INCI	[GEW-%]
	A	
	CETEARYL ALCOHOL, CETEARYL GLUCOSIDE	4
	SORBITAN STEARATE	1.5
	CETEARYL ALCOHOL	1
	C12-13 ALIKYL LACTATE	2
	ISOHEXADECANE	1
15	PARAFFINUM LIQUIDUM (MINERAL OIL)	3
	MISCHUNG AUS 4-HYDROXY-3,5-DIMETHOXY-BENZYLIDEN-MALONSÄURE-DI 2-ETHYL-HEXYLESTER UND DER VERBINDUNG DER FORMEL (III-1) (9:1)	1 - 2
	CYCLOMETHICONE, DIMETHICONE CROSSPOLYMER	2
	TOCOPHERYL ACETATE	0.5
	PROPYLPARABEN	0.05
20	B	
	ECTOIN	0.5
	GLYCERINE	2
	AQUA (WATER)	AD 100
	METHYLPARABEN	0.15
	C	
	XANTHAN GUM	0.2
	D	
25	AQUA, ALCOHOL DENAT, LECITHIN, GLYCERINE, DISODIUM PHOSPHATE	5
	DIHYDROXY METHYLCHROMONYL PALMITATE	4
	AQUA (WATER)	10
	E	
	PARFUM	0.2

Herstellungsverfahren:

- 30 Zunächst werden die Phasen A und B separat gemischt und auf 75 °C erwärmt. Danach wird Phase C in Phase B gegeben und unter Rühren zu Phase A gegeben. Es wird homogenisiert. Dann wird

unter Rühren abgekühlt und die Phasen D und E bei 40°C zugegeben.

Formulierungsbeispiel 9: O/W Bräunungscreme mit UV A/B Schutz

5

10

15

20

INCI	[GEW-%]
A	
ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE, BHT	3
BENZOPHENONE-3	0.5
GLYCERYL STEARATE, STEARETH-25, CETETH-20, STEARYL ALCOHOL	8
MISCHUNG AUS 4-HYDROXY-3,5-DIMETHOXY-BENZYL-MALONSÄURE-DI 2-ETHYL-HEXYLESTER UND DER VERBINDUNG DER FORMEL (III-1) (9:1)	1.0
CETEARYL ALCOHOL	1.5
CETEARYL OCTANOATE	5
CAPRYLIC/CAPRIC TRIGLYCERIDE	5
PARAFFINUM LIQUIDUM (MINERAL OIL)	3
STEAROXY DIMETHICONE	1.6
DIMETHICONE	0.5
PROPYLPARABEN	0.05
B	
PROPYLENE GLYCOL	3
SODIUM METHYLPARABEN	0.17
AQUA (WATER)	AD 100
DIHYDROXY METHYLCHROMONYL PALMITATE	5
C	
DIHYDROXYACETONE	5
AQUA (WATER)	10

Herstellungsverfahren:

25

Zunächst werden die Phasen A und B getrennt gemischt und auf 80°C erwärmt. Danach wird Phase B langsam unter Rühren zu Phase A gegeben. Es wird homogenisiert und auf 40°C gekühlt und Phase C zugegeben, dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

30

Formulierungsbeispiel 10: Sonnenschutz Softcreme (O/W)

	ROHSTOFF (INCI)	GEW.-%
	A	
5	TITANDIOXID	10,0
	STEARETH-10, STEARETH-7, STEARYL ALCOHOL	2,0
	GLYCERYL STEARATE, CETETH-20	2,0
	GLYCERYL STEARATE	3,0
10	MISCHUNG AUS 2-(4-METHOXY)-BENZYLIDEN-MALONSÄURE-DI 2-ETHYL-HEXYLESTER UND DER VERBINDUNG DER FORMEL (III-1) (9:1)	1,0
	MICROWAX	1,0
	OLEYL OLEATE	6,0
	CETEARYL OCTANOATE	14,0
	CAPRYLIC/CAPRIC TRIGLYCERIDE	4,0
	B	
	PROPYLENE GLYCOL	4,0
	ALLANTOIN	0,2
15	WASSER	AD 100
	KONSERVIERUNGSMITTEL	Q.S.

Herstellung:

Phase A und Phase B auf 80 °C erhitzen. Phase B unter Rühren langsam zu Phase A geben, homogenisieren und unter Rühren abkühlen.

