



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 07 179 T2** 2007.10.18

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 371 355 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 07 179.1**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 405 385.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **27.05.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.12.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **02.08.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **18.10.2007**

(51) Int Cl.⁸: **A61K 8/49** (2006.01)
A61Q 17/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

02405443 03.06.2002 EP

(73) Patentinhaber:

Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

**PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80339
München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(72) Erfinder:

**Mongiat, Sebastien, 68510 Sierentz, FR;
Deshayes, Cyrille, 68128 Rosenau, FR**

(54) Bezeichnung: **Vor UV-Strahlen schützende Zusammensetzungen**

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

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

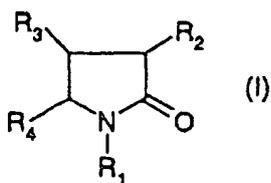
Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue UV-Schutzformulierungen mit verbesserter Stabilität in bezug auf die Kristallisation.

[0002] Die meisten der UV-Schutzformulierungen beginnen nach einem relativ kurzen Zeitraum zu kristallisieren. Die Kristallisation beeinflusst die Wirksamkeit der UV-Schutzformulierung. Dieses Phänomen nimmt bei höherer Konzentration des UV-Absorbers in der Formulierung zu.

[0003] Überraschenderweise wird durch die Zugabe von bestimmten Pyrrolidonderivaten die Kristallisation der UV-Absorberformulierung gehindert oder zumindest stark verlangsamt.

[0004] Die Erfindung bezieht sich ebenso auf eine UV-Schutzformulierung, umfassend eine Verbindung der Formel (I) oder ein Gemisch davon



worin

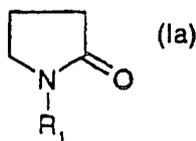
R₁ substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₁₂-Alkyl ist,

R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff; substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt Wasserstoff; unsubstituiertes C₁-C₂-Alkyl oder substituiertes C₁-C₂-Alkyl, stärker bevorzugt Wasserstoff, sind.

[0005] Alle vorhandenen Alkylgruppen können linear oder verzweigt sein.

[0006] Geeignete Substituenten der Alkylgruppen sind beispielsweise Cl, Br, F, OH, CN, SO₃H, COOH, NH₂ und N(Alkyl)₂.

[0007] Eine stärker bevorzugte Ausführungsform der Erfindung bezieht sich auf eine UV-Schutzformulierung, umfassend eine Verbindung der Formel (Ia)



worin R₁ substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₁₂-Alkyl ist.

[0008] Die UV-Schutzformulierung umfaßt bevorzugt 0,1 Gew.-% bis zu 10 Gew.-% einer Verbindung der Formel (I) oder Formel (Ia) oder ein Gemisch davon. Alle Gewichtsprozent beziehen sich immer auf das Gesamtgewicht der UV-Schutzformulierung.

[0009] Stärker bevorzugt umfaßt die UV-Schutzformulierung 0,5 Gew.-% bis zu 5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (I) oder Formel (Ia) oder ein Gemisch davon.

[0010] Außerdem bezieht sich die Erfindung ebenso auf eine UV-Schutzformulierung, die außerdem eine Ether- oder Polyetherverbindung oder ein Gemisch davon umfaßt.

[0011] Eine solche Etherverbindung kann

(i) aliphatisch, wie A-O-B,

worin A und B unabhängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl; C₁-C₄-Alkylen-O-C₁-C₈-alkyl oder C₁-C₄-Alkylen-O-(C₁-C₄-alkylen-O-)₁₋₄C₁-C₈-alkyl sind, worin die Alkyl- und Alkylengruppen linear oder verzweigt und gegebenenfalls durch mindestens einen Substituenten der Gruppe, bestehend aus CN, OH, Halogen oder NH₂, substituiert sein können;

(ii) Methoxycinnamatderivate, wie beispielsweise Diethanolamin-methoxycinnamat oder Glycerylethylhexanoatdimethoxycinnamat; oder

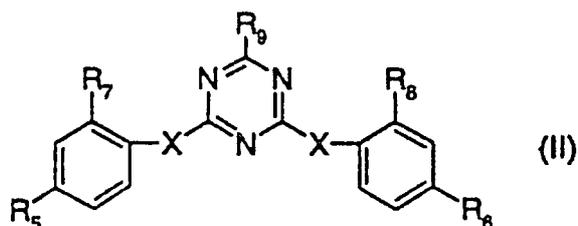
(iii) cyclisch, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder 1,3-Dioxolan; oder

(iv) Silikon-enthaltend, wie Siloxanether, sein, kann beispielsweise $\text{Si}(\text{OC}_1\text{-C}_4\text{-alkyl})_n(\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-alkyl})_{4-n}$ sein, worin n 1, 2 oder 3 ist und die Alkylgruppen linear oder verzweigt sein können.

[0012] Bevorzugte Etherverbindungen sind $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl-O-C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl}$; $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkyl-O-C}_1\text{-C}_2\text{-alkylen-O-C}_1\text{-C}_2\text{-alkyl}$; $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkyl-O-C}_4\text{-C}_8\text{-alkyl}$; $\text{Si}(\text{OC}_1\text{-C}_2\text{-alkyl})_3(\text{C}_4\text{-C}_{10}\text{-alkyl})$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl-O-(CF}_2\text{)}_{1-3}\text{CF}_3$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl-O-(CF}_2\text{)}_{1-3}\text{CF}(\text{CF}_3)_2$; $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkyl-O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-OCH}_3$; $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl-O-CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_1\text{-C}_2\text{-alkyl}$; Diethanolamin-methoxycinnamat; Glycerylethylhexanoatdimethoxycinnamat; Tetrahydrofuran oder 1,3-Dioxolan.

[0013] Die UV-Schutzformel umfaßt diese Ether in einer Menge von bis zu etwa 20 Gew.-%, bevorzugt von etwa 2,5 bis zu etwa 10 Gew.-%.

[0014] Geeignete UV-Absorber für UV-Schutzformulierungen weisen die folgenden Formeln (II) bis (XI) auf



worin

X - NR_{10} - oder eine direkt Bindung ist, worin

R_{10} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ oder substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ ist,

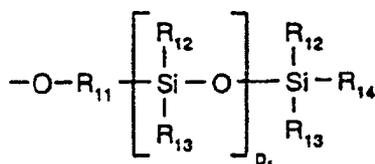
R_5 und R_6 unabhängig voneinander $\text{OC}_3\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$; $\text{OC}_2\text{-C}_{18}\text{-Alkenyl}$; ein Rest der Formel $-\text{O-CH}_2\text{-CH}(\text{-OH})\text{-CH}_2\text{-O-T}_1$; $\text{COOC}_3\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$; $\text{NR}_{10}\text{OC}_3\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ sind, worin

T_1 Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$ ist, und

R_{10} wie zuvor definiert ist,

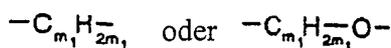
der

R_5 und R_6 ein Rest der Formel (Ia)



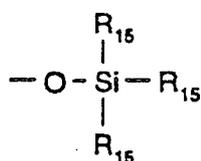
sind, worin

R_{11} eine direkte Bindung; ein geradkettiger oder verzweigter $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ enrest oder ein Rest der Formel



ist,

R_{12} , R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$; $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkoxy}$ oder ein Rest der Formel



sind,

R_{15} $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$ ist,

jedes m_1 unabhängig voneinander 1 bis 4 ist,

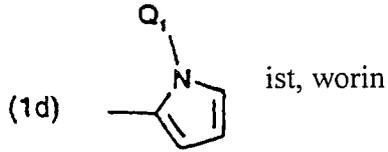
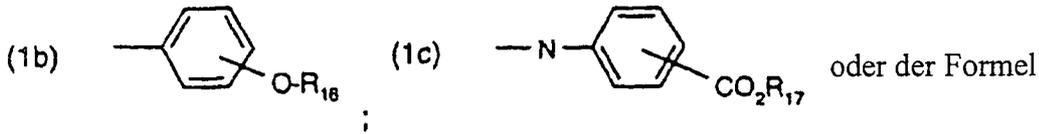
p_1 0 oder eine Zahl von 1 bis 5 ist,

R_7 und R_8 unabhängig voneinander H ; OH oder $\text{OC}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$ sind,

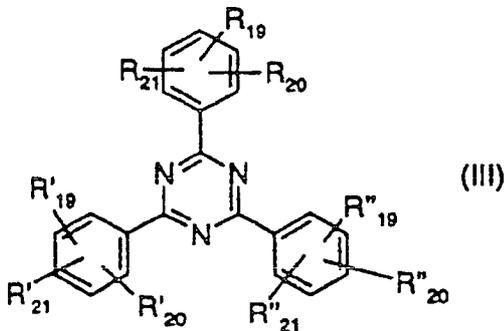
R_9 $\text{COOC}_3\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$; $\text{NR}_{10}\text{OC}_3\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ ist, worin

R_{10} wie zuvor definiert ist,

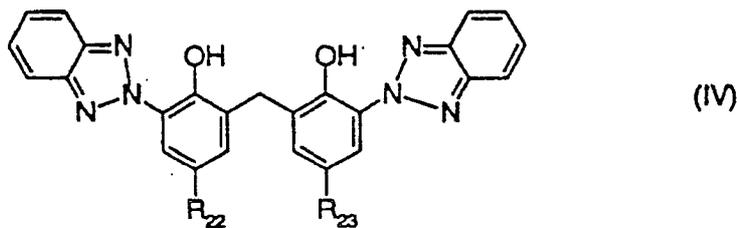
oder R_9 ein Rest der Formel



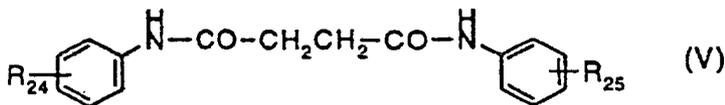
R_{16} Wasserstoff; C_1 - C_{10} -Alkyl; $-(CH_2CHR_{18}-O)_{n_1}-R_{17}$ oder ein Rest der Formel $-CH_2-CH(-OH)-CH_2-O-T_1$ ist,
 R_{17} Wasserstoff; M; C_1 - C_5 -Alkyl oder ein Rest der Formel $-(CH_2)_{m_2}-O-T_1$ ist,
 R_{18} Wasserstoff oder Methyl ist,
 T_1 Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl ist,
 Q_1 C_1 - C_{18} -Alkyl ist,
M ein Metallkation ist,
 m_2 1 bis 4 ist, und
 n_1 1 bis 16 ist:



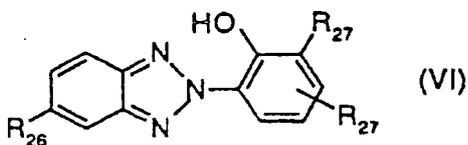
worin
 R_{19} , R'_{19} , R''_{19} , R_{20} , R'_{20} und R''_{20} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff; Hydroxy; C_1 - C_{12} -Alkyl;
 OC_1 - C_{12} -Alkyl; OC_2 - C_{18} -Alkenyl oder OC_1 - C_4 -Alkylen-phenyl sind, und
 R_{21} , R'_{21} und R''_{21} jeweils unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy sind;



worin
 R_{22} und R_{23} unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl bedeuten;

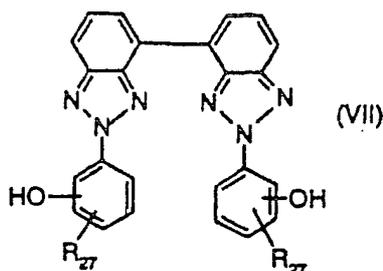


worin
 R_{24} und R_{25} unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_1 - C_{18} -Alkoxy sind;



worin
 R_{26} C_1 - C_{18} -Alkyl oder Wasserstoff ist, und

R_{27} C₁-C₁₈-Alkyl, gegebenenfalls substituiert durch Phenyl, ist;



worin R_{27} die vorhergehende Bedeutung hat;



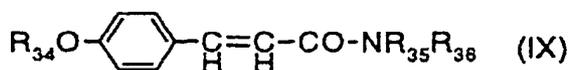
worin R_{28} C₁-C₁₈-Alkyl oder Phenyl ist, gegebenenfalls substituiert durch einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt aus OH, C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder CO-OR₃₃, worin

R_{33} C₁-C₁₈-Alkyl ist,

R_{29} , R_{30} , R_{31} und R_{32} gleich oder verschieden sind und jeweils C₁-C₁₈-Alkyl oder Wasserstoff sind,

Y N oder O ist, und

m 0 oder 1 ist;

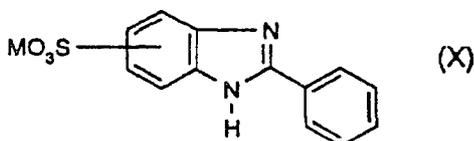


worin R_{34} Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy ist,

R_{35} Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist, und

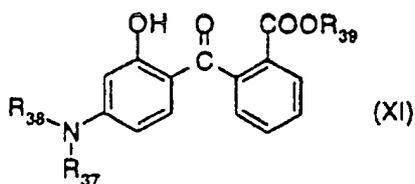
R_{36} -(CONH)_m-Phenyl ist, worin

m seine vorherige Bedeutung hat und die Phenylgruppe gegebenenfalls durch einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt aus OH, C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder COOR₃₃, worin R_{33} seine vorherige Bedeutung hat, substituiert ist;



worin

M Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder Zink ist;



worin

R_{37} und R_{38} unabhängig voneinander H; unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl; substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl; unsubstituiertes C₃-C₁₀-Cycloalkyl; substituiertes C₃-C₁₀-Cycloalkyl; unsubstituiertes C₃-C₁₀-Cycloalkenyl oder substituiertes C₃-C₁₀-Cycloalkenyl bedeuten,

oder R_{37} und R_{38} zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, und

R_{39} unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl oder substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl bedeutet.

[0015] Alle vorhandenen Alkylgruppen können linear oder verzweigt sein.

[0016] Alle vorhandenen Alkenylgruppen können linear oder verzweigt sein.

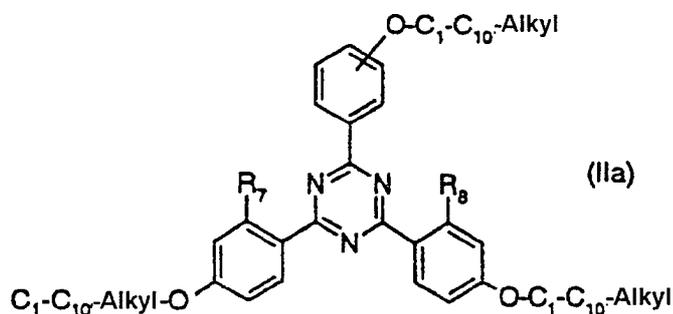
[0017] Alle vorhandenen Alkoxygruppen können linear oder verzweigt sein.

[0018] Die Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- und Alkoxyreste sind bevorzugt durch Cl, Br, F, OH, CN,

SO₃H, COOH, NH₂ und N(Alkyl)₂ substituiert.

[0019] Bevorzugte UV-Schutzformulierungen umfassen Verbindungen gemäß der Formel (II), (III) und/oder Formel (XI).

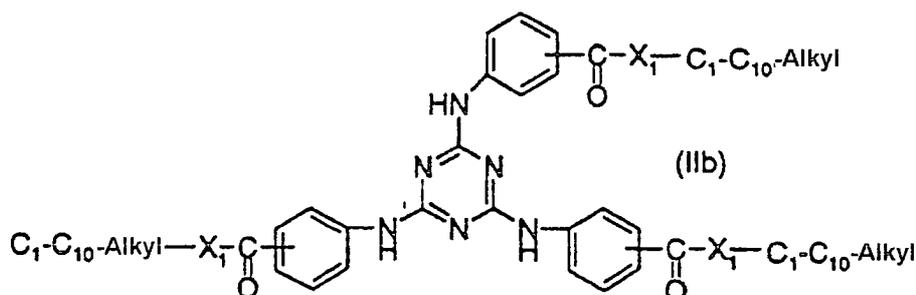
[0020] Stärker bevorzugte UV-Schutzformulierungen umfassen Verbindungen gemäß der Formel (IIa)



worin

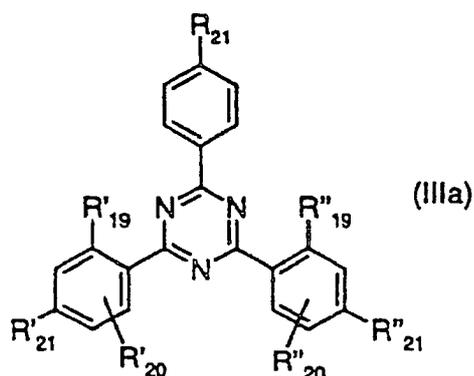
R₇ und R₈ unabhängig voneinander H; OH oder OC₁-C₅-Alkyl sind.

[0021] Weitere stärker bevorzugte UV-Schutzformulierungen umfassen Verbindungen gemäß der Formel (IIb)



worin X₁ -O- oder -NH- bedeutet.