20

Formulierungsbeispiel 11: Sonnenschutzlotion (O/W)

	ROHSTOFF (INCI)	%
	A	
	OCTOCRYLENE	6,0
25	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	2,0
	POLYGLYCERYL-3 METHYLGLUCOSE DISTEARATE	4,0
	ETHYLHEXYL STEARATE	8,0
	CETEARYL ISONONANOATE	2,0
	PVP/EICOSENE COPOLYMER	1,0
30	MISCHUNG AUS 3-(3,4,5-TRIMETHOXYBENZYLIDEN)-2,4-PENTANDION UND DER VERBINDUNG DER FORMEL (III-1) (9:1)	1,0
	TOCOPHERYL ACETATE	1,0
	B	
	XANTHAN GUM	0,3

5

SODIUM CETEARYL SULFATE	1,0
GLYCERIN	5,0
WASSER	AD 100
C	
TITANDIOXID	4,0
D	
KONSERVIERUNGSMITTEL	Q.S.

Herstellung:

10

Phase A auf 80 °C erhitzen. Das Keltrol der Phase B im Wasser vorquellen, dann die restlichen Rohstoffe zugeben und auf 80 °C erhitzen. Phase A zu Phase B gegen und 2 Min. homogenisieren (Stabmixer): unter Rühren abkühlen und bei 35 °C Phase C zufügen. Nochmals 1 Min. homogenisieren (Stabmixer). Auf Raumtemperatur abkühlen und Phase D einrühren.

15

**Formulierungsbeispiel 12: Sonnenschutzspray mit
Bräunungsintensivierung**

20

ROHSTOFF (INCI)	%
A)	
CERALUTION® C; FA. SASOL	15.0
B)	
TITANDIOXID	5.0
ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE	4.8
ETHYLHEXYL SALICYLATE	4.8
MISCHUNG AUS 4-HYDROXY-3,5-DIMETHOXY-BENZYL-MALONSÄURE-DI 2-ETHYL-HEXYLESTER UND DER VERBINDUNG DER FORMEL (III-1) (9:1)	1,0
CYCLOMETHICONE	1.0
C12-15 ALKYL BENZOATE	2.5
TRIDECYL SALICYLATE	2.5
C)	
DIHYDROXYACETON	3
WATER (AQUA), DEIONIZED	AD 100
WATER (AQUA), DEIONIZED WITH 4% AVICEL CL 611 (MICROCRYSTALLINE CELLULOSE (AND) CELLULOSE GUM)	25.0
D)	
KONSERVIERUNGSMITTEL	Q.S.

30

Herstellung: Phase B wird bei Raumtemperatur unter Rühren langsam zu Phase A gegeben. Danach wird Phase C zugegeben. Anschließend die Phase D zugegeben.

5 INCI CERALUTION® C:

Aqua (and) Capric / Caprylic triglyceride (and) Glycerin (and) Cetareth-25 (and) Sodium Dicocoylethylenediamine PEG-15 Sulfate (and) Sodium Lauroyl Lactylate (and) Behenyl Alcohol (and) Glyceryl Stearate (and) Glyceryl Stearate Citrate (and) Gum Arabic (and)
 10 Xanthan Gum (and) Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Ethylparaben (and) Butylparaben (and) Isobutylparaben

Formulierungsbeispiel 13: Pump Haartönungsspray

15	A	
	FARBSTOFF	1,0
	ETHANOL 96% REINST	AD 100
	PVP/VA COPOLYMER, PVP/VA W 735	6,0
20	B	
	DIETHYLHEXYL SYRINGYLIDENEMALONATE, CAPRYLIC/CAPRIC TRIGLYCERIDE (OXYNEX® ST LIQUID)	0,1
	VERBINDUNG DER FORMEL (III-1)	0,1
	PEG-75 LANOLIN BHT (SOLAN E - LOW DIOXANE)	0,2
25	PARFUM (FRAG 280853 GREEN ACTIVATING)	0,1
	C	
	WASSER, DEMINERALISIERT	13,0
	TITRIPLEX III	0,1
	PEG-12 DIMETHICONE DOW CORNING 193 FLUID	0,5
	0,1% D&C RED NO 33 (CI 17200) IN WASSER	0,2
	PEG-40 HYDROGENATED CASTOR OIL (CREMOPHOR RH 410)	1,0

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

Formulierungsbeispiel 14: Haarpflegeformulierung

	Komponente	Masse [%]
	Disodium EDTA	0.1
	Oxynex® ST	2.0
	Verbindung der Formel (III-1)	0.1
5	Farbstoff	1.5
	Cetyl pyridinium chloride	0
	Pitera®	10
	Ascorbyl glycoside	0
	Niacinamide	5.0
	Polyquaternium 37	0
	Isohexadecane	2.5
	Isopropyl isostearate	1.3
10	Sucrose polycottonseedate	0.67
	Polymethylsilsesquioxane	0.25
	Cetearyl glucoside + cetearyl alcohol	0.2
	Behenyl alcohol	0.4
	Ethylparaben	0.2
	Propylparaben	0.1
	Cetyl alcohol	0.32
	Stearyl alcohol	0.48
15	Tocopheryl acetate	0.5
	PEG-100 stearate	0.1
	Glycerin	7.0
	Titanium dioxide	0.6
	Polyacrylamide + C13-14 isoparaffin + laureth-7	2.0
	Panthenol	1.0
	Benzyl alcohol	0.4
	Dimethicone + dimethiconol	2.0
20	Water	ad 100