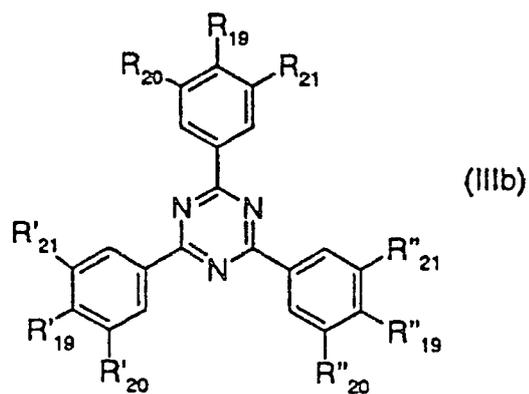
[0022] Weitere stärker bevorzugte UV-Schutzformulierungen umfassen Verbindungen gemäß der Formel (IIIa)



worin

R'₁₉, R''₁₉, R'₂₀ und R''₂₀ unabhängig voneinander Wasserstoff; Hydroxy; C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy sind, und

R'₂₁, R''₂₁, und R''₂₁ unabhängig voneinander Hydroxy; C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy sind. Weitere stärker bevorzugte UV-Schutzformulierungen umfassen Verbindungen gemäß der Formel (IIIb)



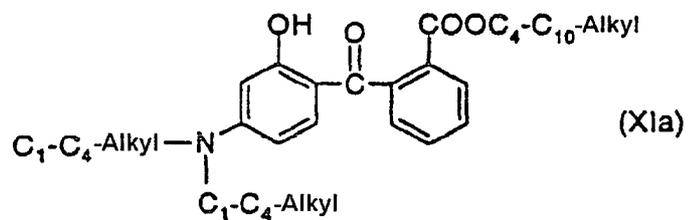
worin

R_{19} , R'_{19} und R''_{19} unabhängig voneinander Hydroxy oder C_1 - C_{12} -Alkoxy sind, und

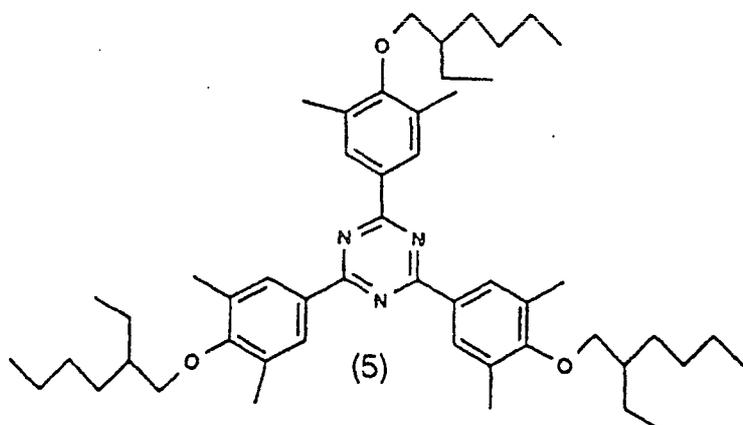
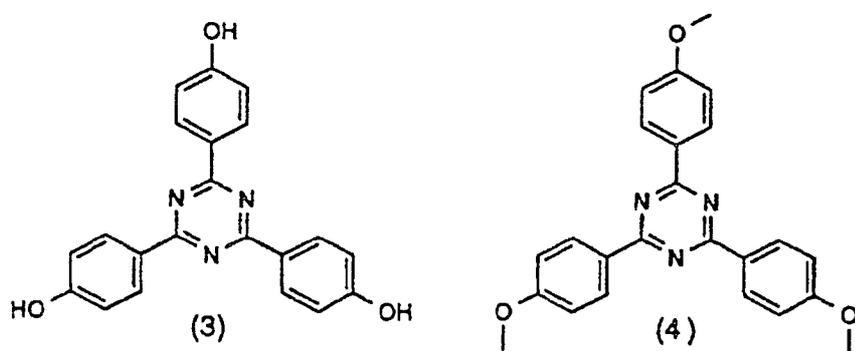
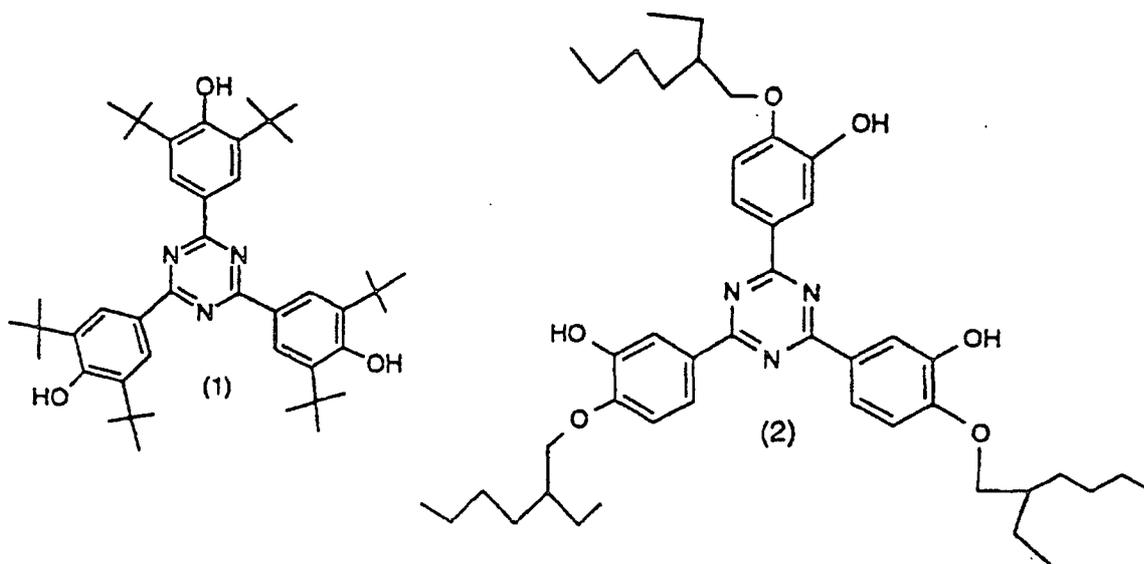
R_{20} , R'_{20} und R''_{20} unabhängig voneinander Hydroxy oder C_1 - C_{12} -Alkyl sind, und

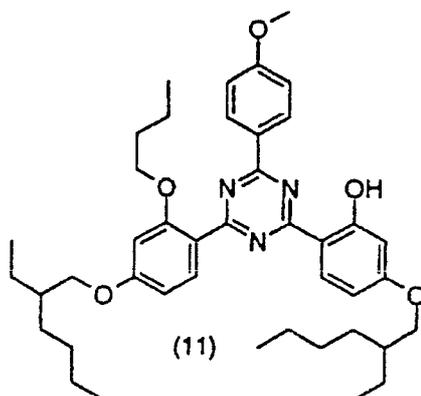
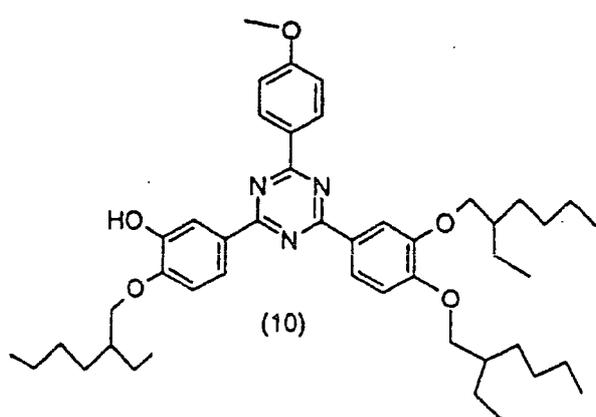
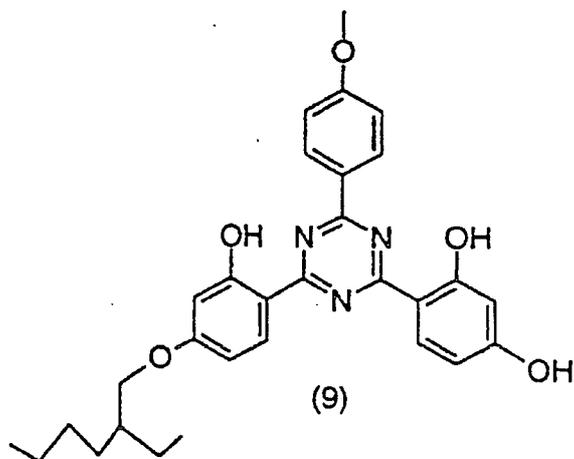
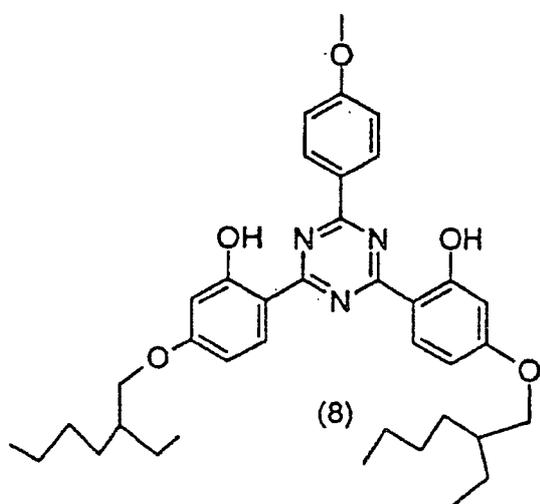
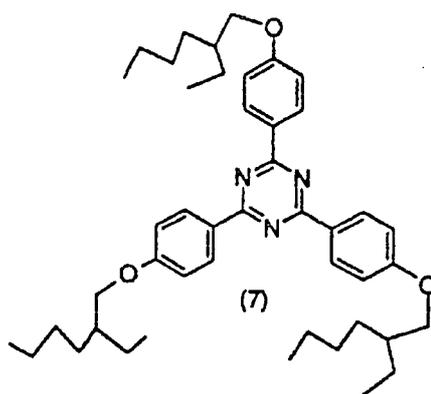
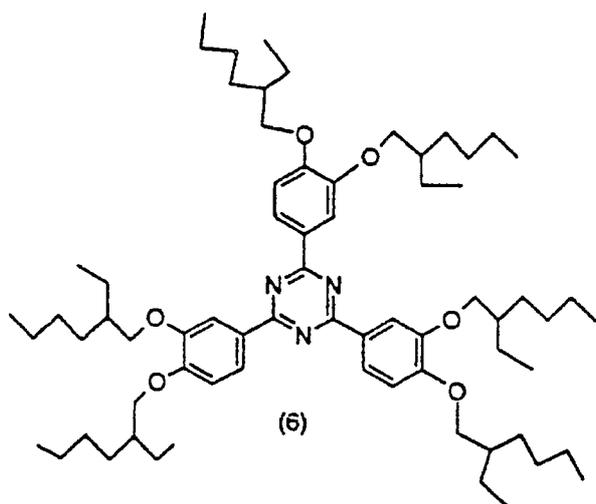
R_{21} , R'_{21} und R''_{21} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl sind.

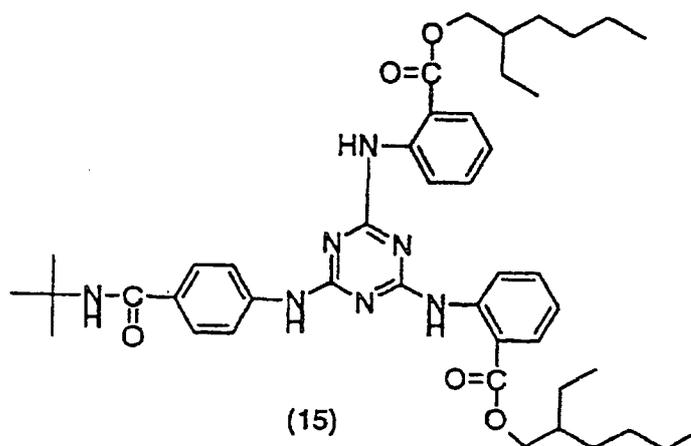
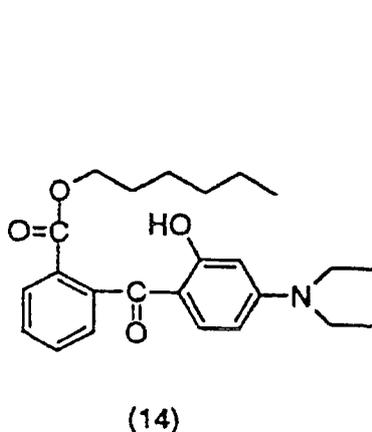
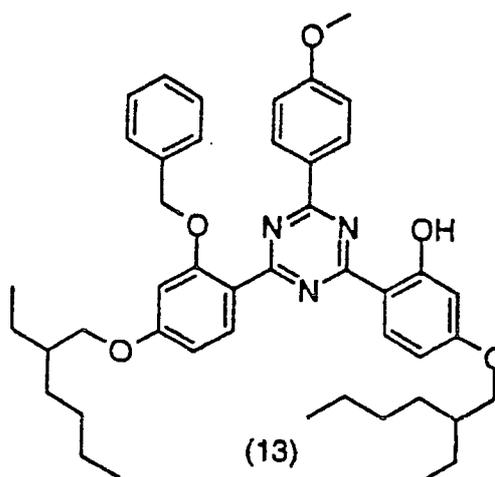
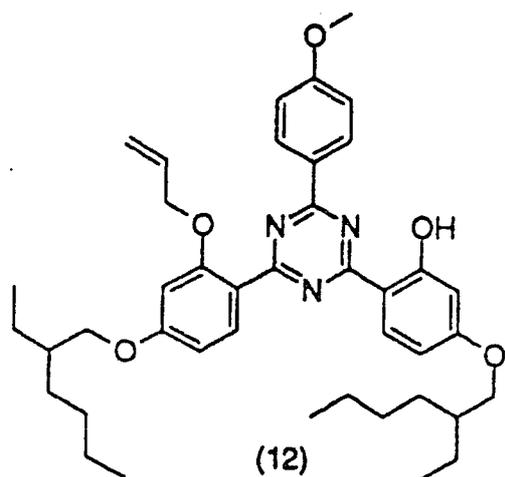
[0023] Weitere stärker bevorzugte UV-Schutzformulierungen umfassen Verbindungen gemäß der Formel (XIa)



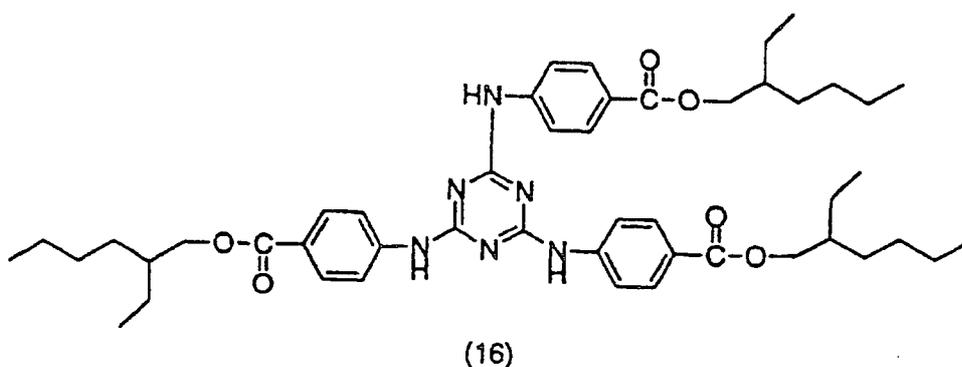
[0024] Beispiele von geeigneten UV-Absorbern für UV-Schutzformulierungen sind folgende







und



[0025] Die UV-Absorber können entweder in gelöstem Zustand oder in einem mikronisierten Zustand verwendet werden. Jedes bekannte Verfahren, das zur Herstellung von Mikroteilchen geeignet ist, kann zur Herstellung der mikronisierten UV-Absorber verwendet werden, beispielsweise:

- Naßmahlung mit einem harten Mahlkörper, beispielsweise Zirkoniumsilicat, und einem oberflächenaktiven Schutzmittel oder einem Schutzpolymer in Wasser oder in einem geeigneten organischen Lösungsmittel;
- Sprühtrocknung aus einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise wässrigen Suspensionen oder Suspensionen, enthaltend organische Lösungsmittel, oder echten Lösungen in Wasser, Ethanol, Dichlorethan, Toluol oder N-Methylpyrrolidon usw.
- durch Expansion gemäß dem RESS-Verfahren (Schnelle Expansion von überkritischen Lösungen) von überkritischen Fluiden (z. B. CO₂), worin der UV-Filter oder die Filter gelöst wird/werden, oder die Expansion von flüssigem Kohlendioxid zusammen mit einer Lösung aus einem oder mehreren UV-Filtern in einem geeigneten organischen Lösungsmittel;
- durch Umfällung aus geeigneten Lösungsmitteln, einschließlich überkritischen Fluiden (GASR Verfahren = Gasantisolventumkristallisation/PCA Verfahren = Ausfällung mit komprimierten Antisolvents).

[0026] Als Mahlvorrichtung zur Herstellung der mikronisierten organischen UV-Absorber kann beispielsweise eine Strahlmühle, Kugelmühle, Schwingmühle oder Hammermühle, bevorzugt ein Hochleistungswalzenmischer, verwendet werden. Das Mahlen wird bevorzugt mit einem Mahlhilfsstoff, beispielsweise einem alkylierten Vinylpyrrolidonpolymer, einem Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymer, einem Acylglutamat, einem Alkylpolyglucosid, Cetareth-25 oder einem Phospholipid durchgeführt.