25

30

Formulierungsbeispiel 15: Haarspülung

	Komponente	Masse [%]
	Cetearyl Alcohol	10
	Sunflowerseedamidopropyl Ethyldimonium Ethosulfate	0,5
5	Ceteareth-20	3,0
	Panthenol	0,4
	Phenyl Trimethicone	0,3
	Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride	0,8
	4-Methoxyzimtsäure-6-O-ascorbat	1,0
10	Mischung aus 4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyl-malonsäure-di 2-ethyl-hexylester und der Verbindung der Formel (III-1) (9:1)	1,0
	Passiflora Incarnata Seed Oil	0,2
	Basic red 51	0,1
	Basic red 76	0,2
	Parfüm	1,0
	Konservierungsmittel	q.s.
15	Citric Acid / Sodium Hydroxide	q.s. to pH 5.5
	Aqua	ad 100

Formulierungsbeispiel 16: Haarspülung

	Komponente	Masse [%]
	Cetearyl Alcohol	5,0
20	Cetrimonium Chloride	1,0
	Polysilicone-15	0,5
	Panthenol	0,4
	Dimethicone	0,8
	Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride	1,0
	2,4,6-Trimethoxyzimtsäure-6-O-ascorbat	0,5
	4-Methoxyzimtsäure-6-O-ascorbat	0,5
25	Mischung aus 4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyliden-malonsäure-di 2-ethyl-hexylester und der Verbindung der Formel (III-2) (9:1)	1,0
	Hydrogenated Grapeseed Oil	1,5
	Tiliroside	0,05
	Avocado Extrakt	0,5
30	Parfüm	1,0
	Konservierungsmittel	q.s.
	Citric Acid / Sodium Hydroxide	q.s. to pH 5.5
	Aqua	ad 100

Formulierungsbeispiel 17: Haarschaum

	Komponente	Masse [%]
	Quaternium-80	0,2
	Polyquaternium-11	0,7
5	PEG-60 Hydrogenated Castor Oil	0,5
	Parfüm	1,0
	Konservierungsmittel	q.s.
	4-Methoxyzimtsäure-6-O-ascorbat	0,3
	Mischung aus 4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyl-malonsäure-di 2-ethyl-hexylester und der Verbindung der Formel (III-1) (9:1)	1,0
10	Passiflora Incarnata Seed Oil	0,2
	Citric Acid / Sodium Hydroxide	q.s. to pH 4.5
	Aqua	ad 100

Die Formulierung kann als leave-on oder rinse-off Formulierung eingesetzt werden und ist als Aerosol in Verhältnis

15 Formulierung/Treibgas = 90/10 in einem Druckbehälter verpackt. Als Treibgase können z.B. Propan oder Butan oder deren Gemische eingesetzt werden.

20

25

30

Formulierungsbeispiel 18: Shampoo

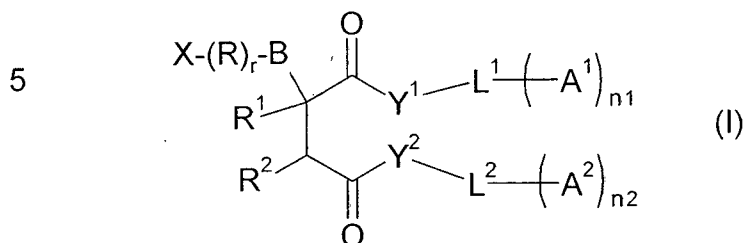
	Komponente	Masse [%]
5	Sodium Laureth Sulfate	5,0
	Cocamidopropyl Betaine	5,0
	Lauroyl Glutamic Acid	3,0
	Decyl Glucoside	5,0
	Polyquaternium-10	0,5
	PEG-3 Distearate	0,8
	2,4,6-Trimethoxymethylsalicylsäure-6-O-ascorbat	0,5
10	Mischung aus 4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyl-malonsäure-di 2-ethyl-hexylester und der Verbindung der Formel (III-1) (9:1)	1,0
	Nachtkerzenöl	0,3
	Basic Red 51	0,1
	Ubiquinone	0,1
	Benzyl Alcohol	0,5
	Parfüm	1,0
15	Konservierungsmittel	q.s.
	Sodium Chloride	0,8
	Citric Acid / Sodium Hydroxide	q.s. to pH 5.5
	Aqua	ad 100

Formulierungsbeispiel 19: Haarfärberezepturen

	Komponente	Masse [%]
20	Benzyl Alcohol	2,5
	Propylene Carbonate	10
	Ethanol	5,0
	Hydroxyethylcellulose	2,0
	Pirenoxin NatriumCAS 51410-30-1	2,0
	4-Methoxymethylsalicylsäure-6-O-ascorbat	1,0
25	Mischung aus 4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyl-malonsäure-di 2-ethyl-hexylester und der Verbindung der Formel (III-1) (9:1)	1,0
	Parfüm	1,0
	Konservierungsmittel	q.s.
	Citric Acid	q.s. ad pH 5.5
	Aqua	ad 100

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der Formel (I)



wobei

10 X eine hydrophile Gruppe ist,

R lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, und/oder N ersetzt sein können.

r 0 oder 1 ist,

15 B eine Einfachbindung, -O-, -NH-, -NR'-, -CH₂-, -C(O)-O-, -S-,
-CH₂-O-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, -N-C(O)-, -C(O)-N-, -O-C(O)-N-, -
N-C(O)-N-, -Si(R')₂-, -Si(R')₂-O-, -O-SO₂- oder -SO₂-O- ist,
R' eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen
ist,

20 R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder
-CH₂-COY³-L³-(A³)_{n3} sind,

Y^1, Y^2 und Y^3 unabhängig voneinander O, S oder N sind,

L¹, L² und L³ unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Alkylen mit 1 bis 12 C-Atomen sind, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, und/oder N ersetzt sein können, A¹, A² und A³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Gruppe der Struktur -Zⁱ(CR³R⁴)_miR^f sind, wobei i 1, 2 oder 3 bedeutet,

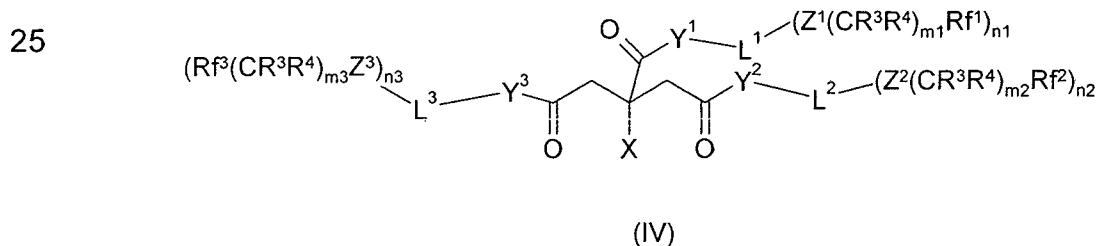
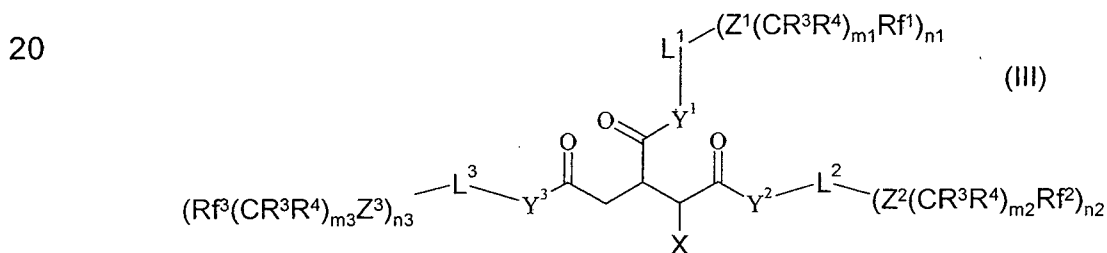
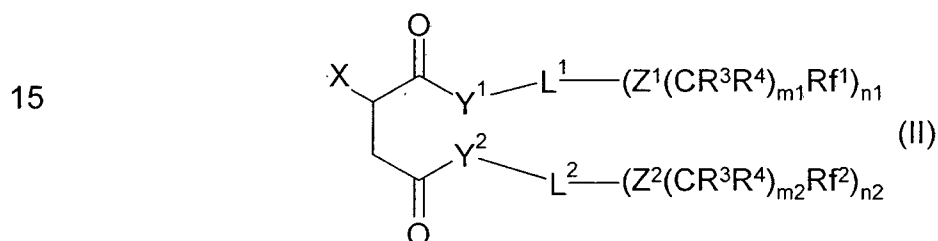
30 Zi O, S oder N ist und an ein C-Atom von Lⁱ gebunden ist oder eine Einfachbindung ist,

R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen sind,

R^f ein fluorhaltiger Rest ist,

- 5 n_1 , n_2 und n_3 unabhängig voneinander 1, 2 oder 3 sind,
 m_1 , m_2 und m_3 unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 sind,
 und die Verbindungen der Formel (I) mindestens eine R^f -Gruppe enthalten, zur Steigerung der Wirksamkeit von Antioxidantien.