[0027] Die so erhaltenen mikronisierten UV-Absorber weisen normalerweise eine durchschnittliche Teilchengröße auf, die 0,02 bis 2 µm, bevorzugt 0,05 bis 1,5 µm, und stärker bevorzugt 0,1 bis 1,0 µm beträgt.

[0028] Die UV-Absorber können ebenso trocken in Pulverform verwendet werden. Für diesen Zweck werden die UV-Absorber bekannten Mahlverfahren unterzogen, wie Vakuumzerstäubung, Gegenstromsprühtrocknung usw. Diese Pulver weisen eine Teilchengröße von 0,1 µm bis 2 µm auf. Um das Auftreten von Agglomeration zu vermeiden, können die UV-Absorber mit einer oberflächenaktiven Verbindung vor dem Pulverisierungsverfahren beschichtet werden, beispielsweise mit einem anionischen, nicht-ionischen oder amphoteren oberflächenaktiven Mittel, beispielsweise einem Phospholipid oder einem bekannten Polymer, wie PVP, einem Acrylat usw.

[0029] Die UV-Schutzformulierung enthält beispielsweise 0,05 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-% und insbesondere 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, von einem oder mehreren UV-Absorbern.

[0030] Die UV-Schutzformulierung kann durch physikalisches Mischen der UV-Absorber mit dem Hilfsmittel unter Verwendung üblicher Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch einfaches Rühren zusammen mit einzelnen Komponenten, speziell durch den Gebrauch der Auflösungseigenschaften von bereits bekannten kosmetischen UV-Absorbern, beispielsweise Octylmethoxycinnamat, Salicylsäureisooctylester usw. Der UV-Absorber kann beispielsweise ohne weitere Behandlung oder in dem mikronisierten Zustand oder in Form eines Pulvers verwendet werden.

[0031] Zusätzlich zu den oben beschriebenen UV-Absorbern kann die UV-Schutzformulierung ebenso ein oder mehr als ein weiteres UV-Schutzmittel der folgenden Substanzklassen enthalten: (Abkürzungen T: Tabelle, R: Reihe, Verb.: Verbindung, Bsp.: Verbindung(en) von Patentbeispiel, S.: Seite)

EP 895776	Verb. in Reihen 48–58, S. 3; R 25+33, S. 5
WO 9220690	Polymerverb. in Beispielen 3–6
EP 1000950	Verb. in Tabelle 1, S. 18–21
EP 1060734	T1–3, S. 11–14
EP 1059082	Bsp. 1; T1, S. 9–11
EP 1008586	Bsp. 1–3, S. 13–15
EP 1005855	T3, S. 13
EP 1129695	Bsp. 1–7, S. 13–14
EP 967200	Bsp. 2; T3–5, S. 17–20
EP 945125	T3 a+b, S. 14–15
EP 924246	T2, S. 9
EP 911020	T2, S. 11–12
EP 916335	T2–4, S. 19–41
EP 852137	T2, S. 41–46
EP 858318	T1, S. 6
EP 826361	T1, S. 5–6
EP 503338	T1, S. 9–10

WO 9301164	T1+2, S. 13–22
EP 823418	Bsp. 1–4, S. 7–8
WO 9714680	Bsp. 1–3, S. 10
EP 1027883	Verbindung VII, S. 3
EP 832641	Bsp. 5+6, S. 7; T2, S. 8
US 5338539	Bsp. 1–9, S. 3+4
EP 517103	Bsp. 3, 4, 9, 10, S. 6–7
EP 1123934	T3, S. 10
EP 1027883	Verb. I–VI, S. 3
EP 969004	Bsp. 5, T1, S. 6–8
US 5801244	Bsp. 1–5, S. 6–7
EP 832642	Bsp. 22, T3, S. 10–15; T4, S. 16
US 5346691 (EP 570838)	Bsp. 40, S. 7; T5, S. 8
EP 517104	Bsp. 1, T1, S. 4–5; Bsp. 8, T2, S. 6–8
WO 200149686	Bsp. 1–5, S. 16–21
EP 944624	Bsp. 1+2, S. 13–15
EP 933376	Bsp. 1–15, S. 10–21
EP 863145	Bsp. 1–11, S. 12–18
EP 780382	Bsp. 1–11, S. 5–7
EP 629950	
EP 1081140	Bsp. 1–9, S. 11–16
WO 9217461	Bsp. 1–22, S. 10–20
WO 0168047	Tabellen auf S. 85–96
EP 613893	Bsp. 1–5+15, T1, S. 6–8
EP 1064922	Verbindungen 1–34, S. 6–14
EP 1028120	Bsp. 1–5, S. 5–13
EP 1008593	Bsp. 1–8, S. 4–5
EP 669323	Bsp. 1–3, S. 5
EP 1108712	4,5-Dimorpholino-3-hydroxypyridazin
JP 2000319629	CAS Reg. -Nr. 80142-49-0, 137215-83-9, 307947-82-6
EP 420707 B1	Bsp. 3, S. 13 (80142-49-0)
US 5635343	
EP 1167358	

[0032] Zusätzlich zu den Triazin-UV-Absorbern, die in WO 9822447 beschrieben werden, können die kosmetischen Formulierungen ebenso ein oder mehr als ein weiteres UV-Schutzmittel der folgenden Substanzklassen enthalten:

- p-Aminobenzoesäurederivate, beispielsweise 4-Dimethylaminobenzoesäure-2-ethylhexylester;
- Salicylsäurederivate, beispielsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester;
- Benzophenonderivate, beispielsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon und ihre 5-Sulfonsäurederivate;
- Dibenzoylmethanderivate, beispielsweise 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion;
- Diphenylacrylate, beispielsweise 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat und 3-(Benzofuranyl)-2-cyanoacrylat;
- 3-Imidazol-4-ylacrylsäure und Ester;
- Benzofuranderivate, insbesondere 2-(p-Aminophenyl)benzofuranderivate, die in EP-A-582 189, US-A-5 338 539, US-A-5 518 713 und EP-A-613 893 beschrieben sind;
- Polymer-UV-Absorber, beispielsweise die Benzylidenmalonatderivate, die in EP-A-709 080 beschrieben sind;
- Zimtsäurederivate, beispielsweise der 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester und Isoamylester oder Zimtsäurederivate, die in US-A-5 601 811 und WO 97/00851 beschrieben sind;
- Campherderivate, beispielsweise 3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on, 3-Benzylidenbornan-2-on, N-[2-(und -4)-2-Oxyborn-3-yliden-methyl]-benzyl]acrylamidpolymer, 3-(4'-Trimethylammonium)-benzyliden-bornan-2-onmethylsulfat, 3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-1-methansulfonsäure) und Salze, 3-(4'-Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und Salze; Campherbenzalkoniummethosulfat;
- Hydroxyphenyltriazin-Verbindungen, beispielsweise 2-(4'-Methoxyphenyl)-4,6-bis(2'-hydroxy-4'-n-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis{[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxypropyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis{[4-(2-ethylhexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-[4-(2-methoxyethyl-carboxyl)phe-

- nylamino]-1,3,5-triazin; 2,4-Bis[[4-(tris(trimethylsilyloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phenyl)-6-(4-methoxy-phenyl)-1,3,5-triazin];
 2,4-Bis[[4-(2"-methyl-propenyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin;
 2,4-Bis[[4-(1',1',1',3',5',5',5'-heptamethyltrisilyl-2"-methyl-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin;
 2,4-Bis[[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxypropyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-[4-ethylcarboxy]-phenylamino]-1,3,5-triazin;
- Benzotriazolverbindungen, beispielsweise 2,2'-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol;
 - Trianilino-s-triazinderivate, beispielsweise 2,4,6-Trianilin-(p-carbo-2'-ethyl-1'-oxy)-1.3.5-triazin und die UV-Absorber, die in US-A-5 332 568, EP-A-517 104, EP-A-507 691, WO 93/17002 und EP-A-570 838 offenbart sind;
 - 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und Salze davon;
 - Menthyl-o-aminobenzoate;
 - physikalische Sonnenschutzmittel, beschichtet oder nicht, als Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxide, Glimmer, MnO, Fe₂O₃, Ce₂O₃, Al₂O₃, ZrO₂. (Oberflächenbeschichtungen: Polymethylmethacrylat, Methicon (Methylhydrogenpolysiloxan CAS 9004-73-3), Dimethicon, Isopropyltitantrioisostearat (CAS 61417-49-0), Metallseifen als Magnesiumstearat (CAS 4086-70-8), Perfluoralkoholphosphat als C₉₋₁₅-Fluoralkoholphosphat (CAS 74499-44-8; JP 5-86984, JP 4-330007)). Die primäre Teilchengröße beträgt durchschnittlich 15 nm bis 35 nm und die Teilchengröße in der Dispersion liegt in dem Bereich von 100 nm bis 300 nm.
 - Aminohydroxy-benzophenonderivate, die in DE 10011317, EP 1133980 und EP 1046391 offenbart sind;
 - Phenyl-benzimidazol-derivate, wie in EP 1167358 offenbart
 - Die UV-Absorber, die in „Sunscreens“, Hrsg. N. J. Lowe, N. A. Shaath, Marcel Decker, Inc., New York und Basel oder in Cosmetics & Toiletries (107), 50 ff. (1992) beschrieben sind, können ebenso als zusätzliche UV-Schutzmittelsubstanzen verwendet werden.

[0033] Zusätzlich zu den obengenannten Pyrrolidon- und UV-absorbierenden Verbindungen kann die UV-Schutzformulierung weitere Hilfsmittel, wie nachstehend beschrieben, enthalten.

[0034] Die UV-Schutzformulierungen können beispielsweise Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wässrige/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/Fett-Zusammensetzungen, Stiftpräparate, Pulver oder Salben sein.

[0035] Wasser- und Öl-enthaltende Emulsionen. Als Wasser- und Öl-enthaltende Emulsionen (z. B. W/O-, O/W-, O/W/O- und W/O/W-Emulsionen oder Mikroemulsionen) enthält die UV-Schutzformulierung von 0,1 Gew.-% bis zu 10 Gew.-% mindestens einer Verbindung der Formel (I) und beispielsweise 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% und insbesondere 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung, eines oder mehrerer UV-Absorber, 1 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% und bevorzugt 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung, mindestens einer Ölkomponente, 0 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% und bevorzugt 4 Gew.-% bis 20 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung, mindestens eines Emulgators, 10 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere 30 Gew.-% bis 90 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung, Wasser, und 0 Gew.-% bis 88,9 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, an weiteren kosmetisch akzeptablen Hilfsmitteln.

[0036] Die Ölphase kann aus den folgenden Substanzgruppen ohne Einschränkung der Art des lipophilen Inhaltsstoffes auf diese Substanzen ausgewählt werden:

Fettalkohole: Guerbet-Alkohole, basierend auf Fettalkoholen mit 6 bis 18, bevorzugt 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, einschließlich Cetylalkohol, Stearylalkohol, Cetearylalkohol, Oleylalkohol, Octyldodecanol, Benzoat von C₁₂-C₁₅-Alkoholen, acetylierter Lanolinalkohol usw.

[0037] Ester von Fettsäuren: Ester von linearen C₆-C₂₄-Fettsäuren mit linearen C₃-C₂₄-Alkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₄-Fettalkoholen, Ester von linearen C₆-C₂₄-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, insbesondere Dioctylmalate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (beispielsweise Propylenglykol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbet-Alkoholen, beispielsweise Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure, Linolsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure und Gemische mit technischer Qualität davon (erhalten beispielsweise bei der Druckentfernung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen-Oxosynthese oder

bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren) mit Alkoholen, beispielsweise Isopropylalkohol, Capronsäurealkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinsäurealkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linoylalkohol, Linolenylalkohol, Eläostearylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol und Gemische mit technischer Qualität davon (erhalten beispielsweise bei der Hochdruckhydrierung von Methylestern mit technischer Qualität, basierend auf Fetten und Ölen, oder Aldehyden aus der Roelen-Oxosynthese und als Monomerfraktionen bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen).

[0038] Beispiele von solchen Esterölen sind Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropylisostearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Iso-nonylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Hexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylerucat, Cetearyloctanoat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Cetyloleat, Cetylbehenat, Cetylacetat, Myristylmyristat, Myristylbehenat, Myristyloleat, Myristylstearat, Myristylpalmitat, Myristyl-lactat, Propylenglycoldicaprylat/caprat, Stearylheptanoat, Diisostearylmalat, Octylhydroxystearat usw.

[0039] Weitere Ölkomponenten, die verwendet werden können, sind Dicarbonsäureester, wie Diethylhexyl-2,6-naphthalat, Di-n-butyladipat, Di(2-ethylhexyl)-adipat, Di(2-ethylhexyl)-succinat und Diisotridecylacetat, und ebenso Diolester, wie Ethylenglykoldioleat, Ethylenglykoldiisotridecanoat, Propylenglykoldi(2-ethylhexanoat), Propylenglykoldiisostearat, Propylenglykoldipelargonat, Butandioldiisostearat und Neopentylglykoldicaprylat, Ester von C₆-C₂₄-Fettalkoholen und/oder Guerbet-Alkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, gesättigt und/oder ungesättigt, insbesondere Benzoesäure, Ester von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyole mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxygruppen.

[0040] Natürliche oder synthetische Triglyceride umfassen Glycerylester und Derivate, Di- oder Triglyceride, basierend auf C₆-C₁₈-Fettsäuren, modifiziert durch die Umsetzung mit anderen Alkoholen (Caprylsäure/Caprinsäuretriglycerid, Weizenkeimglyceride usw.). Fettsäureester von Polyglycerin (Polyglyceryl-n, wie Polyglyceryl-4-caprat, Polyglyceryl-2-isostearat usw.) oder Rizinusöl, hydriertes Pflanzenöl, Süßmandelöl, Weizenkeimöl, Sesamöl, hydriertes Baumwollsaamenöl, Kokosnußöl, Avocadoöl, Mais(keim)öl, hydriertes Rizinusöl, Schibutter, Kakaobutter, Sojabohnenöl, Nerzöl, Sonnenblumenöl, Safloröl, Macadamianußöl, Olivenöl, hydrierter Talg, Aprikosenkernöl, Haselnußöl, Borago-Öl usw.

[0041] Wachse umfassen Ester von langkettigen Säuren und Alkoholen sowie Verbindungen mit wachsartigen Eigenschaften, z. B., Karnaubawachs, Bienenwachs (weiß oder gelb), Lanolinwachs, Kandelillawachs, Erdwachs, Japanwachs, Paraffinwachs, mikrokristallines Wachs, gereinigtes Erdwachs, Cetearylesterwachs, synthetisches Bienenwachs usw., ebenso hydrophile Wachse wie Cetearylalkohol oder unvollständig veresterte Glyceride. Perlmutwachse: Alkylenglykolester, insbesondere Ethylenglykoldistearat; Fettsäurealkanolamide, insbesondere Kokusfettsäurediethanolamid; unvollständig veresterte Glyceride, insbesondere Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, unsubstituierten oder Hydroxysubstituierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere langkettige Ester von Weinsäure; Fettsubstanzen, beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die insgesamt mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, insbesondere Lauron- und Distearylether; Fettsäuren, wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyole mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxygruppen, und Gemische davon.

[0042] Kohlenwasserstofföle: Mineralöl (leicht oder schwer), Petrolatum (gelb oder weiß), mikrokristallines Wachs, paraffinische und isoparaffinische Verbindungen, hydrierte isoparaffinische Moleküle wie Polydecene, und Polybuten, hydriertes Polyisobuten, Squalan, Isohexadecan, Isododecan und andere aus dem Pflanzen- und Tierreich.

[0043] Silikone oder Siloxane (organosubstituierte Polysiloxane): Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silikone, und ebenso Amino-, Fettsäure-, Alkohol-, Polyether-, Epoxy-, Fluor-, Glycosid- und/oder Alkyl-modifizierte Silikonverbindungen, die bei Raumtemperatur entweder in flüssiger oder Harzform vorliegen können. Lineare Polysiloxane: Dimethicon wie Dow Corning® 200 Fluid, Mirasil® DM (Rhodia), Dimethiconol. Cyclische Silikonfluide: flüchtige Cyclopentasiloxane, wie Dow Corning® 345 Fluid, Silbione Sorte, Abil® Sorte, Phenyltrimethicon; Dow Corning® 556 Fluid. Ebenso geeignet sind Simethicone, die Gemische aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxaneinheiten mit hydrierten Silikaten sind. Ein ausführlicher Überblick von Todd et al. von geeigneten flüchtigen Silikonem kann zusätz-

lich in Cosm. Toil. 91, 27 (1976) gefunden werden.