- 10 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindungen der Formel (I) Verbindungen der Formeln (II), (III) und/oder (IV) verwendet werden,



- 30 wobei
 X für $-SO_3^-$, $-OSO_3^-$, $-PO_3^{2-}$ oder OPO_3^{2-} steht,
 Y^1 , Y^2 , Y^3 , Z^1 , Z^2 und Z^3 für O stehen,

Rf^1 , Rf^2 und Rf^3 für perfluorierte Gruppen Rf^i mit 1 bis 4 C-Atomen stehen,

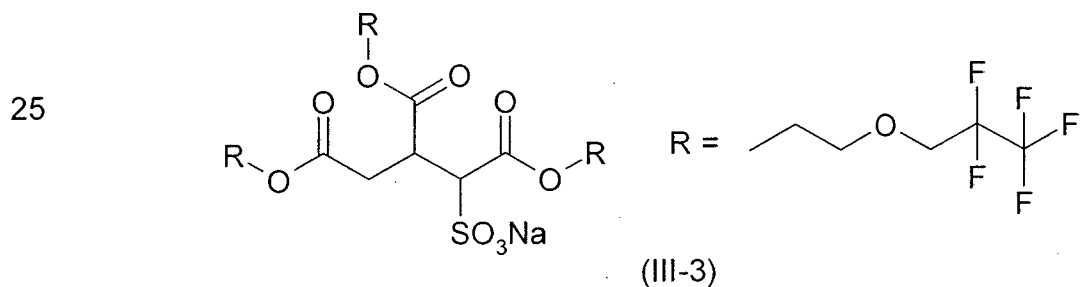
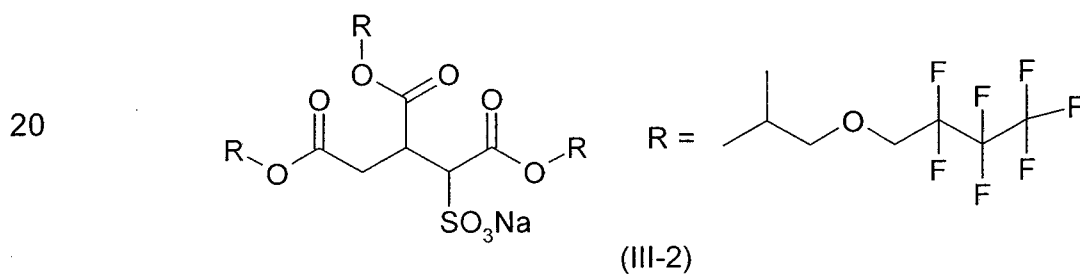
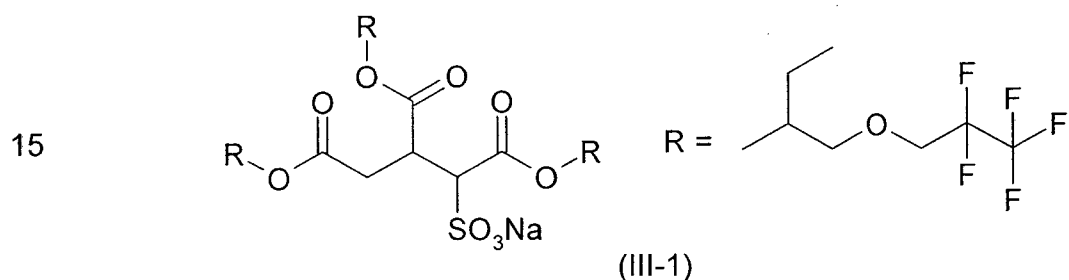
n_1 , n_2 und n_3 für 1 oder 2 stehen,