[0044] Es ist ebenso geeignet, nicht-flüchtige Organopolysiloxanverbindungen zu verwenden, wie beispielsweise in WO 94/21224 beschrieben. Diese Verbindungen verbessern Herauslösungs-, Weichheits- und Halteeigenschaften. Bevorzugt sind die Organopolysiloxanverbindungen nicht-flüchtiges Organopolysiloxan, ausgewählt aus Polyalkylsiloxanen, Polyarylsiloxanen, Polyalkylarylsiloxanen, Silikonkautschuken und -harzen oder organomodifizierten Polysiloxanen, mit der Ausnahme von Polysiloxanen, die Polyethylenoxy- und/oder Polypropylenoxy-, oder Carboxylat- oder Bisulfitgruppen tragen.

[0045] Die Organopolysiloxane sind nicht-flüchtige Organopolysiloxanöle oder Organosiloxankautschuk oder organische Harzlösungen oder alternativ Emulsionen oder Mikroemulsionen, die diese Organopolysiloxane enthalten.

[0046] Beispiele von diesen nicht-flüchtigen Organopolysiloxanverbindungen sind Polyalkylsiloxane, hauptsächlich lineare Polydimethylsiloxane: entweder enthaltend Trimethylsilylendgruppen, wie beispielsweise und ohne mit sich bringende Einschränkung Silbionöle der 70047-Reihe, vermarktet von Rhône-Poulenc, 47 V 500.000 Öl von Rhône-Poulenc oder bestimmtes Viscasil® von General Electric, oder enthaltend Trihydroxysilylendgruppen, wie die Öle der 48-V-Reihe von Rhône-Poulenc.

[0047] Es können ebenso in dieser Klasse von Polyalkylsiloxanen Polyalkylsiloxane genannt werden, verkauft durch die Firma Goldschmidt unter den Namen Abilwax® 9800 und Abilwax® 9801, die Polyalkyl(C₁-C₂₀)siloxane sind.

[0048] Unter den Polyalkylarylsiloxanen können ebenso lineare und/oder verzweigte Polydimethylphenylsiloxane oder Polydimethyldiphenylsiloxane mit einer Viskosität von 10^{-5} bis $5 \times 10^{-2} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ bei 25°C erwähnt werden, wie beispielsweise: Rhodorsil® 763 Öl von Rhône-Poulenc, Silikonöle der 70641-Reihe von Rhône-Poulenc, wie Silikon 70641 V 30 und 70641 V 200 Öle von Rhône-Poulenc, das Produkt DC 556 Cosmetic Grad Fluid von Dow Corning, Silikone der PK-Reihe von Bayer, wie PK20, Silikone der PN- und PH-Reihe von Bayer, wie PN 1000 und PH 1000, bestimmte Öle der SF-Reihe von General Electric, wie SF 1250, SF 1265, SF 1154 und SF 1023, 618 V 25000 Öl von Rhône-Poulenc.

[0049] Die Silikonkautschuke gemäß der vorliegenden Erfindung sind Polydiorganosiloxane mit einer hohen Molekularmasse zwischen 200.000 und 1.000.000, verwendet allein oder als ein Gemisch in einem Lösungsmittel, ausgewählt aus Polydimethylsiloxanölen (PDMS), Polyphenylmethylsiloxanölen (PPMS), Isoparaffinen, Methylenchlorid, Pentan, Dodecan, Tridecan, Tetradecan oder ihren Gemischen.

[0050] Es werden beispielsweise die folgenden Verbindungen erwähnt: Polydimethylsiloxan, gegebenenfalls hydroxyliert am Kettenende, Poly[(dimethylsiloxan)/(methylvinylsiloxan)], Poly[(dimethylsiloxan)/(diphenylsiloxan)], Poly[(dimethylsiloxan)/(phenylmethylsiloxan)], Poly[(dimethylsiloxan)/(diphenylsiloxan)/(methylvinylsiloxan)].

[0051] Es können beispielsweise ohne mit sich bringende Einschränkung die folgenden Gemische genannt werden:

- 1) die Gemische, gebildet aus einem Polydimethylsiloxan, hydroxyliert an dem Kettenende (Dimethiconol gemäß der CTFA-Nomenklatur) und aus einem cyclischen Polydimethylsiloxan (Cyclomethicon gemäß der CTFA-Nomenklatur), wie das Produkt Q2 1401, verkauft von der Firma Dow Corning;
- 2) die Gemische, gebildet aus einem Polydimethylsiloxankautschuk mit einem cyclischen Silikon, wie das Produkt SF 1214-Silikon Fluid von General Electric, das ein SE-30-Kautschuk mit einem MW von 500.000 ist, gelöst in SF 1202-Silikon Fluid (Decamethylcyclopentasiloxan);
- 3) die Gemische aus zwei PDMS mit unterschiedlichen Viskositäten, insbesondere ein PDMS-Kautschuk und ein PDMS-Öl, wie die Produkte SF 1236 und CF 1241 von der Firma General Electric. Das Produkt SF-1236 ist das Gemisch aus einem SE 30-Kautschuk, der hierin oben definiert wird, mit einer Viskosität von $20 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ und einem SF 96-Öl, mit einer Viskosität von $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (15% aus SE 30-Kautschuk und

85% aus SF 96-Öl).

[0052] Das Produkt CF 1241 ist das Gemisch aus einem SE 30-Kautschuk (33%) und einem PDMS (67%) mit einer Viskosität von $10^{-3} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

[0053] Die Organopolysiloxanharze, die gemäß der Erfindung verwendet werden können, sind vernetzte Siloxansysteme, enthaltend die Einheiten: $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{RSiO}_{3/2}$, und $\text{SiO}_{4/2}$, worin R eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe darstellt. Die besonders bevorzugten Produkte unter diesen sind die, worin R einen Niederalkylrest oder einen Phenylrest angibt.

[0054] Es kann unter diesen Harzen ebenso das Produkt genannt werden, verkauft unter dem Namen Dow Corning 593, oder die, verkauft unter den Namen Silikon Fluid SS 4230 und SS 4267 von der Firma General Electric, und die „Dimethyl/Trimethylpolysiloxan“ sind.

[0055] Die organomodifizierten Silikone gemäß der vorliegenden Erfindung sind Silikone, wie oben definiert, enthaltend in ihrer allgemeinen Struktur eine oder eine Vielzahl von organofunktionellen Gruppen, die direkt an die Siloxankette angelagert sind oder über einen Kohlenwasserstoffrest angelagert sind.

[0056] Es werden ebenso beispielsweise die Silikone erwähnt, enthaltend:

- a) fluorierte Gruppen, wie Trifluoralkyle, wie beispielsweise die, verkauft durch die Firma General Electric unter den Namen „FF 150 Fluorsilikon Fluid“ oder durch die Firma Shin Etsu unter den Namen X-22-819, X-22-820, X-22-821 und X-22-822;
- b) Hydroxyacylaminogruppen, wie die, die in der europäischen Patentanmeldung EP 342834 beschrieben werden, und insbesondere das Silikon, verkauft durch die Firma Dow Corning unter dem Namen Q2-8413;
- c) Thiolgruppen, wie in den Silikon X2-8360 von Dow Corning oder GP 72A und GP 71 von Genesee;
- d) substituierte oder unsubstituierte Aminogruppen, wie in GP4 Silikon Fluid von Genesee, GP 7100 von Genesee, Q2 8220 von Dow Corning, AFL 40 von Union Carbide oder das Silikon, bekannt als „Amodimethicon“ in dem CTFA-Wörterbuch;
- e) hydroxylierte Gruppen, wie die Polyorganosiloxane, enthaltend Hydroxyalkyl und insbesondere γ -Hydroxypropyl-funktionelle Gruppen, die in der französischen Patentanmeldung Nr. FR-8516334 beschrieben sind;
- f) alkoxylierte Gruppen, wie in Silikon-Copolymer F 755 von SWS-Silicones und die Produkte Abilwax[®] 2428, Abilwax[®] 2434 und Abilwax[®] 2440 von der Firma Goldschmidt;
- g) Acyloxyalkylgruppen, wie beispielsweise die Polyorganopolysiloxane, die in der französischen Patentanmeldung Nr. 88 17433 beschrieben sind, und insbesondere γ -Stearoyloxypropylgruppen;
- h) Quartärammoniumgruppen, wie in den Produkten X2 81 08 und X2 81 09 oder dem Produkt Abil[®] K 3270 von der Firma Goldschmidt;
- i) amphotere oder Betaingruppen, wie in dem Produkt, verkauft durch die Firma Goldschmidt unter dem Namen Abil[®] B 9950.

[0057] Die Polyorganosiloxane liegen in der Zusammensetzung, bevorzugt einer Körperpflegezusammensetzung, in einem Anteil von bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vor. Bevorzugt liegen die Polyorganosiloxane von 0,2 bis 50 Gew.-%, stärker bevorzugt zwischen 1 und 30 Gew.-% vor, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0058] Fluorierte oder perfluorierte Öle: Perfluorhexan, Dimethylcyclohexan, Ethylcyclopentan (Flutec[®] grades), Polyperfluormethylisopropylether (Fomblin[®] grades). Die Ölkomponenten können in Mengen von beispielsweise 1 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% und bevorzugt von 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet werden.

[0059] Emulgatoren: Jeder konventionell nutzbare Emulgator kann für die Zusammensetzungen verwendet werden. Die Emulgatorsysteme können beispielsweise umfassen: Carbonsäuren und ihre Salze: Alkaliseife von Natrium, Kalium und Ammonium, Metallseife von Calcium oder Magnesium, organische Grundseife wie Laurin-, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure usw.

[0060] Alkylphosphate oder Phosphorsäureester: Dihydrogenphosphat, Diethanolaminphosphat, Kaliumce-tylphosphat.

[0061] Ethoxylierte Carbonsäuren oder Polyethylenglykolester (PEG-n-Acylate). Lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, verzweigte Fettalkohole mit 2 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 mol Propylen-

oxid mit Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und mit Alkylphenolen mit 8 bis 15 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe. Fettalkoholpolyglykolether, wie Laureth-n, Ceteareth-n, Steareth-n, Oleth-n. Fettsäurepolyglykolether wie PEG-n-Stearat, PEG-n-Oleat, PEG-n-Cocoat.

[0062] Monoglyceride und Polyolester: C₁₂-C₂₂-Fettsäuremono- und -di-ester von Additionsprodukten mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid mit Polyolen.

[0063] Fettsäure und Polyglycerolester, wie Monostearatglycerol, Diisostearoylpolyglyceryl-3-diisostearate, Polyglyceryl-3-diisostearate, Triglyceroldiisostearate, Polyglyceryl-2-sesquiisostearate oder Polyglyceryldimerate. Gemische aus Verbindungen einer Vielzahl dieser Substanzklassen sind ebenso geeignet. Fettsäurepolyglycolester, wie Monostearatdiethylenglykol, Fettsäure und Polyethylenglykolester, Fettsäure und Saccharoseester, wie Sucroester, Glycerol- und Saccharoseester, wie Sucroglyceride.

[0064] Polyethoxylierte Fettsäureester von Sorbitan: Sorbitanmono- und -di-ester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und Ethylenoxidadditionsprodukten.

[0065] Polysorbat-n-Reihe, Sorbitanester wie Sesquiisostearat, Sorbitan, PEG-(6)-Isostearatsorbitan, PEG-(10)-Sorbitanlaurat, PEG-17-Dioleatsorbitan.

[0066] Glukosederivate: C₈-C₂₂-Alkyl-mono und -oligo-glycoside und ethoxylierte Analoga, wobei Glukose als die Zuckerkomponente bevorzugt ist. O/W-Emulgatoren wie Methylgluceth-20-sesquisteat, Sorbitanstearat/Saccharosecocoat, Methylglukosesesquisteat, Cetearylalkohol/Cetearylglucosid. W/O-Emulgatoren wie Methylglukosedioleat/Methylglukoseisostearat. Sulfate und sulfonierte Derivate: Dialkylsulfosuccinate (DOSS: Dioctylsuccinat), Alkylaurylsulfonat, lineare sulfonierte Paraffine, sulfoniertes Tetrapropylensulfonat, Natriumlaurylsulfate, Ammonium- und Ethanolaminlaurylsulfate, Laurylethersulfate, Natriumlaurethsulfate, Sulfosuccinate, Acetylisothionate, Alkanolamidsulfate wie Taurine, Methyltaurine, Imidazolsulfate.

[0067] Aminderivate: Aminsalze, ethoxylierte Amine, wie Oxidamin, mit Ketten, enthaltend einen Heterocyclus wie Alkylimidazoline, Pyridinderivate, Isochinoteine, Cetylpyridiniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid, Quaritär ammonium wie Cetyltrimethylbromidammoniumbromid (CTBA), Stearylalkonium.

[0068] Amidderivate: Alkanolamide, wie Acylamid, DEA, ethoxylierte Amide, wie PEG-n-Acylamid, Oxidamid.

[0069] Polysiloxan/Polyalkyl/Polyether-Copolymere und Derivate: Dimethicon, Copolyole, Silikonpolyethylenoxidcopolymer, Silikonglykolcopolymer.

Propoxylierte oder POE-n-Ether (Meropax), Polaxamere oder Poly(oxyethylen)m-blockpoly(oxypropylen)n-block(oxyethylen)

[0070] Zwitterionische oberflächenaktive Mittel, die mindestens eine Quartär ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppe in dem Molekül trägt. Zwitterionische oberflächenaktive Mittel, die besonders geeignet sind, sind die sogenannten Betaine, wie N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise Cocoalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise Cocoacylaminopropyl dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkyl- oder Acylgruppe und ebenso Cocoacylaminohydroxyethyl-carboxy-methylglycinat, N-Alkylbetain, N-Alkylaminobetaine.

Alkylimidazoline, Alkylpeptide, Lipoaminosäuren

[0071] Selbstemulgierende Basen (K. F. DePolo – A short textbook of cosmetology, Kapitel 8, Tabelle 8–7, S. 250–251):

Nicht-ionische Basen, wie PEG-6-Bienenwachs (und) PEG-6-Stearat (und) Polyglyceryl-2-isostearat [Apifac], Glycerylstearat (und) PEG-100-Stearat. [Arlacel 165], PEG-5-Glycerylstearat [Arlatone 983 S], Sorbitanoleat (und) Polyglyceryl-3-ricinoleat. [Arlacel 1689], Sorbitanstearat und Saccharosecocoat [Arlatone 2121], Glycerylstearat und Laureth-23 [Cerasynth 945], Cetearylalkohol und Ceteth-20 [Cetomacrogol Wax], Cetearylalkohol und Polysorbat 60 und PEG-150 und Stearat-20 [Polawax GP 200, Polawax NF], Cetearylalkohol und Cetearylpolyglucosid [Emulgade PL 1618], Cetearylalkohol und Ceteareth-20 [Emulgade 1000 NI, Cosmowax], Cetearylalkohol und PEG-40-Rizinusöl [Emulgade F Special], Cetearylalkohol und PEG-40-Rizinusöl und Natriumcetearylsulfat [Emulgade F], Stearylalkohol und Steareth-7 und Steareth-10 [Emulgator E 2155], Cetearylalkohol und Steareth-7 und Steareth-10 [emulgierendes Wachs U.S.N.F], Glycerylstearat und PEG-75-Stearat

arat [Gelot 64], Propylenglycolceteth-3-acetat [Hetester PCS], Propylenglycolisoceth-3-acetat [Hetester PHA], Cetearylalkohol und Ceteth-12 und Oleth-12 [Lanbritol Wax N 21], PEG-6-Stearat und PEG-32-Stearat [Tefose 1500], PEG-6-Stearat und Ceteth-20 und Steareth-20 [Tefose 2000], PEG-6-Stearat und Ceteth-20 und Glycerylstearat und Steareth-20 [Tefose 2561], Glycerylstearat und Ceteareth-20 [Teginacid H, C, X].

[0072] Anionische alkalische Basen, wie PEG-2-Stearat SE, Glycerylstearat SE [Monelgine, Cutina KD], Propylenglykolstearat [Tegin P].

[0073] Anionische Säure-Basen-Verbindungen, wie Cetearylalkohol und Natriumcetearylsulfat [Lanette N, Cutina LE, Crodacol GP], Cetearylalkohol und Natriumlaurylsulfat [Lanette W], Trilaneth-4-phosphat und Glykolstearat und PEG-2-Stearat [Sedefos 75], Glycerylstearat und Natriumlaurylsulfat [Teginacid Special].

[0074] Kationische Säure-Basen-Verbindungen, wie Cetearylalkohol und Cetrimoniumbromid. Die Emulgatoren können in einer Menge von beispielsweise 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 20 Gew.-% und bevorzugt 5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet werden.

[0075] Wenn in O/W-Emulsionen formuliert, könnte die bevorzugte Menge dieses Emulgatorsystems 5% bis 20% der Ölphase darstellen.

[0076] Hilfsmittel und Additive: Die UV-Schutzformulierung, beispielsweise Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wässrige/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/Fett-Zusammensetzungen, Stiftpräparate, Pulver oder Salben, können außerdem als weitere Hilfsmittel und Additive milde oberflächenaktive Mittel, Superfettmittel, Konsistenzregulatoren, Verdickungsmittel, Polymere, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, deodorierende Wirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildnern, Quellungsmitteln, weitere UV-Licht-Schutzfaktoren, Antioxidationsmitteln, hydrotrope Mittel, Konservierungsmittel, Insektenschutzmittel, selbstbräunende Mittel, Lösungsvermittler, Duftöle, Farbmittel, Bakterieninhibitoren und dergleichen enthalten.