m_1 , m_2 und m_3 für 0, 1, 2, 3 oder 4 stehen,

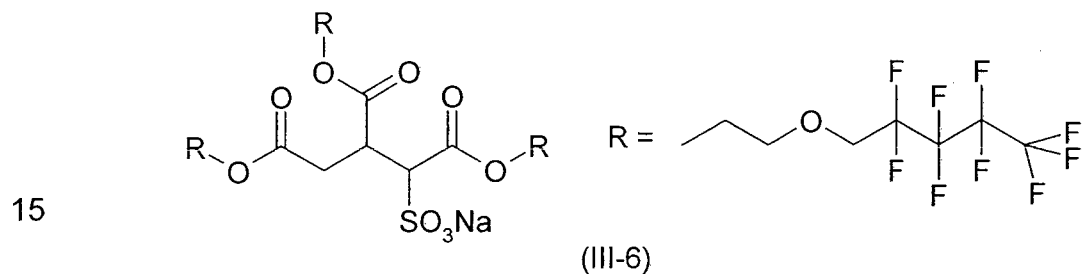
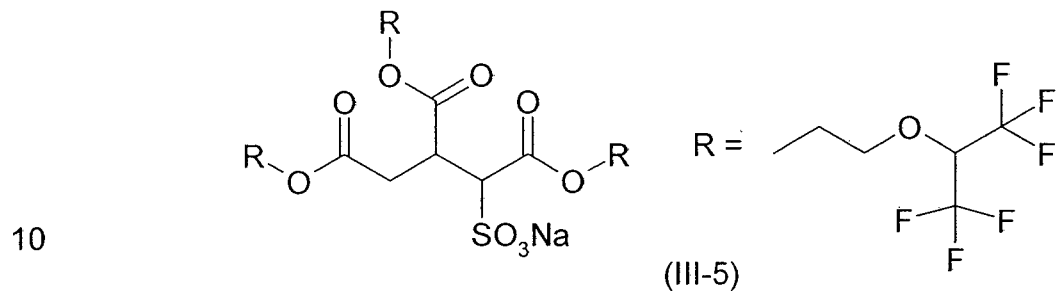
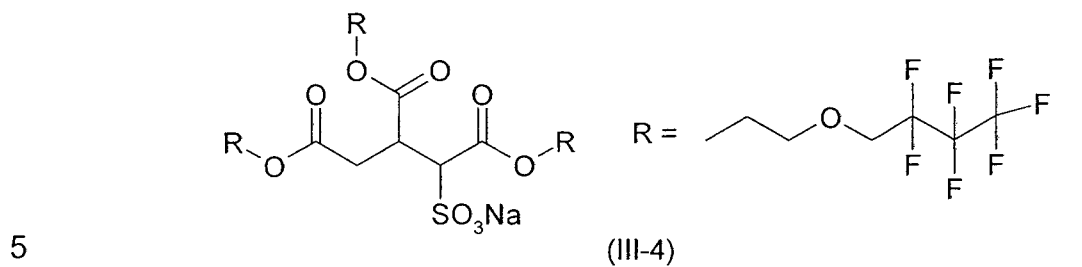
5 L^1 , L^2 und L^3 für ein lineares oder verzweigtes Alkyl mit 2 bis 6 C-Atomen stehen und

R^3 und R^4 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen stehen.

- 10 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindungen der Formel (I) Verbindungen der Formeln (III-1) bis (III-6) verwendet werden:



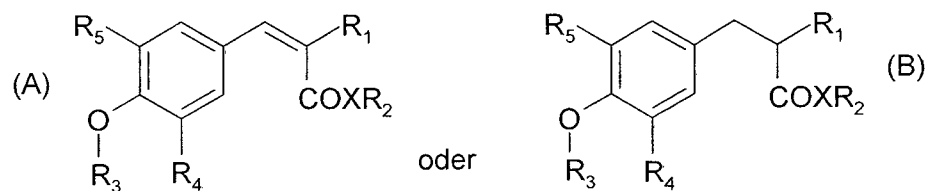
30



4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirksamkeit der
- 20 Antioxidantien ausgewählt aus der Gruppe Aminosäuren, Imidazole, Peptide, Carotinoide, Carotine, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate, Aurothioglucose, Thiole, Thiodipropionsäure und deren Derivate, Sulfoximinverbindungen, (Metall-) Chelatoren, ungesättigte
- 25 Fettsäuren und deren Derivate, Vitamin C und Derivate, Tocopherole und Derivate, Vitamin A und Derivate, Rutinsäure und deren Derivate, Flavonoide und deren Derivate, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordohydroguajaretsäure, Trihydroxy-
- 30 butyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Stilbene und deren Derivate, Derivate von

Benzyliden-2,4-alkandion, Derivate der Benzylidenmalonsäure oder Derivate der Benzylmalonsäure verstärkt wird.

5. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirksamkeit der Verbindungen der Formel (A) und/oder (B) verstärkt wird,



worin

R_1 $-\text{C}(\text{O})\text{R}_6$, $-\text{CO}_2\text{R}_6$ oder $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}_7)_2$ bedeutet,

R_2 lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 30 C-Atomen bedeutet,

X O, NH oder eine Bindung bedeutet,

R_3 H oder lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet,

R_4 und R_5 jeweils unabhängig voneinander H, lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder lineares oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten,

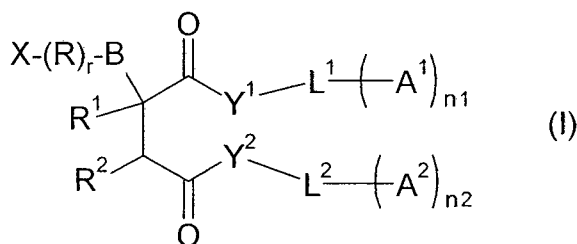
R_6 lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 30 C-Atomen bedeutet und

R_7 jeweils unabhängig voneinander H oder lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet.

6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirksamkeit der Verbindungen 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Hydroxy-3-methoxybenzyliden)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Hydroxy-3-methoxybenzyl)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-

(4-Methoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester
und/oder 3-(3,4,5-Trimethoxybenzyliden)-2,4-pentandion
verstärkt wird.