[0077] Superfettmittel: Substanzen, die zur Verwendung als Superfettmittel geeignet sind, sind beispielsweise Lanolin und Lecithin und ebenso polyethoxylierte oder acrylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide, wobei letztere gleichzeitig als Schaumstabilisatoren agieren.

[0078] Oberflächenaktive Mittel: Beispiele von geeigneten milden oberflächenaktiven Mitteln, das heißt oberflächenaktive Mittel, die durch die Haut besonders gut toleriert werden, umfassen Fettalkoholpolyglykoethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Di-alkylsulfosuccinate, Fettsäureisothionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, α -Olefinulfonate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensationsprodukte, wobei letztere, basierend auf Weizenproteinen, bevorzugt sind.

[0079] Konsistenzregler/Verdickungsmittel und Rheologiemodifikatoren: Als Verdickungsmittel und Rheologiemodifikatoren werden die Gruppen von Siliciumdioxid, Magnesiumsilikaten, Aluminiumsilikaten, Polysacchariden oder Derivaten davon beispielsweise Hyaluronsäure, Xanthankautschuk, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate, Carraghenan, Gellan, Pektine oder modifizierte Cellulose wie Hydroxycellulose, Hydroxypropylmethylcellulose in Betracht gezogen, außerdem Polyacrylate oder Homopolymere von netzförmigen Acrylsäuren und Polyacrylamiden, z. B. der Carbopol-Reihe (z. B. Carbopol Typen 980, 981, 1382, ETD 2001, ETD2020, Ultrez 10; INCI: Carbomer) oder Salcare-Reihe, wie Salcare SC80 (Steareth-10-Allylether/Acrylat-Copolymer), Salcare SC81 (Acrylatcopolymer), Salcare SC91 und Salcare AST (Natriumacrylat-Copolymer/PPG-1-Trideceth-6), Sepigel 305 (Polyacrylamid/Laureth-7), Simulgel NS und Simulgel EG (Hydroxyethylacrylat/Natriumacryloyldimethyltaurat-Copolymer), Stablen 30 (Acrylat/Vinylisodecanoat-Kreuzpolymer), Pemulen TR-1 (Acrylat/C₁₀-C₃₀-Alkylacrylat-Kreuzpolymer), Luvigel EM (Natriumacrylat-Copolymer), Aculyn 28 (Acrylat/Beheneth-25-Methacrylat-Copolymer), usw.

[0080] Polymere: Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, beispielsweise eine quaternisierte Hydroxymethylcellulose, erhältlich unter dem Namen Polymer JR 400[®] von Amerchol, kationische Stärken, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternisierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazolpolymere, beispielsweise Luviquat[®] (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglykolen und Aminen, quaternisierte Kollagenpolypeptide, beispielsweise Lauryldimoniumhydroxypropyl-hydrolysiertes Kollagen (Lamequat[®] L/Grünau), quaternisierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Silikonpolymere, beispielsweise Amidomethicone, Copolymere von Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypro-

pyldiethylentriamin (Cartaretin[®]/Sandoz), Copolymere von Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat[®] 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie beispielsweise in FR-A-2 252 840 beschrieben, und die vernetzten wasserlöslichen Polymere davon, kationische Chitinderivate, beispielsweise von quaternisiertem Chitosan, gegebenenfalls verteilt als Mikrokristalle; Kondensationsprodukte von Dihalogenalkylen, beispielsweise Dibrombutan, mit Bisdialkylaminen, beispielsweise Bisdimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar gummi, beispielsweise Jaguar[®] C-17, Jaguar C-16 von Celanese, quaternisierte Ammoniumsalzpolymere, beispielsweise Mirapol[®] A-15, Mirapol[®] AD-1, Mirapol[®] AZ-1 von Miranol. Als anionische, zwitterionische, amphotere und nicht-ionische Polymere werden beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Ester davon, unvernetzte Polyacrylsäuren und Polyacrylsäuren, vernetzt mit Polyolen, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere und ebenso gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silikone in Betracht gezogen. Außerdem können die Polymere, wie in EP 1093796 (Seiten 3–8, Absätze 17–68) beschrieben, verwendet werden.

[0081] Biogene Wirkstoffe: Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleidsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, ätherische Öle, Pflanzenextrakte und Vitamin-komplexe zu verstehen.

[0082] Geruchsbeseitigungswirkstoffe: Als Geruchsbeseitigungswirkstoffe werden beispielsweise Antitranspirationsmittel, beispielsweise Aluminiumchlorhydrate (siehe J. Soc. Cosm. Chem. 24, 281 (1973)) in Betracht gezogen. Unter der Marke Locron[®] von Hoechst AG, Frankfurt (FRG) ist beispielsweise ein Aluminiumchlorhydrat kommerziell erhältlich, das der Formel $Al_2(OH)_5Cl \times 2,5 H_2O$ entspricht, wobei dessen Verwendung besonders bevorzugt ist (siehe J. Pharm. Pharmacol. 26, 531 (1975)). Neben den Chlorhydraten ist es ebenso möglich, Aluminiumhydroxyacetate und saure Aluminium/Zirkoniumsalze zu verwenden. Esteraseinhibitoren können als weitere Geruchsbeseitigungswirkstoffe zugegeben werden. Diese Inhibitoren sind bevorzugt Trialkylcitrate, wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen[®] CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG), welche die Enzymaktivität inhibieren und daher die Geruchsbildung verringern. Weitere Substanzen, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, beispielsweise Lanosterol-, Cholesterol-, Campesterol-, Stigmasterol- und Sitosterolsulfat oder -phosphat, Dicarbonsäuren und Ester davon, beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester und Hydroxycarbonsäuren und Ester davon, beispielsweise Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester. Antibakterielle Wirkstoffe, die die Keimflora beeinflussen und das Wachstum von Schweißzersetzenden Bakterien töten oder inhibieren, können ebenso in den Präparaten vorliegen (insbesondere in Stiftpräparaten). Beispiele umfassen Chitosan, Phenoxyethanol und Chlorhexidingluconat. 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol (Irgasan[®], Ciba Specialty Chemicals Inc.) ist nachweislich ebenso besonders wirksam.

[0083] Antischuppenmittel: Als Antischuppenmittel können beispielsweise Climbazol, Octopirox und Zinkpyrithion verwendet werden. Übliche Filmbildner umfassen beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaternisiertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Polymere von quartären Cellulosederivaten, enthaltend einen hohen Anteil an Acrylsäure, Collagen, Hyaluronsäure und Salze davon und ähnliche Verbindungen.

[0084] Antioxidationsmittel: Zusätzlich zu den primären Licht-Schutzsubstanzen ist es ebenso möglich, sekundäre Licht-Schutzsubstanzen der Antioxidationsmittelart zu verwenden, die die photochemische Reaktionskette unterbricht, die ausgelöst wird, wenn die UV-Strahlung in die Haut oder das Haar eindringt. Typische Beispiele von diesen Antioxidationsmitteln sind Aminosäuren (beispielsweise Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und Derivate davon, Imidazole (z. B. Urocansäure) und Derivate davon, Peptide, wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und Derivate davon (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopon) und Derivate davon, Chlorogensäure und Derivate davon, Liponsäure und Derivate davon (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglykose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und die Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl-, Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester davon) und ebenso Salze davon, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und Derivate davon (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nucleotide, Nucleoside und Salze) und ebenso Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, penta-, hexa-, hepta-Thioninsulfoximin), ebenso (Metall)chelatabbildner (z. B. α -Hydroxyfettsäuren,

Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxycarbonsäuren (z. B. Zitronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und Derivate davon, ungesättigte Fettsäuren und Derivate davon (z. B. Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und Derivate davon, Ubichinon und Ubichinol und Derivate davon, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Magnesiumascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin E-Acetat), Vitamin A und Derivate (z. B. Vitamin A-Palmitat) und ebenso Coniferylbenzoat von Benzoinharz, Rutinsäure und Derivate davon, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und Derivate davon, Mannose und Derivate davon, Hydroperoxydismutase, N-[3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl]sulfanilsäure (und Salze davon, beispielsweise die Dinatriumsalze), Zink und Derivate davon (z. B. ZnO, ZnSO₄), Selen und Derivate davon (z. B. Selenmethionin), Stilben und Derivate davon (z. B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die Derivate, die gemäß der Erfindung geeignet sind (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) von den genannten Wirkstoffen. HALS-Verbindungen (HALS = „Lichtstabilisatoren auf der Basis von gehinderten Aminen“) können ebenso erwähnt werden. Die Menge an vorhandenen Antioxidationsmitteln beträgt normalerweise 0,001 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,01 Gew.-% bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der UV-Absorber.

[0085] Hydrotrope Mittel: Um das Fließverhalten zu verbessern, ist es ebenso möglich, hydrotrope Mittel einzusetzen, beispielsweise ethoxylierte oder nicht-ethoxylierte Monoalkohole, Diöle oder Polyole mit einer geringen Anzahl an C-Atomen oder ihren Ethern (z. B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Dipropandiol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether; Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonobutylether und ähnliche Produkte). Die Polyole, die für diese Zwecke in Betracht gezogen werden, weisen bevorzugt 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxygruppen auf. Die Polyole können ebenso weitere funktionelle Gruppen enthalten, insbesondere Aminogruppen, und/oder können mit Stickstoff modifiziert werden. Typische Beispiele sind folgende: Glycerol, Alkylenglykole, beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Hexylenglykol und ebenso Polyethylenglykole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1000 Dalton; Oligoglycerolgemische technischer Qualität mit einem intrinsischen Kondensationsgrad von 1,5 bis 10, beispielsweise Diglycerolgemische technischer Qualität mit einem Diglycerolgehalt von 40 Gew.-% bis 50 Gew.-%; Methylolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythritol und Dipentaerythritol; Niederalkyl-glucoside, insbesondere die mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in dem Alkylrest, beispielsweise Methyl- und Butylglucosid; Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Sorbitol oder Mannitol; Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Glucose oder Saccharose; Aminozucker, beispielsweise Glucamin; Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

[0086] Konservierungsmitteln und Bakterieninhibitoren: Geeignete Konservierungsmittel umfassen beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-Parabene; Benzalkoniumchlorid, 2-Brom-2-nitro-propan-1,3-diol, Dehydroessigsäure, Diazolidinylharnstoff 2-Dichlor-benzyl-alkohol, DMDM-Hydantoin, Formaldehydlösung, Methyl-dibromglutanimid, Phenoxyethanol, Natriumhydroxymethylglycinat, Imidazolidinylharnstoff und Triclosan ... und weitere Substanzklassen, die in der folgenden Referenz aufgelistet sind: K. F. DePolo – A short textbook of cosmetology, Kapitel 7, Tabelle 7-2, 7-3, 7-4 und 7-5, S. 210–219.

[0087] Bakterieninhibitoren: Typische Beispiele von Bakterieninhibitoren sind Konservierungsmittel, die eine spezifische Wirkung gegen gram-positive Bakterien aufweisen, wie 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, Chlorhexidin (1,6-Di(4-chlorphenyl-biguanido)hexan) oder TCC (3,4,4'-Trichlorcarbanilid). Eine große Anzahl von aromatischen Substanzen und ätherischen Ölen weisen ebenso antimikrobielle Eigenschaften auf. Typische Beispiele sind die Wirkstoffe Eugenol, Menthol und Thymol in Nelkenöl, Minzöl und Thymianöl. Ein natürliches Geruchsabweisungsmittel von Interesse ist Terpenalkoholfarnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol), welches in Lindenblütenöl vorliegt. Glycerolmonolaurat ist ebenso nachweislich ein Bakteriostatikum. Die Menge der zusätzlichen vorhandenen Bakterieninhibitoren beträgt normalerweise 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Präparate.

[0088] Duftöle: Es können Duftölgemische aus natürlichen und/oder synthetischen aromatischen Substanzen erwähnt werden. Natürliche aromatische Substanzen sind beispielsweise Extrakte aus Blüten (Lilien, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), aus Stielen und Blättern (Geranie, Patschuli, Petitgrain), aus Frucht (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), aus Fruchtschale (Bergamotte, Zitronen, Orangen), aus Wurzeln (Mazis, Angelika, Sellerie, Kardamom, Costus, Iris, Calmus), aus Holz (Kiefernholz, Sandelholz, Guajakholz, Zedernholz, Rosenholz), aus Kräutern und Gräsern (Estragon, Zitronengras, Salbei, Thymian), aus Nadeln und Zweigen (Fichte, Kiefer, Waldkiefer, Gebirgskiefer), aus Harzen und Balsam (Galbanum, Elemiharz, Benzoin,

Myrrhe, Weihrauch, Opoponax). Tierrohmaterialien kommen ebenso in Betracht, beispielsweise Kaninchenpfeffer und Castoreum. Typische synthetische aromatische Substanzen sind beispielsweise Produkte des Ester-, Ether-, Aldehyd-, Keton-, Alkohol- oder Kohlenwasserstofftyps. Aromatische Substanzverbindungen des Estertyps sind beispielsweise Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Die Ether umfassen beispielsweise Benzylethylether; die Aldehyde umfassen beispielsweise die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenwasserstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal; die Ketone umfassen beispielsweise die Ionone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon; die Alkohole umfassen beispielsweise Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpinol; und die Kohlenwasserstoffe umfassen hauptsächlich die Terpene und Balsame. Es ist jedoch bevorzugt, Gemische aus verschiedenen aromatischen Substanzen zu verwenden, die zusammen einen angenehmen Duft erzeugen. Ätherische Öle von relativ niedriger Flüchtigkeit, die hauptsächlich als Aromakomponenten verwendet werden, sind ebenso als Duftöle geeignet, z. B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Öl von Zimtblättern, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Weihrauchöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Bevorzugt ist die Verwendung von Bergamottöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyral, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylcinnamaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambren forte, Ambroxan, Indol, Hedion, Sandelöl, Zitronenöl, Tangerinöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskatsalbeiöl, α -Damascon, Bourbongeraniumöl, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldeingamma, Phenyllessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romilat, Irotyl und Floramat allein oder in Bemischung miteinander.

[0089] Farbmittel: Es können als Farbmittel die Substanzen verwendet werden, die für kosmetische Zwecke geeignet und erlaubt sind, wie beispielsweise in der Veröffentlichung „Kosmetische Färbemittel“ der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, Seiten 81 bis 106 zusammengetragen. Die Farbmittel werden normalerweise in Konzentrationen von 0,001 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgemisch, verwendet.

[0090] Andere Hilfsmittel: Es ist außerdem möglich, daß die UV-Schutzformulierung als Hilfsmittel Antischaummittel, wie Silikone, strukturverbessernde Mittel, wie Maleinsäure, Lösungsvermittler, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerol oder Diethylenglykol, Trübungsmittel, wie Latex, Styrol/PVP- oder Styrol/Acrylamid-Copolymere, Komplexbildner, wie EDTA, NTA, Alanindiessigsäure oder Phosphonsäuren, Treibmittel, wie Propan/Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂, N₂ oder Luft, sogenannte Koppler- und Entwicklerkomponenten als Oxidationsfarbstoffpräkursor, Reduktionsmittel, wie Thioglykolsäure und Derivate davon, Thiomilchsäure, Cysteamin, Thioäpfelsäure oder Mercaptoethansulfonsäure, oder Oxidationsmittel, wie Wasserstoffperoxid, Kaliumbromat oder Natriumbromat enthält.

[0091] Als Insektenschutzmittel kommen beispielsweise N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Insektenschutzmittel 3535 in Betracht; geeignete selbstbräunende Mittel sind beispielsweise Dihydroxyaceton und/oder Erythrose oder Dihydroxyaceton und/oder Dihydroxyacetonpräkursor, wie in WO 01/85124 beschrieben, und/oder Erythrose.

[0092] Polymerkügelchen oder Hohlkügelchen als SPF-Enhancer: Die Kombination der oben beschriebenen UV-Absorber mit SPF-Enhancern, wie nicht-aktive Inhaltsstoffe wie Styrol/Acrylat-Copolymer, Siliciumdioxidkügelchen, sphäroidales Magnesiumsilikat, sphärisches Polyamidpulver wie n-Lactampolymer (Orgasol® Reihe, Elf Atochem) vernetzte Polymethylmethacrylate (PMMA; Micropearl M305 Seppic), kann den UV-Schutz der Sonnenprodukte besser maximieren. Hohlkugeladditive (Sunspheres® ISP, Silica Shells Kobo.) lenken die Strahlung ab, und die wirksame Weglänge des Photons wird daher erhöht. (EP 0893119). Einige Kügelchen, wie zuvor erwähnt, stellen ein weiches Gefühl während des Ausbreitens bereit. Außerdem kann die optische Aktivität dieser Kügelchen, z. B. Micropearl M305, den Hautglanz durch Beseitigen des Reflexionsphänomens modulieren und kann indirekt das UV-Licht streuen. Wenn in O/W-Emulsionen formuliert, sollte die bevorzugte Menge von solchen SPF-Enhancern 1% bis 10% der Gesamtmenge der Emulsion darstellen.

[0093] Kosmetische oder pharmazeutische Präparate: UV-Schutzformulierungen sind in einer breiten Vielzahl von kosmetischen Präparaten enthalten. Es kommen beispielsweise speziell die folgenden Präparate in Betracht.

- Hautpflegepräparate, z. B. Hautwäsche- und -reinigungspräparate in Form von Tabletten oder Flüssigseifen, seifenlosen Reinigungsmitteln oder Waschpasten,
- Badepräparate, z. B. flüssige (Schaumbäder, Milch, Duschpräparate) oder Feststoffbadepräparate, z. B. Badesalzwürfel und Badesalze;

- Hautpflegepräparate, z. B. Hautemulsionen, Mehrfachemulsionen oder Hautöle;
- kosmetische Körperpflegepräparate, z. B. Gesichts-Make-up in Form von Tagescremes oder Pudercremes, Gesichtspuder (lose oder gepreßt), Rouge oder Creme-Make-up, Augenpflegepräparate, z. B. Lid-schattenpräparate, Mascara, Eyeliner, Augencremes oder Eyefixcremes; Lippenpflegepräparate, z. B. Lippenstift, Lipgloss, Lippenkonturstifte, Nagelpflegepräparate, wie Nagellack, Nagellackentferner, Nagelhärter oder Nagelhautentferner;
- Fußpflegepräparate, z. B. Fußbäder, Fußpuder, Fußcremes oder Fußbalsam, spezielle Deodorants und Antitranspirationsmittel oder Narbenentfernungspräparate;
- Lichtschutzpräparate, wie Sonnenmilch, -lotionen, -cremes oder -öle, Sunblocker oder Tropenmittel, Vorbräunungspräparate oder After-Sun-Präparate;
- Hautbräunungspräparate, z. B. selbstbräunende Cremes;
- Depigmentierungspräparate, z. B. Präparate zum Bleichen der Haut oder Hautaufhellungspräparate;
- Insektenschutzmittel, z. B. Insektenschutzmittelöle, -lotionen, -sprays oder -stifte;
- Deodorants, wie Deodorantsprays, Pumpsprays, Deodorantgele, -stifte oder Deoroller;
- Antitranspirationsmittel, z. B. Antitranspirationsstifte, -cremes oder Deoroller;
- Präparate zur Reinigung und Pflege für nicht makellose Haut, z. B. synthetische Reinigungsmittel (fest oder flüssig), Peeling- oder Scheuerpräparate oder Peelingmasken;
- Haarentfernungspräparate in chemischer Form (Haarentfernung), z. B. Haarentfernungspuder, flüssige Haarentfernungspräparate, creme- oder pastenförmige Haarentfernungspräparate, Haarentfernungspräparate in Gelform oder Aerosolschäume;
- Rasierpräparate, z. B. Rasierseife, schäumende Rasiercremes, nicht-schäumende Rasiercremes, Schäume und Gele, Preshave-Präparate zum Trockenrasieren, Aftershaves oder Aftershave-Lotionen;
- Duftpräparate, z. B. Düfte (Eau de Cologne, Eau de Toilette, Eau de Parfum, Parfum de Toilette, Parfüm), Parfümöle oder Parfümcremes;
- kosmetische Haarbehandlungspräparate, z. B. Haarwaschpräparate in Form von Shampoos und Spülungen, Haarpflegepräparate, z. B. Vorbehandlungspräparate, Haarwasser, Stylingcremes, Stylinggele, Pomaden, Haarspülmittel, Behandlungskosmetika, Intensivhaarbehandlungen, Haarstrukturpräparate, z. B. Dauerwellenpräparate für Dauerwellen (Heißwelle, milde Welle, Kaltwelle), Haarrichtungspräparate, flüssige Haaraufbaupräparate, Haarschaum, Haarsprays, Bleichpräparate, z. B. Wasserstoffperoxidlösungen, Aufhellungsshampoos, Bleichcremes, Bleichpulver, Bleichpasten oder -öle, zeitweilige, fast permanente oder permanente Haarfärbemittel, Präparate, enthaltend selbstoxidierende Farbstoffe, oder natürliche Haarfärbemittel, wie Henna oder Kamille.

[0094] Darreichungsformen: Die aufgelisteten Endformulierungen können in einem breiten Bereich an Darreichungsformen existieren, beispielsweise:

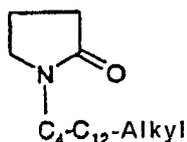
- in Form von flüssigen Präparaten wie eine W/O-, O/W-, O/W/O-, W/O/W- oder PIT-Emulsion und alle Arten von Mikroemulsionen,
- in Form eines Gels,
- in Form eines Öls, einer Creme, Milch oder Lotion,
- in Form eines Pulvers, eines Festigers, einer Tablette oder Make-up,
- in Form eines Stiftes,
- in Form eines Sprays (Spray mit Treibstoffgas oder Pumpspray) oder ein Aerosol,
- in Form eines Schaums, oder
- in Form einer Paste.

[0095] Von spezieller Wichtigkeit als kosmetische Präparate für die Haut sind Lichtschutzpräparate, wie Sonnenmilch, -lotionen, -cremes, -öle, Sunblocker oder tropische, vorbräunende Präparate oder After-Sun-Präparate, ebenso hautbräunende Präparate, beispielsweise selbstbräunende Cremes. Von besonderem Interesse sind Sonnenschutzcremes, Sonnenschutzlotionen, Sonnenschutzmilch und Sonnenschutzpräparate in Form eines Sprays.

[0096] Andere typische Inhaltsstoffe in solchen UV-Schutzformulierungen sind Konservierungsmittel, Bakterizide und Bakteriostatika, Duftstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Verdickungsmittel, Feuchtigkeitsmittel, Fette, Öle, Wachse oder andere typische Inhaltsstoffe von Kosmetik- und Körperpflegeformulierungen wie Alkohole, Polyalkohole, Polymere, Elektrolyte, organische Lösungsmittel, Silikonderivate, Erweichungsmittel, Emulgatoren oder emulgierende oberflächenaktive Mittel, oberflächenaktive Mittel, Dispersionsmittel, Antioxidationsmittel, Antireizmittel und Entzündungshemmer usw.

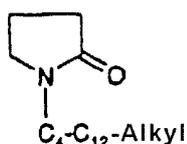
[0097] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine UV-Schutzformulierung, umfassend 0,1 Gew.-% bis zu 10 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,5 Gew.-% bis zu 5 Gew.-%, einer Verbin-

ung der folgenden Formel oder ein Gemisch davon



und 0,05 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-% und insbesondere 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, einer Verbindung der Formel (1) bis (16) oder ein Gemisch davon und weitere Hilfsmittel auf insgesamt 100 Gew.-%.

[0098] Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine UV-Schutzformulierung, umfassend 0,05 Gew.-% bis zu 10 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,5 Gew.-% bis zu 5 Gew.-%, einer Verbindung der folgenden Formel oder ein Gemisch davon



und 0,1 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-% und insbesondere 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, einer Verbindung der Formel (1) bis (16) oder ein Gemisch davon und bis zu 20 Gew.-% (bevorzugt etwa 2,5 bis etwa 10 Gew.-%) einer Etherverbindung oder ein Gemisch davon, wie oben definiert, und weitere Hilfsmittel auf insgesamt 100 Gew.-%.

Beispiel eines Wasser/Öl-Emulgatorsystems

- (a) 3,5 Gew.-% eines C_{12} - C_{15} -Alkylbenzoats (beispielsweise Tegosoft® TN)
- (b) 1,50 Gew.-% eines mikrokristallinen Waxes (beispielsweise Permulgin® 4200)
- (c) 3,5 Gew.-% eines Mineralöls (beispielsweise Paraffin)
- (d) 3,5 Gew.-% Isohexadecan
- (e) 2,5 Gew.-% eines UV-Absorbers der Formel (8)
- (f) 5,0 Gew.-% Caprinsäuretriglycerid
- (g) 1,5 Gew.-% Finsolv® TPP
- (h) 1,0 Gew.-% Caprylylpyrrolidon (Verbindung der Formel (I) oder (Ia))
- (i) 0,8 Gew.-% eines hydrierten Rizinusöls (beispielsweise Tegosoft® CH)
- (j) 3,5 Gew.-% eines PEG-30-Dipolyhydroxystearats (beispielsweise Arlachel® P135)
- (k) 1,5 Gew.-% eines PEG-22/Dodecylglykolcopolymer (beispielsweise Eifacos® ST37)
- (l) 4,0 Gew.-% Propylenglykol
- (m) 0,7 Gew.-% $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
- (n) 2,0 Gew.-% Glycerin
- (o) Wasser
- (p) 0,5 Gew.-% eines Gemisches aus Diazolidinylharnstoff und Methylparaben und Propylparaben und Propylen (für Germaben® II)

[0099] Um eine glatte und gelbliche Creme zu erhalten, werden die Teile (a) bis (k) gemischt und auf bis zu 80°C erhitzt. Das Gemisch wird zu einem Gemisch, enthaltend die Teile (l) bis (o), zugegeben, das ebenso auf bis zu 80°C erhitzt wurde. Dieses Gemisch wird für etwa 10 s bei 10.000 U/min homogenisiert. Schließlich wird der Teil (p) zu der Formulierung zugegeben. Die erhaltene UV-Schutzformulierung weist eine Viskosität von 25.000 bis 30.000 mPas auf (gemessen durch Brookfield DVIII+LV4/RT/5 U/min)

Beispiel eines Öl/Wasser-Emulgatorsystems

- (a) 6,0 Gew.-% eines C_{12} - C_{15} -Alkylbenzoats (beispielsweise Tegosoft® TN)
- (b) 2,0 Gew.-% Caprinsäuretriglycerid
- (c) 1,5 Gew.-% Caprylylpyrrolidon (Verbindung der Formel (I) oder (Ia))
- (d) 3,5 Gew.-% Cetearylalkohol/Dicetylphosphat/Ceteth-10-phosphat (beispielsweise Crodafos® CES)
- (e) 7,0 Gew.-% eines UV-Absorbers der Formel (8)
- (f) 2,0 Gew.-% Cetearyloctanoat/Isopropylmyristat (beispielsweise Crodamol® CAP)
- (g) 1,5 Gew.-% Stearinsäure
- (h) 2,5 Gew.-% Glycerylstearat

- (i) Wasser
- (j) 0,2 Gew.-% Natriumacrylatcopolymer und Glycinsoja und PPG-1-Trideceth-6 (beispielsweise Salcare® AST)
- (k) 0,15 Gew.-% eines Gemisches aus Diazolidinylharnstoff und Iodpropinylbutylcarbammat (beispielsweise Germall® Plus)
- (l) 3,5 Gew.-% Propylenglykol
- (m) 0,15 Gew.-% Natriumhydroxid

[0100] Um eine glatte und gelbliche Creme zu erhalten, werden die Teile (a) bis (h) gemischt und auf bis zu 75°C erhitzt. Wasser mit einer Temperatur von 75°C wird unter Rühren zugegeben. Teil (j) wird zugegeben und dieses Gemisch wird für etwa 10 s bei 10.000 U/min homogenisiert. Schließlich werden die Teile (k) und (l) zu der Formulierung zugegeben. Die Formulierung wird auf Raumtemperatur unter Rühren abgekühlt. Der pH-Wert wird auf 6,0 bis 6,5 durch Zugeben von Teil (m) eingestellt. Das Endgemisch wird für etwa 10 s bei 16.000 U/min homogenisiert.

[0101] Die erhaltene UV-Schutzformulierung weist eine Viskosität von 30.000 bis 40.000 mPas auf (gemessen durch Brookfield DVIII+LV4/RT/5 U/min)

Beispiel eines Öl/Wasser-Emulgatorsystems

- (a) 6,0 Gew.-% eines C₁₂-C₁₅-Alkylbenzoats (beispielsweise Tegosoft® TN)
- (b) 2,0 Gew.-% Caprinsäuretriglycerid
- (c) 1,5 Gew.-% Caprylylpyrrolidon (Verbindung der Formel (I) oder (Ia))
- (d) 3,5 Gew.-% Cetearylalkohol/Dicetylphosphat/Ceteth-10-phosphat (beispielsweise Crodafos® CES)
- (e) 5,0 Gew.-% eines UV-Absorbers der Formel (8)
- (f) 2,0 Gew.-% Cetearyloctanoat/Isopropylmyristat (beispielsweise Crodamol® CAP)
- (g) 1,5 Gew.-% Stearinsäure
- (h) 2,5 Gew.-% Glycerylstearat
- (i) Wasser
- (j) 0,2 Gew.-% Natriumacrylatcopolymer und Glycinsoja und PPG-1-Trideceth-6 (beispielsweise Salcare® AST)
- (k) 0,15 Gew.-% eines Gemisches aus Diazolidinylharnstoff und Iodpropinylbutylcarbammat (beispielsweise Germall® Plus)
- (l) 3,5 Gew.-% Propylenglykol
- (m) 0,15 Gew.-% Natriumhydroxid

[0102] Um eine glatte und gelbliche Creme zu erhalten, werden die Teile (a) bis (h) gemischt und auf bis zu 75°C erhitzt. Wasser mit einer Temperatur von 75°C wird unter Rühren zugegeben. Teil (j) wird zugegeben und dieses Gemisch wird für etwa 10 s bei 10.000 U/min homogenisiert. Schließlich werden die Teile (k) und (l) zu der Formulierung zugegeben. Die Formulierung wird auf Raumtemperatur unter Rühren abgekühlt. Der pH-Wert wird auf 6,0 bis 6,5 durch Zugeben von Teil (m) eingestellt. Das Endgemisch wird für etwa 10 s bei 16.000 U/min homogenisiert.

[0103] Die erhaltene UV-Schutzformulierung weist eine Viskosität von 30.000 bis 40.000 mPas auf (gemessen durch Brookfield DVIII+LV4/RT/5 U/min)

Beispiel eines Wasser/Öl-Emulgatorsystems

- (a) 6,0 Gew.-% eines C₁₂-C₁₅-Alkylbenzoats (beispielsweise Tegosoft® TN)
- (b) 1,50 Gew.-% eines mikrokristallinen Wachses (beispielsweise Permulin® 4200)
- (c) 4,0 Gew.-% eines Mineralöls (beispielsweise Paraffin)
- (d) 4,0 Gew.-% Isohexadecan
- (e) 4,0 Gew.-% eines UV-Absorbers der Formel (8)
- (f) 6,0 Gew.-% Caprinsäuretriglycerid
- (g) 3,5 Gew.-% Diisostearoylpolyglyceryl-3-diisostearat (beispielsweise Isolan® PDI)
- (h) 1,5 Gew.-% Caprylylpyrrolidon (Verbindung der Formel (I) oder (Ia))
- (i) 0,8 Gew.-% eines hydrierten Rizinusöls (beispielsweise Tegosoft® CH)
- (j) 4,0 Gew.-% Propylenglykol
- (k) 0,7 Gew.-% MgSO₄·7H₂O
- (l) 2,0 Gew.-% Glycerin

(m) Wasser

(n) 0,5 Gew.-% eines Gemisches aus Diazolidinylharnstoff und Methylparaben und Propylparaben und Propylen (für Germaben® II)

[0104] Um eine glatte und gelbliche Creme zu erhalten, werden die Teile (a) bis (i) gemischt und auf bis zu 80°C erhitzt. Das Gemisch wird zu einem Gemisch, enthaltend die Teile (j) bis (m), zugegeben, das ebenso bis auf 80°C erhitzt wurde. Dieses Gemisch wird für etwa 10 s bei 10.000 U/min homogenisiert. Schließlich wird der Teil (l) zu der Formulierung zugegeben.

[0105] Die erhaltene UV-Schutzformulierung weist eine Viskosität von 25.000 bis 30.000 mPas auf (gemessen durch Brookfield DVIII+LV4/RT/5 U/min)

Beispiel eines Wasser/Öl-Emulgatorsystems

(a) 1,5 Gew.-% eines mikrokristallinen Wachses (beispielsweise Permulgin® 4200)

(b) 6,0 Gew.-% eines Mineralöls (beispielsweise Paraffin)

(c) 3,0 Gew.-% Isohexadecan

(d) 2,5 Gew.-% eines UV-Absorbers der Formel (8)

(e) 3,75 Gew.-% Diisostearoylpolyglyceryl-3-diisostearat (beispielsweise Isolan® PDI)

(f) 1,5 Gew.-% Caprylylpyrrolidon (Verbindung der Formel (I) oder (Ia))

(g) 0,8 Gew.-% eines hydrierten Rizinusöls (beispielsweise Tegosoft® CH)

(h) 8,0 Gew.-% Dipropylenglykoldibenzoat

(i) 4,0 Gew.-% Propylenglykol

(j) 0,7 Gew.-% MgSO₄·7H₂O

(k) 2,0 Gew.-% Glycerin

(l) Wasser

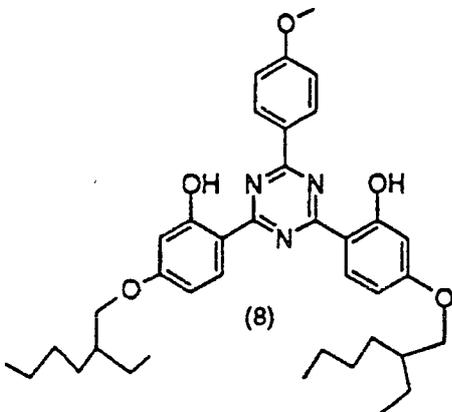
(m) 0,5 Gew.-% eines Gemisches aus Diazolidinylharnstoff und Methylparaben und Propylparaben und Propylen (für Germaben® II)

[0106] Um eine glatte und gelbliche Creme zu erhalten, werden die Teile (a) bis (h) gemischt und auf bis zu 80°C erhitzt. Das Gemisch wird zu einem Gemisch, enthaltend die Teile (i) bis (l), zugegeben, das ebenso bis auf 80°C erhitzt wurde. Dieses Gemisch wird für etwa 10 s bei 10.000 U/min homogenisiert. Schließlich wird der Teil (m) zu der Formulierung zugegeben.