- 5 7. Mischung enthaltend eine Verbindung der Formel (I)



10

wobei

X eine hydrophile Gruppe ist,

R lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen ist,

wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S,

15

und/oder N ersetzt sein können,

r 0 oder 1 ist,

B eine Einfachbindung, -O-, -NH-, -NR'-, -CH₂-, -C(O)-O-, -S-,

-CH₂-O-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, -N-C(O)-, -C(O)-N-, -O-C(O)-N-, -

N-C(O)-N-, -Si(R')₂-, -Si(R')₂-O-, -O-SO₂- oder -SO₂-O- ist,

20

R' eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-

Atomen ist,

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder

-CH₂-COY³-L³-(A³)_{n3} sind,

Y¹, Y² und Y³ unabhängig voneinander O, S oder N sind,

25

L¹, L² und L³ unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes
Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen sind, wobei ein oder mehrere nicht
benachbarte C-Atome durch O, S, und/oder N ersetzt sein
können,

A¹, A² und A³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine

30

Gruppe der Struktur -Zⁱ(CR³R⁴)_{mi}R^f sind, wobei i 1, 2 oder 3
bedeutet,

Zⁱ O, S oder N ist und an ein C-Atom von Lⁱ gebunden ist oder eine Einfachbindung ist,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen sind,

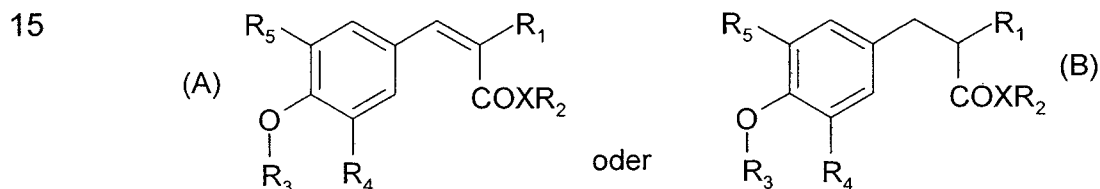
R^f ein fluorhaltiger Rest ist,

n₁, n₂ und n₃ unabhängig voneinander 1, 2 oder 3 sind,

m₁, m₂ und m₃ unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 sind

und die Verbindungen der Formel (I) mindestens eine R^f-Gruppe enthalten, und mindestens ein Antioxidanz.

8. Mischung nach Anspruch 7, wobei das mindestens eine Antioxidanz einer Verbindung der Formel (A) und/oder (B) entspricht,



worin

R₁ -C(O)R₆, -CO₂R₆ oder -C(O)N(R₇)₂ bedeutet,

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

X O, NH oder eine Bindung,

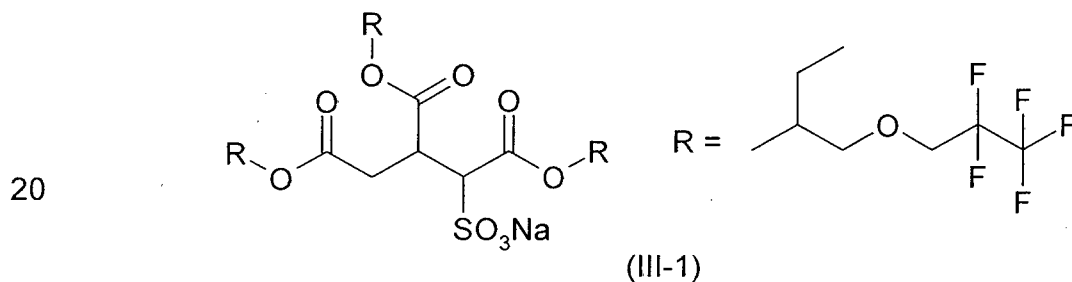
R₃ H oder lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet,

R₄ und R₅ jeweils unabhängig voneinander H, lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder lineares oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten,

R₆ lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 30 C-Atomen bedeutet und

R₇ jeweils unabhängig voneinander H oder lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet.

9. Mischung nach Anspruch 7 oder 8, wobei die Verbindung der Formel (A) und/oder der Formel (B) aus der Gruppe 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester, 2-(4-Hydroxy-3-methoxybenzyliden)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Hydroxy-3-methoxybenzyl)-malonsäure-bis-isopropylester, 2-(4-Methoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester und/oder 3-(3,4,5-Trimethoxybenzyliden)-2,4-pentandion ausgewählt wird.
10. Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9, enthaltend 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester und/oder 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester und die Verbindung der Formel (III-1):



11. Kosmetische oder dermatologische Zubereitung oder Medizinprodukt enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I), wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 beschrieben und mindestens ein Antioxidanz oder eine Mischung nach Anspruch 7.
12. Zubereitung nach Anspruch 11, wobei das mindestens eine Antioxidanz der Verbindung der Formel (A) und/oder (B)

entspricht, wie in Anspruch 5 oder 6 beschrieben oder
enthaltend eine Mischung nach Anspruch 8.