[0107] Die erhaltene UV-Schutzformulierung weist eine Viskosität von 90.000 bis 100.000 mPas auf (gemessen durch Brookfield DVIII+LV4/RT/5 U/min) Die folgenden Beispiele stellen die vorliegende Erfindung weiter dar. Die darin gezeigten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht, wenn nicht anders angegeben.

Beispiel 1 bis 5

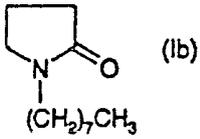
[0108] In den folgenden Beispielen 1 bis 5 sind immer zwei UV-Schutzformulierungen hergestellt worden. In jeder Formulierung ist eine Verbindung der folgenden Formel



als UV-Absorber verwendet worden. Das erste von jedem Beispiel (a) enthält eine Verbindung der Formel (I), während das Beispiel (b) keine solche Verbindung enthält. Beide Formulierungen sind für 2 Wochen gelagert worden, bzw. für 1 Monat bei Raumtemperatur. Nach diesen Zeiträumen sind die Formulierungen unter dem Mikroskop (125x-Vergrößerung) untersucht worden.

Beispiel 1a

[0109] Eine Formulierung, enthaltend 4 Gew.-% einer Verbindung gemäß der Formel (8) und 1,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (Ib)



wird hergestellt.

Beispiel 1b

[0110] Eine Formulierung, enthaltend 4 Gew.-% einer Verbindung gemäß der Formel (8), wird hergestellt.

Beispiel 2a

[0111] Eine Formulierung, enthaltend 2,5 Gew.-% einer Verbindung gemäß der Formel (8) und 1,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (Ib), wird hergestellt.

Beispiel 2b

[0112] Eine Formulierung, enthaltend 2,5 Gew.-% einer Verbindung gemäß der Formel (8), wird hergestellt.

Beispiel 3a

[0113] Eine Formulierung, enthaltend 2,5 Gew.-% einer Verbindung gemäß der Formel (8) und 1,0 Gew.-% einer Verbindung der Formel (Ib), wird hergestellt.

[0114] Beispiel 3b Eine Formulierung, enthaltend 2,5 Gew.-% einer Verbindung gemäß der Formel (8), wird hergestellt.

Beispiel 4a

[0115] Eine Formulierung, enthaltend 4 Gew.-% einer Verbindung gemäß der Formel (8) und 1,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (Ib), wird hergestellt.

Beispiel 4b

[0116] Eine Formulierung, enthaltend 4 Gew.-% einer Verbindung gemäß der Formel (8), wird hergestellt.

Beispiel 5a

[0117] Eine Formulierung, enthaltend 7 Gew.-% einer Verbindung gemäß der Formel (8) und 1,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (Ib), wird hergestellt.

Beispiel 5b

[0118] Eine Formulierung, enthaltend 7 Gew.-% einer Verbindung gemäß der Formel (8), wird hergestellt.

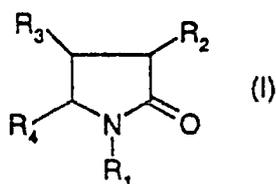
Tabelle 1

Beispiel	2 Wochen	1 Monat
1a	keine Kristallisation	Beginn von wenig Kristallisation
1b	Kristallisation	starke Kristallisation
2a	keine Kristallisation	keine Kristallisation
2b	Beginn der Kristallisation	starke Kristallisation
3a	keine Kristallisation	keine Kristallisation
3b	Kristallisation	starke Kristallisation
4a	keine Kristallisation	keine Kristallisation
4b	Kristallisation	starke Kristallisation
5a	keine Kristallisation	keine Kristallisation
5b	Kristallisation	starke Kristallisation

[0119] Die Ergebnisse dieser Vergleichsversuche zeigen deutlich, daß ohne die Zugabe einer Verbindung der Formel (I) die UV-Schutzformulierung signifikant weniger stabil gegen Kristallisation ist.

Patentansprüche

1. UV-Schutzformulierung, umfassend eine Verbindung der Formel (I) oder ein Gemisch davon



worin

R_1 substituiertes oder unsubstituiertes C_6 - C_{12} -Alkyl ist, und

R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff; substituiertes oder unsubstituiertes C_1 - C_4 -Alkyl sind.

2. UV-Schutzformulierung nach Anspruch 1, worin R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff; unsubstituiertes C_1 - C_2 -Alkyl oder substituiertes C_1 - C_2 -Alkyl sind.

3. UV-Schutzformulierung nach Anspruch 1, worin R_2 , R_3 und R_4 Wasserstoff sind.

4. UV-Schutzformulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend 0,1 Gew.-% bis zu 10 Gew.-% einer Verbindung der Formel (I) oder eines Gemisches davon.

5. UV-Schutzformulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend 0,5 Gew.-% bis zu 5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (I) oder eines Gemisches davon.

6. UV-Schutzformulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei sich die Erfindung außerdem auf eine UV-Schutzformulierung bezieht, die außerdem eine Ether- oder Polyetherverbindung oder ein Gemisch davon umfaßt.

7. UV-Schutzformulierung nach Anspruch 6, worin der Ether oder Polyether

(i) A-O-B,

worin A und B unabhängig voneinander C_1 - C_{10} -Alkyl; C_1 - C_4 -Alkylen-O- C_1 - C_8 -alkyl oder C_1 - C_4 -Alkylen-O-(C_1 - C_4 -alkylen-O)- C_1 - C_8 -alkyl sind, worin die Alkyl- und Alkylengruppen linear oder verzweigt und gegebenenfalls durch mindestens einen Substituenten der Gruppe, bestehend aus CN, OH, Halogen oder NH_2 ,

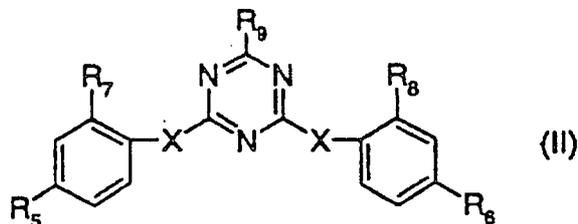
substituiert sein können;

(ii) ein Methoxycinnamatderivat; oder

(iii) cyclisch; oder

(iv) ein Silikon-enthaltendes Derivat,
sowie Gemische davon, ist.

8. UV-Schutzformulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend mindestens eine Verbindung gemäß den Formeln (II) bis (XI)



worin

X -NR₁₀- oder eine direkt Bindung ist, worin

R₁₀ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl oder substituiertes C₁-C₄-Alkyl ist,

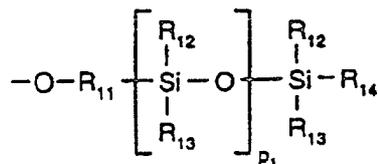
R₅ und R₆ unabhängig voneinander OC₃-C₁₈-Alkyl; OC₂-C₁₈-Alkenyl; ein Rest der Formel -O-CH₂-CH(-OH)-CH₂-O-T₁; COOC₃-C₁₈-Alkyl; NR₁₀OC₃-C₁₈-Alkyl sind, worin

T₁ Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl ist, und

R₁₀ wie zuvor definiert ist,

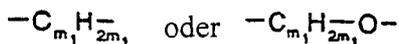
oder

R₅ und R₆ ein Rest der Formel (1a)



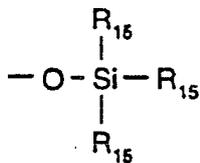
sind, worin

R₁₁ eine direkte Bindung; ein geradkettiger oder verzweigter C₁-C₄-Alkylrest oder ein Rest der Formel



ist,

R₁₂, R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl; C₁-C₁₈-Alkoxy oder ein Rest der Formel



sind,

R₁₅ C₁-C₅-Alkyl ist,

jedes m₁ unabhängig voneinander 1 bis 4 ist,

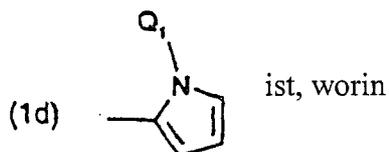
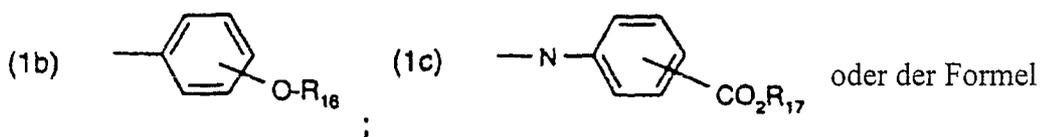
p₁ 0 oder eine Zahl von 1 bis 5 ist,

R₇ und R₈ unabhängig voneinander H; OH oder OC₁-C₅-Alkyl sind,

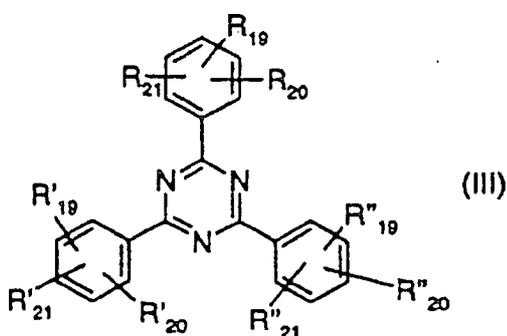
R₉ COOC₃-C₁₈-Alkyl; NR₁₀OC₃-C₁₈-Alkyl ist, worin

R₁₀ wie zuvor definiert ist,

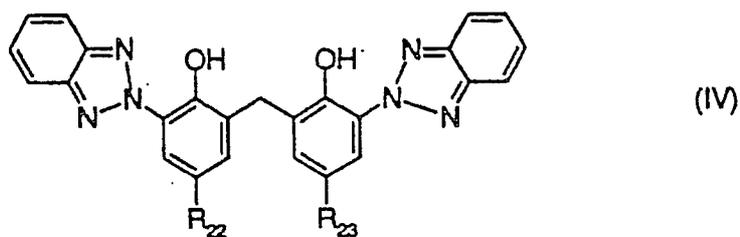
oder R₉ ein Rest der Formel



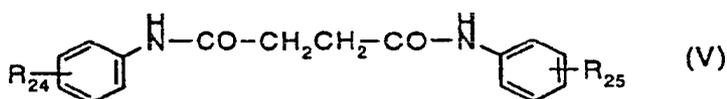
R_{16} Wasserstoff; C_1 - C_{10} -Alkyl; $-(CH_2CHR_{18}-O)_{n_1}-R_{17}$ oder ein Rest der Formel $-CH_2-CH(-OH)-CH_2-O-T_1$ ist,
 R_{17} Wasserstoff; M; C_1 - C_5 -Alkyl oder ein Rest der Formel $-(CH_2)_{n_2}-O-T_1$ ist,
 R_{18} Wasserstoff oder Methyl ist,
 T_1 Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl ist,
 Q_1 C_1 - C_{18} -Alkyl ist,
M ein Metallkation ist,
 m_2 1 bis 4 ist, und
 n_1 1 bis 16 ist;



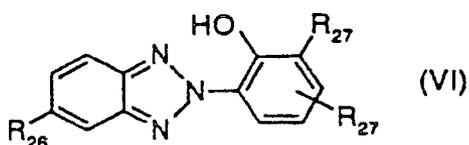
worin
 R_{19} , R'_{19} , R''_{19} , R_{20} , R'_{20} und R''_{20} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff; Hydroxy; C_1 - C_{12} -Alkyl;
 OC_1 - C_{12} -Alkyl; OC_2 - C_{18} -Alkenyl oder OC_1 - C_4 -Alkylen-phenyl sind, und
 R_{21} , R'_{21} , und R''_{21} jeweils unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy sind;



worin
 R_{22} und R_{23} unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl bedeuten;

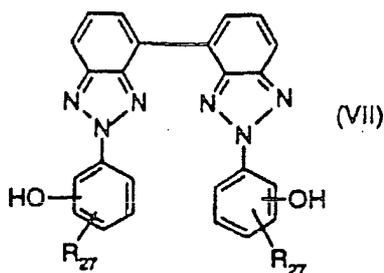


worin
 R_{24} und R_{25} unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_1 - C_{18} -Alkoxy sind;



worin
 R_{26} C_1 - C_{18} -Alkyl oder Wasserstoff ist, und

R_{27} C₁-C₁₈-Alkyl, gegebenenfalls substituiert durch Phenyl, ist;



worin R_{27} die vorhergehende Bedeutung hat;



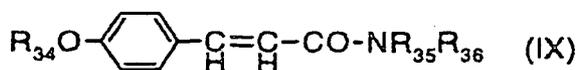
worin R_{28} C₁-C₁₈-Alkyl oder Phenyl ist, gegebenenfalls substituiert durch einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt aus OH, C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder CO-OR₃₃, worin

R_{33} C₁-C₁₈-Alkyl ist,

R_{29} , R_{30} , R_{31} und R_{32} gleich oder verschieden sind und jeweils C₁-C₁₈-Alkyl oder Wasserstoff sind,

Y N oder O ist, und

m 0 oder 1 ist;

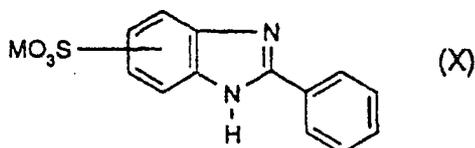


worin R_{34} Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy ist,

R_{35} Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist, und

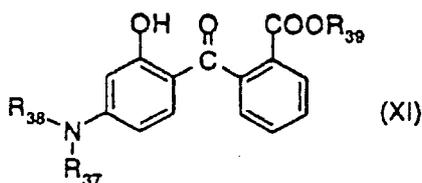
R_{36} -(CONH)_m-Phenyl ist, worin

m seine vorherige Bedeutung hat und die Phenylgruppe gegebenenfalls durch einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt aus OH, C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder COOR₃₃, worin R_{33} seine vorherige Bedeutung hat, substituiert ist;



worin

M Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder Zink ist;



worin

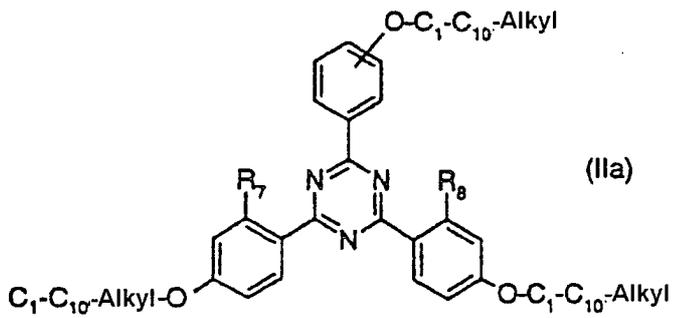
R_{37} und R_{38} unabhängig voneinander H; unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl; substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl; unsubstituiertes C₃-C₁₀-Cycloalkyl; substituiertes C₃-C₁₀-Cycloalkyl; unsubstituiertes C₃-C₁₀-Cycloalkenyl oder substituiertes C₃-C₁₀-Cycloalkenyl bedeuten,

oder R_{37} und R_{38} zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, und

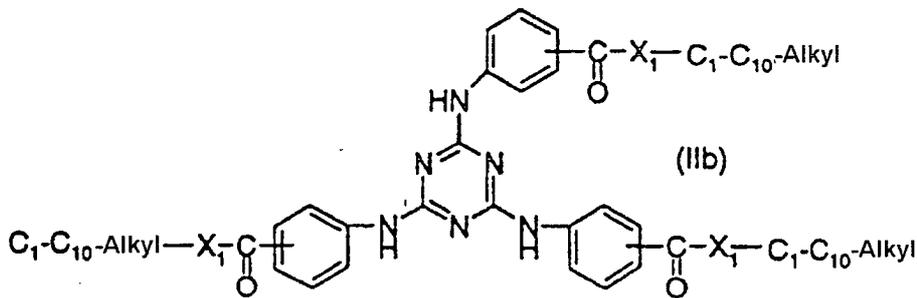
R_{39} unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl oder substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl bedeutet.