- 5 13. Zubereitung nach Anspruch 11 oder 12 enthaltend mindestens
einen organischen oder anorganischen UV-Filter.
- 10 14. Zubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, dass es einen kosmetischen,
dermatologischen oder für Medizinprodukte verträglichen Träger
enthält.
- 15 15. Verfahren zur Herstellung einer Zubereitung nach einem oder
mehreren der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet,
dass die mindestens eine Verbindung der Formel (I) wie in einem
oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 beschrieben, mindestens
ein Antioxidanz oder eine Mischung nach einem oder mehreren
der Ansprüche 7 bis 10 und einem Träger, gegebenenfalls mit
einem organischen und/oder anorganischen UV-Filter und
gegebenenfalls mit weiteren Aktiv- oder Hilfsstoffen, vermischt
20 wird.

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/001009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	A61K8/37 A61Q5/02	A61K8/42 A61Q17/00
	A61K8/46 A61Q19/04	A61K8/69 A61Q1/02
	A61Q5/12	
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, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/149262 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; HIERSE WOLFGANG [DE]; CLAUS ECKHARD [DE]; KRAU) 29 December 2010 (2010-12-29) cited in the application page 22 page 14, line 17 - line 24 -----	1-15
A	WO 2012/084118 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; CLAUS ECKHARD [DE]; KLEINEIDAM MELANIE [DE]; H) 28 June 2012 (2012-06-28) cited in the application page 30 - page 31; claim 1 -----	1-15
A	WO 2014/194984 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 11 December 2014 (2014-12-11) page 17, line 15 - line 30 -----	1-15
☐ 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 25 July 2016		Date of mailing of the international search report 10/08/2016
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 Bader, Karl Günther

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/001009

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010149262 A1	29-12-2010	CN 102803207 A	28-11-2012
		DE 102009030846 A1	30-12-2010
		EP 2445871 A1	02-05-2012
		JP 5706406 B2	22-04-2015
		JP 2012530732 A	06-12-2012
		KR 20120094462 A	24-08-2012
		RU 2012102308 A	10-08-2013
		TW 201111329 A	01-04-2011
		US 2012111233 A1	10-05-2012
		WO 2010149262 A1	29-12-2010
WO 2012084118 A1	28-06-2012	CN 103270021 A	28-08-2013
		EP 2655324 A1	30-10-2013
		JP 2014510021 A	24-04-2014
		US 2013269568 A1	17-10-2013
		WO 2012084118 A1	28-06-2012
WO 2014194984 A1	11-12-2014	EP 3003033 A1	13-04-2016
		US 2016122297 A1	05-05-2016
		WO 2014194984 A1	11-12-2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	A61K8/37 A61Q5/02	A61K8/42 A61Q17/00
	A61K8/46 A61Q19/04	A61K8/69 A61Q1/02
ADD.	A61Q5/12	
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, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2010/149262 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; HIERSE WOLFGANG [DE]; CLAUS ECKHARD [DE]; KRAU) 29. Dezember 2010 (2010-12-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 22 Seite 14, Zeile 17 - Zeile 24 -----	1-15
A	WO 2012/084118 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; CLAUS ECKHARD [DE]; KLEINEIDAM MELANIE [DE]; H) 28. Juni 2012 (2012-06-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 30 - Seite 31; Anspruch 1 -----	1-15
A	WO 2014/194984 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 11. Dezember 2014 (2014-12-11) Seite 17, Zeile 15 - Zeile 30 -----	1-15
☐ 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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25. Juli 2016		10/08/2016
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 Bader, Karl Günther

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/001009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2010149262	A1	29-12-2010	CN	102803207 A	28-11-2012
			DE	102009030846 A1	30-12-2010
			EP	2445871 A1	02-05-2012
			JP	5706406 B2	22-04-2015
			JP	2012530732 A	06-12-2012
			KR	20120094462 A	24-08-2012
			RU	2012102308 A	10-08-2013
			TW	201111329 A	01-04-2011
			US	2012111233 A1	10-05-2012
			WO	2010149262 A1	29-12-2010
WO 2012084118	A1	28-06-2012	CN	103270021 A	28-08-2013
			EP	2655324 A1	30-10-2013
			JP	2014510021 A	24-04-2014
			US	2013269568 A1	17-10-2013
			WO	2012084118 A1	28-06-2012
WO 2014194984	A1	11-12-2014	EP	3003033 A1	13-04-2016
			US	2016122297 A1	05-05-2016
			WO	2014194984 A1	11-12-2014