9. UV-Schutzformulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (II), (III) und/oder Formel (XI).

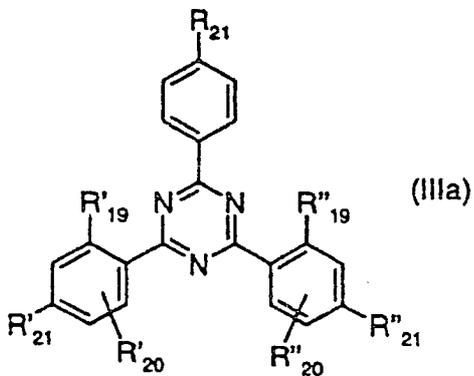
10. UV-Schutzformulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (IIa)



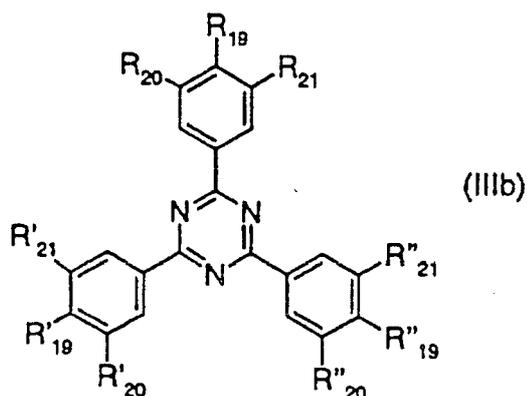
worin
 R_7 und R_8 unabhängig voneinander H; OH oder OC_1-C_5 -Alkyl sind,
 und/oder
 mindestens eine Verbindung gemäß Formel (IIb)



worin X_1 -O- oder -NH- bedeutet,
 und/oder
 mindestens eine Verbindung gemäß Formel (IIIa)



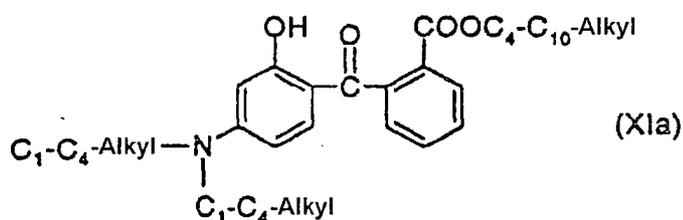
worin
 R'_{19} , R''_{19} , R'_{20} und R''_{20} unabhängig voneinander Wasserstoff; Hydroxy; C_1-C_{12} -Alkyl oder C_1-C_{12} -Alkoxy sind,
 und
 R'_{21} , R''_{21} und R'_{21} unabhängig voneinander Hydroxy; C_1-C_{12} -Alkyl oder C_1-C_{12} -Alkoxy sind,
 und/oder
 mindestens eine Verbindung gemäß Formel (IIIb)



worin

R_{19} , R'_{19} und R''_{19} unabhängig voneinander Hydroxy oder C_1 - C_{12} -Alkoxy sind, und
 R_{20} , R'_{20} und R''_{20} unabhängig voneinander Hydroxy oder C_1 - C_{12} -Alkyl sind, und
 R_{21} , R'_{21} und R''_{21} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl sind,
 und/oder

mindestens eine Verbindung gemäß Formel (XIa)



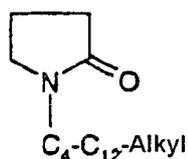
11. UV-Schutzformulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend etwa 0,05 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung, einer oder mehrerer Verbindung(en) gemäß Formel (II)–(XI).

12. UV-Schutzformulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend Fettalkohole, Ester von Fettsäuren, Kohlenwasserstofföle, Silikone, Siloxane, fluorierte Öle, perfluorierte Öle und/oder Emulgatoren.

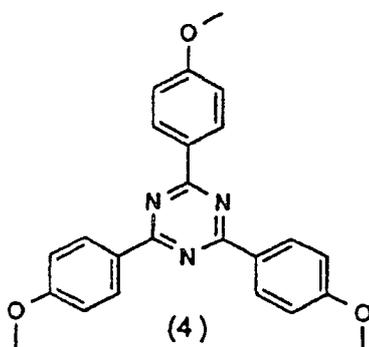
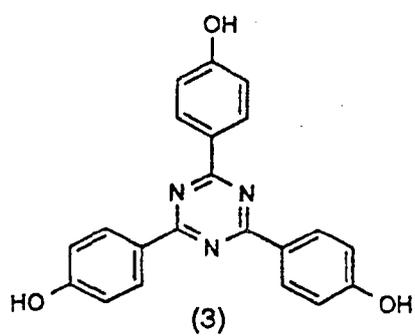
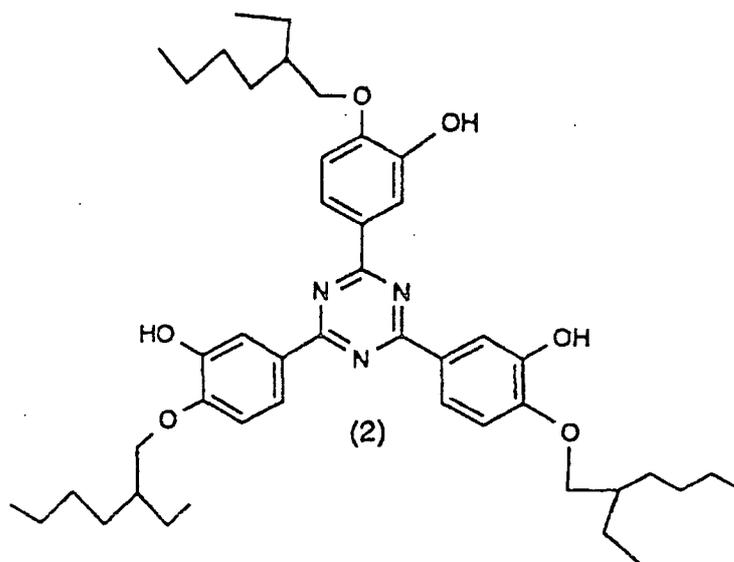
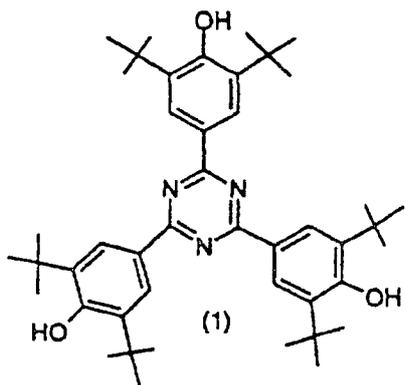
13. UV-Schutzformulierung nach Anspruch 12, umfassend weitere Hilfsstoffe.

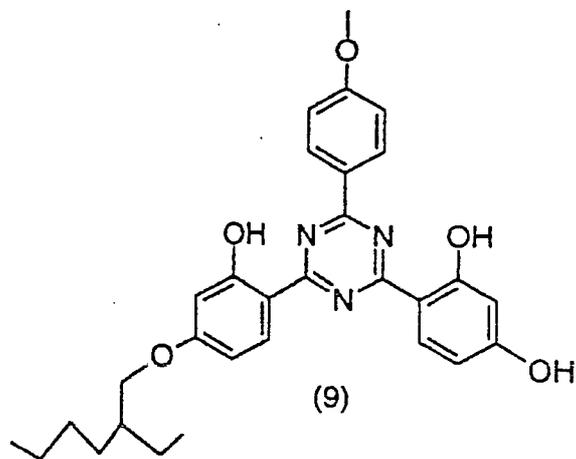
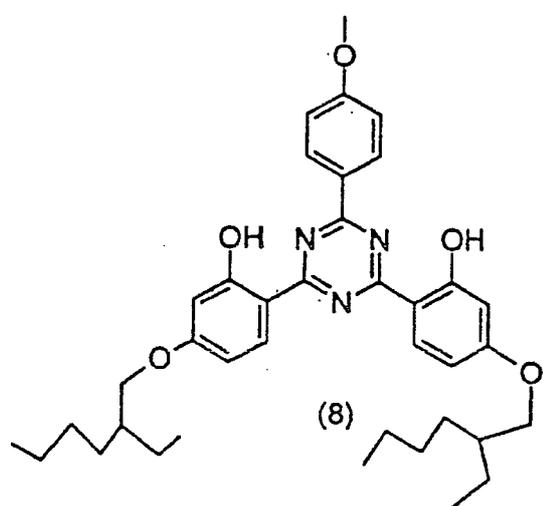
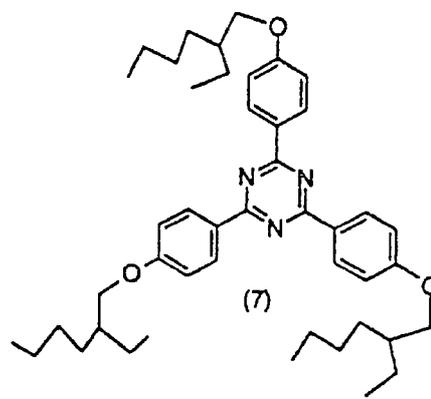
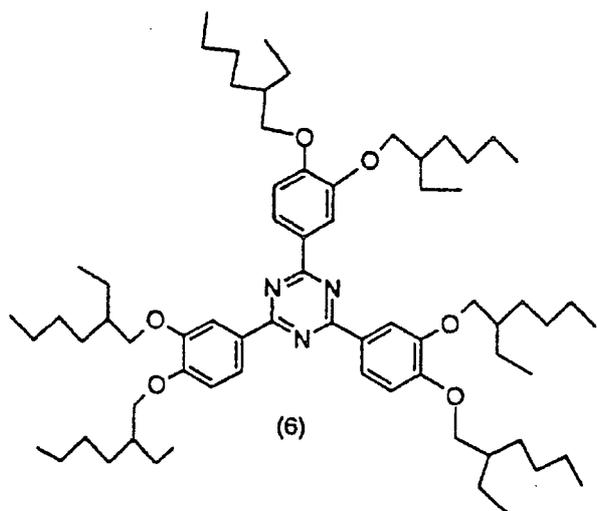
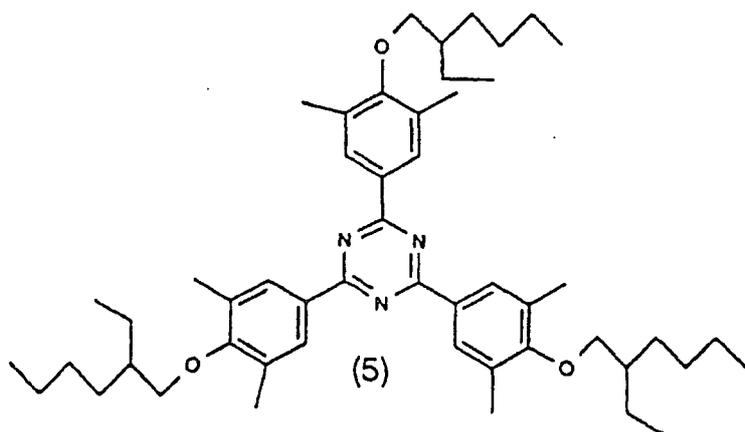
14. UV-Schutzformulierung nach Anspruch 13, worin die Hilfsstoffe milde oberflächenaktive Mittel, Superfettmittel, Konsistenzregler, Verdickungsmittel, Polymere, Stabilisatoren, Biogene Wirkstoffe, Geruchsbeseitigungswirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellmittel, weitere UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidationsmittel, hydrotrope Mittel, Konservierungsmittel, Insektenschutzmittel, Selbstbräunungsmittel, Löslichmacher, Duftöle, Färbemittel und/oder Bakterien-hemmende Mittel sind.

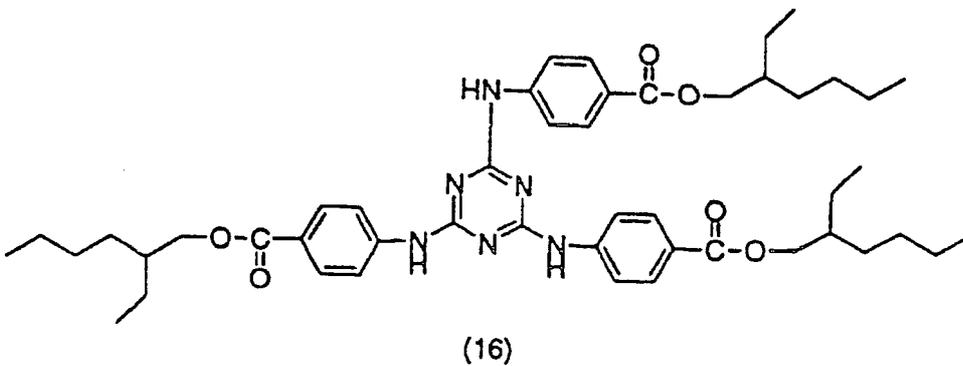
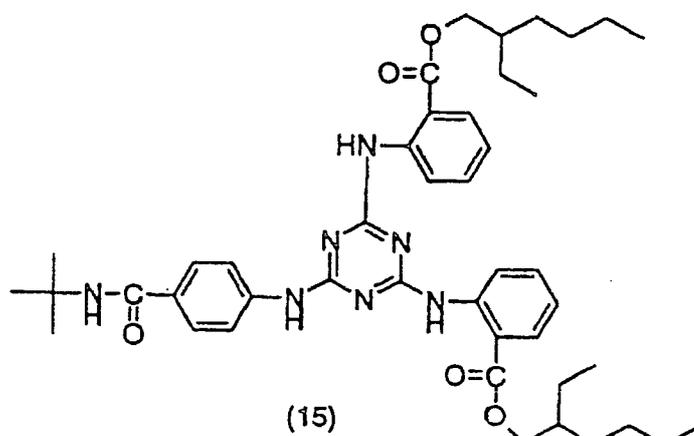
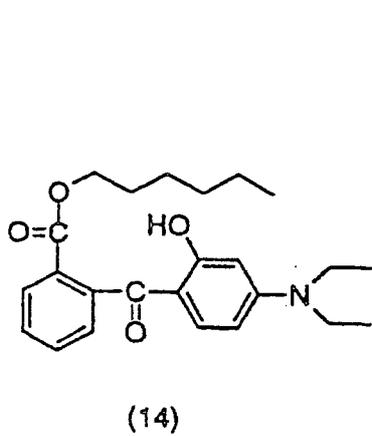
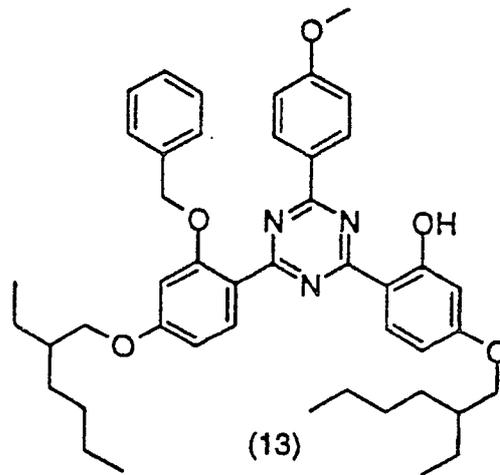
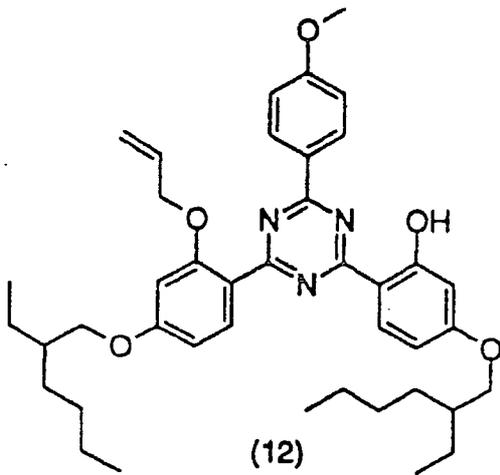
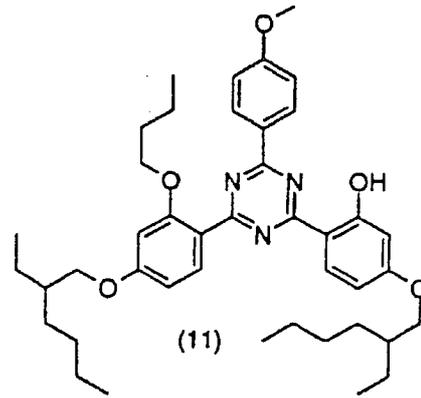
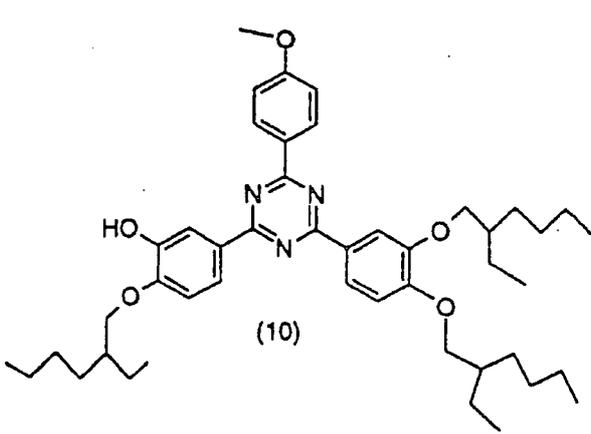
15. UV-Schutzformulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend 0,1 Gew.-% bis zu 10 Gew.-% einer Verbindung der folgenden Formel oder eines Gemisches davon



und 0,05 Gew.-% bis 40 Gew.-% einer Verbindung der Formel (1) bis (16) oder eines Gemisches davon







und weitere Hilfsstoffe auf insgesamt 100 Gew.-%.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen