



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 005 186 A1** 2008.07.31

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 005 186.9**

(22) Anmeldetag: **29.01.2007**

(43) Offenlegungstag: **31.07.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **A61K 8/19** (2006.01)

**A61Q 17/04** (2006.01)

**A61Q 17/00** (2006.01)

**A61Q 19/00** (2006.01)

**A61P 17/00** (2006.01)

**C08K 9/02** (2006.01)

**C09D 7/12** (2006.01)

**D06M 11/36** (2006.01)

**B65D 81/30** (2006.01)

**B65D 65/38** (2006.01)

**B65D 65/16** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE;  
Sachtleben Chemie GmbH, 47198 Duisburg, DE**

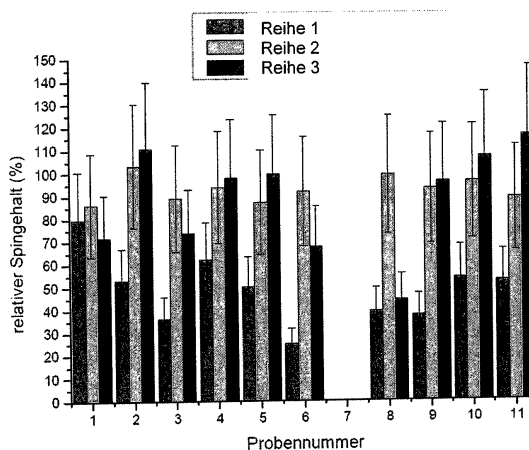
(72) Erfinder:

**Pflücker, Frank, Dr., 64297 Darmstadt, DE; Hirthe,  
Bernd, 47918 Tönisvorst, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Partikuläres UV-Schutzmittel**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft partikuläre UV-Schutzmittel, die erhältlich sind durch hydrothermale Behandlung eines partikulären Metalloxids und anschließendes Aufbringen einer Manganoxid-Beschichtung, sowie deren Herstellung und Verwendung. Die vorliegende Erfindung betrifft weiter neue Zusammensetzungen insbesondere zur topischen Anwendung, die insbesondere zum Lichtschutz der Haut und/oder der Haare gegen UV-Strahlung und radikalbedingtem Stress bestimmt sind, sowie ihre Verwendung bei der oben genannten kosmetischen Anwendung.



**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft partikuläre UV-Schutzmittel, deren Herstellung und Verwendung. Die vorliegende Erfindung betrifft weiter neue Zusammensetzungen zur topischen Anwendung, die insbesondere zum Lichtschutz der Haut und/oder der Haare gegen UV-Strahlung bestimmt sind (Zusammensetzungen, die im folgenden einfach als Sonnenschutzmittel bezeichnet werden), sowie ihre Verwendung bei der obengenannten kosmetischen Anwendung.

**[0002]** Es ist bekannt, dass durch Lichtstrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 280 bis 400 nm die menschliche Epidermis gebräunt werden kann und dass Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 280 bis 320 nm, die unter Bezeichnung UV-B bekannt ist, Erytheme und Hautverbrennungen hervorruft, die der Ausbildung von natürlicher Bräune abträglich sein können. Die UV-B-Strahlung sollte deshalb ausgefiltert werden.

**[0003]** Es ist ferner bekannt, dass UV-A-Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 320 bis 400 nm, die die Haut bräunt, eine Veränderung der Haut hervorrufen kann, insbesondere im Falle von empfindlicher Haut oder Haut, die kontinuierlich Sonnenstrahlung ausgesetzt ist. UV-A-Strahlung bewirkt insbesondere einen Verlust der Elastizität der Haut und das Auftreten von Falten, was zu einer vorzeitigen Alterung führt. Sie begünstigt das Auslösen einer Erythembildung oder verstärkt diese Reaktion bei manchen Personen, und sie kann sogar die Ursache für durch Licht ausgelöste toxische oder allergische Reaktionen sein. Es ist daher wünschenswert, auch die UV-A-Strahlung auszufiltern.

**[0004]** In der Kosmetik wurden bis jetzt zahlreiche organische Sonnenschutzfilter angegeben, welche die schädliche UV-A-Strahlung mehr oder weniger selektiv absorbieren können.

**[0005]** Eine diesbezüglich besonders interessante Gruppe von UV-A-Filtern besteht gegenwärtig aus den Dibenzoylmethanderivaten, insbesondere 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan, die ein starkes intrinsisches Absorptionsvermögen aufweisen. Diese Dibenzoylmethanderivate, die derzeit als im UV-A-Bereich wirksame Filter an sich wohlbekannte Produkte sind, sind insbesondere in den französischen Patentanmeldungen FR-A-2 326 405 und FR-A-2 440 933 sowie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 114 607 beschrieben. Das 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan ist im Übrigen gegenwärtig unter der Handelsbezeichnung Eusolex® 9020 von der Fa. Merck im Handel erhältlich.

**[0006]** Diese Dibenzoylmethanderivate können mit einem UV-B-Filter kombiniert werden, um einen vollständigen Schutz über das gesamte Spektrum des Sonnenlichts im UV-Bereich zu erhalten.

**[0007]** Es ist ferner bekannt, dass durch die Zugabe eines anorganischen Pigments und insbesondere eines Pigments von Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) die Lichtschutzeigenschaften der Sonnenschutzmittel, die UV-Filter enthalten, verbessert werden können.

**[0008]** Deshalb ist die Kombination von organischen UV-Filtern, wie z. B. Dibenzoylmethanderivaten und partikulären Metalloxiden auf dem Gebiet der Sonnenschutzmittel sehr geschätzt.

**[0009]** Weiter kann Titandioxid nach Anregung durch UV Strahlung prooxidativ wirken und so zur Bildung von Hydroxyl- bzw. Peroxid-Radikalen beitragen. Diese Effekte sind insbesondere beim Einsatz von Titandioxid in kosmetischen Sonnenschutzmitteln unerwünscht, da durch solche Radikale die Haut gestresst werden kann.

**[0010]** Es wird ferner beobachtet, dass diese Phänomene im Falle von mikronisiertem TiO<sub>2</sub> besonders ausgeprägt sind.

**[0011]** In der WO 99/60994 wird vorgeschlagen Titandioxid mit Mn<sup>3+</sup>-Ionen zu dotieren, um die prooxidativen Eigenschaften zu mildern.

**[0012]** Jetzt wurde überraschend gefunden, dass es möglich ist, die prooxidativen Eigenschaften zu unterbinden, wenn Metalloxide eine Mangan-haltige Beschichtung aufweisen.

**[0013]** Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein UV-Schutzmittel, wobei der UV-Schutz im wesentlichen von einem partikulären Metalloxid ausgeht, dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxid eine Mangan-haltige Beschichtung aufweist.

**[0014]** Vorzugsweise handelt es sich bei der Beschichtung um eine Mangan-haltige Beschichtung und/oder um eine Siliciumdioxid-, Mangan-dioxid-, Ceroxid- oder Aluminiumoxid-Beschichtung oder eine Mischung davon.

**[0015]** In einer besonders bevorzugten Erfindungsvariante ist das UV-Schutzmittel erhältlich durch hydrothermale Behandlung eines partikulären Metalloxids und anschließendes Aufbringen mindestens einer Beschichtung.

**[0016]** Als Hydrothermalbehandlung wird das Erhitzen einer wässrigen Lösung, bzw. Suspension oder Dispersion in einem geschlossenen Behälter, gegebenenfalls unter Druck, bezeichnet (vgl. auch Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, 1978, Band 15, S.117 ff: K. Recker, Einkristallzüchtung).

**[0017]** Unter einem partikulären UV-Schutzmittel wird im Sinne einer Erfindungsvariante vorzugsweise ein partikuläres Metalloxid mit Mangan-haltiger Siliciumdioxid-Beschichtung verstanden.

**[0018]** Die Kristallitgröße des partikulären Metalloxides in dem partikulären UV-Schutzmittel bestimmt nach der Scherrer-Methode liegt üblicherweise im Bereich von 5 nm bis 100 nm, vorzugsweise im Bereich 8 bis 50 nm und insbesondere bevorzugt unterhalb von 25 nm. Die im Transmissionselektronenmikroskop ermittelbaren Abmessungen des partikulären Metalloxides liegen üblicherweise bei einer Länge von 5 bis 150 nm und einer Breite von 5 bis 60 nm. Vorzugsweise liegt die Länge im Bereich von 20 bis 60 nm und die Breite im Bereich von 8 bis 30 nm.

**[0019]** Als partikuläre Metalloxide kommen dabei für die erfindungsgemäße Verwendung insbesondere Titandioxid, Eisenoxide, Zinkoxid oder auch Ceroxide zum Einsatz, wobei Titandioxid als Metalloxid erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt ist, da es die erfindungsgemäßen Aufgaben in besonderer Weise erfüllt. Titandioxid kann dabei in Form von Rutil oder Anatas oder in amorpher Form, vorzugsweise aber in Form von Rutil und/oder Anatas, vorliegen. Bevorzugte Primärpartikelgröße liegt im Bereich von 5 bis 50 nm. Dabei sind die Primärpartikel insbesondere bei Anatas vorzugsweise rund, während Rutil-Primärpartikel häufig in Nadel- oder Spindelform bis hin zu Ovalen („eiförmig“) auftreten. Es können erfindungsgemäß jedoch auch runde Rutil-Primärpartikel eingesetzt werden. Weiter können in einer Erfindungsvariante Mischungen von Rutil und Anatas eingesetzt werden.

**[0020]** Partikuläres Metalloxid, welches sich zur erfindungsgemäßen Beschichtung eignet, kann nach verschiedenen Methoden erhalten werden, die dem Fachmann wohl bekannt sind. Beispielsweise kann die Herstellung über einen pyrogenen Prozess (wie z. B. mittels Flammenpyrolyse), mittels eines Sol-Gel Prozesses, eines Plasmaprozesses durch einen Hydrothermalprozess oder durch eine Kombination der verschiedenen Prozessvarianten erfolgen.

**[0021]** Dabei kann das Metalloxid, insbesondere wenn es sich um Titandioxid handelt, auch dotiert sein. Unter einer Dotierung wird dabei im Sinne der vorliegenden Erfindung die Anwesenheit entsprechender Ionen in geringen Mengen als Störstellen im Kristallgitter des Metalloxids verstanden. Bevorzugte Dotierungen sind dabei solche mit Eisen- oder Cer-Ionen.

**[0022]** In einer Erfindungsvariante kann es auch bevorzugt sein, wenn das Metalloxid mit Mangan-Ionen dotiert ist.

**[0023]** In einer weiteren Erfindungsvariante ist es jedoch bevorzugt, wenn das Metalloxid nicht mit Mangan-Ionen dotiert ist. Es kann erfindungsgemäß sogar bevorzugt sein, wenn das Metalloxid gar nicht dotiert ist.

**[0024]** Die Mangan-haltige Beschichtung soll das partikuläre Metalloxid möglichst vollständig bedecken. Da die Beschichtung als UV-Filter jedoch inert ist, ist es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die Menge an Beschichtung niedrig gehalten wird. Es hat sich gezeigt, dass es vorteilhaft ist, wenn die Beschichtung bezogen auf das gesamte partikuläre UV-Schutzmittel 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 12 bis 20 Gew.-% beträgt.

**[0025]** Dabei kann es bevorzugt sein, wenn der Metalloxid-Grundkörper eine erste Beschichtung im wesentlichen bestehend aus Mangan-Verbindungen trägt und eine zweite Beschichtung im wesentlichen bestehend aus Aluminium- und/oder Siliciumverbindungen trägt. In einer anderen Erfindungsvariante trägt der Metalloxid-Grundkörper eine erste Beschichtung im wesentlichen bestehend aus Aluminium und/oder Siliciumverbindungen und eine zweite Beschichtung im wesentlichen bestehend aus Mangan-Verbindungen. Erfindungsge-

mäß kann es ebenfalls bevorzugt sein, wenn der Metalloxid-Grundkörper eine Beschichtung im Wesentlichen bestehend aus einem Gemisch von Mangan-Verbindungen mit Aluminium- und/oder Siliciumverbindungen trägt.

**[0026]** Zur Herstellung der Mangan-haltigen Beschichtung werden dabei vorzugsweise Mangan-Verbindung(en) ausgewählt aus den Oxiden, Hydroxiden, Phosphaten, Sulfaten und Fettsäuresalzen des Mangans, wobei es sich bei der Mangan-beschichtung vorzugsweise um Mangandioxid handelt, eingesetzt.

**[0027]** Die übrigen Beschichtungen können nach aus dem Stand der Technik bekannten Methoden erzeugt werden. Entsprechende allgemein anwendbare Beschichtungsverfahren sind im Beispielteil exemplarisch angegeben. Vorzugsweise handelt es sich bei den weiteren Beschichtungen um Oxidische des Aluminiums oder Siliciums.

**[0028]** Weiter kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn das partikuläre UV Schutzmittel mit üblichen Methoden, wie beispielsweise in *Cosmetics & Toiletries*, February 1990, Vol. 105, pp. 53–64 beschrieben, nachbehandelt wird. Hierbei können eine oder mehrere der folgenden Nachbehandlungskomponenten gewählt sein: Amino Säuren, Bienenwachs, Fettsäuren, Fettsäurealkohole, anionische Tenside, Lecithin, Phospholipide, Natrium-, Kalium-, Zink-, Eisen- oder Aluminiumsalze von Fettsäuren, Polyethylene, Silikone, Proteine (besonders Collagen oder Elastin), Alkanolamine, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, weitere Metalloxide, Phosphate, wie Natriumhexametaphosphat oder Glycerin.

**[0029]** Das resultierende partikuläre UV-Schutzmittel zeigt üblicherweise eine Partikelgröße nach der Scherrer-Methode im Bereich von 5 nm bis 100 nm, vorzugsweise im Bereich 8 bis 50 nm und insbesondere bevorzugt unterhalb von 25 nm. Die im Transmissionselektronenmikroskop ermittelbaren Abmessungen des partikulären UV-Schutzmittels liegen üblicherweise bei einer Länge von 10 bis 160 nm und einer Breite von 5 bis 70 nm. Vorzugsweise liegt die Länge im Bereich von 30 bis 70 nm und die Breite im Bereich von 7 bis 40 nm.

**[0030]** Das erfindungsgemäße partikuläre UV-Schutzmittel zeigt dabei vorteilhafte Eigenschaften gegenüber dem Stand der Technik vorzugsweise hinsichtlich:

- UV-Absorption, insbesondere Breitband- bzw. UV-B-Absorption,
- Transparenz im sichtbaren Licht (VIS),
- gute, insbesondere erhöhte Photostabilität,
- verringerte bzw. verhinderte Photoaktivität,
- antioxidante und/oder radikalfangende Eigenschaften
- hydrophile Oberfläche, gute Einarbeitung und Absetzstabilität in wässrigen Phasen;
- leichte Dispergierbarkeit in wässrigen und öligen Phasen,
- insbesondere wenn es sich um ein erfindungsgemäß bevorzugtes Mittel mit Siliciumdioxid-Beschichtung handelt,
- in Kombination mit Dibenzoylmethan-Derivaten, insbesondere:
- keine oder reduzierte Auskristallisation von Komplexen der Dibenzoylmethan-Derivate und/oder
- erhöhte Lagerstabilität der Dibenzoylmethan-Derivate und/oder
- verbesserte Lichtschutzwirkung, insbesondere nach Lagerung,
- in Kombination mit Selbstbräunern, insbesondere Dihydroxyaceton, wird keine oder eine gegenüber dem Stand der Technik verminderte Destabilisierung des Selbstbräuners beobachtet,
- in Kombination mit Benzophenon-Derivaten, insbesondere 2-Hydroxy-4-Methoxy-Benzophenon, wird eine Stabilisierung der Benzophenon-Derivate beobachtet;
- in Kombination mit Zimtsäure-Derivaten, wie Ethylhexyl-Methoxycinnamate, wird eine Stabilisierung der Zimtsäure-Derivate beobachtet.

**[0031]** Weiter besitzt eine Emulsion enthaltend erfindungsgemäße UV-Schutzmittel typischerweise eine leichte Tönung. Der von der Anwendung Titandioxid-haltiger Sonnencremes bekannte weiße Film auf der Haut, welcher sich teilweise nur schwer bis zur Farblosigkeit verteilen läßt, erhält mit dem erfindungsgemäßen UV-Schutzmittel einen hautähnlichen Farbton. Die Anwendung des Produktes wird somit für den Kunden komfortabler.

**[0032]** Dabei hat es sich insbesondere gezeigt, dass es zur gleichzeitigen Verwirklichung der oben genannten Vorteile vorteilhaft sein kann, wenn das partikuläre Metalloxid mit Cer oder Eisen, vorzugsweise Eisen, dotiert ist.

**[0033]** In einer anderen ebenfalls bevorzugten Variante der vorliegenden Erfindung ist das partikuläre Metall-

oxid jedoch frei von Dotierstoffen.

**[0034]** Wie bereits oben erwähnt, werden die partikulären UV-Schutzmittel mit den erfindungsgemäßen Eigenschaften beispielsweise erhalten, wenn ein bestimmtes Herstellverfahren eingehalten wird.

**[0035]** Entsprechend ist ein Verfahren zur Herstellung eines partikulären Metalloxids mit Lichtschutzeigenschaften, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

- a) ein Partikuläres Metalloxid hydrothermal behandelt wird und
- b) anschließend eine Mangan-haltige Beschichtung aufgebracht wird,

ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

**[0036]** Wie bereits oben ausgeführt kann es bei diesem Verfahren bevorzugt sein, wenn das in Schritt a) eingesetzte partikuläre Metalloxid ein Partikuläres Titandioxid ist, das vorzugsweise mit Eisen dotiert sein kann.

**[0037]** Die Hydrothermalbehandlung wird dabei vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 360°C, vorzugsweise im Bereich von 80 bis 220°C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 140 bis 200°C durchgeführt.

**[0038]** Durch die Hydrothermalbehandlung kommt es zur Ausbildung stabiler Nano-Kristallite mit gleichmäßiger Größe und Form. Bei niedrigen Temperaturen entstehen „nadelförmige“ Kristallite. Mit zunehmender Temperatur verrunden die Kristallite. Es bilden sich ovale Formen, die bis zu runden Partikeln bei sehr hohen Temperaturen gehen. Zusätzlich kommt es zu einem gleichmäßigen Kristallwachstum, was zu einer Erniedrigung der Reaktivität und Photoaktivität führt.

**[0039]** Vorteile der Hydrothermalbehandlung gegenüber einer üblichen thermischen Behandlung (Temperaturbehandlung eines getrockneten Pulvers) sind:

- Ausbildung gleichmäßiger Kristallitgrößen mit enger Kornverteilung
- Verhinderung von Sintereffekten (Bildung von unerwünschten Aggregaten)

**[0040]** Die Beschichtung in Schritt b) wird vorzugsweise als Sol-Gel-Prozess durchgeführt, wobei insbesondere bevorzugt eine Mangansulfat-Lösung, ggf. zusammen mit weiteren Precursoren zu einer Suspension des Metalloxids gegeben wird.

**[0041]** Dabei wird der Sol-Gel-Prozess in einer vorteilhaften Variante der vorliegenden Erfindung bei konstant gehaltenem pH-Wert durchgeführt. Der konstant gehaltene pH-Wert kann in einem Bereich von pH 2 bis pH 11 liegen, wobei der pH-Wert vorzugsweise im Bereich von pH = 5 bis pH = 8, insbesondere bevorzugt im Bereich von pH = 6 bis pH = 7 liegt.

**[0042]** Eine weitere vorteilhafte Variante der vorliegenden Erfindung ist die Gesamtzugabe des zur Nachbehandlung notwendigen Wasserglases bei einem pH = 7 bis pH = 11 ohne pH-Konstanthaltung. Anschließend wird der pH-Wert auf einen Wert von pH = 5 bis pH = 8, vorzugsweise auf pH = 6 bis pH = 7 abgesenkt.

**[0043]** Weiter ist es bevorzugt, wenn Schritt b) bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 50°C bis 100°C durchgeführt wird.

**[0044]** Bei allen genannten Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens ist eine Reifezeit nach beendeter Beschichtung vorteilhaft. Die Reifezeit sollte zwischen 1 h und 8 h, bevorzugt 2 h bis 4 h betragen und bei einer Temperatur von 50°C bis 110°C durchgeführt werden.

**[0045]** Weiter kann es im Hinblick auf die bei der späteren Verarbeitung erwünschten Agglomeratgrößen von Vorteil sein, wenn das Produkt nachträglich vermahlen wird. Hier können die üblichen bei partikulären Materialien verwendbaren Mahltechniken eingesetzt werden.

**[0046]** Aufgrund der oben genannten Vorteile ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften, welche mindestens ein erfindungsgemäßes Partikuläres UV-Schutzmittel enthält.

**[0047]** Bei den Zubereitungen handelt es sich in einer Erfindungsvariante vorzugsweise um topisch anwendbare Zubereitungen, beispielsweise kosmetische oder dermatologische Formulierungen. Die Zubereitungen

enthalten in diesem Fall einen kosmetisch oder dermatologisch geeigneten Träger und je nach gewünschtem Eigenschaftsprofil optional weitere geeignete Inhaltsstoffe.

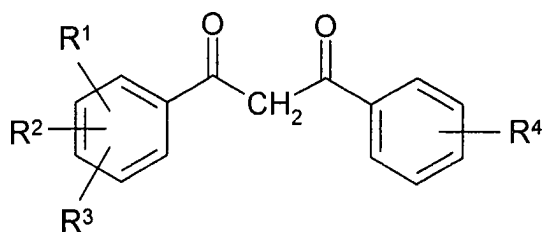
**[0048]** Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Zubereitungen sind aus der Gruppe Fasern, Textilien, einschließlich deren Beschichtungen, Anstrichstoffe, Beschichtungssysteme, Folien und Verpackungen für den Schutz von Lebensmitteln, Pflanzen oder technischen Gütern ausgewählt.

**[0049]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend die Verwendung eines erfindungsgemäßen partikulären UV-Schutzmittels oder eines partikulären UV-Schutzmittels hergestellt nach einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Einarbeitung in Anstrichstoffe, Beschichtungssysteme, Folien, Verpackungen, Fasern, Textilien und Formteile aus Kautschuk oder Silikonkautschuk, wie Reifen oder Isolatoren.

**[0050]** Neben den bereits oben genannten Vorteilen kann der Einsatz der erfindungsgemäßen partikulären UV-Schutzmittel in Zubereitungen, die Emulsionen sind, insbesondere auch zur Stabilisierung der Emulsion beitragen. Dadurch kann in der Regel der Einsatz von Emulgatoren verringert werden oder im Einzelfall (Pickering-Emulsion), sogar ganz auf den Einsatz von Emulgatoren verzichtet werden. Erfindungsgemäß bevorzugt sind daher auch emulgatorfreie Emulsionen, welche die erfindungsgemäßen partikulären UV-Schutzmittel enthalten.

**[0051]** In einer Erfindungsvariante enthalten bevorzugte Zubereitungen mit Lichtschutzeigenschaften dabei mindestens ein Dibenzoylmethanderivat. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Dibenzoylmethanderivate sind, wie bereits gezeigt, an sich bereits wohlbekannte Produkte, die insbesondere in den oben genannten Druckschriften FR-A-2 326 405, FR-A-2 440 933 und EP-A-0 114 607 beschrieben sind.

**[0052]** Die erfindungsgemäß verwendbaren Dibenzoylmethanderivate können insbesondere unter den Dibenzoylmethanderivaten der folgenden Formel ausgewählt sein:

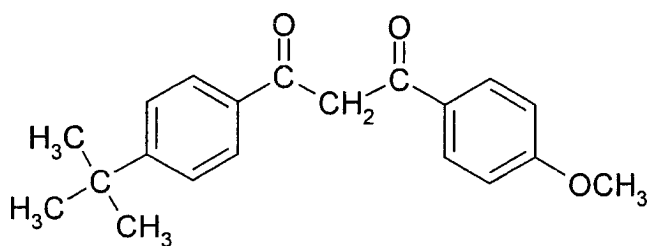


worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$ , die identisch oder voneinander verschieden sind, Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte  $C_{1-8}$ -Alkylgruppe oder eine geradkettige oder verzweigte  $C_{1-8}$ -Alkoxygruppe bedeuten. Gemäß der vorliegenden Erfindung können selbstverständlich ein Dibenzoylmethanderivat oder mehrere Dibenzoylmethanderivate verwendet werden. Von den Dibenzoylmethanderivaten, auf die sich die vorliegende Erfindung spezieller bezieht, können insbesondere:

- 2-Methyldibenzoylmethan,
- 4-Methyldibenzoylmethan,
- 4-Isopropyldibenzoylmethan,
- 4-tert.-Butyldibenzoylmethan,
- 2,4-Dimethyldibenzoylmethan,
- 2,5-Dimethyldibenzoylmethan,
- 4,4'-Diisopropyldibenzoylmethan,
- 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan,
- 2-Methyl-5-isopropyl-4'-methoxydibenzoylmethan,
- 2-Methyl-5-tert.-butyl-4'-methoxydibenzoylmethan,
- 2,4-Dimethyl-4'-methoxydibenzoylmethan und
- 2,6-Dimethyl-4-tert.-butyl-4'-methoxydibenzoylmethan

genannt werden, wobei diese Aufzählung nicht einschränkend ist.

**[0053]** Von den obengenannten Dibenzoylmethanderivaten wird erfindungsgemäß insbesondere das 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan und insbesondere das unter der Handelsbezeichnung Eusolex® 9020 von der Firma Merck im Handel befindliche 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan bevorzugt, wobei dieses Filter der folgenden Strukturformel entspricht:



**[0054]** Ein weiteres erfindungsgemäß bevorzugtes Dibenzoylmethanderivat ist das 4-Isopropylidibenzoylmethan.

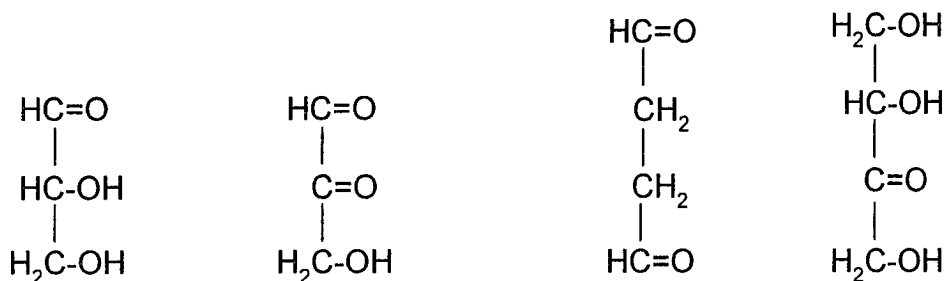
**[0055]** Weitere bevorzugte Zubereitungen mit Lichtschutzeigenschaften enthalten dabei mindestens ein Benzophenon oder Derivat des Benzophenon, wie insbesondere bevorzugt 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon (z. B. Eusolex® 4360) oder 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihr Natriumsalz (z. B. Uvinul® MS-40).

**[0056]** Das oder die Dibenzoylmethanderivat(e) oder das oder die Benzophenonderivat(e) können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Mengenanteilen vorliegen, die im Allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% liegen und vorzugsweise in Mengenanteilen, die im Bereich von 0,3 bis 5 Gew.-% liegen, wobei diese Mengenanteile auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bezogen sind.

**[0057]** Aufgrund der oben genannten Vorteile kann ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen partikulären Metalloxids mit Lichtschutzeigenschaften zur Stabilisierung von UV-Filtern, insbesondere Dibenzoylmethan und Derivaten des Dibenzoylmethan bzw. Benzophenon und Derivaten des Benzophenon sein.

**[0058]** In einer weiteren ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die erfindungsgemäße Zubereitung mindestens einen Selbstbräuner.

**[0059]** Als vorteilhafte Selbstbräuner können unter anderem eingesetzt werden:

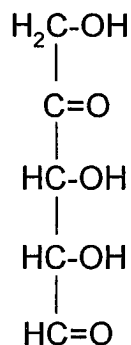


Glycerolaldehyd

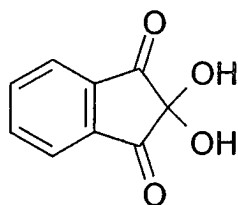
Hydroxymethylglyoxal

 $\gamma$ -Dialdehyd

Erythrose

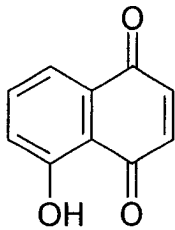


6-Aldo-D-Fructose



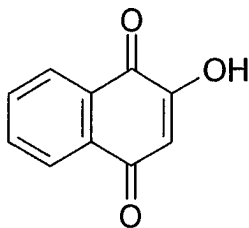
Ninhydrin

**[0060]** Ferner ist das 5-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Juglon) zu nennen, das aus den Schalen frischer Walnüsse extrahiert wird



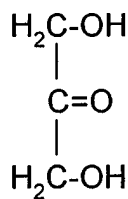
### 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon (Juglon)

sowie das in den Henna-Blättern vorkommende 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (Lawson).



### 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (Lawson)

**[0061]** Ganz besonders bevorzugt ist das 1,3-Dihydroxyaceton (DHA), ein im menschlichen Körper vorkommender dreiwertiger Zucker und dessen Derivate.



### 1,3-Dihydroxyaceton (DHA)

**[0062]** Die Verwendung eines erfindungsgemäßen partikulären UV-Schuttmittels zur Stabilisierung von Selbstbräunern, insbesondere Dihydroxyaceton oder Dihydroxyacetonderivaten ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

**[0063]** Ferner können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch Farbstoffe und Farbpigmente enthalten. Die Farbstoffe und -pigmente können aus der entsprechenden Positivliste der Kosmetikverordnung bzw. der EG-Liste kosmetischer Färbemittel ausgewählt werden. In den meisten Fällen sind sie mit den für Lebensmittel zugelassenen Farbstoffen identisch. Vorteilhafte Farbpigmente sind beispielsweise Titandioxid, Glimmer, Eisenoxide (z. B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ) und/oder Zinnoxid. Vorteilhafte Farbstoffe sind beispielsweise Carmin, Berliner Blau, Chromoxidgrün, Ultramarinblau und/oder Manganviolett. Es ist insbesondere vorteilhaft, die Farbstoffe und/oder Farbpigmente aus der folgenden Liste zu wählen. Die Colour Index Nummern (CIN) sind dem Rowe Colour Index, 3. Auflage, Society of Dyers and Colourists, Bradford, England, 1971 entnommen.

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Pigment Green	10006	grün
Acid Green 1	10020	Grün
2,4-Dinitrohydroxynaphthalin-7-sulfonsäure	10316	Gelb
Pigment Yellow 1	11680	Gelb
Pigment Yellow 3	11710	Gelb
Pigment Orange 1	11725	Orange
2,4-Dihydroxyazobenzol	11920	Orange
Solvent Red 3	12010	Rot
1-(2'-Chlor-4'-nitro-1'-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin	12085	Rot

Pigment Red 3	12120	Rot
Ceresrot; Sudanrot; Fettrot G	12150	Rot
Pigment Red 112	12370	Rot
Pigment Red 7	12420	Rot
Pigment Brown 1	12480	Braun
4-(2'-Methoxy-5'sulfonsäurediethylamid-1'-phenylazo)-3-hydroxy-5"-chloro-2",4"-dimethoxy-2-naphthoesäureanilid	12490	Rot
Disperse Yellow 16	12700	Gelb
1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-4-amino-benzol-5-sulfosäure	13015	Gelb
2,4-Dihydroxy-azobenzol-4'-sulfosäure	14270	Orange
-(2,4-Dimethylphenylazo-5-sulfosäure)-1-hydroxynaphthalin-4-sulfosäure	14700	Rot
2-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-1-naphthol-4-sulfosäure	14720	Rot
2-(6-Sulfo-2,4-xylylazo)-1-naphthol-5-sulfosäure	14815	Rot
1-(4'-Sulfofenylazo)-2-hydroxynaphthalin	15510	Orange
1-(2-Sulfosäure-4-chlor-5-carbonsäure-1-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin	15525	Rot
1-(3-Methyl-phenylazo-4-sulfosäure)-2-hydroxynaphthalin	15580	Rot
1-(4', (8')-Sulfosäurenaphthylazo)-2-hydroxynaphthalin	15620	Rot
2-Hydroxy-1,2'-azonaphthalin-1'-sulfosäure	15630	Rot
3-Hydroxy-4-phenylazo-2-naphthylcarbonsäure	15800	Rot
1-(2-Sulfo-4-methyl-1-phenylazo)-2-naphthylcarbonsäure	15850	rot
1-(2-Sulfo-4-methyl-5-chlor-1-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin-3-carbonsäure	15865	Rot
1-(2-Sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxynaphthalin-3-carbonsäure	15880	Rot
1-(3-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure	15980	Orange
1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure	15985	Gelb
Allura Red	16035	Rot
1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6-disulfosäure	16185	Rot
Acid Orange 10	16230	Orange
1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-6,8-disulfosäure	16255	Rot
1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6,8-trisulfosäure	16290	Rot
8-Amino-2-phenylazo-1-naphthol-3,6-disulfosäure	17200	Rot
Acid Red 1	18050	Rot
Acid Red 155	18130	Rot
Acid Yellow 121	18690	Gelb
Acid Red 180	18736	Rot
Acid Yellow 11	18820	Gelb
Acid Yellow 17	18965	Gelb
4-(4-Sulfo-1-phenylazo)-1-(4-sulfophenyl)-5-hydroxy-pyrazolon-3-carbonsäure	19140	Gelb
Pigment Yellow 16	20040	Gelb
2,6-(4'-Sulfo-2",4"-dimethyl)-bis-phenylazo)1,3-dihydroxybenzol	20170	Orange
Acid Black 1	20470	Schwarz
Pigment Yellow 13	21100	Gelb
Pigment Yellow 83	21108	Gelb

Solvent Yellow	21230	Gelb
Acid Red 163	24790	Rot
Acid Red 73	27290	Rot
2-[4'-(4"-Sulfo-1"-phenylazo)-7'-sulfo-1'-naphthylazo]-1-hydroxy-7-aminonaphthalin-3,6-disulfosäure	27755	schwarz
4-[4"-Sulfo-1"-phenylazo)-7'-sulfo-1'-naphthylazo]-1-hydroxy-8-ace-tyl-aminonaphthalin-3,5-disulfosäure	28440	Schwarz
Direct Orange 34, 39, 44, 46, 60	40215	Orange
Food Yellow	40800	Orange
trans- $\beta$ -Apo-8'-Carotinaldehyd (C <sub>30</sub> )	40820	Orange
trans-Apo-8'-Carotinsäure (C <sub>30</sub> )-ethylester	40850	Orange
Canthaxanthin	40850	Orange
Acid Blue 1	42045	Blau
2,4-Disulfo-5-hydroxy-4'-4"-bis-(diethylamino)triphenyl-carbinol	42051	Blau
4-[(4-N-Ethyl-p-sulfobenzylamino)-phenyl-(4-hydroxy-2-sulfophenyl)-(methylen)-1-(N-ethyl-N-p-sulfobenzyl)-2,5-cyclohexadienimin]	42053	Grün
Acid Blue 7	42080	Blau
(N-Ethyl-p-sulfobenzyl-amino)-phenyl-(2-sulfophenyl)-methylen-(N-ethyl-N-p-sulfo-benzyl) $\Delta^{2,5}$ -cyclohexadienimin	42090	Blau
Acid Green 9	42100	Grün
Diethyl-di-sulfobenzyl-di-4-amino-2-chlor-di-2-methyl-fuchsonimmonium	42170	Grün
Basic Violet 14	42510	Violet
Basic Violet 2	42520	Violet
2'-Methyl-4'-(N-ethyl-N-m-sulfobenzyl)-amino-4"-(N-diethyl)-amino-2-methyl-N-ethyl-N-m-sulfobenzyl-fuchsonimmonium	42735	Blau
4'-(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N-dimethylfuchsonimmonium	44045	Blau
2-Hydroxy-3,6-disulfo-4,4'-bis-dimethylamino-naphthofuchsonimmonium	44090	Grün
Acid Red 52	45100	Rot
3-(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenyl-amino)-9-(2"-carboxyphenyl)-xantheniumsalsz	45190	Violet
Acid Red 50	45220	Rot
Phenyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure	45350	gelb
4,5-Dibromfluorescein	45370	Orange
2,4,5,7-Tetrabromfluorescein	45380	Rot
Solvent Dye	45396	Orange
Acid Red 98	45405	Rot
3',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein	45410	Rot
4,5-Diiodfluorescein	45425	Rot
2,4,5,7-Tetraiodfluorescein	45430	Rot
Chinophthalon	47000	Gelb
Chinophthalon-disulfosäure	47005	Gelb
Acid Violet 50	50325	Violett
Acid Black 2	50420	Schwarz
Pigment Violet 23	51319	Violett

1,2-Dioxyanthrachinon, Calcium-Aluminiumkomplex	58000	Rot
3-Oxypyren-5,8,10-sulfosäure	59040	Grün
1-Hydroxy-4-N-phenyl-aminoanthrachinon	60724	Violett
1-Hydroxy-4-(4'-methylphenylamino)-anthrachinon	60725	Violett
Acid Violet 23	60730	Violett
1,4-Di(4'-methyl-phenylamino)-anthrachinon	61565	Grün
1,4-Bis-(o-sulfo-p-toluidino)-anthrachinon	61570	Grün
Acid Blue 80	61585	Blau
Acid Blue 62	62045	Blau
N,N'-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazin	69800	Blau
Vat Blue 6; Pigment Blue 64	69825	Blau
Vat Orange 7	71105	orange
Indigo	73000	Blau
Indigo-disulfosäure	73015	Blau
4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlorthioindigo	73360	Rot
5,5'Dichlor-7,7'-dimethylthioindigo	73385	violett
Quinacridone Violet 19	73900	violett
Pigment Red 122	73915	Rot
Pigment Blue 16	74100	blau
Phthalocyanine	74160	blau
Direct Blue 86	74180	blau
Chlorierte Phthalocyanine	74260	grün
Natural Yellow 6, 19; Natural Red 1	75100	gelb
Bixin, Nor-Bixin	75120	orange
Lycopin	75125	gelb
trans-alpha-, bet- bzw. gamma-Carotin	75130	orange
Keto- und/oder Hydroxylderivate des Carotins	75135	gelb
Guanin oder Perlglanzmittel	75170	weiß
1,7-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)1,6-heptadien-3,5-dion	75300	gelb
Komplexsalz (Na, Al, Ca) der Karminsäure	75470	Rot
Chlorophyll a und b; Kupferverbindungen der Chlorophylle und Chlorophylline	75810	grün
Aluminium	77000	weiß
Tonerdehydrat	77002	weiß
Wasserhaltige Aluminiumsilikate	77004	weiß
Ultramarin	77007	blau
Pigment Red 101 und 102	77015	Rot
Bariumsulfat	77120	weiß
Bismutoxychlorid und seine Gemische mit Glimmer	77163	weiß
Calciumcarbonat	77220	weiß
Calciumsulfat	77231	weiß
Kohlenstoff	77266	schwarz
Pigment Black 9	77267	schwarz
Carbo medicinalis vegetabilis	77268	schwarz
	:1	

Chromoxid	77288	grün
Chromoxid, wasserhaltig	77278	grün
Pigment Blue 28, Pigment Green 14	77346	grün
Pigment Metal 2	77400	braun
Gold	77480	braun
Eisenoxide und -hydroxide	77489	orange
Eisenoxid	77491	rot
Eisenoxidhydrat	77492	gelb
Eisenoxid	77499	schwarz
Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyano-ferrat	77510	blau
Pigment White 18	77713	weiß
Mangananimoniumdiphosphat	77742	violett
Manganphosphat; $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$	77745	rot
Silber	77820	weiß
Titandioxid und seine Gemische mit Glimmer	77891	weiß
Zinkoxid	77947	weiß
6,7-Dimethyl-9-(1'-D-ribityl)-isoalloxazin, Lactoflavin		gelb
Zuckerulör		braun
Capsanthin, Capsorubin		orange
Betanin		rot
Benzopyryliumsalzem, Anthocyane		rot
Aluminium-, Zink-, Magnesium- und Calciumstearat		weiß
Bromthymolblau		blau

**[0064]** Es kann ferner günstig sein, als Farbstoff eine oder mehrerer Substanzen aus der folgenden Gruppe zu wählen:

2,4-Dihydroxyazobenzol, 1-(2'-Chlor-4'-nitro-1'phenylazo)-2-hydroxynaphthalin, Ceresrot, 2-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-1-naphthol-4-sulfosäure, Calciumsalz der 2-Hydroxy-1,2'-azonaphthalin-1'-sulfosäure, Calcium- und Bariumsalze der 1-(2-Sulfo-4-methyl-1-phenylazo)-2-naphthylcarbonsäure, Calciumsalz der 1-(2-Sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxynaphthalin-3-carbonsäure, Aluminiumsalz der 1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure, Aluminiumsalz der 1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6-disulfosäure, 1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-6,8-disulfosäure, Aluminiumsalz der 4-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-(4-sulfophenyl)-5-hydroxypyrazolon-3-carbonsäure, Aluminium- und Zirkoniumsalze von 4,5-Dibromfluorescein, Aluminium- und Zirkoniumsalze von 2,4,5,7-Tetrabromfluorescein, 3',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein und sein Aluminiumsalz, Aluminiumsalz von 2,4,5,7-Tetraiodfluorescein, Aluminiumsalz der Chinophthalon-disulfosäure, Aluminiumsalz der Indigo-disulfosäure, rotes und schwarzes Eisenoxid (CIN: 77 491 (rot) und 77 499 (schwarz)), Eisenoxidhydrat (CIN: 77492), Manganammoniumdiphosphat und Titandioxid.

**[0065]** Ferner vorteilhaft sind öllösliche Naturfarbstoffe, wie z. B. Paprikaextrakt,  $\beta$ -Carotin oder Cochenille, insbesondere  $\beta$ -Carotin.

**[0066]** Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner Gelcrèmes mit einem Gehalt an Perlglanzpigmenten. Bevorzugt sind insbesondere die im folgenden aufgelisteten Arten von Perlglanzpigmenten:

1. Natürliche Perlglanzpigmente, wie z. B.
  - "Fischsilber" (Guanin/Hypoxanthin-Mischkristalle aus Fischschuppen) und
  - "Perlmutter" (vermahlene Muschelschalen)
2. Monokristalline Perlglanzpigmente wie z. B. Bismuthoxychlorid (BiOCl)
3. Schicht-Substrat Pigmente: z. B. Glimmer/Metalloxid

**[0067]** Basis für Perlglanzpigmente sind beispielsweise pulverförmige Pigmente oder Ricinusöldispersionen von Bismuthoxychlorid und/oder Titandioxid sowie Bismuthoxychlorid und/oder Titandioxid auf Glimmer. Insbe-

sondere vorteilhaft ist z. B. das unter der CIN 77163 aufgelistete Glanzpigment.

**[0068]** Vorteilhaft sind ferner beispielsweise die folgenden Perlglanzpigmentarten auf Basis von Glimmer/Metalloxid:

Gruppe	Belegung/Schichtdicke	Farbe
Silberweiße Perlglanzpigmente	TiO <sub>2</sub> : 40–60 nm	silber
Interferenzpigmente	TiO <sub>2</sub> : 60–80 nm	gelb
	TiO <sub>2</sub> : 80–100 nm	rot
	TiO <sub>2</sub> : 100–140 nm	blau
	TiO <sub>2</sub> : 120–160 nm	grün
Farbglanzpigmente	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	bronze
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	kupfer
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	rot
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	rotviolett
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	rotgrün
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	schwarz
Kombinationspigmente	TiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Goldtöne
	TiO <sub>2</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	grün
	TiO <sub>2</sub> /Berliner Blau	tiefblau

**[0069]** Besonders bevorzugt sind z. B. die von der Firma Merck unter den Handelsnamen Timiron, Corona oder Dichrona erhältlichen Perlglanzpigmente.

**[0070]** Die Liste der genannten Perlglanzpigmente soll selbstverständlich nicht limitierend sein. Im Sinne der vorliegenden Erfindung vorteilhafte Perlglanzpigmente sind auf zahlreichen, an sich bekannten Wegen erhältlich. Beispielsweise lassen sich auch andere Substrate außer Glimmer mit weiteren Metalloxiden beschichten, wie z. B. Silica und dergleichen mehr. Vorteilhaft sind z. B. mit TiO<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtete SiO<sub>2</sub>-Partikel ("Ronasphären"), die von der Firma Merck vertrieben werden und sich besonders für die optische Reduktion feiner Fältchen eignen.

**[0071]** Es kann darüber hinaus von Vorteil sein, gänzlich auf ein Substrat wie Glimmer zu verzichten. Besonders bevorzugt sind Perlglanzpigmente, welche unter der Verwendung von SiO<sub>2</sub> hergestellt werden. Solche Pigmente, die auch zusätzlich gonichromatische Effekte haben können, sind z. B. unter dem Handelsnamen Sicopearl Fantastico bei der Firma BASF erhältlich.

**[0072]** Weiterhin vorteilhaft können Pigmente der Firma Engelhard/Mearl auf Basis von Calcium Natrium Borosilikat, die mit Titandioxid beschichtet sind, eingesetzt werden. Diese sind unter dem Namen Reflecks erhältlich. Sie weisen durch ihre Partikelgröße von 40–80 µm zusätzlich zu der Farbe einen Glitzereffekt auf.

**[0073]** Besonders vorteilhaft sind ferner auch Effektpigmente, welche unter der Handelsbezeichnung Metasomes Standard/Glitter in verschiedenen Farben (yellow, red, green, blue) von der Firma Flora Tech erhältlich sind. Die Glitterpartikel liegen hierbei in Gemischen mit verschiedenen Hilfs- und Farbstoffen (wie beispielsweise den Farbstoffen mit den Colour Index (CI) Nummern 19140, 77007, 77289, 77491) vor.

**[0074]** Die Farbstoffe und Pigmente können sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen sowie gegenseitig miteinander beschichtet sein, wobei durch unterschiedliche Beschichtungsdicken im allgemeinen verschiedene Farbeffekte hervorgerufen werden. Die Gesamtmenge der Farbstoffe und farbgebenden Pigmente wird vorteilhaft aus dem Bereich von z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 1,0 bis 10 Gew.-% gewählt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

**[0075]** Erfindungsgemäß können die partikulären UV-Schutzmittel vorzugsweise auch mit einer die hydrophilen oder die hydrophoben Eigenschaften verstärkenden Oberflächenbehandlung versehen sein. Zur hydrophoben Modifikation eignet sich beispielsweise eine Silicon- oder Silan-Beschichtung

**[0076]** Die Silicone sind bekanntlich silicium-organische Polymere oder Oligomere mit geradkettiger oder cyclischer, verzweigter oder vernetzter Struktur mit unterschiedlichen Molekulargewichten, die durch Polymerisation und/oder Polykondensation geeignet funktionalisierter Silane erhalten werden und im Wesentlichen aus wiederkehrenden Haupteinheiten gebildet werden, in denen die Siliciumatome über Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind (Siloxanbindung), wobei gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffgruppen über ein Kohlenstoffatom direkt an die Siliciumatome gebunden sind. Die gebräuchlichsten Kohlenwasserstoffgruppen sind die Alkylgruppen und insbesondere Methyl, die Fluoralkylgruppen, die Arylgruppen und insbesondere Phenyl sowie die Alkenylgruppen und insbesondere Vinyl. Weitere Typen von Gruppen, die entweder direkt oder über eine Kohlenwasserstoffgruppe an die Siloxankette gebunden werden können, sind insbesondere Wasserstoff, die Halogene und insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, die Thiole, die Alkoxygruppen, die Polyoxyalkylgruppen (oder Polyether) und insbesondere Polyoxyethylen und/oder Polyoxypropylen, Hydroxygruppen oder Hydroxyalkylgruppen, die gegebenenfalls substituierten Aminogruppen, die Amidgruppen, die Acyloxygruppen oder Acyloxyalkylgruppen, die Hydroxyalkylaminogruppen oder Aminoalkylgruppen, quaternäre Ammoniumgruppen, amphotere Gruppen oder Betaingruppen, anionische Gruppen, wie Carboxylate, Thioglykolate, Sulfosuccinate, Thiosulfate, Phosphate und Sulfate, wobei diese Aufzählung selbstverständlich in keiner Weise einschränkend ist (sogenannte 'organomodifizierte' Silicone).

**[0077]** Im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen mit dem Ausdruck 'Silicone' auch die zu ihrer Herstellung benötigten Silane und insbesondere die Alkylsilane eingeschlossen und abgedeckt sein.

**[0078]** Die für die vorliegende Erfindung geeigneten Silicone, die zum Umhüllen der partikulären UV-Schutzmittel verwendet werden können, sind vorzugsweise unter den Alkylsilanen, den Polydialkylsiloxanen und den Polyalkylhydrogensiloxanen ausgewählt. Noch bevorzugter sind die Silicone unter Octyltrimethylsilan, den Polydimethylsiloxanen und den Polymethylhydrogensiloxanen ausgewählt.

**[0079]** Die partikulären UV-Schutzmittel können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Mengenanteilen vorliegen, die im allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 50 Gew.-% liegen und vorzugsweise in Mengenanteilen, die im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-% liegen, wobei diese Mengenanteile auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bezogen sind.

**[0080]** Ferner sind auch Kombinationen mit weiteren partikulären UV-Filtern, sowohl als Pulver als auch als Dispersion oder Paste, der folgenden Typen möglich.

**[0081]** Hierbei sind sowohl solche aus der Gruppe der Titandioxide wie z. B. gecoatetes Titandioxid (z. B. Eusolex® T-2000, Eusolex®T-AQUA, Eusolex®T-AVO, Eusolex®T-OLEO), Zinkoxide (z. B. Sachtotec®), Eisenoxide oder auch Ceroxide und/oder Zirkonoxide bevorzugt.

**[0082]** Weiter kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn die Zubereitungen anorganische UV-Filter enthalten, die mit üblichen Methoden, wie beispielsweise in *Cosmetics & Toiletries*, February 1990, Vol. 105, pp. 53–64 beschrieben, nachbehandelt wurden. Hierbei können eine oder mehrere der folgenden Nachbehandlungskomponenten gewählt sein: Amino Säuren, Bienenwachs, Fettsäuren, Fettsäurealkohole, anionische Tenside, Lecithin, Phospholipide, Natrium-, Kalium-, Zink-, Eisen- oder Aluminiumsalze von Fettsäuren, Polyethylene, Silikone, Proteine (besonders Collagen oder Elastin), Alkanolamine, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, weitere Metalloxide, Phosphate, wie Natriumhexametaphosphat oder Glycerin.

**[0083]** Bevorzugt eingesetzte weitere partikuläre UV-Filter sind dabei:

- unbehandelte Titandioxide wie z. B. die Produkte Microtitanium Dioxide MT 500 B der Fa. Tayca; Titandioxid P25 der Fa. Degussa,
- Nachbehandelte mikronisierte Titandioxide mit Aluminiumoxid und Siliciumdioxid Nachbehandlung wie z. B. das Produkt „Microtitanium Dioxide MT 100 SA der Tayca; oder das Produkt „Tioveil Fin“ der Fa. Uniqema,
- Nachbehandelte mikronisierte Titandioxide mit Aluminiumoxid und/oder Aluminiumstearate/laurate Nachbehandlung wie z. B. Microtitanium Dioxide MT 100 T der Fa. Tayca, Eusolex T-2000 der Firma Merck,
- Nachbehandelte mikronisierte Titandioxide mit Eisenoxid und/oder Eisenstearate Nachbehandlung wie z. B. das Produkt „Microtitanium Dioxide MT 100 F“ der Fa. Tayca,
- Nachbehandelte mikronisierte Titandioxide mit Siliciumdioxide, Aluminiumoxid und Silicon Nachbehandlung wie z. B. das Produkt "Microtitanium Dioxide MT 100 SAS", der Fa. Tayca,
- Nachbehandelte mikronisierte Titandioxide mit Natrumhexametaphosphate, wie z. B. das Produkt "Microtitanium Dioxide MT 150 W" der Fa. Tayca.

**[0084]** Die zur Kombination eingesetzten behandelten mikronisierten Titandioxide können auch nachbehandelt sein mit:

- Octyltrimethoxysilane; wie z. B. das Produkt Tego Sun T 805 der Fa. Degussa,
- Siliciumdioxid; wie z. B. das Produkt Parsol T-X der Fa. DSM,
- Aluminiumoxid und Stearinsäure; wie z. B. das Produkt UV-Titan M160 der Fa. Kemira,
- Aluminium und Glycerin; wie z. B. das Produkt UV-Titan der Fa. Kemira,
- Aluminium und Silikonölen, wie z. B. das Produkt UV-Titan M262 der Fa. Kemira,
- Natriumhexamethaphosphat und Polyvinylpyrrolidon,
- Polydimethylsiloxane, wie z. B. das Produkt 70250 Cardre UF TiO<sub>2</sub>SI<sub>3</sub> der Fa. Cardre,
- Polydimethylhydrogensiloxane, wie z. B. das Produkt Microtitanium Dioxide USP Grade Hydrophobic" der Fa. Color Techniques.

**[0085]** Ferner kann auch die Kombination mit folgenden Produkten vorteilhaft sein:

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

**[0086]** Beispielhaft können auch Mischungen verschiedener Metalloxide, wie z. B. Titandioxid und Ceroxid mit und ohne Nachbehandlung eingesetzt werden, wie z. B. das Produkt Sunveil A der Fa. Ikeda. Außerdem können auch Mischungen von Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und Silikonachbehandelten Titandioxid. Zinkoxid-Mischungen wie z. B. das Produkt UV-Titan M261 der Fa. Kemira in Kombination mit dem erfindungsgemäßen UV-Schutzmittel verwendet werden.

**[0087]** Diese anorganischen UV-Filter werden in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 25 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2–10%, in kosmetische Zubereitungen eingearbeitet. Insbesondere kann es dabei bevorzugt sein, wenn in Emulsionen in einer Phase ein erfindungsgemäßes nanopartikuläres UV-Schutzmittel und in der anderen Phase ein weiterer anorganischer UV-Filter enthalten ist.

**[0088]** Die erfindungsgemäßen Sonnenschutzmittel können selbstverständlich einen oder mehrere zusätzliche(n) hydrophile(n) oder lipophile(n) Sonnenschutzfilter, die im UV-A-Bereich und/oder UV-B-Bereich und/oder IR und/oder VIS-Bereich (Absorber) wirksam sind, enthalten. Diese zusätzlichen Filter können insbesondere unter Zimtsäurederivaten, Salicylsäurederivaten, Campherderivaten, Triazinderivaten,  $\beta,\beta$ -Diphenylacrylatderivaten, p-Aminobenzoessäurederivaten sowie polymeren Filtern und Siliconfiltern, die in der Anmeldung WO-93/04665 beschrieben sind, ausgewählt sein. Weitere Beispiele für organische Filter sind in der Patentanmeldung EP-A 0 487 404 angegeben. Im folgenden werden die genannten UV-Filter meist nach der IN-CI-Nomenklatur benannt.

**[0089]** Insbesondere zu nennen sind hier:

- para-Aminobenzoessäure und deren Derivate: PABA, Ethyl PABA, Ethyl dihydroxypropyl PABA, Ethylhexyl dimethyl PABA, z. B. vertrieben unter dem Namen "Escalol 507" von der Fa. ISP, Glyceryl PABA, PEG-25 PABA, z. B. vertrieben unter dem Namen "Uvinul P25" von der Fa. BASF.

**[0090]** Salicylate: Homosalate vertrieben unter dem Namen "Eusolex HMS" von der Fa. Merck; Ethylhexyl salicylate, z. B. vertrieben unter dem Namen "Neo Heliopan OS" von der Fa. Haarmann and Reimer, Dipropylene glycol salicylate, z. B. vertrieben unter dem Namen "Dipsal" von der Fa. Scher, TEA salicylate, z. B. vertrieben unter dem Namen "Neo Heliopan TS" von der Fa. Haarmann and Reimer.

**[0091]**  $\beta,\beta$ -Diphenylacrylate Derivate: Octocrylene, z. B. vertrieben unter dem Namen "Uvinul N539" von der Fa. BASF, Etocrylene, z. B. vertrieben unter dem Namen "Uvinul N35" von der BASF.

**[0092]** Benzophenone Derivate: Benzophenone-1, z. B. vertrieben unter dem Namen "Uvinul 400"; Benzophenone-2, z. B. vertrieben unter dem Namen "Uvinul D50"; Benzophenone-3 oder Oxybenzone, z. B. vertrieben unter dem Namen "Uvinul M40"; Benzophenone-4, z. B. vertrieben unter dem Namen "Uvinul MS40"; Benzophenone-9, z. B. vertrieben unter dem Namen "Uvinul DS-49" von der Fa. BASF, Benzophenone-5, Benzophenone-6, z. B. vertrieben unter dem Namen "Helisorb 11" von der Fa. Norquay, Benzophenone-8, z. B. vertrieben unter dem Namen "Spectra-Sorb UV-24" von der Fa. American Cyanamid, Benzophenone-12 n-hexyl 2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl) benzoate.

**[0093]** Benzylidenecampher Derivate: 3-Benzylidenecamphor, z. B. vertrieben unter dem Namen "Mexoryl SD" von der Fa. Chimex, 4-Methylbenzylidenecamphor, z. B. vertrieben unter dem Namen "Eusolex 6300" von der Fa. Merck, Benzylidenecamphorsulfonsäure, z. B. vertrieben unter dem Namen "Mexoryl SL" von der Fa. Chimex, Camphor benzalkonium methosulfate, z. B. vertrieben unter dem Namen "Mexoryl SO" von der Fa. Chimex, Terephthalylidenedicamphorsulfonsäure, z. B. vertrieben unter dem Namen "Mexoryl SX" von der Fa. Chimex, Polyacrylamidomethylbenzylidenecamphor vertrieben unter dem Namen "Mexoryl SW" von der Fa. Chimex.

**[0094]** Phenylbenzimidazol Derivate: Phenylbenzimidazolesulfonsäure, z. B. vertrieben unter dem Namen "Eusolex 232" von der Fa. Merck, Dinatrium phenyl dibenzimidazole tetrasulfonat, z. B. vertrieben unter dem Namen "Neo Heliopan AP" von der Fa. Haarmann and Reimer.

**[0095]** Phenylbenzotriazol Derivate: Drometrizole trisiloxane, z. B. vertrieben unter dem Namen "Silatrizole" von der Fa. Rhodia Chimie, Methylenebis(benzotriazolyl)tetramethylbutylphenol in fester Form, z. B. vertrieben unter dem Namen "MIXXIM BB/100" von der Fa. Fairmount Chemical, oder in mikronisierter Form als wässrige Dispersion, z. B. vertrieben unter dem Namen "Tinosorb M" von der Fa. Ciba Specialty Chemicals.

**[0096]** Triazine Derivate: Ethylhexyltriazone, z. B. vertrieben unter dem Namen "Uvinul T150" von der Fa. BASF, Diethylhexylbutamidotriazone, z. B. vertrieben unter dem Namen "Uvasorb HEB" von der Fa. Sigma 3V, 2,4,6-tris(diisobutyl 4'-aminobenzalmalonate)-s-triazine.

**[0097]** Anthranilin Derivate: Menthyl anthranilate, z. B. vertrieben unter dem Namen "Neo Heliopan MA" von der Fa. Haarmann and Reimer.

**[0098]** Imidazol Derivate: Ethylhexyldimethoxybenzylidenedioximidazoline propionat.

**[0099]** Benzalmalonat Derivate: Polyorganosiloxane enthaltend funktionelle benzalmalonate Gruppen, wie z. B. Polysilicone-15, z. B. vertrieben unter dem Namen "Parsol SLX" von der Hoffmann LaRoche.

**[0100]** 4,4-Diarylbutadien Derivate: 1,1-Dicarboxy(2,2'-dimethylpropyl)-4,4-diphenylbutadiene.

**[0101]** Benzoxazole Derivate: 2,4-bis[5-(1-dimethylpropyl)benzoxazol-2-yl(4-phenyl)imino]-6-(2-ethylhexyl)imino-1,3,5-triazine, z. B. vertrieben unter dem Namen Uvasorb K2A von der Fa. Sigma 3V und Mischungen dieses enthaltend.

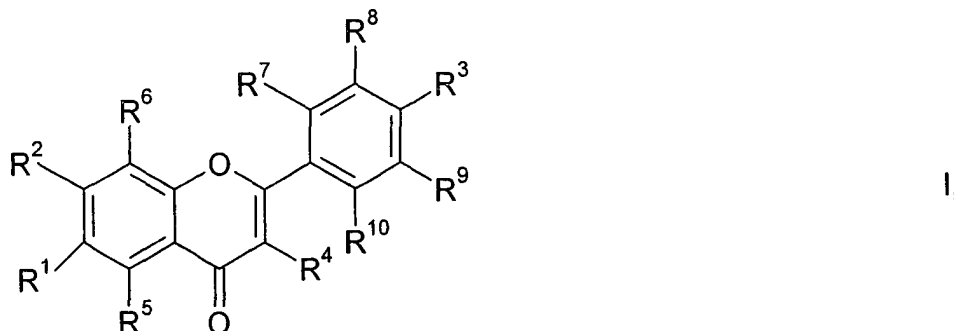
**[0102]** Die in der Liste aufgeführten Verbindungen sind nur als Beispiele aufzufassen. Selbstverständlich können auch andere UV-Filter verwendet werden. Insbesondere können vorteilhaft auch organische partikuläre UV-Filter, wie Sie beispielsweise in der Patentanmeldung WO 99/66896 beschrieben sind, mit den erfindungsgemäßen partikulären UV-Schutzmitteln kombiniert werden.

**[0103]** Die zur Kombination mit dem erfindungsgemäßen UV-Schutzmittel geeigneten organischen UV-schützende Substanzen sind bevorzugt aus der folgenden Liste auszuwählen: Ethylhexyl salicylate, Octocrylene, Butylmethoxydibenzoylmethane, Phenylbenzimidazolesulfonic acid, Benzophenone-3, Benzophenone-4, Benzophenone-5, n-Hexyl 2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoate, 4-Methylbenzylidenecamphor, Terephthalylidenedicamphorsulfonic acid, Disodium phenyldibenzimidazole tetrasulfonate, Methylenebis(benzotriazolyl)tetramethylbutylphenol, Ethylhexyl Triazone, Diethylhexyl Butamido Triazone, Drometrizole trisiloxane, Polysilicone-15, 1,1-Dicarboxy(2,2'-dimethylpropyl)-4,4-diphenylbutadiene, 2,4-Bis[5-(1-dimethylpropyl)benzoxazol-2-yl(4-phenyl) imino]-6-(2-ethylhexyl)imino-1,3,5-triazine und Mischungen davon.

**[0104]** Diese organischen UV-Filter werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1–10 Gew.-%, in kosmetische Formulierungen eingearbeitet.

**[0105]** Organische UV-Filter werden insgesamt in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5–20%, in kosmetische Formulierungen eingearbeitet.

**[0106]** Bevorzugte Zubereitungen können auch Verbindungen der Formel I enthalten,



wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ausgewählt sind aus

- H
- und OR<sup>11</sup>, wobei OR<sup>11</sup> unabhängig voneinander steht für
- OH
- geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyloxygruppen,
- geradkettigen oder verzweigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenyloxygruppen,
- geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxyalkoxygruppen, wobei die Hydroxygruppe(n) an ein primäre oder sekundäre Kohlenstoffatome der Kette gebunden sein können und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, und/oder
- C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyloxygruppen und/oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkenyloxygruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Gruppen mit n = 1 bis 3 überbrückt sein können und/oder,
- Mono- und/oder Oligoglycosylreste,

mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest aus R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> steht für OR<sup>11</sup>, und R<sup>3</sup> steht für einen Rest OR<sup>11</sup> und R<sup>4</sup> bis R<sup>7</sup> und R<sup>10</sup> gleich oder verschieden sein können, und unabhängig voneinander stehen für

- H
- geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppen,
- geradkettige oder verzweigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenylgruppen,
- geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxyalkylgruppen, wobei
- die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, und/oder
- C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkylgruppen und/oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkenylgruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Gruppen mit n = 1 bis 3 überbrückt sein können und
- R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> gleich oder verschieden sein können, und unabhängig voneinander stehen für
- H
- OR<sup>11</sup>
- geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppen,
- geradkettige oder verzweigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenylgruppen,
- geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxyalkylgruppen, wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, und/oder
- C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkylgruppen und/oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkenylgruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Gruppen mit n = 1 bis 3 überbrückt sein können.

**[0107]** Vorteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind dabei insbesondere die UV-Licht filternde Wirkung und die gute Hautverträglichkeit. Zusätzlich sind die hier beschriebenen Verbindungen der Formel I farblos oder nur schwach gefärbt und führen so, im Gegensatz zu vielen bekannten natürlich vorkommenden Flavonoiden, nicht zu Verfärbungen der Zubereitungen.

**[0108]** Unter den erfindungsgemäß einzusetzenden Flavonoiden der Formel I finden sich dabei Breitband-UV-Filter, andere ebenfalls bevorzugte Verbindungen der Formel I zeigen ein Absorptionsmaximum im Grenzbereich zwischen der UV-B- und der UV-A-Strahlung. Als UV-A-II-Filter ergänzen sie daher vorteilhaft das Absorptionsspektrum von handelsüblichen UV-B- bzw. UV-A-I-Filtern. Bevorzugte erfindungsgemäße Zubereitungen mit Lichtschutzeigenschaften enthalten zumindest eine Verbindung der Formel I, wobei R<sup>3</sup> steht für

- OH oder
- geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxygruppen, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy oder Ethylhexyloxy oder
- Mono- und/oder Oligoglycosylreste, vorzugsweise Glucosylreste und
- R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> vorzugsweise stehen für
- OH oder
- geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxygruppen, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy oder Ethylhexyloxy oder
- Mono- und/oder Oligoglycosylreste, vorzugsweise Glucosylreste.

**[0109]** Diese bevorzugten Verbindungen zeichnen sich durch eine besonders intensive UV-Absorption aus.

**[0110]** Zusätzlich haben solche bevorzugten Verbindungen Vorteile bei der Einarbeitung in die Zubereitungen:

- Mono- und/oder Oligoglycosylreste verbessern die Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen;
- geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxygruppen, insbesondere die langkettigen Alkoxyfunktionen, wie Ethylhexyloxy-Gruppen erhöhen die Öllöslichkeit der Verbindungen;

d. h. über die geeignete Auswahl der Substituenten kann die Hydrophilie bzw. Lipophilie der Verbindungen nach Formel I gesteuert werden. Als Mono- oder Oligosaccharidreste bevorzugt sind dabei Hexosylreste, insbesondere Ramnosylreste und Glucosylreste. Aber auch andere Hexosylreste, beispielsweise Allosyl, Altrosyl, Galactosyl, Gulosyl, Idosyl, Mannosyl und Talosyl sind gegebenenfalls vorteilhaft zu verwenden. Es kann auch vorteilhaft sein, Pentosylreste zu verwenden. Die Glycosylreste können  $\alpha$ - oder  $\beta$ -glycosidisch mit dem Grundkörper verbunden sein. Ein bevorzugtes Disaccharid ist beispielsweise das 6-O-(6-deoxy- $\alpha$ -L-mannopyranosyl)- $\beta$ -D-glucopyranosid.

**[0111]** Es hat sich gezeigt, dass die Intensität der UV-Absorption insbesondere dann hoch ist, wenn R<sup>3</sup> steht für geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxygruppen, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy oder Ethylhexyloxy, und R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> gleich sind und stehen für H oder geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxygruppen, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy oder Ethylhexyloxy.

**[0112]** Daher sind Zubereitungen mit Lichtschutzeigenschaften enthaltend zumindest eine Verbindung der Formel I, die dadurch gekennzeichnet ist, dass R<sup>3</sup> steht für geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxygruppen, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy oder Ethylhexyloxy, und R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> gleich sind und stehen für H oder geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxygruppen, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy oder Ethylhexyloxy, erfindungsgemäß besonders bevorzugt. Insbesondere ist es dabei bevorzugt, wenn R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für H stehen.

**[0113]** Die Verbindungen der Formel I werden erfindungsgemäß typisch in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt in Mengen von 1 bis 8 Gew.-% eingesetzt. Dabei bereitet es dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten die Mengen abhängig von dem beabsichtigten Lichtschutzfaktor der Zubereitung entsprechend auszuwählen.

**[0114]** Durch Kombination von einer oder mehrerer partikulärer UV-Schutzmittel mit weiteren UV-Filtern kann die Schutzwirkung gegen schädliche Einwirkungen der UV-Strahlung optimiert werden. Optimierte Zusammensetzungen können beispielsweise die Kombination der organischen UV-Filter 4'-Methoxy-o-hydroxyflavon mit 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer enthalten. Alle genannten UV-Filter einschließlich der Verbindungen der Formel I können auch in verkapselter Form eingesetzt werden. Insbesondere ist es von Vorteil organische UV-Filter in verkapselter Form einzusetzen. Im Einzelnen ergeben sich die folgende Vorteile:

- Die Hydrophilie der Kapselwand kann unabhängig von der Löslichkeit des UV-Filters eingestellt werden. So können beispielsweise auch hydrophobe UV-Filter in rein wässrige Zubereitungen eingearbeitet werden. Zudem wird der häufig als unangenehm empfundene ölige Eindruck beim Auftragen der hydrophobe UV-Filter enthaltenden Zubereitung unterbunden.
- Bestimmte UV-Filter, insbesondere Dibenzoylmethanderivate, zeigen in kosmetischen Zubereitungen nur eine verminderte Photostabilität. Durch Verkapselung dieser Filter oder von Verbindungen, die die Photostabilität dieser Filter beeinträchtigen, wie beispielsweise Zimtsäurederivate, kann die Photostabilität der gesamten Zubereitung erhöht werden.
- In der Literatur wird immer wieder die Hautpenetration durch organische UV-Filter und das damit verbun-

dene Reizpotential beim direkten Auftragen auf die menschliche Haut diskutiert. Durch die hier vorgeschlagene Verkapselung der entsprechenden Substanzen wird dieser Effekt unterbunden.

– Allgemein können durch Verkapselung einzelner UV-Filter oder anderer Inhaltstoffe Zubereitungsprobleme, die durch Wechselwirkung einzelner Zubereitungsbestandteile untereinander entstehen, wie Kristallisationsvorgänge, Ausfällungen und Agglomeratbildung vermieden werden, da die Wechselwirkung unterbunden wird.

**[0115]** Daher kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn ein oder mehrere der Verbindungen gemäß Formel I bzw. der oben genannten UV-Filter in verkapselter Form vorliegen. Vorteilhaft ist es dabei, wenn die Kapseln so klein sind, dass sie mit dem bloßen Auge nicht beobachtet werden können. Zur Erzielung der o. g. Effekte ist es weiterhin erforderlich, dass die Kapseln hinreichend stabil sind und den verkapselten Wirkstoff (UV-Filter) nicht oder nur in geringem Umfang an die Umgebung abgeben.

**[0116]** Geeignete Kapseln können Wände aus anorganischen oder organischen Polymeren aufweisen. Beispielsweise wird in US 6,242,099 B1 die Herstellung geeigneter Kapseln mit Wänden aus Chitin, Chitin-Derivaten oder polyhydroxylierten Polyaminen beschrieben. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt einzusetzende Kapseln weisen Wände auf, die durch einen SolGel-Prozeß, wie er in den Anmeldungen WO 00/09652, WO 00/72806 und WO 00/71084 beschrieben ist, erhalten werden können. Bevorzugt sind hier wiederum Kapseln, deren Wände aus Kieselgel (Silica; undefiniertes Siliciumoxidhydroxid) aufgebaut sind. Die Herstellung entsprechender Kapseln ist dem Fachmann beispielsweise aus den zitierten Patentanmeldungen bekannt, deren Inhalt ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gehört.

**[0117]** Dabei sind die Kapseln in erfindungsgemäßen Zubereitungen vorzugsweise in solchen Mengen enthalten, die gewährleisten, dass die verkapselten UV-Filter in den oben angegebenen Mengen in der Zubereitung vorliegen.

**[0118]** Weisen die erfindungsgemäßen Zubereitungen Verbindungen entsprechend Formel I mit freien Hydroxy-Gruppen auf, so zeigen sie neben den beschriebenen Eigenschaften zusätzlich eine Wirkung als Antioxidans und/oder Radikalfänger. Bevorzugt sind daher auch Zubereitungen mit Lichtschutzeigenschaften enthaltend zumindest eine Verbindung der Formel I, die dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens einer der Reste  $R^1$  bis  $R^3$  steht für OH, wobei vorzugsweise mindestens einer der Reste  $R^1$  oder  $R^2$  für OH steht.

**[0119]** Allgemein wirken die erfindungsgemäßen UV-Schutzmittel als Antioxidans, insbesondere über ihre Wirkung als Radikalfänger. Solche Radikale werden nicht nur durch Sonnenlicht erzeugt, sondern werden unter verschiedenen Bedingungen gebildet. Beispiele sind Anoxie, die den Elektronenfluß stromauf der Cytochromoxidasen blockiert und die Bildung von Superoxidradikalarionen bedingt; Entzündungen, die unter anderem mit der Bildung von Superoxidanionen durch die Membran-NADPH-Oxidase der Leukozyten einhergehen, die jedoch auch mit der Bildung (durch Disproportionierung in Gegenwart von Eisen (II)-ionen) der Hydroxyradikale und anderer reaktiver Spezies, die normalerweise beim Phänomen einer Phagocytose beteiligt sind, einhergehen; sowie Lipidautooxidation die im Allgemeinen durch ein Hydroxylradikal initiiert wird und lipidische Alkoxylradikale und Hydroperoxide liefert.

**[0120]** Es wird vermutet, dass erfindungsgemäße UV-Schutzmittel auch als Enzymhemmer wirken. Sie hemmen vermutlich Histidindecaboxylase, Proteinkinase, Elastase, Aldosereduktase sowie Hyaluronidase, und ermöglichen daher, die Unversehrtheit der Grundsubstanz vaskulärer Hüllen aufrecht zu erhalten. Ferner hemmen sie vermutlich nicht spezifisch Katechol-O-methyltransferase, wodurch die Menge der verfügbaren Katecholamine und dadurch die Gefäßfestigkeit erhöht wird. Weiter hemmen sie AMP-Phosphodiesterase, wodurch die Substanzen ein Potential zur Hemmung der Thrombozytenaggregation aufweisen.

**[0121]** Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Zubereitungen allgemein zur Immunprotektion und zum Schutz der DNA und RNA. Insbesondere eignen sich die Zubereitungen dabei zum Schutz von DNA und RNA vor oxidativen Angriffen, vor Radikalen und vor Schädigung durch Strahlung, insbesondere UV Strahlung. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Zubereitungen ist der Zellschutz, insbesondere der Schutz von Langerhans-Zellen vor Schäden durch die oben genannten Einflüsse. Alle diese Verwendungen bzw. die Verwendung der Verbindungen der Formel I zur Herstellung entsprechend einsetzbarer Zubereitungen sind ausdrücklich auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

**[0122]** Die antioxidante Wirkung der erfindungsgemäßen UV-Schutzmittel läßt sich mit verschiedenen Tests untersuchen. Ein wesentliches Indiz ist in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung die Photoaktivität des Mittels, die im Bezug auf die unbehandelte Vergleichsprobe, wiedergegeben im Isopropanol-Test, bei we-

niger als 1% liegt. Die Bedingungen des Isopropanol-Test sind im Beispielteil angegeben. Weitere Nachweismethoden für die erfindungsgemäßen Eigenschaften sind ebenfalls im Beispielteil angegeben, und lassen sich nicht nur für die konkret dort angegebenen Beispiele sondern ganz generell anwenden.

**[0123]** insbesondere bevorzugt ist es erfindungsgemäß, wenn der dekadische Extinktionskoeffizient bei 300 nm eines Lackes enthaltend das UV Schutzmittel größer als 30, vorzugsweise größer als 35 und insbesondere bevorzugt größer als 40 ist. Weiter kann es bevorzugt sein, wenn der dekadische Extinktionskoeffizient bei 560 nm eines Lackes enthaltend das UV Schutzmittel kleiner als 1 ist.

**[0124]** Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können sich auch zur Behandlung von Hautkrankheiten eignen, die mit einer Störung der Keratinisierung verbunden sind, die die Differenzierung und Zellproliferation betrifft, insbesondere zur Behandlung der Akne vulgaris, Akne comedonica, der polymorphen Akne, der Akne rosacea, der nodulären Akne, der Akne conglobata, der alters-bedingten Aknen, der als Nebenwirkung auftretenden Aknen, wie der Akne solaris, der medikamenten-bedingten Akne oder der Akne professionalis, zur Behandlung anderer Störungen der Keratinisierung, insbesondere der Icthyosen, der ichtyosiformen Zustände, der Darrier-Krankheit, der Keratosis palmoplantaris, der Leukoplasien, der leukoplasiformen Zustände, der Haut- und Schleimhautflechten (Buccal) (Lichen), zur Behandlung anderer Hauterkrankungen, die mit einer Störung der Keratinisierung zusammenhängen und eine entzündliche und/oder immunoallergische Komponente haben und insbesondere aller Formen der Psoriasis, die die Haut, die Schleimhäute und die Finger und Zehennägel betreffen, und des psoriatischen Rheumas und der Hautatopien, wie Ekzemen oder der respiratorischen Atopie oder auch der Hypertrophie des Zahnfleisches, wobei die Verbindungen ferner bei einigen Entzündungen verwendet werden können, die nicht mit einer Störung der Keratinisierung zusammenhängen, zur Behandlung aller gutartigen oder bösartigen Wucherungen der Dermis oder Epidermis, die gegebenenfalls viralen Ursprungs sind, wie Verruca vulgaris, Veruca plana, Epidermodysplasia verruciformis, orale Papillomatose, Papillomatosis florida, und der Wucherungen, die durch UV-Strahlung hervorgerufen werden können, insbesondere des Epithelioma baso-cellulare und Epithelioma spinocellulare, zur Behandlung anderer Hautkrankheiten, wie der Dermatitis bullosa und der das Kollagen betreffenden Krankheiten, zur Behandlung bestimmter Augenkrankheiten, insbesondere der Hornhauterkrankungen, zur Behebung oder Bekämpfung der lichtbedingten und der mit dem Älterwerden zusammenhängenden Hautalterung, zur Verminderung der Pigmentierungen und der Keratosis actinica und zur Behandlung aller Krankheiten, die mit der normalen Alterung oder der licht-bedingten Alterung zusammenhängen, zur Vorbeugung vor oder der Heilung von Wunden/Narben der Atrophien der Epidermis und/oder Dermis, die durch lokal oder systemisch angewendete Corticosteroide hervorgerufen werden und aller sonstigen Arten der Hautatrophie, zur Vorbeugung vor oder Behandlung von Störungen der Wundheilung, zur Vermeidung oder Behebung von Schwangerschaftsstreifen oder auch zur Förderung der Wundheilung, zur Bekämpfung von Störungen der Talgproduktion, wie Hypersebhorrhö bei Akne oder der einfachen Seborrhö, zur Bekämpfung von oder Vorbeugung von krebsartigen Zuständen oder vor präkanzerogenen Zuständen, insbesondere der promyelozytären Leukämien, zur Behandlung von Entzündungserkrankungen, wie Arthritis, zur Behandlung aller virusbedingten Erkrankungen der Haut oder anderer Bereiche des Körpers, zur Vorbeugung vor oder Behandlung der Alopecie, zur Behandlung von Hautkrankheiten oder Krankheiten anderer Körperbereiche mit einer immunologischen Komponente, zur Behandlung von Herz-/Kreislauf-Erkrankungen, wie Arteriosklerose oder Bluthochdruck, sowie des Insulinunabhängigen Diabetes, zur Behandlung von Hautproblemen, die durch UV-Strahlung hervorgerufen werden.

**[0125]** Die schützende Wirkung gegen oxidativen Stress bzw. gegen die Einwirkung von Radikalen kann weiter verbessert werden, wenn die Zubereitungen ein oder mehrere Antioxidantien enthalten.

**[0126]** In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindungen handelt es sich bei der Zubereitung daher um eine Zubereitung zum Schutz von Körperzellen gegen oxidativen Stress, insbesondere zur Verjüngung der Hautalterung, dadurch gekennzeichnet, dass sie vorzugsweise ein oder mehrere Antioxidantien enthält.

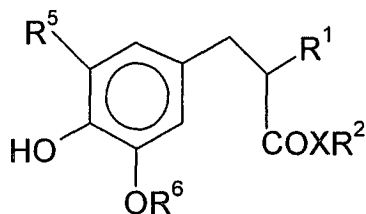
**[0127]** Es gibt viele aus der Fachliteratur bekannte und bewährte Substanzen, die als Antioxidantien verwendet werden können, z. B. Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole, (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbin-

dungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B. pmol bis  $\mu\text{mol/kg}$ ), ferner (Metall-)Chelatoren, (z. B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z. B. Zitronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Magnesium-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (z. B. Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordohydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Quercitin, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z. B.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ), Selen und dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid).

**[0128]** Mischungen von Antioxidantien sind ebenfalls zur Verwendung in den erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen geeignet. Bekannte und käufliche Mischungen sind beispielsweise Mischungen enthaltend als aktive Inhaltsstoffe Lecithin, L-(+)-Ascorbylpalmitat und Zitronensäure (z. B. (z. B. OxyneX<sup>®</sup> AP), natürliche Tocopherole, L-(+)-Ascorbylpalmitat, L-(+)-Ascorbinsäure und Zitronensäure (z. B. OxyneX<sup>®</sup> K LIQUID), Tocopherolextrakte aus natürlichen Quellen, L-(+)-Ascorbylpalmitat, L-(+)-Ascorbinsäure und Zitronensäure (z. B. OxyneX<sup>®</sup> L LIQUID), DL- $\alpha$ -Tocopherol, L-(+)-Ascorbylpalmitat, Zitronensäure und Lecithin (z. B. OxyneX<sup>®</sup> LM) oder Butylhydroxytoluol (BHT), L-(+)-Ascorbylpalmitat und Zitronensäure (z. B. OxyneX<sup>®</sup> 2004).

**[0129]** Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können als weitere Inhaltsstoffe Vitamine enthalten. Bevorzugt sind Vitamine und Vitamin-Derivate ausgewählt aus Vitamin A, Vitamin-A-Propionat, Vitamin-A-Palmitat, Vitamin-A-Acetat, Retinol, Vitamin B, Thiaminchloridhydrochlorid (Vitamin B<sub>1</sub>), Riboflavin (Vitamin B<sub>2</sub>), Nicotinsäureamid, Vitamin C (Ascorbinsäure), Vitamin D, Ergocalciferol (Vitamin D<sub>2</sub>), Vitamin E, DL- $\alpha$ -Tocopherol, Tocopherol-E-Acetat, Tocopherolhydrogensuccinat, Vitamin K<sub>1</sub>, Esculin (Vitamin P-Wirkstoff), Thiamin (Vitamin B<sub>1</sub>), Nicotinsäure (Niacin), Pyridoxin, Pyridoxal, Pyridoxamin, (Vitamin B<sub>6</sub>), Panthothensäure, Biotin, Folsäure und Cobalamin (Vitamin B<sub>12</sub>) in den erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen enthalten, insbesondere bevorzugt Vitamin-A-Palmitat, Vitamin C, DL- $\alpha$ -Tocopherol, Tocopherol-E-Acetat, Nicotinsäure, Pantothensäure und Biotin.

**[0130]** Neben den hier beschriebenen Verbindungen können die erfindungsgemäßen Zubereitungen in einer besonders bevorzugten Variante auch mindestens eine Verbindung entsprechend der Formel II als Antioxidans enthalten.



II,

wobei

$R^1$  ausgewählt ist aus  $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $-\text{CO}_2\text{R}^3$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$  and  $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^4)_2$ ;

X is O or NH;

$R^2$  steht für einen linearen oder verzweigten  $\text{C}_{1-30}$ -Alkylrest;

$R^3$  steht für einen linearen oder verzweigten  $\text{C}_{1-20}$ -Alkylrest;

alle  $R^4$  unabhängig voneinander stehen für H oder lineare oder verzweigte  $\text{C}_{1-8}$ -Alkylreste

$R^5$  steht für H, einen linearen oder verzweigten  $\text{C}_{1-8}$ -Alkylrest oder einen linearen oder verzweigten  $-\text{O}-\text{C}_{1-8}$ -Alkylrest und

$R^6$  steht für einen  $\text{C}_{1-8}$ -Alkylrest.

**[0131]** Bei dem Antioxidans gemäß Formel II handelt es sich insbesondere bevorzugt um 4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyl-malonsäure-di-2-ethylhexylester (Ronacare<sup>®</sup> AP) handelt, enthalten. Entsprechende Antioxidantien, ihre Herstellung und Verwendung sind in der Internationalen Patentanmeldung WO 2006/111233 beschrieben, deren Offenbarung ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gehört.

**[0132]** Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können darüber hinaus weitere übliche hautschonende oder hautpflegende Wirkstoffe enthalten. Dies können prinzipiell alle den Fachmann bekannten Wirkstoffe sein.

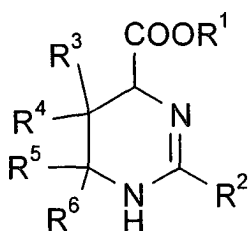
**[0133]** Besonders bevorzugte Wirkstoffe sind Pyrimidincarbonsäuren und/oder Aryloxime.

**[0134]** Pyrimidincarbonsäuren kommen in halophilen Mikroorganismen vor und spielen bei der Osmoregulation dieser Organismen eine Rolle (E. A. Galinski et al., Eur. J. Biochem., 149 (1985) Seite 135–139). Dabei sind unter den Pyrimidincarbonsäuren insbesondere Ectoin ((S)-1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure) und Hydroxyectoin ((S,S)-1,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure und deren Derivate zu nennen. Diese Verbindungen stabilisieren Enzyme und andere Biomoleküle in wässrigen Lösungen und organischen Lösungsmitteln. Weiter stabilisieren sie insbesondere Enzyme gegen denaturierende Bedingungen, wie Salze, extreme pH-Werte, Tenside, Harnstoff, Guanidiniumchlorid und andere Verbindungen.

**[0135]** Ectoin und Ectoin-Derivate wie Hydroxyectoin können vorteilhaft in Arzneimitteln verwendet werden. Insbesondere kann Hydroxyectoin zur Herstellung eines Arzneimittels zur Behandlung von Hauterkrankungen eingesetzt werden. Andere Einsatzgebiete des Hydroxyectoins und anderer Ectoin-Derivate liegen typischerweise in Gebieten in denen z. B. Trehalose als Zusatzstoff verwendet wird. So können Ectoin-Derivate, wie Hydroxyectoin, als Schutzstoff in getrockneten Hefe- und Bakterienzellen Verwendung finden. Auch pharmazeutische Produkte wie nicht glykosylierte, pharmazeutische wirksame Peptide und Proteine z. B. t-PA können mit Ectoin oder seinen Derivaten geschützt werden.

**[0136]** Unter den kosmetischen Anwendungen ist insbesondere die Verwendung von Ectoin und Ectoin-Derivaten zur Pflege von gealterter, trockener oder gereizter Haut zu nennen. So wird in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 671 161 insbesondere beschrieben, dass Ectoin und Hydroxyectoin in kosmetischen Zubereitungen wie Pudern, Seifen, tensidhaltigen Reinigungsprodukten, Lippenstiften, Rouge, Make-Ups, Pflegecremes und Sonnenschutzpräparaten eingesetzt werden.

**[0137]** Dabei wird vorzugsweise eine Pyrimidincarbonsäure gemäß der unten stehenden Formel III eingesetzt,



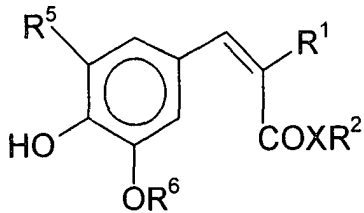
III,

worin R<sup>1</sup> ein Rest H oder C1-8-Alkyl, R<sup>2</sup> ein Rest H oder C1-4-Alkyl und R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> sowie R<sup>6</sup> jeweils unabhängig voneinander ein Rest aus der Gruppe H, OH, NH<sub>2</sub> und C1-4-Alkyl sind. Bevorzugt werden Pyrimidincarbonsäuren eingesetzt, bei denen R<sup>2</sup> eine Methyl- oder eine Ethylgruppe ist und R<sup>1</sup> bzw. R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> H sind. Insbesondere bevorzugt werden die Pyrimidincarbonsäuren Ectoin ((S)-1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidin-carbonsäure) und Hydroxyectoin ((S,S)-1,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidin-carbonsäure) eingesetzt. Dabei enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen derartige Pyrimidincarbonsäuren vorzugsweise in Mengen bis zu 15 Gew.-%.

**[0138]** Unter den Aryloximen wird vorzugsweise 2-Hydroxy-5-methylaurophenonoxim, welches auch als HM-LO, LPO oder F5 bezeichnet wird, eingesetzt. Seine Eignung zum Einsatz in kosmetischen Mitteln ist beispielsweise aus der Deutschen Offenlegungsschrift DE-A-41 16 123 bekannt. Zubereitungen, die 2-Hydroxy-5-methylaurophenonoxim enthalten, sind demnach zur Behandlung von Hauterkrankungen, die mit Entzündungen einhergehen, geeignet. Es ist bekannt, dass derartige Zubereitungen z. B. zur Therapie der Psoriasis, unterschiedlicher Ekzemformen, irritativer und toxischer Dermatitis, UV-Dermatitis sowie weiterer allergischer und/oder entzündlicher Erkrankungen der Haut und der Hautanhangsgebilde verwendet werden können. Erfindungsgemäße Zubereitungen, die Aryloxime, vorzugsweise 2-Hydroxy-5-methylaurophenonoxim enthalten, zeigen überraschende antiinflammatorische Eignung. Dabei enthalten die Zubereitungen vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% des Aryloxims, wobei es insbesondere bevorzugt ist, wenn die Zubereitung 0,05 bis 5 Gew.-% Aryloxim enthält.

**[0139]** Alle hier beschriebenen Verbindungen oder Komponenten, die in den Zubereitungen verwendet werden können, sind entweder bekannt und käuflich erwerbbar oder können nach bekannten Verfahren synthetisiert werden.

**[0140]** Neben den hier beschriebenen Verbindungen können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch mindestens einen Photostabilisator, vorzugsweise entsprechend der Formel IV



IV,

wobei

R<sup>1</sup> ausgewählt ist aus -C(O)CH<sub>3</sub>, -CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, -C(O)NH<sub>2</sub> and -C(O)N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>;

X is O or NH;

R<sup>2</sup> steht für einen linearen oder verzweigten C<sub>1-30</sub>-Alkylrest;

R<sup>3</sup> steht für einen linearen oder verzweigten C<sub>1-20</sub>-Alkylrest,

alle R<sup>4</sup> unabhängig voneinander stehen für H oder lineare oder verzweigte C<sub>1-8</sub>-Alkylreste

R<sup>5</sup> steht für H, einen linearen oder verzweigten C<sub>1-8</sub>-Alkylrest oder einen linearen oder verzweigten -O-C<sub>1-8</sub>-Alkylrest und

R<sup>6</sup> steht für einen C<sub>1-8</sub>-Alkylrest,

wobei es sich bei dem Photostabilisator insbesondere bevorzugt um 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethyl-hexyl)ester handelt, enthalten. Entsprechende Photostabilisatoren, ihre Herstellung und Verwendung sind in der Internationalen Patentanmeldung WO 03/007906 beschrieben, deren Offenbarung ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gehört.

**[0141]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können nach Verfahren hergestellt werden, die dem Fachmann gut bekannt sind, insbesondere nach den Verfahren, die zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen oder Wasser-in-Öl-Emulsionen dienen.

**[0142]** Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind ein Verfahren zur Herstellung einer Zubereitung, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens ein Partikuläres UV-Schutzmittel mit einem kosmetisch oder dermatologisch geeigneten Träger vermischt wird, und die Verwendung von partikulären UV-Schutzmitteln zur Herstellung einer Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften.

**[0143]** Diese Zusammensetzungen können insbesondere in Form von einfachen oder komplizierten Emulsionen (O/W, W/O, O/W/O oder W/O/W), wie Cremes, Milchen, Gelen oder Gel-Cremes, Pulvern und festen Stiften, vorliegen und gegebenenfalls können sie als Aerosole konfektioniert sein und in Form von Schäumen oder Sprays vorliegen. Vorzugsweise liegen diese Zusammensetzungen in Form einer O/W-Emulsion vor.

**[0144]** Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzungen können als Zusammensetzungen zum Schutz der menschlichen Epidermis und/oder der Haare gegen UV-Strahlung, als Sonnenschutzmittel, in der Tagespflege oder als Schminkprodukte verwendet werden.

**[0145]** Es soll darauf hingewiesen werden, dass in den erfindungsgemäßen Formulierungen zum Sonnenschutz, die einen Träger vom Typ einer Öl-in-Wasser-Emulsion aufweisen, die wässrige Phase (die insbesondere die hydrophilen Filter enthält) im Allgemeinen 50 bis 95 Gew.-% und vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, die Ölphase (die insbesondere die lipophilen Filter enthält) 5 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung und der (Co)emulgator oder die (Co)emulgatoren 0,5 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, ausmachen.

**[0146]** Geeignet sind Zubereitungen für eine äußerliche Anwendung, beispielsweise als Creme, Lotion, Gel, oder als Lösung, die auf die Haut aufgesprüht werden kann. Für eine innerliche Anwendung sind Darreichungsformeln wie Kapseln, Dragees, Pulver, Tabletten-Lösungen oder Lösungen geeignet.

**[0147]** Als Anwendungsform der erfindungsgemäßen Zubereitungen seien z. B. genannt: Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, PIT-Emulsionen, Pasten, Salben, Gele, Cremes, Lotionen, Puder, Seifen, tensidhaltige Reinigungspräparate, Öle, Aerosole und Sprays. Weitere Anwendungsformen sind z. B. Sticks, Shampoos und Duschbäder. Der Zubereitung können beliebige übliche Trägerstoffe, Hilfsstoffe und gegebenenfalls weitere Wirkstoffe zugesetzt werden.

**[0148]** Vorzuziehende Hilfsstoffe stammen aus der Gruppe der Konservierungsstoffe, Antioxidantien, Stabilisatoren, Lösungsvermittler, Vitamine, Färbemittel, Geruchsverbesserer.

**[0149]** Salben, Pasten, Cremes und Gele können die üblichen Trägerstoffe enthalten, z. B. tierische und pflanzliche Fette, Wachse, Paraffine, Stärke, Tragant, Cellulosederivate, Polyethylenglykole, Silicone, Bentonite, Kieselsäure, Talkum und Zinkoxid oder Gemische dieser Stoffe.

**[0150]** Puder und Sprays können die üblichen Trägerstoffe enthalten, z. B. Milchzucker, Talkum, Kieselsäure, Aluminiumhydroxid, Calciumsilikat und Polyamid-Pulver oder Gemische dieser Stoffe. Sprays können zusätzlich die üblichen Treibmittel, z. B. Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Propan/Butan oder Dimethylether, enthalten.

**[0151]** Lösungen und Emulsionen können die üblichen Trägerstoffe wie Lösungsmittel, Lösungsvermittler und Emulgatoren, z. B. Wasser, Ethanol, Isopropanol, Ethylcarbonat, Ethylacetat, Benzylalkohol, Benzylbenzoat, Propylenglykol, 1,3-Butylglykol, Öle, insbesondere Baumwollsaatöl, Erdnussöl, Maiskeimöl, Olivenöl, Rizinusöl und Sesamöl, Glycerinfettsäureester, Polyethylenglykole und Fettsäureester des Sorbitans oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

**[0152]** Suspensionen können die üblichen Trägerstoffe wie flüssige Verdünnungsmittel, z. B. Wasser, Ethanol oder Propylenglykol, Suspendiermittel, z. B. ethoxylierte Isostearylalkohole, Polyoxyethylensorbitester und Polyoxyethylensorbitanester, mikrokristalline Cellulose, Aluminiummetahydroxid, Bentonit, Agar-Agar und Tragant oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

**[0153]** Seifen können die üblichen Trägerstoffe wie Alkalisalze von Fettsäuren, Salze von Fettsäurehalbestern, Fettsäureeiweißhydrolysaten, Isothionate, Lanolin, Fettalkohol, Pflanzenöle, Pflanzenextrakte, Glycerin, Zucker oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

**[0154]** Tensidhaltige Reinigungsprodukte können die üblichen Trägerstoffe wie Salze von Fettalkoholsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Sulfobernsteinsäurehalbestern, Fettsäureeiweißhydrolysaten, Isothionate, Imidazoliumderivate, Methylaurate, Sarkosinate, Fettsäureamidethersulfate, Alkylamidobetaine, Fettalkohole, Fettsäureglyceride, Fettsäurediethanolamide, pflanzliche und synthetische Öle, Lanolinderivate, ethoxylierte Glycerinfettsäureester oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

**[0155]** Gesichts- und Körperöle können die üblichen Trägerstoffe wie synthetische Öle wie Fettsäureester, Fettalkohole, Silikonöle, natürliche Öle wie Pflanzenöle und ölige Pflanzenauszüge, Paraffinöle, Lanolinöle oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

**[0156]** Weitere typische kosmetische Anwendungsformen sind auch Lippenstifte, Lippenpflegestifte, Mascara, Eyeliner, Lidschatten, Rouge, Puder-, Emulsions- und Wachs-Make up sowie Sonnenschutz-, Prä-Sun- und After-Sun-Präparate.

**[0157]** Zu den bevorzugten erfindungsgemäßen Zubereitungsformen gehören insbesondere Emulsionen.

**[0158]** Erfindungsgemäße Emulsionen sind vorteilhaft und enthalten z. B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Zubereitung verwendet wird.

**[0159]** Die Lipidphase kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

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

**[0160]** Die Ölphase der Emulsionen, Oleogele bzw. Hydrodispersionen oder Lipodispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigtem und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäure und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isono-

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

**[0161]** Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnussöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

**[0162]** Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

**[0163]** Kosmetische Formulierungen welche auch Bestandteil dieser Erfindung sind können ganz generell gängige kosmetische Inhaltsstoffe und Zusätze besonders der folgenden Substanzen bzw. Substanzklassen beinhalten:

Fetthaltige Substanzen, kosmetische Öle (synthetisch und/oder natürlich), organische Lösungsmittel, sowohl nichtionisch als auch ionisch (u. a. sogenannte ionische Flüssigkeiten), hydrophile, lipophile oder amphiphile Verdicker, Enthärter, Feuchthaltemittel, Trübungsmittel, Stabilisatoren, Silikonöle und Silikonölderivate, Antschäumungsmittel, Parfum, Konservierungsmittel, an ionische, kationisch, nichtionische, zwitterionische Tenside, kosmetische Wirkstoffe, Füllstoffe, Polymere, Treibgase, Säuren und/oder Laugen, und jede beliebige Substanz die in der Kosmetik im allgemeinen verwendet wird.

**[0164]** Fetthaltige Substanzen können Öle oder Wachse oder Mischungen daraus sein. Mit dem Begriff Öl sind Substanzen & Verbindungen gemeint welche bei Raumtemperatur flüssig sind. Mit dem Begriff Wachse, sind Substanzen & Verbindungen gemeint welche eine feste oder halbfeste Konsistenz haben und deren Schmelzpunkt > 35°C liegt.

**[0165]** Der Begriff Öle beinhaltet Mineralöle (Paraffinöle), Pflanzenöle (wie z. B. Jojoba Öl), synthetische Öle wie z. B. Perhydroqualene, Fettalkohole, Fettsäuren oder Fettsäureester wie z. B. das C12-C15 alkyl benzoate im Handel unter dem Markennamen "Witconol TN" von der Fa. Witco, octyl palmitate, isopropyl lanolate und Triglyceride, eingeschlossen dem capric/caprylic acid triglycerides, Silikonöle (cyclomethicone and polydimethylsiloxanes, oder PDMS) oder Fluoro öle, and Polyalkylene.

**[0166]** Wachsbestandteile einer kosmetischen Formulierung können z. B. Paraffin Wachs, Carnauba Wachs, Bienenwachs, oder Hydrogeniertes Ricinusöl sein.

**[0167]** Zu den möglichen organischen Lösungsmitteln gehören unter anderem niedere Alkohole und Polyole. Polyole können z. B. aus den folgenden Substanzen/Substanzklassen ausgewählt sein: Glycerin, Glykolether, Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Dipropylenglykol, Diethylenglykol.

**[0168]** Hydrophile Verdicker welche in Kombination mit dem erfindungsgemäßen UV-Schutzmittel kombiniert werden können, sind beispielhaft aus der Gruppe der folgenden ausgewählt: Carboxyvinylpolymere wie z. B. Carbopole (carbomere) der Fa. Noveon sowie Pemulen-Produkte (acrylate/C10-C30-alkylacrylate copolymer); Polyacrylamide, wie z. B. das quervernetzte copolymer mit dem Handelsnamen Sepigel 305 (CTFA name: polyacrylamide/C13-14 isoparaffin/Laureth 7) oder Simulgel 600 (CTFA name: acrylamide/sodium acryloyldimethyltaurate copolymer/isohehexadecane/polysorbate 80) der Fa. SEPPIC; 2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäurepolymer und Copolymer, welches optional quervernetzt oder neutralisiert sein kann wie z. B. poly(2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure) vertrieben unter dem Handelsnamen "Hostacerin AMPS" (CTFA name: ammonium polyacrylidimethyltauramide); Cellulose-basierte Derivate wie z. B. die Hydroxyethylcellulose; Polysaccharide und im besonderen Xanthan Gummi; und Mischungen daraus.

**[0169]** Im folgenden genannte lipophile Verdicker können auch in Kombination mit der erfindungsgemäßen Substanz eingesetzt werden z. B.: Modifizierte Tonerde wie z. B. Hectorite deren Derivate.

**[0170]** Folgende kosmetischen Wirkstoffe können alleine oder in Kombination eingesetzt werden: Schadstoffabweisende und/oder Radikalfänger;

Hautaufhellende und/oder Hautbräunende Mittel;  
 Anti-glycation Wirkstoff;  
 NO-Sythese Inhibitoren;  
 Wirkstoffe zur Stimulation der Synthese von dermalen und epidermalen Makromolekülen und/oder zum Schutze des Abbaus dieser Verbindungen  
 Wirkstoffe zur Stimulation der Fibroblastenproliferation;  
 Wirkstoffe zur Stimulation der Keratinocytenproliferation;  
 Muklelentspannende Wirkstoffe;  
 Spannungsaufbauende und reduzierende Wirkstoffe;  
 Hautschuppenabtragende Wirkstoffe;  
 Feuchthaltemittel;  
 Antientzündliche Wirkstoffe;  
 Wirkstoffe welche positive auf den Energiemetabolismus der Zelle wirken;  
 Insektenabwehrende Mittel;  
 Substanz P oder CGRP Antagonisten.

**[0171]** Emulgatoren welche besonders bevorzugt zum Einsatz für die Herstellung von WO/Emulsionen und Cremes kommen sind unter anderem folgende:

Sorbitan glycerin und/oder Zuckeralkylester oder Ether; Siliconenseide, wie z. B. Mischung aus Dimethicone copolyol, vertrieben unter dem Handelsnamen "DC 5225 C" von der Fa. Dow Corning, und Alkyldimethicone Copolyole wie z. B. das Laurylmethicone copolyol vertrieben unter dem Handelsnamen "Dow Corning 5200 Formulation Aid" von der Fa. Dow Corning; Cetyldimethicone copolyol, wie z. B. das Handelsprodukt Abil EM 90R von der Fa. Goldschmidt, Mischung aus Cetyldimethicone copolyol, bestehend aus Polyglyceryl isostearate (4 mol) und Hexyl laurate, vertrieben unter dem Handelsnamen Abil WE 09 von der Fa. Goldschmidt.

**[0172]** Einer oder mehrere Coemulgatoren können außerdem in Kombination verwendet Polyolalkylester z. B. Glycerin und/oder Sorbitanester, z. B.: Polyglyceryl isostearate welches im Handel unter dem Namen Isolan GI 34 von der Fa. Goldschmidt vertrieben wird; Sorbitan isostearate, wie z. B. vertrieben unter dem Namen Arlacel 987 von der Fa. Unigema (Croda); Sorbitan glyceryl isostearate, vertrieben unter dem Handelsnamen Arlacel 986 von der Fa. UUUniqema (Croda) und Mischungen daraus.

**[0173]** Beispielhaft als Emulgatoren für O/W Emulsionen eignen sich nichtionische emulgatoren wie z. B. ethoxylierte (im speziellen polyethoxylierte) Fettsäureester des Glycerins, Ethoxylierte Sorbitanfettsäureester; Ethylen und/oder Propylenoxylierte Fettsäureester, von Zucker, wie z. B. Sucrose Stearate; Fettalkoholether des Zuckers, wie z. B. Polyalkylglucoside (APG) wie z. B. Decylglucoside und Laurylglucoside wie z. B. unter dem Handelsnamen Plantaren von der Fa. Cognis erhältlich. Enthalten sein können auch Cetostearyl glucoside pur oder als Mischung wie z. B. in dem Handelsprodukt Montanov 68 von der Fa. Seppic; TegoCare CG 90 (Fa. Goldschmidt); Emulgade KE3302 (Cognis/Henkel). Mögliche O/W Emulgatoren bilden auch Verbindungen der Arachidyl glucoside, wie z. B. als Mischung mit Arachidyl alcohol, Behenyl alcohol und Arachidyl glucoside, vertrieben unter dem Handelsnamen Montanov 202 von der Fa. SEPIC.

**[0174]** Zusammensetzungen enthaltend das erfindungsgemäße UV-Schutzmittel haben ein breites Einsatzgebiet speziell in der pflegenden und dekorativen Kosmetik. Diese sind geeignet zum Schutze der Haut, der Lippen, des Haares, der Kopfhaut, der Hände, der Nägel, Augenbrauen, der Augenlider, im speziellen zum Schutze der beschriebenen Areale vor photo-und oder oxidativ induziertem Stress.

**[0175]** Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicapryl-ether.

**[0176]** Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

**[0177]** Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

**[0178]** Vorteilhaft kann auch die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

**[0179]** Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

**[0180]** Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

**[0181]** Die wässrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diöle oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z. B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z. B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

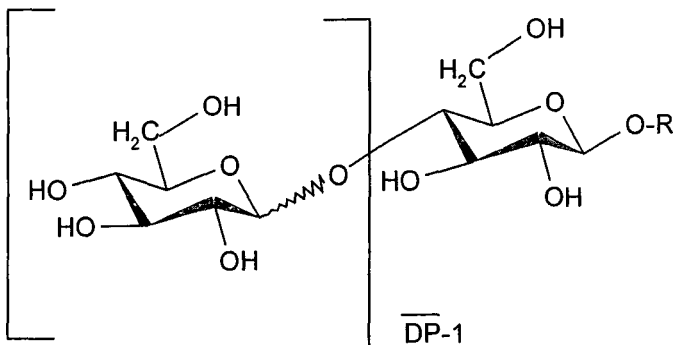
**[0182]** Insbesondere werden Gemisch der vorstehend genannten Lösemittel verwendet. Bei alkoholischen Lösemitteln kann Wasser ein weiterer Bestandteil sein.

**[0183]** Erfindungsgemäße Emulsionen sind vorteilhaft und enthalten z. B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Formulierung verwendet wird.

**[0184]** In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen hydrophile Tenside.

**[0185]** Die hydrophilen Tenside werden bevorzugt gewählt aus der Gruppe der Alkylglucoside, der Acyllactylate, der Betaine sowie der Cocoamphoacetate.

**[0186]** Die Alkylglucoside werden ihrerseits vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Alkylglucoside, welche sich durch die Strukturformel



auszeichnen, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt und wobei  $\overline{DP}$  einen mittleren Glucosylierungsgrad von bis zu 2 bedeutet.

**[0187]** Der Wert  $\overline{DP}$  repräsentiert den Glucosidierungsgrad der erfindungsgemäß verwendeten Alkylglucoside und ist definiert als

$$\overline{DP} = \frac{p_1}{100} \cdot 1 + \frac{p_2}{100} \cdot 2 + \frac{p_3}{100} \cdot 3 + \dots = \sum \frac{p_i}{100} \cdot i$$

**[0188]** Dabei stellen  $p_1, p_2, p_3 \dots$  bzw.  $p_i$  den Anteil der einfach, zweifach dreifach ... i-fach glucosylierten Produkte in Gewichtsprozenten dar. Erfindungsgemäß vorteilhaft werden Produkte mit Glucosylierungsgraden von 1–2, insbesondere vorteilhaft von 1, 1 bis 1,5, ganz besonders vorteilhaft von 1,2–1,4, insbesondere von 1,3 gewählt.



**[0199]** Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen können in verschiedenen Formen vorliegen. So können sie z. B. eine Lösung, eine wasserfreie Zubereitung, eine Emulsion oder Mikroemulsion vom Typ Wasser-in-Öl (W/O) oder vom Typ Öl-in-Wasser (O/W), eine multiple Emulsion, beispielsweise vom Typ Wasser-in-Öl-in-Wasser (W/O/W), ein Gel, einen festen Stift, eine Salbe oder auch ein Aerosol darstellen. Es ist auch vorteilhaft, Ectoine in verkapselter Form darzureichen, z. B. in Kollagenmatrices und anderen üblichen Verkapselungsmaterialien, z. B. als Celluloseverkapselungen, in Gelatine, Wachsmatrices oder liposomal verkapselt. Insbesondere Wachsmatrices wie sie in der DE-OS 43 08 282 beschrieben werden, haben sich als günstig herausgestellt. Bevorzugt werden Emulsionen. O/W-Emulsionen werden besonders bevorzugt. Emulsionen, W/O-Emulsionen und O/W-Emulsionen sind in üblicher Weise erhältlich.

**[0200]** Als Emulgatoren können beispielsweise die bekannten W/O- und O/W-Emulgatoren verwendet werden. Es ist vorteilhaft, weitere übliche Coemulgatoren in den erfindungsgemäßen bevorzugten O/W-Emulsionen zu verwenden.

**[0201]** Als erfindungsgemäß besonders bevorzugter Emulgator für O/W-Emulsionen hat sich das Handelsprodukt Ceralution C (Geminitsid) der Firma Sasol erwiesen.

**[0202]** Erfindungsgemäß vorteilhaft werden als Co-Emulgatoren beispielsweise O/W-Emulgatoren gewählt, vornehmlich aus der Gruppe der Substanzen mit HLB-Werten von 11–16, ganz besonders vorteilhaft mit HLB-Werten von 14,5–15,5, sofern die O/W-Emulgatoren gesättigte Reste R und R' aufweisen. Weisen die O/W-Emulgatoren ungesättigte Reste R und/oder R' auf, oder liegen Isoalkylderivate vor, so kann der bevorzugte HLB-Wert solcher Emulgatoren auch niedriger oder darüber liegen.

**[0203]** Es ist von Vorteil, die Fettalkoholethoxylate aus der Gruppe der ethoxylierten Stearylalkhole, Cetylalkohole, Cetylstearylalkohole (Cetearylalkohole) zu wählen. Insbesondere bevorzugt sind: Polyethylenglycol(13)stearylether (Steareth-13), Polyethylenglycol(14)stearylether (Steareth-14), Polyethylenglycol(15)stearylether (Steareth-15), Polyethylenglycol(16)stearylether (Steareth-16), Polyethylenglycol(17)stearylether (Steareth-17), Polyethylenglycol(18)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-19), Polyethylenglycol(20)stearylether (Steareth-20), Polyethylenglycol(12)isostearylether (Isosteareth-12), Polyethylenglycol(13)isostearylether (Isosteareth-13), Polyethylenglycol(14)isostearylether (Isosteareth-14), Polyethylenglycol(15)isostearylether (Isosteareth-15), Polyethylenglycol(16)isostearylether (Isosteareth-16), Polyethylenglycol(17)isostearylether (Isosteareth-17), Polyethylenglycol(18)isostearylether (Isosteareth-18), Polyethylenglycol(19)isostearylether (Isosteareth-19), Polyethylenglycol(20)isostearylether (Isosteareth-20), Polyethylenglycol(13)cetylether (Ceteth-13), Polyethylenglycol(14)cetylether (Ceteth-14), Polyethylenglycol(15)cetylether (Ceteth-15), Polyethylenglycol(16)cetylether (Ceteth-16), Polyethylenglycol(17)cetylether (Ceteth-17), Polyethylenglycol(18)cetylether (Ceteth-18), Polyethylenglycol(19)cetylether (Ceteth-19), Polyethylenglycol(20)cetylether (Ceteth-20), Polyethylenglycol(13)isocetylether (Isoceteth-13), Polyethylenglycol(14)isocetylether (Isoceteth-14), Polyethylenglycol(15)isocetylether (Isoceteth-15), Polyethylenglycol(16)isocetylether (Isoceteth-16), Polyethylenglycol(17)isocetylether (Isoceteth-17), Polyethylenglycol(18)isocetylether (Isoceteth-18), Polyethylenglycol(19)isocetylether (Isoceteth-19), Polyethylenglycol(20)isocetylether (Isoceteth-20), Polyethylenglycol(12)oleylether (Oleth-12), Polyethylenglycol(13)oleylether (Oleth-13), Polyethylenglycol(14)oleylether (Oleth-14), Polyethylenglycol(15)oleylether (Oleth-15), Polyethylenglycol(12)laurylether (Laurereth-12), Polyethylenglycol(12)isolaurylether (Isolaureth-12), Polyethylenglycol(13)cetylstearylether (Cetearereth-13), Polyethylenglycol(14)cetylstearylether (Cetearereth-14), Polyethylenglycol(15)cetylstearylether (Cetearereth-15), Polyethylenglycol(16)cetylstearylether (Cetearereth-16), Polyethylenglycol(17)cetylstearylether (Cetearereth-17), Polyethylenglycol(18)cetylstearylether (Cetearereth-18), Polyethylenglycol(19)cetylstearylether (Cetearereth-19), Polyethylenglycol(20)cetylstearylether (Cetearereth-20).

**[0204]** Es ist ferner von Vorteil, die Fettsäureethoxylate ausfolgender Gruppe zu wählen: Polyethylenglycol(20)stearat, Polyethylenglycol(21)stearat, Polyethylenglycol(22)stearat, Polyethylenglycol(23)stearat, Polyethylenglycol(24)stearat, Polyethylenglycol(25)stearat, Polyethylenglycol(12)isostearat, Polyethylenglycol(13)isostearat, Polyethylenglycol(14)isostearat, Polyethylenglycol(15)isostearat, Polyethylenglycol(16)isostearat, Polyethylenglycol(17)isostearat, Polyethylenglycol(18)isostearat, Polyethylenglycol(19)isostearat, Polyethylenglycol(20)isostearat, Polyethylenglycol(21)isostearat, Polyethylenglycol(22)isostearat, Polyethylenglycol(23)isostearat, Polyethylenglycol(24)isostearat, Polyethylenglycol(25)isostearat, Polyethylenglycol(12)oleat, Polyethylenglycol(13)oleat, Polyethylenglycol(14)oleat, Polyethylenglycol(15)oleat, Polyethylenglycol(16)oleat, Polyethylenglycol(17)oleat, Polyethylenglycol(18)oleat, Polyethylenglycol(19)oleat, Polyethylenglycol(20)oleat,

**[0205]** Als ethoxylierte Alkylethercarbonsäure bzw. deren Salz kann vorteilhaft das Natriumlaureth-11-carbo-

xylat verwendet werden. Als Alkylethersulfat kann Natrium Laureth1-4sulfat vorteilhaft verwendet werden. Als ethoxyliertes Cholesterinderivat kann vorteilhaft Polyethylenglycol(30)Cholesterylether verwendet werden. Auch Polyethylenglycol(25)Sojasterol hat sich bewährt. Als ethoxylierte Triglyceride können vorteilhaft die Polyethylenglycol(60) Evening Primrose Glycerides verwendet werden (Evening Primrose = Nachtkerze).

**[0206]** Weiterhin ist von Vorteil, die Polyethylenglycolglycerinfettsäureester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(21)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(22)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(23)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(6)glycerylcaprat/cprinat, Polyethylenglycol(20)glyceryloleat, Polyethylenglycol(20)glycerylisostearat, Polyethylenglycol(18)glyceryloleat(cocoat zu wählen).

**[0207]** Es ist ebenfalls günstig, die Sorbitanester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)sorbitanmonolaurat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonostearat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonoistearat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonopalmitat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonooleat zu wählen.

**[0208]** Als fakultative, dennoch erfindungsgemäß gegebenenfalls vorteilhafte W/O-Emulgatoren können eingesetzt werden:

Fettalkohole mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, Monoglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atome, Diglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Monoglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Diglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Propylenglycolester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen sowie Sorbitanester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen.

**[0209]** Insbesondere vorteilhafte W/O-Emulgatoren sind Glycerylmonostearat, Glycerylmonoistearat, Glycerylmonomyristat, Glycerylmonooleat, Diglycerylmonostearat, Diglycerylmonoistearat, Propylenglycolmonostearat, Propylenglycolmonoistearat, Propylenglycolmonocaprylat, Propylenglycolmonolaurat, Sorbitanmonoistearat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonocaprylat, Sorbitanmonooleat, Saccharosedistearat, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol, Behenylalkohol, Isobehenylalkohol, Selachylalkohol, Chimylalkohol, Polyethylenglycol(2)stearylether (Steareth-2), Glycerylmonolaurat, Glycerylmonocaprinat, Glycerylmonocaprylat.

**[0210]** Erfindungsgemäß bevorzugte Zubereitungen eignen sich besonders zum Schutz menschlicher Haut gegen UV-induzierte Alterungsprozesse sowie vor oxidativem Stress, d. h. gegen Schädigungen durch Radikale, wie sie z. B. durch Sonneneinstrahlung, Wärme oder andere Einflüsse erzeugt werden. Dabei liegt sie in verschiedenen, für diese Anwendung üblicherweise verwendeten Darreichungsformen vor. So kann sie insbesondere als Lotion oder Emulsion, wie als Creme oder Milch (O/W, W/O, O/W/O, W/O/W), in Form ölig-alkoholischer, ölig-wässriger oder wässrig-alkoholischer Gele bzw. Lösungen, als feste Stifte vorliegen oder als Aerosol konfektioniert sein.

**[0211]** Die Zubereitung kann kosmetische Adjuvantien enthalten, welche in dieser Art von Zubereitungen üblicherweise verwendet werden, wie z. B. Verdickungsmittel, weichmachende Mittel, Befeuchtungsmittel, grenzflächenaktive Mittel, Emulgatoren, Konservierungsmittel, Mittel gegen Schaumbildung, Parfums, Wachse, Lanolin, Treibmittel, Farbstoffe und/oder Pigmente, welche das Mittel selbst oder die Haut färben, und andere in der Kosmetik gewöhnlich verwendete Ingredienzien.

**[0212]** Man kann als Dispersions- bzw. Solubilisierungsmittel ein Öl, Wachs oder sonstigen Fettkörper, einen niedrigen Monoalkohol oder ein niedriges Polyol oder Mischungen davon verwenden. Zu den besonders bevorzugten Monoalkoholen oder Polyolen zählen Ethanol, i-Propanol, Propylenglykol, Glycerin und Sorbit.

**[0213]** Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist eine Emulsion, welche als Schutzcreme oder -milch vorliegt und außer der oder den Verbindungen der Formel I beispielsweise Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester, insbesondere Triglyceride von Fettsäuren, Lanolin, natürliche und synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser enthält.

**[0214]** Nachfolgend seien hier noch einzelne Emulgatoren beispielhaft für die beschriebenen chemischen Substanzklassen genannt die in Kombination mit dem erfindungsgemäßen Produkt zur Herstellung von Zube-

reitungen zum Schutz der Haut und der Haare eingesetzt werden können.

Die nachfolgenden Produkte sind Handelsmarken der Fa. Degussa Goldschmidt:

Abil Care 85	Dimethicone Copolyol(and)Caprylic/Capric Triglycerides
Abil EM 90	Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone
Abil EM 97	Bis-PEG/PPG-14/14 Dimethicone (and) Cyclopentasiloxane
Abil WE 09	Polyglyceryl-4 Isostearate (and) Cetyl Dimethicone Copolyol (and) Hexyl Laurate
Tego Care 150	GlycerylStearate(and)Steareth-25(and)Ceteth-20(and)StearylAlcohol
Tego Care 215	Ceteareth-15 (and) Glyceryl Stearate
Tego Care 450	Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate
Tego Care CG 90	Cetearyl Glucoside
Tego Care PS	Methyl Glucose Sesquistearate
TEGO Care 165	Glyceryl Stearate (and) PEG-100 Stearate
ISOLAN GPS	Polyglyceryl-4 Diisostearate and Polyhydroxystearate Sebacate
TEGO Care CE 40	Cetearyl Alcohol; Palmitamidopropyltrimonium Chloride
TEGO SIS 40	PEG-40 Sorbitanperisostearate

Die nachfolgenden Produkte sind Handelsmarken der Fa. Cognis Deutschland:

Emulgade F	Cetearyl Alcohol (and) PEG-40 Castor Oil (and) Sodium Sulfate
Emulgade 1000Ni	Cetearyl Alcohol(and)Ceteareth-20
Emulgade CM	Cetearyl Isononanoate (and) Ceteareth-20 (and) Cetearyl Alcohol (and) Glyceryl Stearate (and) Glycerin (and) Ceteareth-12 (and) Cetyl Palmitate
Eumulgin VL 75	Lauryl Glucoside(and)Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate(and)Glycerin
Emulgade sucro	Sucrose Polystearate (and) Hydrogenated Polyisobutene
Eumulgin SG	Sodium Stearoyl Glutamate
Dehymuls HRE-7	PEG-7 Hydrogenated Castor Oil
Dehymuls LE	PEG-30 Dipolyhydroxystearate
Dehymuls PGPH	Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate

Die nachfolgenden Produkte sind Handelsmarken der Uniqema, Belgien

ARLATONE 2121	Sorbitan Stearate (and) Sucrose Coccoate
ARLATONE LC	Sorbitan Stearate (and) Sorbityl Laurate ARLATONE V-100 Steareth-100 (and) Steareth-2 (and) Glyceryl Stearate Citrate (and) Sucrose (and) Mannan (and) Xanthan Gum
ARLATONE V-175	Sucrose Palmitate (and) Glyceryl Stearate (and) Glyceryl Stearate Citrate (and) Sucrose (and) Mannan (and) Xanthan Gum
ARLACEL 1689V	Sorbitane Oleate (and) Polyglyceryl-3 Polyricinoleate
ARLACEL 1690	Sorbitan Isostearate (and) Polyglyceryl-3 Polyricinoleate
ARLACEL 186	Glyceryl Oleate (and) Propylene Glycol
ARLACEL 481V	Sorbitan Oleate (and) Hydrogenated Castor Oil (and) Beeswax (and) Stearic Acid
ARLACEL 582	Sorbitan Isostearate (and) PEG-2 Hydrogenated Castor Oil (and) Ozokerite (and) Hydrogenated Castor Oil Solid
ARLACEL 83V	Sorbitan Sesquioleate
ARLACEL 986	Sorbitan Isostearate (and) Hydrogenated Castor Oil (and) Beeswax (and) Stearic Acid
ARLACEL 987	Sorbitan Isostearate
ARLACEL 989	PEG-7 Hydrogenated Castor Oil
ARLACEL P135	PEG-30 Dipolyhydroxystearate
PRISORINE 3700	Polyglyceryl-3 Diisostearate
PRISORINE 3791	Polyglyceryl-2 Isostearate
SPAN 20	Sorbitan Laurate
SPAN 80V	Sorbitan Oleate
SPAN 85V	Pharma Sorbitan Trioleate Liquid

Die nachfolgenden Produkte sind Handelsmarken der Fa. Tri-K Ind.:

Biobase EP	Glyceryl Stearate, Cetearyl Alcohol, Sodium Stearoyl Lactylate, Lecitin
Biobase RS	Glyceryl Stearate, Cetearyl Alcohol, Sodium Stearoyl Lactylate, Tocopherol

Die nachfolgenden Produkte sind Handelsmarken der Fa Varma FarmaCosmetica Srl

Emulvama AGC	Glyceryl Stearate, Cetearyl Alcohol, Stearic Acid, Sodium Cocoyl Glutamate
Emulvama AGC	Glyceryl Stearate, Cetearyl Alcohol, Stearic Acid, Sodium Cocoyl Glutamate
Emulvama AGW	Sodium Cocoyl Glutamate, Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein, Disodium Capryloyl Glutamate, Potassium Cocoyl PCA

**[0215]** Weitere bevorzugte Ausführungsformen stellen ölige Lotionen auf Basis von natürlichen oder synthetischen Ölen und Wachsen, Lanolin, Fettsäureestern, insbesondere Triglyceriden von Fettsäuren, oder ölig-alkoholische Lotionen auf Basis eines Niedrigalkohols, wie Ethanol, oder eines Glycerols, wie Propylenglykol, und/oder eines Polyols, wie Glycerin, und Ölen, Wachsen und Fettsäureestern, wie Triglyceriden von Fettsäuren, dar.

**[0216]** Die erfindungsgemäße Zubereitung kann auch als alkoholisches Gel vorliegen, welches einen oder mehrere Niedrigalkohole oder -polyole, wie Ethanol, Propylenglykol oder Glycerin, und ein Verdickungsmittel, wie Kieselerde umfaßt. Die ölig-alkoholischen Gele enthalten außerdem natürliches oder synthetisches Öl oder Wachs.

**[0217]** Die festen Stifte bestehen aus natürlichen oder synthetischen Wachsen und Ölen, Fettalkoholen, Fettsäuren, Fettsäureestern, Lanolin und anderen Fettkörpern.

**[0218]** Ist eine Zubereitung als Aerosol konfektioniert, verwendet man in der Regel die üblichen Treibmittel, wie Alkane, Fluoralkane und Chlorfluoralkane.

**[0219]** Die kosmetische Zubereitung kann auch zum Schutz der Haare gegen fotochemische Schäden verwendet werden, um Veränderungen von Farbnuancen, ein Entfärben oder Schäden mechanischer Art zu verhindern. In diesem Fall erfolgt geeignet eine Konfektionierung als Shampoo, Lotion, Gel oder Emulsion zum Ausspülen, wobei die jeweilige Zubereitung vor oder nach dem Shamponieren, vor oder nach dem Färben oder Entfärben bzw. vor oder nach der Dauerwelle aufgetragen wird. Es kann auch eine Zubereitung als Lotion oder Gel zum Frisieren und Behandeln, als Lotion oder Gel zum Bürsten oder Legen einer Wasserwelle, als Haarlack, Dauerwellenmittel, Färbe- oder Entfärbemittel der Haare gewählt werden. Die Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften kann verschiedene, in diesem Mitteltyp verwendete Adjuvantien enthalten, wie Grenzflächenaktive Mittel, Verdickungsmittel, Polymere, weichmachende Mittel, Konservierungsmittel, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel, Silikonderivate, Öle, Wachse, Antifettmittel, Farbstoffe und/oder Pigmente, die das Mittel selbst oder die Haare färben oder andere für die Haarpflege üblicherweise verwendete Ingredienzien.

**[0220]** Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung näher, ohne den Schutzbereich zu beschränken. Insbesondere sind die in den Beispielen beschriebenen Merkmale, Eigenschaften und Vorteile der den betreffenden Beispielen zugrunde liegenden Verbindungen auch auf andere nicht im Detail aufgeführte, aber unter den Schutzbereich fallende Stoffe und Verbindungen anwendbar, sofern an anderer Stelle nicht gegenteiliges gesagt wird. Im Übrigen ist die Erfindung im gesamten beanspruchten Bereich ausführbar und nicht auf die hier genannten Beispiele beschränkt.

**[0221]** Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

## Beispiele

Beispiel 1a Herstellung von nano-TiO<sub>2</sub>

**[0222]** 710 mL Natriumtitanat (Gehalt 100 g TiO<sub>2</sub>/L), erhalten durch Umsetzung von Metatitansäure mit Natronlauge, wird mit 100 mL Wasser verdünnt und durch Zugabe von Salzsäure unter Bildung von Titandioxid (Rutil) bei pH 2,5 zersetzt. Dieses durch die Zersetzung erhaltene partikuläre Titandioxid wird unter Zugabe von 115 mL 30%iger Salzsäure peptisiert und durch weitere Wasserzugabe auf 1000 mL-Gesamtvolumen ergänzt. Die Peptisation erfolgt in einem geschlossenen Glaskolben bei 105°C über einem Zeitraum von 2 h. Das Produkt zeigt nadelförmige Kristallite.

Beispiel 1b Herstellung von nano-TiO<sub>2</sub>

**[0223]** Das Versuchsprodukt aus Beispiel 1a wird auf eine Filtratleitfähigkeit kleiner 100 µS/cm gewaschen und getrocknet.

Beispiel 2a Beschichtung von Nano-TiO<sub>2</sub> mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**[0224]** 1 L des Versuchsproduktes aus Beispiel 1a wird nach Beendigung der Peptisierung mit Natronlauge auf pH = 7 eingestellt und auf 80°C erhitzt. Anschließend werden 40 mL Natriumaluminat – Lösung (Gehalt entspricht 300 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L) bei konstantem pH-Wert (pH = 7; Regelung durch Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird bei pH = 7 und 80°C 2 Stunden gerührt.

Beispiel 2b Beschichtung von Nano-TiO<sub>2</sub> mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**[0225]** Das Versuchsprodukt aus Beispiel 2a wird auf eine Filtratleitfähigkeit kleiner 100 µS/cm gewaschen und getrocknet.

Beispiel 3a Beschichtung von Nano-TiO<sub>2</sub> mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und anschließend MnO<sub>2</sub>

**[0226]** 1 L des Versuchsproduktes aus Beispiel 2a werden auf 80°C erhitzt. Anschließend werden 100 mL einer MnSO<sub>4</sub>-Lösung (2 g Mn/L) bei konstantem pH-Wert (pH = 7; Regelung durch Zugabe von NaOH) zugegeben. Die Suspension wird für weitere 30 min gerührt. Das Produkt wird anschließend auf eine Filtratleitfähigkeit kleiner 100 µS/cm gewaschen und getrocknet.

Beispiel 3b Beschichtung von Nano-TiO<sub>2</sub> mit MnO<sub>2</sub> und anschließend Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**[0227]** 1 L des Versuchsproduktes aus Beispiel 1a wird nach Beendigung der Peptisierung auf 80°C erhitzt. Anschließend werden 100 mL einer MnSO<sub>4</sub>-Lösung (2 g Mn/L) zugegeben. Nach einer Rührzeit von 30 min wird die Suspension mit Natronlauge auf pH = 7 eingestellt. Anschließend werden 40 mL Natriumaluminat – Lösung (entsprechend 300 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L) bei konstantem pH-Wert (pH = 7; Regelung durch Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird bei pH = 7 und 80°C 2 Stunden gerührt. Anschließend wird das Produkt auf eine Filtratleitfähigkeit kleiner 100 µS/cm gewaschen und getrocknet.

Beispiel 3c Beschichtung von Nano-TiO<sub>2</sub> mit einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MnO<sub>2</sub>-Mischung

**[0228]** 1 L des Versuchsproduktes aus Beispiel 1a werden auf 80°C erhitzt und mit Natronlauge auf pH = 7 neutralisiert. Anschließend werden gleichzeitig 40 mL Natriumaluminat-Lösung (entsprechend 300 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L) und 100 mL einer MnSO<sub>4</sub>-Lösung (2 g Mn/L) bei konstantem pH-Wert (pH = 7; Regelung durch Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird bei pH = 7 und 80°C 2 Stunden gerührt. Anschließend wird das Produkt auf eine Filtratleitfähigkeit kleiner 100 µS/cm gewaschen und getrocknet.

Beispiel 3d Beschichtung von Nano-TiO<sub>2</sub> mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und anschließend Manganphosphat

**[0229]** 1 L des Versuchsproduktes aus Beispiel 2a werden auf 80°C erhitzt. Anschließend werden gleichzeitig 100 mL einer MnSO<sub>4</sub>-Lösung (2 g Mn/L) und 100 mL einer Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung (4 g Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/L) bei konstantem pH-Wert (pH = 7; Regelung durch Zugabe von NaOH/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zugegeben. Die Suspension wird für weitere 30 min gerührt. Das Produkt wird anschließend auf eine Filtratleitfähigkeit kleiner 100 µS/cm gewaschen und getrocknet.

Beispiel 4a Beschichtung von Nano-TiO<sub>2</sub> mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und anschließend MnO<sub>2</sub>

**[0230]** 1 L des Versuchsproduktes aus Beispiel 2a werden auf 80°C erhitzt. Anschließend werden 100 mL einer MnSO<sub>4</sub>-Lösung (5 g Mn/L) bei konstantem pH-Wert (pH = 7; Regelung durch Zugabe von NaOH) zugegeben. Die Suspension wird für weitere 30 min gerührt. Das Produkt wird anschließend auf eine Filtratleitfähigkeit kleiner 100 µS/cm gewaschen und getrocknet.

Beispiel 4b Beschichtung von Nano-TiO<sub>2</sub> mit MnO<sub>2</sub> und anschließend Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**[0231]** 1 L des Versuchsproduktes aus Beispiel 1a wird nach Beendigung der Peptisierung auf 80°C erhitzt. Anschließend werden 100 mL einer MnSO<sub>4</sub>-Lösung (5 g Mn/L) zugegeben. Nach einer Rührzeit von 30 min wird die Suspension mit Natronlauge auf pH = 7 eingestellt. Anschließend werden 40 mL Natriumaluminat-Lösung (entsprechend 300 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L) bei konstantem pH-Wert (pH = 7; Regelung durch Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird bei pH = 7 und 80°C 2 Stunden gerührt. Anschließend wird das Produkt auf eine Filtratleitfähigkeit kleiner 100 µS/cm gewaschen und getrocknet.

Beispiel 4c Beschichtung von Nano-TiO<sub>2</sub> mit einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MnO<sub>2</sub>-Mischung

**[0232]** 1 L des Versuchsproduktes aus Beispiel 1a werden auf 80°C erhitzt und mit Natronlauge auf pH = 7 neutralisiert. Anschließend werden gleichzeitig 40 mL Natriumaluminat-Lösung (entsprechend 300 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L) und 100 mL einer MnSO<sub>4</sub>-Lösung (5 g Mn/L) bei konstantem pH-Wert (pH = 7; Regelung durch Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird bei pH = 7 und 80°C 2 Stunden gerührt. Anschließend wird das Produkt auf eine Filtratleitfähigkeit kleiner 100 µS/cm gewaschen und getrocknet.

## Beispiel 5a Temperung

**[0233]** 100 g des Versuchsproduktes aus Beispiel 2b werden 2 h bei 400°C getempert.

## Beispiel 5b Temperung

**[0234]** 100 g des Versuchsproduktes aus Beispiel 3a werden 2 h bei 400°C getempert.

## Beispiel 5c Temperung

**[0235]** 100 g des Versuchsproduktes aus Beispiel 4a werden 2 h bei 400°C getempert.

## Beispiel 5d Temperung

**[0236]** 100 g des Versuchsproduktes aus Beispiel 3d werden 2 h bei 400°C getempert.

Beispiel 6a: Beschichtung des nano-TiO<sub>2</sub> mit SiO<sub>2</sub> anschließend MnO<sub>2</sub>

**[0237]** 1 L der wässrigen, salzsauren Suspension des TiO<sub>2</sub> aus Beispiel 1b wird mit NaOH auf einen pH-Wert von 6,5 gebracht und auf 80°C erhitzt. Anschließend werden zu der Suspension 52 mL Wasserglaslösung (entsprechend 384 g SiO<sub>2</sub>/L) bei konstantem pH-Wert (pH = 6,5 ± 0,5; Regelung durch Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird bei pH = 6,8 und 80°C 2 Stunden gerührt. Anschließend werden bei 80°C 100 mL einer MnSO<sub>4</sub>-Lösung (5 g Mn/L) bei konstantem pH-Wert (pH = 7; Regelung durch Zugabe von NaOH) zugegeben. Die Suspension wird für weitere 30 min gerührt. Das Produkt wird anschließend auf eine Leitfähigkeit kleiner 100 µS/cm gewaschen und getrocknet.

Beispiel 6b: Beschichtung des nano-TiO<sub>2</sub> mit SiO<sub>2</sub> anschließend MnO<sub>2</sub>

**[0238]** 1 L der wässrigen, salzsauren Suspension des TiO<sub>2</sub> aus Beispiel 1b wird mit NaOH auf einen pH-Wert von 9,0 gebracht und auf 80°C erhitzt. Anschließend werden zu der Suspension 52 mL Wasserglaslösung (entsprechend 384 g SiO<sub>2</sub>/L) bei konstantem pH-Wert (pH = 9,0 ± 0,5; Regelung durch Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird bei pH = 6,8 und 80°C 2 Stunden gerührt. Anschließend werden bei 80°C 100 mL einer MnSO<sub>4</sub>-Lösung (5 g Mn/L) bei konstantem pH-Wert (pH = 7; Regelung durch Zugabe von NaOH) zugegeben. Die Suspension wird für weitere 30 min gerührt. Das Produkt wird anschließend auf eine Leitfähigkeit kleiner 100 µS/cm gewaschen und getrocknet.

Beispiel 6c: Beschichtung des nano-TiO<sub>2</sub> mit SiO<sub>2</sub> anschließend MnO<sub>2</sub>

**[0239]** 1 L der wässrigen, salzsauren Suspension des TiO<sub>2</sub> aus Beispiel 1b wird mit NaOH auf einen pH-Wert von 2,0 gebracht und auf 80°C erhitzt. Anschließend werden zu der Suspension 52 mL Wasserglaslösung (entsprechend 384 g SiO<sub>2</sub>/L) bei konstantem pH-Wert (pH = 2,0 ± 0,5, Regelung durch Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird bei pH = 6,8 und 80°C 2 Stunden gerührt. Anschließend werden bei 80°C 100 mL einer MnSO<sub>4</sub>-Lösung (5 g Mn/L) bei konstantem pH-Wert (pH = 7; Regelung durch Zugabe von NaOH) zugegeben. Die Suspension wird für weitere 30 min gerührt. Das Produkt wird anschließend auf eine Leitfähigkeit kleiner 100 µS/cm gewaschen und getrocknet.

Beispiel 6d: Beschichtung des nano-TiO<sub>2</sub> mit SiO<sub>2</sub> anschließend MnO<sub>2</sub>

**[0240]** 1 L der wässrigen, salzsauren Suspension des TiO<sub>2</sub> aus Beispiel 1b wird mit NaOH auf einen pH-Wert von 9,0 gebracht und auf 80°C erhitzt. Anschließend werden zu der Suspension 52 mL Wasserglaslösung (entsprechend 384 g SiO<sub>2</sub>/L) zugegeben. Der pH-Wert steigt dabei auf ca. 10,6 an. Nach erfolgter Zugabe wird durch Zugabe von Schwefelsäure auf pH 6,5 abgesenkt und danach bei pH = 6,8 und 80°C 2 Stunden gerührt.

**[0241]** Anschließend werden bei 80°C 100 mL einer MnSO<sub>4</sub>-Lösung (5 g Mn/L) bei konstantem pH-Wert (pH = 7; Regelung durch Zugabe von NaOH) zugegeben. Die Suspension wird für weitere 30 min gerührt. Das Produkt wird anschließend auf eine Leitfähigkeit kleiner 100 µS/cm gewaschen und getrocknet.

Beispiel 6e: Beschichtung des nano-TiO<sub>2</sub> mit SiO<sub>2</sub> (Vergleich zu 6a)

**[0242]** 1 L der wässrigen, salzsauren Suspension des TiO<sub>2</sub> aus Beispiel 1b wird mit NaOH auf einen pH-Wert von 6,5 gebracht und auf 80°C erhitzt. Anschließend werden zu der Suspension 52 ml Wasserglaslösung (entsprechend 384 g SiO<sub>2</sub>/L) bei konstantem pH-Wert (pH = 6,5 ± 0,5; Regelung durch Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird bei pH = 6,8 und 80°C 2 Stunden gerührt. Das Produkt wird anschließend auf eine Leitfähigkeit kleiner 100 µS/cm gewaschen und getrocknet.

## Vergleichsbeispiel 7

**[0243]** Die Mn-dotierte Titandioxidqualität Oxonica Optisol™ (aktuelles Marktprodukt der Firma Oxonica am Anmeldetag).

## Vergleichsbeispiel 8

**[0244]** Rutil TiO<sub>2</sub> mit einer BET 100 m<sup>2</sup>/g hergestellt, wie in WO 9960994, Example 3 beschrieben.

## Vergleichsbeispiel 9

**[0245]** Degussa P25 (Rutil/Anatas) mit einer BET von 50 m<sup>2</sup>/g.

## Beispiel 10: Charakterisierung der erfindungsgemäßen Produkte

**[0246]** Die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Produkte können insbesondere mit den folgenden Methoden nachgewiesen werden:

Methode 10a: Spinkonzentration von DPPH- bzw. TPA-haltigen Proben mittels continuous wave-EPR-Messung

**[0247]** Die radikalreduzierende Wirkung der erfindungsgemäßen Produkte kann beispielsweise am 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl(DPPH)-Radikal oder am 2,2,5,5-Tetramethyl-Pyrrolin-1-yloxyl-3-acetylene (TPA)-Radikal nachgewiesen werden.

## Nomenklatur:

**[0248]** Die Proben haben folgende Zuordnungen

Proben-Nr.	Probenbeschreibung
1	TiO <sub>2</sub> Rutil Grundkörper ohne Coating
2	Mikro-Rutil ohne Fe-Dotierung und ohne Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nachbehandlung mit 1% Mn-Dotierung, 700°C getempert
3	Mikro-Rutil mit 0,1% Fe-Dotierung und 12% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nachbehandlung
4	Mikro-Rutil mit 0,1% Fe-Dotierung und 12% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nachbehandlung
5	Mikro-Rutil ohne Fe-Dotierung und ohne Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nachbehandlung
6	Mikro-Rutil mit 0,1% Fe-Dotierung und 12% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nachbehandlung mit 0,2% Mn Auf-fällung
8	Mikro-Rutil mit 0,1% Fe-Dotierung und 12% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nachbehandlung mit 0,5% Mn Auf-fällung 2 h bei 400°C getempert
9	Mikro-Rutil mit 0,1% Fe-Dotierung und 12% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nachbehandlung mit 0,5% Mn Auf-fällung 2 h bei 800°C getempert
10	Optisol® von Oxonika; Batch 210
11	Eusolex® T-2000 Standardware Charge K92002673; Fa. Merck

## Messreihen:

Reihe 0: reine Pigmentproben

Reihe 1: DPPH + Pigmentprobe nach dreiminütiger Reaktionszeit

Reihe 2: TPA + Pigmentprobe nach dreiminütiger Reaktionszeit

Reihe 3: DPPH + Pigmentprobe nach 96 Stunden Reaktionszeit

## Probenvorbereitung:

**[0249]** Die Proben werden in perdeutertem Toluol suspendiert, so dass die Konzentration ca. 100 µM beträgt. Die DPPH und TPA-Lösungen werden ebenfalls 100 µM in perdeutertem Toluol angesetzt. Für die DPPH-Messreihe werden jeweils 60 µL der Proben mit 60 µL DPPH-Lsg. in einem Eppendorf-Cup vereint und 100 µL in ein EPR-Probenröhrchen überführt. Die so erhaltene EPR-Probe wird 3 Minuten mit Argon gesättigt. Die DPPH-Referenzprobe wird analog mit 60 µL perdeutertem Toluol angesetzt. Für die TPA-Messreihe wird ebenso verfahren. Die EPR-Messungen an den DPPH-haltigen Proben werden nach 96 Stunden Reaktionszeit wiederholt.

## Methode:

**[0250]** Unter identischen Messparametern ist die Intensität des erhaltenen continuous wave-EPR-Absorptionssignals von der Spinkonzentration der Probe abhängig. Das Integral des Absorptionssignals ist somit ein Maß für die Spinkonzentration der Probe. Aufgrund eines technischen Verstärkungsverfahrens wird allerdings die erste Ableitung des Absorptionsspektrums gemessen. Mittels einer Doppelintegration wird dann eine Aussage über die Spinkonzentration möglich. Es werden vergleichende Messungen zu einer Referenzprobe, die nur DPPH bzw. TPA enthält gegen Proben, die sowohl DPPH bzw. TPA als auch die Testsubstanzen enthalten gemessen. Die erhaltenen Doppelintegrale werden in Relation zueinander gesetzt. In jeder Messreihe wird die DPPH bzw. TPA-Referenzprobe dreimal gemessen und der arithmetische Mittelwert der Doppelintegrale benutzt.

## Messparameter:

**[0251]** Die Apektren werden auf einem Standard E500 Bruker X-Band cw-Spektrometer bei Raumtemperatur unter folgenden Parametern aufgenommen:

## REINE PIGMENTPROBEN: (Reihe 0)

T:	RT	freq.:	9,4283 GHz
field:	480 G–6500 G	delay:	8 s
points:	4096	scan:	1
microwave:	23 dB	receiver gain:	60 dB
mod. freq.:	100 kHz	mod. amp.:	1 G
time const.:	81,92 ms	conv. time:	81,92 ms
sweep time:	335,54 s	Q:	~2500–2700

## DPPH + PIGMENT nach 3 min Reaktion: (Reihe 1)

T:	RT	freq.:	9,4283 GHz
field:	480 G–6500 G	delay:	8 s
points:	4096	scan:	1
microwave:	23 dB	receiver gain:	60 dB
mod. freq.:	100 kHz	mod. amp.:	1 G
time const.:	81,92 ms	conv. time:	81,92 ms
sweep time:	335,54 s	Q:	~2500–2700

## TPA + PIGMENT nach 3 min Reaktion: (Reihe 2)

T:	RT	freq.:	9,4270 GHz
field:	3320 G–3390 G	delay:	3 s
points:	1024	scan:	10
microwave:	23 dB	receiver gain:	55 dB
mod. freq.:	100 kHz	mod. amp.:	1 G
time const.:	40,96 ms	conv. time:	40,96 ms
sweep time:	41,94 s	Q:	~2500–2700

## DPPH + Pigment nach 96 h Reaktion: (Reihe 3)

T:	RT	freq.:	9,4266 GHz
field:	3325 G–3395 G	delay:	3 s
points:	1024	scan:	5
microwave:	23 dB	receiver gain:	55 dB
mod. freq.:	100 kHz	mod. amp.:	0,5 G
time const.:	81,92 ms	conv. time:	81,96 ms
sweep time:	83,89 s	Q:	~2500–2900

Ergebnisse:

**[0252]** Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle bzw. [Fig. 1](#) zusammengefasst.

Tabelle: Spinkonzentration der untersuchten Proben

Probe	Reihe 1 [%]	Fehler [%]	Reihe 2 [%]	Fehler [%]	Reihe 3 [%]	Fehler [%]
1	79,68	20,88	85,98	22,53	71,58	18,78
2	53,00	13,89	103,20	27,03	110,9	29,05
3	36,33	9,52	89,13	23,35	73,70	19,31
4	62,15	16,28	93,79	24,57	97,88	25,64
5	50,18	13,15	87,27	22,86	99,46	26,06
6	25,06	6,56	91,85	24,07	67,66	17,73
8	39,43	10,33	99,23	26,00	44,22	11,58
9	37,43	9,81	93,14	24,40	96,41	25,26
10	53,96	14,14	96,22	25,21	107,30	28,12
11	52,55	13,77	88,92	23,30	116,60	30,56

## Methode 10b: Ranzimat-Test

**[0253]** 1,5 g  $\text{TiO}_2$  (s. Tabelle) werden mit 10,5 g Sojaöl nicht stabilisiert (Lieferant Gustav Hees) für 15 Minuten mittels Magnetrührer bei RT gerührt. Von den so erhaltenen Suspensionen werden jeweils 4 g zur Messung verwendet. (Die Proben werden bis zum Messbeginn kühl und dunkel gelagert).

**[0254]** Die jeweiligen Proben werden in ein Reaktionsgefäß in einen Rancimat 679 (Fa. Methrom) mit Auswerteeinheit und Schreiber überführt. (Reaktionstemperatur  $120^\circ\text{C}$ , Luftdruckfluß 15 Skalenteile.) Die Zersetzung des Sojaöls tritt je nach Zusatz ( $\text{TiO}_2$ ) früher oder später auf. Die Ermittlung dieser Zersetzungsprodukte im Vergleich zu reinem Sojaöl erfolgt durch die Detektion entstehender Gase welche im Luftstrom ausgetrieben und im Wasser gelöst werden, mittels Leitfähigkeitsmessung.

**[0255]** Somit kann ein relativer Schutzfaktor gegenüber reinem Sojaöl ermittelt werden.

Relativer Schutzfaktor Sojaöl unstabilisiert = 1

Relativer Schutzfaktor < 1 bedeutet Substanz ist prooxidativ

Relativer Schutzfaktor > 1 bedeutet Substanz ist antioxidativ

Probe	Relative Stabilität im Vergleich zu unstabilisiertem Sojaöl
Beispiel 2b	> 2,5
Beispiel 6e	> 2,5
Beispiel 7	0,35

## Methode 10c: Beurteilung der Produktfarbe

**[0256]** Die Beurteilung kann an einem Pulverpressling oder in einer Formulierung erfolgen. Die Beurteilung erfolgt mit einem Farbmeßgerät (z. B. Macbeth Spectralphotometer Color Eye 7000) bei der Lichtart D65/10° ohne Glanz. Aus den Remissionen wurden die Farbabstände  $\Delta L^*$  als Helligkeitsdifferenz der Probe im Bezug zu Beispiel 2b nach DIN 6174 berechnet.

Produktfarbe Pulverpressling (Delta L* nach DIN 6174)		
Titandioxidtyp		
Beispiel 1b		+0,9
Beispiel 2b		0 (Bezug)
Beispiel 3a		-4,7
Beispiel 3b		-6,1
Beispiel 3c		-5,5
Beispiel 3d		-7,2
Beispiel 4a		-7,8
Beispiel 4b		-9,8
Beispiel 4c		-5,1
Beispiel 5a		-0,3
Beispiel 5b		-6,4
Beispiel 5c		-8,9
Beispiel 5d		-10,4
Beispiel 6a		-3,7
Beispiel 6e		+1,5
Beispiel 7		-14,7
Beispiel 8		-29,2
Beispiel 9		-30,7

## Methode 10d: UV Absorption eines Lackes

## Herstellung der Lacke

**[0257]**

## Mahlpaste A:

Acrylat-Bindemittel (Macrynal SM 510 n; Fa. Cytec Surface Specialities)	36,30 g
Xylol/Methoxypropylacetat 2:1	43,27 g
Produkt	42,00 g

**[0258]** Alle Zutaten werden bis auf 0,05 g genau in eine 300 mL PE-Weithalsflasche eingewogen und mit 300 g (+/-3 g) Glasperlen (Durchmesser 2 mm) versetzt.

**[0259]** Nach kurzem Durchschütteln von Hand (ca. 10 sec.) werden die Kautexflaschen in eine Schüttelmaschine eingespannt und 90 min geschüttelt.

## Hilfsmittellösung B:

Dibutylzinn(IV)dilaurat (Mark DBTL; Fa. Crompton Vinyl Additives) (1%ig in Xylol)	0,94 g
Diethylethanolamin	1,68 g
Silikonöl L 050; Fa. Wacker Chemie	4,41 g
Solvesso 100; Fa. Exxon Mobiole Chemical	24,67 g
Xylol	28,64 g
Methoxypropylacetat	39,66 g

**[0260]** Alle Zutaten werden homogenisiert.

## Lackrezeptur

Acrylat-Bindemittel (Macrynal SM 510 n; Fa. Cytec Surface Specialities)	39,90 g
Mahlpaste A	2,00 g
Isocyanat-Bindemittel (Desmodur N 75; Fa. Bayer)	17,21 g
Hilfsmittellösung B	19,74 g
Xylol/Methoxyproylacetat 2:1	21,15 g

**[0261]** Für die Herstellung der Prüfanstriche wird die Mahlpaste A nach Mischen der anderen Komponenten der Lackrezeptur durch Rühren von Hand homogen zur Lackrezeptur zugemischt.

Ermittlung der UV-Absorption (dekadischer Extinktionskoeffizient bei 300 nm und 560 nm)

**[0262]** Die Lackrezeptur wird auf eine 60 µm dicke Acetatfolie mit einem Spiralraker (60 µm) aufgezogen. Nach 5 min Abluftzeit wird der Anstrich ca. 30 min bei 80°C forciert getrocknet. Die Extinktionsmessung erfolgt an einem UV-VIS Spektrometer bei 300 nm bzw. 560 nm.

**[0263]** Die Berechnung des dekadischen Extinktionskoeffizienten erfolgt wie folgt:

$C_{\text{Probe}}$	= Konzentration des untersuchten Musters aus Beispielen in g pro L (Feststoff)
$d_{\text{Probe}}$	= Trockenschichtdicke des auf Acetatfolie applizierten Lackes in cm
$E_{\text{Probe}}$	= Extinktion des Lackes mit Muster aus Beispielen
$E_{\text{Klarlack}}$	= Extinktion des Klarlackes
$\epsilon_{\text{Probe}}$	= Dekadischer Extinktionskoeffizient (L g <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ) bei der entsprechenden Wellenlänge

$$\epsilon_{\text{Probe}} = \frac{(E_{\text{Probe}} - E_{\text{Klarlack}})}{c_{\text{Probe}} \times d_{\text{Probe}}}$$

**[0264]** Der Wert bei 300 nm gibt die UV-Schutzleistung an. Je höher der Wert, desto besser der UV-Schutz.

**[0265]** Der Wert bei 560 nm gibt die Transparenz des Produktes an. Je niedriger der Wert ist, um so transparenter ist das Produkt (eine Probe mit dem Wert von 0,6 ist 4× so transparent wie eine Probe mit einem Wert von 2,4)

Probe	Dek. Extinktionskoeffizient bei 300 nm	Dek. Extinktionskoeffizient bei 560 nm
Beispiel 2b	47	0,63
Beispiel 4a	46	0,64
Beispiel 8	34	2,38
Beispiel 9	18	4,22

Methode 10e: Transparenz im Sichtbaren (bei Wellenlänge 560 nm)

**[0266]** Die aufgelackte Mahlpaste A aus Methode 10d wird auf eine 60 µm dicke Acetatfolie mit einem Spiralraker (60 µm) aufgezogen. Nach 5 min Abluftzeit wird der Anstrich ca. 30 min bei 80°C forciert getrocknet.

**[0267]** Die Transparenzmessung erfolgt mit einem UV-VIS Spektrometer bei 560 nm. Die Transparenz der Acetatfolie beschichtet mit einem Klarlack (ohne Probe) wird zu 100% gesetzt.

Probe	Transparenz im Sichtbaren (bei Wellenlänge 560 nm)
Beispiel 2b	96,3%
Beispiel 4a	96,2%
Beispiel 8	86,7%
Beispiel 9	77,6%

## Methode 10f: Photoaktivität-Isopropanoltest

**[0268]** Grundlage: Wird eine  $\text{TiO}_2$ -Isopropanol-Suspension UV-Strahlung ausgesetzt, so werden Anteile des Isopropanols zu Aceton umgewandelt. Wie viel Aceton entsteht, ist von der Photoaktivität bzw. Photostabilität des getesteten Titandioxids abhängig. Je photoaktiver ein Titandioxid ist, je mehr Aceton wird gebildet. Hingegen wird bei photostabilisiertem Titandioxid eine reduzierte Acetonbildung festgestellt.

**[0269]** Bei dem Test wird eine  $\text{TiO}_2$ -Isopropanol-Suspension unter Zufuhr von Sauerstoff mit einer starken UV-Lichtquelle bestrahlt. Nach verschiedenen Bestrahlungszeiten (0, 2, 4 und 6 h) werden Proben gezogen und der Acetongehalt mittels Gaschromatographie bestimmt.

## Durchführung

**[0270]** 650 g Isopropanol werden im trockenen Reaktionsgefäß eingewogen. Auf einem Wägeschiffchen werden 590,7 mg der Probe eingewogen und in das Reaktionsgefäß überführt. Es wird für 3 min mit dem Ultra-Turax T25 bei 13500 U/min dispergiert.

**[0271]** Anschließend wird ein Magnetkern in das Gefäß gegeben. Die Tauchlampe (bestehend aus UV-Strahlenquelle TQ 150 (Fa. Heraeus), Tauchrohr aus Quarz (Fa. Heraeus), Kühlrohr TQ 150 (Fa. Heraeus), Steuergerät), das Sauerstoff-Einleitrohr und das Thermometer werden eingesetzt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wird langsam Sauerstoff eingeleitet. Die Tauchlampe wird mit Wasser gekühlt. Der Durchfluss des Rotameters wird dazu auf 22–24 l/h eingestellt.

**[0272]** Nach 30 min wird die Nullprobe entnommen. Danach erfolgt das Einschalten der UV-Lampe. Weitere Proben werden nach 2, 4 und 6 h Belichtung gezogen.

**[0273]** Die Probenentnahme wird wie folgt durchgeführt:  
Die Temperatur der  $\text{TiO}_2$ /Isopropanol-Suspension wird unmittelbar vor der Probenahme abgelesen und notiert. Danach wird das Thermometer herausgezogen und die Probe durch diese Öffnung entnommen. Mit einer Einwegpipette werden ca. 3 ml abgenommen und damit ein trockenes Becherglas gespült. Erneut werden ca. 2–3 ml entnommen und in das Glas gegeben. Das Thermometer wird wieder eingesetzt. Die Flüssigkeit wird mit einer Einwegspritze aufgenommen. Mittels Spritzenvorsatzfilter wird der Feststoff abfiltriert. Es ist zu dokumentieren, welche Porenweite der Filter hat und wie viele Filtrierdurchgänge notwendig sind, um ein klares Filtrat zu erzielen. Das klare Filtrat wird in eine Rollrandflasche gefüllt. Diese wird mit einer Bördelkappe dicht verschlossen. Für jede Probenahme sind eine neue Pipette, Spritze, ein neuer Filter sowie ein trockenes Becherglas zu verwenden.

**[0274]** Die Lagerung der Proben erfolgt bis zur Messung im Kühlschrank. Analysiert wird der Acetongehalt mit dem Gaschromatographen.

## Ergebnisse der erfindungsgemäßen Verbindungen:

Probe	Photoaktivität in %
Beispiel 1b = (Negativ Standard $\text{TiO}_2$ uncoated)	100 (Standard)
Beispiel 2b	1,5
Beispiel 3a	0,3
Beispiel 4a	0,3
Beispiel 5c	0,9

## Testrezeptur

Rohstoff (INCI)	Gew.-%
PEG-100 STEARATE, GLYCERYL STEARATE	10
PARAFFINUM LIQUIDUM (MINERAL OIL)	25
CETYL ALCOHOL	2
LANOLIN ANHYDROUS	2
BHT (and) GLYCERYL STEARATE (and) GLYCERYL OLEATE (and) ASCORBYL PALMITATE (and) CITRIC ACID (and) PROPYLENE GLYCOL	0,05
PROPYLPARABENE	0,05
Titandioxide gemäß Beispielen	5
SORBITOL	3
GLYCERIN	2
DISODIUM EDTA	0,05
METHYLPARABENE	0,15
AQUA (WATER)	ad 100

Testrezeptur enthaltend 5% Probe aus	In vitro SPF 0,75 mg/cm <sup>2</sup> auf PMMA
Beispiel 2b	8
Beispiel 4a	8
Beispiel 7	3,5

## Rezepturbeispiel 1: Sonnenschutz Softcreme (O/W)

Rohstoff (INCI)	Gew.-%
A	
Produkt aus Beispiel 3a	3,00
Steareth-10, Steareth-7, Stearyl alcohol	2,00
Glyceryl stearate, Ceteth-20	2,00
Glyceryl stearate	3,00
Microwax	1,00
Oleyl oleate	6,00
Cetearyl octanoate	14,00
Caprylic/capric triglyceride	4,00
Propylparaben	0,05
B	
Propylene glycol	4,00
Allantoin	0,20
Wasser	60,60
Methylparaben	0,15

## Herstellung:

**[0275]** Phase A und Phase B auf 80°C erhitzen. Phase B unter Rühren langsam zu Phase A geben, homogenisieren und unter Rühren abkühlen.

## Rezepturbeispiel 2: Sonnenschutz Spray-Lotion (O/W)

Rohstoff (INCI)	%
<b>A</b>	
Ethylhexyl methoxycinnamate, BHT	5,00
Produkt aus Beispiel 3b	4,00
Glyceryl stearate, cetyl alcohol, PEG-75 stearate, ceteth-20, steareth-20	3,30
PPG-1-PEG-9 lauryl glycol ether	0,50
Diisostearoyl trimethylolpropane	1,50
Siloxo silicate	
C <sub>12-15</sub> alkyl benzoate	3,00
Dioctyl adipate	4,00
Dimethicone	2,00
<b>B</b>	
Dimethicone copolyol phosphate	2,50
Butylene glycol	2,50
Wasser	70,50
<b>C</b>	
PPG-1 Trideceth-6, polyquaternium-37, propylene glycol dicaprylate/dicaprate	0,47
<b>D</b>	
Propylene glycol, DMMDM hydantoin, methylparaben, propylparaben	0,73

## Herstellung:

**[0276]** Phase A bis auf das Titandioxid zusammengeben und auf 60°C erhitzen. Titandioxid langsam in die geschmolzene Ölphase einarbeiten. Phase B auf 60°C erhitzen, dann Phase C unter Rühren eindispersieren. Phase A unter hohem Energieeintrag in die Phase B/C einrühren. Unter Rühren abkühlen, und bei 40°C Phase D zugeben. Homogenisieren und unter Rühren auf 25°C abkühlen.

## Rezepturbeispiel 3: Sonnenschutz Softcreme (O/W)

Rohstoff (INCI)	%
<b>A</b>	
Produkt aus Beispiel 3c	10,00
Steareth-10, steareth-7, stearyl alcohol	3,00
Glyceryl stearate, ceteth-20	3,00
Glyceryl stearate	3,00
Microwax	1,00
Oleyl oleate	4,00
Cetearyl octanoate	10,50
Caprylic/capric triglyceride	4,00
Propylparaben	0,05
<b>B</b>	
Propylene glycol	4,00
Allantoin	0,20
Wasser	57,10
Methylparaben	0,15

## Herstellung:

**[0277]** Phase A und B auf 80°C erhitzen. Phase B unter Rühren langsam zu Phase A geben, homogenisieren und Unter Rühren abkühlen.

## Rezepturbeispiel 4: Sonnenschutzlotion (O/W)

Rohstoff (INCI)	%
<b>A</b>	
Ethylhexyl methoxycinnamate, BHT	6,00
Butyl methoxydibenzoylmethane	1,00
Polyglyceryl-3 methylglucose distearate	4,00
Ethylhexyl stearate	8,00
Cetearyl isononanoate	2,00
PVP/eicosene copolymer	1,00
Tocopheryl acetate	1,00
<b>B</b>	
Xanthan gum	0,30
Sodium cetearyl sulfate	1,00
Glycerin	5,00
Wasser	65,70
<b>C</b>	
Produkt aus Beispiel 4a	4,00
<b>D</b>	
Phenoxyethanol, butylparaben, ethylparaben, propylparaben, methylparaben	1,00

## Herstellung:

**[0278]** Phase A auf 80°C erhitzen. Das Keltrol der Phase B im Wasser vorquellen, dann die restlichen Rohstoffe zugeben und auf 80°C erhitzen. Phase A zu Phase B gegen und 2 Min. homogenisieren (Stabmixer): unter Rühren abkühlen und bei 35°C Phase C zufügen. Nochmals 1 Min. homogenisieren (Stabmixer). Auf Raumtemperatur abkühlen und Phase D einrühren.

## Rezepturbeispiel 5: Sonnenschutzlotion (O/W)

Rohstoff (INCI)	%
<b>A</b>	
Produkt aus Beispiel 3d	5,00
Ethylhexyl methoxycinnamate, BHT	5,00
Glyceryl stearate, cetyl alcohol, PEG-75 stearate, ceteth-20, steareth-20	3,30
PPG-1-PEG-9 lauryl glycol ether	0,50
Diisostearoyl trimethylolpropane siloxy silicate	1,50
C12-15 Alkyl benzoate	3,00
Diocetyl adipate	4,00
Dimethicone	2,00
<b>B</b>	
Ectoin	0,10
Allantoin	0,20
Dimethicone copolyol phosphate	2,50
Butylene glycol	2,50
Wasser	68,90
<b>C</b>	
PPG-1 trideceth-6, polyquaternium-37, propylene glycol dicaprylate/dicaprate	0,47
<b>D</b>	
Propylene glycol, DMMDM hydantoin, ethylparaben	0,73
Parfum	0,30

Herstellung:

**[0279]** Phase A bis auf das Titandioxid zusammen geben und auf 60°C erhitzen. Titandioxid langsam in die geschmolzene Ölphase einarbeiten. Phase B auf 60°C erhitzen, dann Phase C unter Rühren eindispersieren. Phase A unter kräftigem Rühren in die Phase B/C einrühren. Unter Rühren abkühlen und bei 40°C Phase D zugeben. Homogenisieren und unter Rühren auf 25°C abkühlen.

## Rezepturbeispiel 6: Sonnenschutzlotion (O/W)

Rohstoff (INCI)	%
A	
Produkt aus Beispiel 4a bzw. 4b	5,00
Butylmethoxy dibenzoylmethane	3,00
Steareth-10, steareth-7, stearyl alcohol	3,00
Glyceryl stearate, ceteth-20	3,00
Glyceryl stearate	3,00
Microwax	1,00
Oleyl oleate	4,43
Cetearyl octanoate	11,64
Caprylic/capric triglyceride	4,43
Propylparaben	0,05
B	
Propylene glycol	4,00
Allantoin	0,20
Wasser	57,10
Methylparaben	0,15

Herstellung:

**[0280]** Phase A und B auf 80°C erhitzen. Phase B unter Rühren langsam zu Phase A geben, homogenisieren und Unter Rühren abkühlen.

## Rezepturbeispiel 7: Sonnenschutzlotion (O/W)

SPF 10 (Sun Protection Factor, Colipa-Methode mit 10 Probanden)

A	
Steareth-10, steareth-7, stearyl alcohol	3,00
Glyceryl stearate, ceteth-20	3,00
Cetearyl octanoate	15,50
Glyceryl stearate	3,00
Oleyl oleate	7,00
Microwax	1,00
Caprylic/capric triglyceride	6,00
Propylparaben	0,05
B	
33%-ige wässrige Dispersion des Produktes aus Beispiel 5a	16,70
Propylene glycol	4,00
Allantoin	0,20
Wasser	40,40
Methylparaben	0,15

Herstellung:

**[0281]** Phase A auf 75°C und Phase B auf 80°C erhitzen. Phase B langsam in Phase A einrühren. Homogenisieren und unter Rühren abkühlen.

## Rezepturbeispiel 8: Sonnenschutz Spray-Lotion (O/W)

A	
Produkt aus Beispiel 5d	5,00
Ethylhexyl methoxycinnamate, BHT	7,50
Benzophenone-3	2,50
PEG-100 stearate, glyceryl stearate	2,80
PPG-1-PEG-9 lauryl glycol ether	0,40
Dicapryl ether	4,50
Steareth-10	0,50
Stearyl alcohol	0,60
Dimethicone	2,00
B	
Dimethicone copolyol phosphate	2,50
Chitosan glycolate	2,00
Glycerin	2,50
Wasser	66,10
C	
PPG-1 trideceth-6, polyquaternium-37, propylene glycol dicaprylate/dicaprate	0,40
D	
Propylene glycol, DMMDM hydantoin, methylparaben, propylparaben	0,70

## Herstellung:

**[0282]** Phase A bis auf das Titandioxid zusammen geben und auf 60°C erhitzen. Titandioxid langsam in die geschmolzene Ölphase einarbeiten. Phase B-1 auf 60°C erhitzen, dann Phase B-2 unter Rühren eindispergieren. Phase A unter hohem Energieeintrag in die Phase B einrühren. Unter rühren abkühlen, und bei 40°C Phase C zugeben. Homogenisieren und unter rühren auf 25°C abkühlen.

## Rezepturbeispiel 9: Sonnenschutz Creme, hoher SPF, wasserfest (O/W)

A	
Wasser	38,30
Glycerin	3,00
Pentylene glycol	3,00
PVP/hexadecene copolymer	1,00
Sodium cetearyl sulfate	1,00
Xanthan gum	0,20
B	
Glyceryl stearate, cetearyl alcohol, sodium stearyl lactylate, tocopherol	5,00
Tri-C12-13 alkyl citrate	3,50
Isopropylphtalimide, butylphtalide	5,00
Caprylic/capric triglyceride	2,50
C12-15 alkyl benzoate	2,00
Cyclomethicone	0,80
Tocopheryl acetate	1,00
Butyl methoxydibenzoylmethane	1,00
Benzophenone-3	2,00
Produkt aus Beispiel 4c	4,00
C	
Wasser, ethylhexyl methoxycinnamate, silica, PVP, chlorphenesin, BHT (Eusolex UV Pearl OMC)	20,00
D	
Carbomer	0,15
Wasser	4,85
E	
Sodium hydroxide	0,90
F	
Phenoxyethanol, butylparaben, ethylparaben, propylparaben, methylparaben	0,50
Parfum	0,30

## Herstellung:

**[0283]** Phasen A und B getrennt voneinander auf 80°C erhitzen. Phase B mit dem Thurrax homogenisieren, bis das Pigment schön benetzt ist. Phase B zu Phase A geben und 2 Min. homogenisieren. Auf 35°C abkühlen, Phase C zufügen und 30 Sek. homogenisieren. Phase D zufügen und 30 Sek. homogenisieren. Phase E un-terrühren und mit Phase F neutralisieren und homogenisieren bis eine zufriedenstellende Pigmentverteilung erreicht ist (mikroskopische Kontrolle!). Auf Raumtemperatur abkühlen, entlüften und Phase G einrühren.

## Rezepturbeispiel 10: Sun Protection Lotion (PEG-free) in vitro SPF 12 ± 2

Rohstoff (INCI)	%
<b>A</b>	
C12-15 Alkyl benzoate	3,00
Decyl cocoate	4,00
Ethylhexylpalmitate	3,00
Glyceryl stearate	0,50
Stearic acid	0,50
Tocopheryl acetate	0,50
<b>B</b>	
Cetearyl glucoside	1,50
Propylene glycol	2,00
Glycerin	1,00
Wasser	76,80
<b>C</b>	
Produkt aus Beispiel 4a	5,00
<b>D</b>	
Carbomer	0,20
Paraffinum liquidum (mineral oli)	0,80
<b>E</b>	
Sodium hydroxide	0,50
<b>F</b>	
Propylene glycol, diazolidinyl urea, methylparaben, propylparaben	0,50
Parfum	0,20

## Herstellung:

**[0284]** Phase A und Phase B getrennt auf 80°C erhitzen. Phase A unter Rühren zu Phase B geben. Bei 40°C Phase C unter Rühren in die Emulsion eintragen und homogenisieren bis zur optimalen Pigmentverteilung. Bei 35°C Phase D zugeben und nochmals kurz homogenisieren. Phase E zugeben, pH-Wert kontrollieren und nochmals kurz homogenisieren. Phase F zugeben und kalt rühren.

Rezepturbeispiel 11: W/O Sonnenschutzlotion mit anorganischem Filter, in vitro SPF (Diffey-Methode) 8,7 ± 1,6, UVA-PF 4,4 ± 0,5

Rohstoff (INCI)	%
<b>A</b>	
Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone	2,50
Stearoxy dimethicone	0,25
Ethylhexyl stearate	12,75
Ethylhexyl palmitate	8,00
Isohexadecane	7,00
hydrogenate castor oil	0,50
Ceresin (microcrystalline wax)	1,00
<b>B</b>	
Produkt aus Beispiel 5b	5,00
<b>C</b>	
Wasser	62,00
Sodium chloride	0,50
Propylene glycol, diazolidinyl usrea, methylparaben, propylparaben	0,50

Herstellung:

**[0285]** Phase A auf 80°C erhitzen. Das Titandioxid (Phase B) sorgfältig in die heiße Ölphase einarbeiten. Phase C langsam unter Rühren (500 upm, (Mig-Rührer) zu Phase A/B geben. Bei 1600 upm für 2 Minuten homogenisieren. Unter Rühren ca. 300 upm) auf ca. 40°C abkühlen und nochmals für 2 Minuten bei 1600 upm homogenisieren.

## Rezepturbeispiel 12

## Anti Ageing Cremegel-Zellschutz Intensiv (O/W)

Rohstoff	INCI	[%]
<b>A</b>		
RonaCare® Ectoin	ECTOIN	2,00
Titriplex® III	DISODIUM EDTA	0,10
Wasser, demineralisiert	AQUA (WATER)	ad 100
<b>B</b>		
Produkt aus Beispiel 5d		3,00
Eusolex® OS	ETHYLHEXYL SALICYLATE	3,00
Eusolex® OCR	OCTOCRYLENE	3,00
RonaCare AP®	Hydroxy Dimethoxybenzyl Malonate	1,00
Eusolex® 9020	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	0,50
Cegesoft C 24	ETHYLHEXYL PALMITATE	4,00
Sepiplus 400	POLYSORBATE 20, POLYACRYLATE 13, POLYISOBUTENE	2,00
<b>C</b>		
Phenonip	PHENOXYETHANOL, BUTYLPARABEN, ETHYL-PARABEN, PROPYLPARABEN, METHYLPARABEN	0,70

## Rezepturbeispiel 13

**[0286]** Im folgenden werden beispielhaft Rezepturen für kosmetische Zubereitungen angegeben, die in gleicher Weise mit Titandioxid nach Beispiel 3a, 3b, 3c, 3d, 4a, 4b, 4c, 5c, 5d, 5e, 5f, 5g oder 5h enthalten werden (In der Tabelle jeweils als Titanium dioxides bezeichnet). Im Übrigen sind die INCI-Bezeichnungen der handelsüblichen Verbindungen angegeben.

**[0287]** UV-Pearl, OMC steht für die Zubereitung mit der INCI-Bezeichnung:

Water (for EU: Aqua), Ethylhexyl Methoxycinnamate, Silica, PVP, Chlorphenesin, BHT; diese Zubereitung ist im Handel unter der Bezeichnung Eusolex®UV Pearls™OMC von der Merck KGaA, Darmstadt erhältlich.

**[0288]** Die anderen in den Tabellen angegebenen UV-Pearls sind jeweils analog zusammengesetzt, wobei OMC gegen die angegebenen UV-Filter ausgetauscht wurde.

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

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10
Titanium dioxide	3	2	5	10	7	4	15	1	3	3
Butylmethoxydibenzoylmethane	5	3	2	1	2				1	1
Zinc oxide								5	2	
UV-Pearl, OMC	30	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Polyglyceryl-3-Dimerate	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Cera Alba	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Hydrogenated Castor Oil	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Paraffinium Liquidum	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Caprylic/Capric Triglyceride	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Hexyl Laurate	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
PVP/Eicosene Copolymer	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Propylene Glycol	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Magnesium Sulfate	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Tocopherol	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Tocopheryl Acetate	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Cyclomethicone	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propylparabene	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Methylparabene	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Water	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17	1-18
Titanium dioxide	3	5	2	4	3	1	2	5
Benzylidene malonate polysiloxane		1	0,5					
Methylene Bis-Benztriazolyl Tetramethylbutylphenol	1	1	0,5					
Dihydroxyacetone	5	3	2	5	1	3	7	2
Polyglyceryl-3-Dimerate	3	3	3	3				
Cera Alba	0,3	0,3	0,3	0,3	2	2	2	2
Hydrogenated Castor Oil	0,2	0,2	0,2	0,2				
Paraffinum Liquidum	7	7	7	7				
Caprylic/Capric Triglyceride	7	7	7	7				
Hexyl Laurate	4	4	4	4				
PVP/Eicosene Copolymer	2	2	2	2				
Propylene Glycol	4	4	4	4				
Magnesium Sulfate	0,6	0,6	0,6	0,6				
Tocopherol	0,5	0,5	0,5	0,5				
Tocopheryl Acetate	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	1	1
Cyclomethicone	0,5	0,5	0,5	0,5				
Propylparabene	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Methylparabene	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Dicocoyl Pentyerythrityl Citrate (and) Sorbitan Sesquioleate (and) Cera Alba (and) Aluminium Stearate					6	6	6	6
PEG-7 Hydrogenated Castor Oil					1	1	1	1
Zinc Stearate					2	2	2	2
Oleyl Erucate					6	6	6	6
Decyl Oleate					6	6	6	6
Dimethicone					5	5	5	5
Tromethamine					1	1	1	1
Glycerin					5	5	5	5
Allantoin					0,2	0,2	0,2	0,2
Water	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	1-19	1-20	1-21	1-22	1-23	1-24	1-25	1-26	1-27	1-28	1-29
Titanium dioxide	1	2	5	1	3	4	5	2	3	3	3
Benzylidene malonate polysiloxane				1					1	1	

Methylene Bis-Benztriazolyl Tetramethylbutylphenol						1	2	1			1
Zinc oxide								5	2		
UV-Pearl OMC	5	5	5	5	7	5	5	5	5	5	8
UV-Pearl, OCR		10									5
UV-Pearl, Ethylhexyl Dimethyl PA BA			10								
UV-Pearl, Homosalate				10							
UV-Pearl, Ethylhexyl salicylate					10						
UV-Pearl, OMC, BP-3						10					
UV-Pearl, OCR, BP-3							10				
UV-Pearl, Ethylhexyl Dimethyl PABA, BP-3								10			
UV-Pearl, Homosalate, BP-3									10		
UV-Pearl, Ethylhexyl salicylate, BP-3										10	
Butylmethoxydibenzoyl methane											2
UV-Pearl OMC, 4-Methylbenzylidene Camphor	25										
Polyglyceryl-3-Dimerate	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Cera Alba	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Hydrogenated Castor Oil	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Paraffinium Liquidum	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Caprylic/Capric Triglyceride	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Hexyl Laurate	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
PVP/Eicosene Copolymer	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Propylene Glycol	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Magnesium Sulfate	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Tocopherol	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Tocopheryl Acetate	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Cyclomethicone	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propylparabene	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Methylparabene	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Water	ad 100										

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

	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10
Titanium dioxide	3	2	5	2	5	2	5	2	5	3
Methylene Bis-Benz-triazolyl Tetramethylbutylphenol						1	2	1		
Butylmethoxydibenzoylmethane	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester	1	5	4		6		7		2	1
4-Methylbenzyliden Camphor	2		3		4		3		2	
Stearyl Alcohol (and) Steareth-7 (and) Steareth-10	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Glyceryl Stearate (and) Ceteth-20	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Microwax	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Cetearyl Octanoate	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Caprylic/Capric Triglyceride	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Oleyl Oleate	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Propylene Glycol	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Propylparabene	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Methylparabene	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Tromethamine			1,8							
Water	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16	2-17	2-18
Titanium dioxide	3	1	2	5	4	3	2	5
Benzylidene malonate polysiloxane		1	0,5					
Methylene Bis-Benztriazolyl Tetramethylbutylphenol	1	1	0,5					
Butylmethoxydibenzoylmethane	3	3	3	3	3	3	3	3
2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethyl-hexyl)ester	1	5	4		6		7	
Zinc oxide			2					
UV-Pearl, OMC	15	15	15	30	30	30	15	15
4-Methylbenzyliden Camphor				3				
Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid					4			
Stearyl Alcohol (and) Steareth-7 (and) Steareth-10	3	3	3	3				
Glyceryl Stearate	3	3	3	3				
Microwax	1	1	1	1				
Cetearyl Octanoate	11,5	11,5	11,5	11,5				
Caprylic/Capric Triglyceride	6	6	6	6	14	14	14	14
Oleyl Oleate	6	6	6	6				
Propylene Glycol	4	4	4	4				
Glyceryl Stearate SE					6	6	6	6
Stearic Acid					2	2	2	2
Persea Gratissima					8	8	8	8
Propylparabene	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Methylparabene	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Tromethamine					1,8			
Glycerin					3	3	3	3
Water	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	2-19	2-20	2-21	2-22	2-23	2-24	2-25	2-26	2-27	2-28
Titanium dioxide	10	5	7	8	2	1	3	3	6	2
Benzylidene malonate polysiloxane	1	2				1	1		1	0,5
Butylmethoxydibenzoylmethane	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Octocrylene	1	5	4		6		7		2	1
Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol			1	2	1			1	1	0,5
Zinc oxide					5	2				2
UV-Pearl, OMC	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Caprylic/Capric Triglyceride	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
Glyceryl Stearate SE	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Stearic Acid	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Persea Gratissima	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Propylparabene	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Methylparabene	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Glycerin	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Water	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Tabelle 3: Gele, Zahlen in Gew.-%

	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10
a = aqueous gel										
Titanium dioxide	5	2	5	1	1	1	1	1	3	3
Butylmethoxydibenzoylmethane	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Dihydroxyacetone	1	5	4		6		7		2	1
Benzylidene malonate polysiloxane			1	1	2				1	1
Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol		1				1	2	1		
Zinc oxide				2				5	2	
UV-Pearl, Ethylhexyl Mehtoxycinnamat	30	15	15	15	15	15	15	15	15	15
4-Methylbenzyliden Camphor					2					
Prunus Dulcis	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Tocopheryl Acetate	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Caprylic/Capric Triglyceride	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Octyldodecanol	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Decyl Oleate	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
PEG-8 (and) Tocopherol (and) Ascorbyl Palmitate (and) Ascorbic Acid (and) Citric Acid	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Sorbitol	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Polyacrylamide (and) C13-14 Isoparaffin (and) Laureth-7	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Propylparabene	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Methylparabene	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Tromethamine			1,8							
Water	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	3-11	3-12	3-13
a = aqueous gel			
Titanium dioxide	3	1	2
Benzylidene malonate polysiloxane		1	0,5
Methylene Bis-Benztriazolyl Tetramethylbutylphenol	1	1	0,5
Butylmethoxydibenzoylmethane	2	2	2
2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethyl-hexyl)ester	1	5	4
Zinc oxide			2
UV-Pearl, Ethylhexyl Mehtoxycinnamat	15	15	15
Prunus Dulcis	5	5	5
Tocopheryl Acetate	0,5	0,5	0,5
Caprylic/Capric Triglyceride	3	3	3
Octyldodecanol	2	2	2
Decyl Oleate	2	2	2
PEG-8 (and) Tocopherol (and) Ascorbyl Palmitate (and) Ascorbic Acid (and) Citric Acid	0,05	0,05	0,05
Sorbitol	4	4	4
Polyacrylamide (and) C13-14 Isoparaffin (and) Laureth-7	3	3	3
Carbomer			
Propylparabene	0,05	0,05	0,05
Methylparabene	0,15	0,15	0,15
Allantoin			
Tromethamine			
Water	ad 100	ad 100	ad 100

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	3-14	3-15	3-16	3-17	3-18	3-19	3-20	3-21
Titanium dioxide	1	5	3	1	2	8	12	1
Butylmethoxydibenzoylmethane	2	2	2	2	2	2	2	2
UV-Pearl, OMC	15	10		10	10	10	15	10
UV-Pearl, OCR			10					
UV-Pearl, OMC, Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol		7		6				
UV-Pearl, Ethylhexyl salicylate, Butylmethoxydibenzoylmethane			10					
Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetrasulfonate		3				3		3
Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid		2			2	3		3
Prunus Dulcis	5	5	5					
Tocopheryl Acetate	0,5	0,5	0,5					
Caprylic/Capric Triglyceride	3	3	3					
Octyldodecanol	2	2	2					
Decyl Oleate	2	2	2					
PEG-8 (and) Tocopherol (and) Ascorbyl Palmitate (and) Ascorbic Acid (and) Citric Acid	0,05	0,05	0,05					
Sorbitol	4	4	4	5	5	5	5	5
Polyacrylamide (and) C13-14 Isoparaffin (and) Laureth-7	3	3	3					
Carbomer				1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Propylparabene	0,05	0,05	0,05					
Methylparabene	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Allantoin				0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Tromethamine				2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Water	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

## Rezepturbeispiel 14: Sonnenschutzspray

A)	CERALUTION® C; Fa. Sasol	15,0%
B)	Produkt gemäß Beispiel 2b	5,0%
	Ethylhexyl Methoxycinnamate	4,8%
	Ethylhexyl Salicylate	4,8%
	Tocopheryl Acetate	0,6%
	Cyclomethicone	1,0%
	C12-15 Alkyl Benzoate	2,5%
	Tridecyl Salicylate	2,5%
C)	Water (Aqua), Deionized	38,3%
	Water (Aqua), Deionized with 4% Avicel CL 611 (Microcrystalline Cellulose (and) Cellulose Gum)	25,0%
D)	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Ethylparaben (and) Butylparaben (and) Propylparaben (and) Isobutylparaben)	0,5%
E)	Fragrance q. s.	

## Herstellung:

Phase B wird bei Raumtemperatur unter Rühren langsam zu Phase A gegeben. Danach wird Phase C zugegeben. Anschließend werden die Phasen D und E zugegeben.

## INCI CERALUTION® C:

**[0289]** Aqua (and) Capric/Caprylic triglyceride (and) Glycerin (and) Cetearth-25 (and) Sodium Dicoylethylenediamine PEG-15 Sulfate (and) Sodium Lauroyl Lactylate (and) Behenyl Alcohol (and) Glyceryl Stearate (and) Glyceryl Stearate Citrate (and) Gum Arabic (and) Xanthan Gum (and) Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Ethylparaben (and) Butylparaben (and) Isobutylparaben

## Rezepturbeispiel 15: Sonnenschutzlotion (O/W); SPF 7,6 (Sun Protection Factor, Diffey Methode)

	%
A	
Stearyl Alcohol (and) Steareth-7 (and) Steareth-10	3,00
Glyceryl Stearate (and) Ceteth-20	3,00
Cetearyl Octanoate	15,50
Glyceryl Stearate	3,00
Oleyl Oleate	7,00
Microwax	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	6,00
B	
Produkt nach Beispiel 2c	5,00
Propylene Glycol	4,00
Konservierungsmittel	q. s.
Wasser, demineralisiert	ad 100,00

## Herstellung:

**[0290]** Titandioxid in Phase B einrühren und auf 80°C erhitzen. Phase A auf 75°C erhitzen. Phase B unter Rühren langsam zu Phase A geben, homogenisieren und unter Rühren abkühlen.

## Rezepturbeispiel 16: Sonnencreme ohne organ. Filter (W/O); In vitro SPF (Diffey) 32 +/- 5

Rohstoff	INCI	[%]
<b>A</b>		
Wasser, demineralisiert	AQUA (WATER)	3,40
Polyethylenglycol 400	PEG-8	4,00
Pemulen TR-1	ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSS-POLYMER	0,20
Natronlauge, 10%ig	SODIUM HYDROXIDE	0,90
STEPAN-MILD RM-1	SODIUM STEARYL PHTHALAMATE	1,00
<b>B1</b>		
Ceraphyl 368	ETHYLHEXYL PALMITATE	10,00
Zink Oxid	ZINC OXIDE	3,00
Imwitor 900	GLYCERYL STEARATE	0,50
Jojobaöl	BUXUS CHINENSIS (JOJOBA OIL)	1,00
<b>B2</b>		
Germaben II	PROPYLENE GLYCOL, DIAZOLIDINYL, UREA, METHYLPARABEN, PROPYLPARABEN	1,00
Tegosoft TN	C12-15 ALKYL BENZOATE	15,00
Antaron V-216	PVP/HEXADECENE COPOLYMER	2,00
Produkt nach Beispiel 2d		8,00

## Herstellung:

1. Wasser in Gefäß mit Heizmöglichkeit und Rührer vorlegen (z. B. Eurostar digital mixer, IKA).
2. EG-400 zugeben, dann Pemulen TR-1 unter rühren in die Wasserphase eintragen, bis es homogen verteilt ist.
3. Natronlauge zugeben um das Pemulen TR-1 zu aktivieren, rühren bis ein klares Gel vorliegt.
4. aufheizen der Wasserphase bis auf 72–75°C.
5. Stepan-Mild RM1 bei 70°C mit geringer Rührgeschwindigkeit eintragen und auf 70–72°C aufheizen. Mindestens 15 Minuten bei dieser Temperatur rühren bis das Stepanmild RM1 gut verteilt ist.
6. Ölphase in einem separaten Gefäß herstellen und auf 75°C aufheizen. Bei 60°C Imwitor 900 und Jojoba Öl zugeben. Weiter aufheizen und bei 75°C Ölphase B zur Wasserphase mit erhöhter Rührgeschwindigkeit geben und 10 Minuten weiter rühren.
7. Ölphase B2 in einem weiteren Gefäß herstellen. Tegosoft TN und Antaron V-216 auf 85°C aufheizen. Bei 75°C Titandioxid zugeben und für 20 Minuten dispergieren bis gute Pigmentverteilung erreicht ist evtl. homogenisieren. Ölphase B2 zur Emulsion aus Punkt 6 geben und für 20–25 Minuten bei 72–75°C weiter emulgieren.
9. Kühlung mit moderater Rührleistung beginnen.
10. Germaben II bei  $t < 40^{\circ}\text{C}$  unter rühren zugeben.
11. Bei  $t < 35^{\circ}\text{C}$  am U-Turax für 5 Minuten bei 5000 upm homogenisieren.
13. Auf Raumtemperatur abkühlen und entlüften
14. Über Nacht ruhen und am nächsten Tag abfüllen

[0291]

## Rezepturbeispiel 17: Anti-Ageing Cremegel (O/W)

Rohstoff	INCI	[%]
<b>A</b>		
RonaCare AP	HYDROXY DIMETHOXYBENZYL MALONATE	4,00
Eusolex OCR	Octocrylene	4,00
Eusolex 9020	Butyl Methoxydibenzoylmethane	2,00
Tegin	Glyceryl Stearate SE	1,50
Montanov S	Coco Glucoside; Coconut Alcohol	1,50
Dow Corning 246	Cyclohexasiloxane	5,00
Cetiol A	Hexyl Laurate	5,00
Titanium Dioxide		1.00
<b>B</b>		
Wasser, demineralisiert	AQUA (WATER)	ad 100
Glycerin (87%)	Glycerin, Aqua	
Konservierungsmittel	Preservative	q. s.
Titriplex II	Disodium EDTA	0,10
<b>C</b>		
Simulgel EPG	Sodium polyacrylate (and) Sodium acryloyldimethyl-taurate copolymer (and) polyisobutene (and) caprylyl capryl glucoside	1,20
Keltrol CG-SFT	Xanthan Gum	0,20
Dow Corning 245	Cyclomethicone	5,00
<b>D</b>		
Dow Corning HMW 220	Divinyldimethicone/Dimethicone Copolymer (and) C12-13 Pareth-3 (and) C12-13 Pareth-23	3,00
Parfüm	Fragrance	q. s.

## Rezepturbeispiel 18: Environmental Block Cremegel (O/W)

Rohstoff	INCI	[%]
<b>A</b>		
RonaCare AP	HYDROXY DIMETHOXYBENZYL MALONATE	2,00
Montanov 202	ARACHIDYL ALCOHOL, BEHENYL ALCOHOL, ARACHIDYLGLUCOSIDE	3,00
X-Tend 226	PHENYLETHYL BENZOATE	8,00
Pelemol BIP	ISOPROPYLPHTHALIMIDE, BUTYLPHTHALIDE	2,00
Permethyl 102A	ISOEICOSANE	1,00
Silkflo 366 NF	HYDROGENATED POLYDECENE	1,00
Eusolex 9020	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	1,00
Titandioxid aus Beispiel 3a		1,00
<b>B</b>		
Glycerin (87% reinst)	GLYCERIN	3,00
Wasser, demineralisiert	AQUA (WATER)	ad 100
<b>C</b>		
Simulgel NS	HYDROXYETHYL ACRYLATE/SODIUM ACRYLO- YLDIMETHYLTAURATE COPOLYMER, SQUALA- NE, POLYSORBATE 60	2,05
<b>D</b>		
Germaben II	PROPYLENE GLYCOL, DIAZOLIDINYL UREA, METHYLPARABEN, PROPYLPARABEN	0,75
NaOH (10%)	Aqua, Sodium Hydroxide	ad pH 5,7

## Rezepturbeispiel 19: "3 in 1" Care and Conditioning Shampoo

Rohstoff	INCI	[%]
Wasser, demineralisiert	AQUA (WATER)	ad 100
Ronastar® Noble Sparks	CALCIUM ALUMINUM BORDSILICATE, SILICA, CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE), TIN OXIDE	0,10
Titandioxid aus Beispiel 3b		0,20
Carbopol Aqua SF1	ACRYLATES COPOLYMER	8,00
Texapon NSO	SODIUM LAURETH SULFATE	40,00
Natronlauge, 10%ig	SODIUM HYDROXIDE	0,00
Tego Betain F 50	COCAMIDOPROPYL BETAINE	5,60
ProtaFlor W25	HYDROLYZED WHEAT PROTEIN, GLYCERIN, POLYQUATERNIUM-7	1,00
Dow Corning 193 Fluid	PEG-12 DIMETHICONE	3,00
0,1% FD&C Yellow No. 5 in Wasser	AQUA (WATER), CI 19140 (FD&C YELLOW NO. 5)	1,00
Frag 280847 Vert & Pam- pelmousse	PARFUM	0,40
Brondinox L	Propylene Glycol, 5-BROMO-5-NITRO-1,3-DIOXA- NE	0,30
Oxynex ST Liquid	Diethylhexylsyringelydene Malonate, Capric Capry- lic Triglyceride	0,10

## Rezepturbeispiel 20: Anti-Age Feuchtigkeitspflege Intensiv O/W

Ingredients	INCI	[%]
<b>A</b>		
Eusolex® OCR	OCTOCRYLENE	10.00
Eusolex® 9020	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	5.00
Tego Care 450	(2)POLYGLYCERYL-3 METHYLGLUCOSE DISTEARATE	2.00
Tegosoft TN	C12-15 ALKYL BENZOATE	4.50
Crodaderm S	SUCROSE POLYSOYATE	2.00
Syncrowax HGLC	C18-36 ACID TRIGLYCERIDE	1.00
Softisan 100	HYDROGENATED COCO-GLYCERIDES	1.00
Antaron V-216	PVP/HEXADECENE COPOLYMER	1.00
Shea butter	BUTYROSPERMUM PARKII (SHEA BUTTER)	0.50
Dow Corning 200 (100cs)	DIMETHICONE	2.00
Tween 20	POLYSORBATE 20	0.25
RonaCare AP	Hydroxy Dimethoxybenzyl Malonate	0.20
Propyl-4-hydroxybenzoate	PROPYLPARABEN	0.05
<b>B</b>		
Titandioxid aus Beispiel 3a	TITANIUM DIOXIDE, SILICA	1.00
RonaCare® Ectoin	ECTOIN	0.30
1,3-Butanediol	BUTYLENE GLYCOL	5.00
Glycerol, anhydrous	GLYCERIN	1.75
Titriplex® III	DISODIUM EDTA	0.05
Water, demineralized	AQUA (WATER)	61.60
Methyl-4-hydroxybenzoate	METHYLPARABEN	0.15
<b>C</b>		
Pemulen TR-2	ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSS-POLYMER	0.15
Tegosoft TN	C12-15 ALKYL BENZOATE	0.50
Sodium hydroxide, 10% solution	SODIUM HYDROXIDE	q. s.
Fragrance	PARFUM	q. s.

## Rezepturbeispiel 21: Sonnenschutz extra hoch mit Radikalschutz O/W

Rohstoff	INCI	[%]
A		
Titandioxid aus Beispiel 6b Miglyol 8810	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE	8,00
Dehymuls PGPH	POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	1,00
Eusolex <sup>®</sup> OCR	OCTOCRYLENE	10,00
Eusolex <sup>®</sup> 9020	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	4,00
Eusolex <sup>®</sup> 4360	BENZOPHENONE-3	4,00
Emulgade F	SODIUM CETEARYL SULFATE, CETEARYL ALCOHOL, PEG-40 CASTOR OIL	3,00
Tegin	GLYCERYL STEARATE SE	1,50
Syncrowax HGLC	C18-36 ACID TRIGLYCERIDE	1,50
Softisan 100	HYDROGENATED COCO-GLYCERIDES	1,50
Dow Corning 345	CYCLOMETHICONE	6,00
X-Tend 226	PHENYLETHYL BENZOATE	4,50
Antaron V-216	PVP/HEXADECENE COPOLYMER	1,00
RonaCare AP	Hydroxy Dimethoxybenzyl Malonate	0,50
Propyl-4-hydroxybenzoat	PROPYLPARABEN	0,05
B		
Eusolex <sup>®</sup> 232	PHENYLBENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID	3,00
Triethanolamin	TRIETHANOLAMINE	1,60
Keltrol RD	XANTHAN GUM	0,20
RonaCare <sup>®</sup> Ectoin	ECTOIN	0,10
Glycerin, wasserfrei	GLYCERIN	5,00
Titriplex <sup>®</sup> III	DISODIUM EDTA	0,05
Methyl-4-hydroxybenzoat	METHYLPARABEN	0,15
Wasser, demineralisiert	AQUA (WATER)	39,35
Parfümöl (q. s.)	PARFUM	0,00

## Rezepturbeispiel 22: Feuchtigkeitssonnenmilch mit Zellschutz O/W

Rohstoff	INCI	[%]
<b>A</b>		
Titandioxid aus Beispiel 6c		2,00
Eusolex® OCR	OCTOCRYLENE	9,00
Eusolex® 9020	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	2,00
Arlacel 165 VP	GLYCERYL STEARATE, PEG-100 STEARATE	2,00
Amphisol K	POTASSIUM CETYL PHOSPHATE	1,50
Lanette 16	CETYL ALCOHOL	1,00
Stearinsäure	STEARIC ACID	1,00
Sheabutter fest	BUTYROSPERMUM PARKII (SHEA BUTTER)	0,50
Dow Corning 245	CYCLOMETHICONE	2,50
Arlamol HD	ISOHEXADECANE	1,00
Dow Corning 200 (10cs)	DIMETHICONE	0,50
Antaron V-216	PVP/HEXADECENE COPOLYMER	1,00
Vitamin E-Acetat (DL-alpha-Tocopherolacetat)/Ph Eu	TOCOPHERYL ACETATE	0,50
<b>B</b>		
Eusolex® UV-Pearls OMC	AQUA (WATER), ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE, SILICA, PVP, CHLORPHENESIN, BHT	3,00
RonaCare® Ectoin	ECTOIN	0,15
Glycerin, wasserfrei	GLYCERIN	5,00
Propylenglykol, 1,2-	PROPYLENE GLYCOL	4,00
Keltrol CG-SFT	XANTHAN GUM	0,10
Wasser, demineralisiert	AQUA (WATER)	ad 100
<b>C</b>		
Pemulen TR-2	ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSS-POLYMER	0,05
Cetiol LC	COCO-CAPRYLATE/CAPRATE	0,50
Triethanolamin	TRIETHANOLAMINE	
Konservierungsmittel q. s.	PHENOXYETHANOL, ISOPROPYLPARABEN, ISOBUTYLPARABEN, BUTYLPARABEN	
Parfümöl (q. s.)	PARFUM	

## Rezepturbeispiel 23: Sonnenmilch mit Hautschutzbalance O/W

Ingredients	INCI	[%]
<b>A</b>		
Titandioxid aud Beispiel 6a		2,00
Miglyol 8810	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE	2,00
Dehymuls PGPH	POLYGLYCERYL-2DIPOLYHYDROXYSTEARATE	0,50
Eusolex® OCR	OCTOCRYLENE	4.50
Eusolex® 2292	ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE, BHT	0.50
Eusolex® 9020	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	2.00
Imwitor 372 P	GLYCERYL STEARATE CITRATE	2.50
Lanette 18	STEARYL ALCOHOL	1.50
Softisan 100	HYDROGENATED COCO-GLYCERIDES	1.00
Cetiol OE	DICAPRYLYL ETHER	3.00
Eutanol G	OCTYLDODECANOL	3.00
Dow Corning 345	CYCLOMETHICONE	2.50
Antaron V-216	PVP/HEXADECENE COPOLYMER	0.50
Vitamin E-Acetate	TOCOPHERYL ACETATE	0.50
Propyl-4-hydroxybenzoate	PROPYLPARABEN	0.05
<b>B</b>		
Keltrol RD	XANTHAN GUM	0.25
RonaCare® Ectoin	ECTOIN	0.10
Glycerol, anhydrous	GLYCERIN	5.00
Titriplex® III	DISODIUM EDTA	0.05
Water, demineralized	AQUA (WATER)	ad 100
Methyl-4-hydroxybenzoate	METHYLPARABEN	0.15
<b>C</b>		
Cetiol OE	DICAPRYLYL ETHER	0.50
Pemulen TR-2	ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSS-POLYMER	0.10
Triethanolamine	TRIETHANOLAMINE	0.70
Fragrance	PARFUM	q. s.

[0292] **Fig. 1:** In **Fig. 1** sind die Ergebnisse der continuous wave-GPR-Messungen gemäß Beispiel 10 (Methode 10a) wiedergegeben. Es wird die Spinkonzentration der jeweiligen Probe angegeben.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- FR 2326405 A [0005, 0051]
- FR 2440933 A [0005, 0051]
- EP 0114607 A [0005, 0051]
- WO 99/60994 [0011]
- WO 93/04665 [0088]
- EP 0487404 A [0088]
- WO 99/66896 [0102]
- US 6242099 B1 [0116]
- WO 00/09652 [0116]
- WO 00/72806 [0116]
- WO 00/71084 [0116]
- WO 2006/111233 [0131]
- EP 0671161 A [0136]
- DE 4116123 A [0138]
- WO 03/007906 [0140]
- DE 4308282 A [0199]
- WO 9960994 [0244]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, 1978, Band 15, S.117 ff: K. Recker, Einkristallzüchtung [0016]
- Cosmetics & Toiletries, February 1990, Vol. 105, pp. 53–64 [0028]
- Cosmetics & Toiletries, February 1990, Vol. 105, pp. 53–64 [0082]
- E. A. Galinski et al., Eur. J. Biochem., 149 (1985) Seite 135–139 [0134]

**Patentansprüche**

1. UV-Schutzmittel, wobei der UV-Schutz im wesentlichen von einem partikulären Metalloxid ausgeht, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metalloxid eine Mangan-haltige Beschichtung aufweist.
2. UV-Schutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxid mindestens eine Beschichtung trägt, wobei es sich bei der mindestens einen Beschichtung vorzugsweise um eine Siliciumdioxid-, Mangan-dioxid-, Ceroxid- oder Aluminiumoxid-Beschichtung oder eine Mischung davon handelt.
3. UV-Schutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es erhältlich ist durch hydrothermale Behandlung eines partikulären Metalloxids und anschließendes Aufbringen mindestens einer Beschichtung.
4. UV-Schutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Metalloxid im Wesentlichen um Titandioxid handelt, das gegebenenfalls mit Metallionen, wie insbesondere Eisen- oder Cer-Ionen, dotiert sein kann.
5. UV-Schutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallitgröße des partikulären Metalloxides in dem partikulären UV-Schutzmittel bestimmt nach der Scherrer-Methode im Bereich von 5 nm bis 100 nm, vorzugsweise im Bereich 8 bis 50 nm und insbesondere bevorzugt unterhalb von 25 nm liegt und die im Transmissionselektronenmikroskop ermittelbaren Abmessungen des partikulären Metalloxides bei einer Länge von 5 bis 150 nm und einer Breite von 5 bis 60 nm, vorzugsweise bei einer Länge im Bereich von 20 bis 60 nm und einer Breite im Bereich von 8 bis 30 nm liegen.
6. UV-Schutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Beschichtung bezogen auf das partikuläre UV-Schutzmittel 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 12 bis 20 Gew.-% beträgt.
7. UV-Schutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das partikuläre UV-Schutzmittel eine Partikelgröße nach der Scherrer-Methode im Bereich von 5 nm bis 100 nm, vorzugsweise im Bereich 8 bis 50 nm und insbesondere bevorzugt unterhalb von 25 nm aufweist und die im Transmissionselektronenmikroskop ermittelbaren Abmessungen des partikulären UV-Schutzmittels bei einer Länge von 10 bis 160 nm und einer Breite von 5 bis 70 nm, vorzugsweise bei einer Länge im Bereich von 30 bis 70 nm und einer Breite im Bereich von 7 bis 40 nm liegen.
8. UV-Schutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Photoaktivität des Mittels, im Bezug auf die unbehandelte Vergleichsprobe, wiedergegeben im Isopropanol-Test, bei weniger als 1% liegt.
9. UV-Schutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der dekadische Extinktionskoeffizient bei 300 nm eines Lackes enthaltend das UV Schutzmittel größer als 30, vorzugsweise größer als 35 und insbesondere bevorzugt größer als 40 ist.
10. UV-Schutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der dekadische Extinktionskoeffizient bei 560 nm eines Lackes enthaltend das UV Schutzmittel kleiner als 1 ist.
11. UV-Schutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Metalloxid-Grundkörper eine erste Beschichtung im wesentlichen bestehend aus Mangan-Verbindungen trägt und eine zweite Beschichtung im wesentlichen bestehend aus Aluminium und/oder Siliciumverbindungen trägt.
12. UV-Schutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Metalloxid-Grundkörper eine erste Beschichtung im wesentlichen bestehend aus Aluminium und/oder Siliciumverbindungen trägt und eine zweite Beschichtung im wesentlichen bestehend aus Mangan-Verbindungen trägt.
13. UV-Schutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Metalloxid-Grundkörper eine Beschichtung im Wesentlichen bestehend aus einem Gemisch von Mangan-Verbindungen mit Aluminium und/oder Siliciumverbindungen trägt.
14. UV-Schutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass

die Mangan-Verbindung(en) ausgewählt sind aus den Oxiden, Hydroxiden, Phosphaten, Sulfaten und Fettsäuresalzen des Mangans, wobei es sich bei der Manganbeschichtung vorzugsweise um Mangandioxid handelt.

15. Verfahren zur Herstellung eines partikulären UV-Schutzmittels, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) ein Partikuläres Metalloxid hydrothermal behandelt wird und
- b) anschließend eine Mangan-haltige-Beschichtung aufgebracht wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) ein Partikuläres Titandioxid hydrothermal behandelt wird.

17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt a) in einem geschlossenen Behälter bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 360°C, vorzugsweise im Bereich von 80 bis 220°C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 140 bis 200°C durchgeführt wird.

18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) als Sol-Gel-Prozess durchgeführt wird, wobei vorzugsweise eine Mangansulfat Lösung zu einer Suspension des Metalloxids gegeben wird.

19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) bei einem im Bereich von pH = 2 bis pH = 11, vorzugsweise im Bereich von pH = 5 bis pH = 8, insbesondere bevorzugt im Bereich von pH = 6 bis pH = 7 konstant gehaltenen pH-Wert erfolgt.

20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 50°C bis 100°C durchgeführt wird.

21. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften enthaltend mindestens ein UV-Schutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 oder ein Partikuläres Metalloxid hergestellt nach einem Verfahren entsprechend mindestens einem der Ansprüche 15 bis 20.

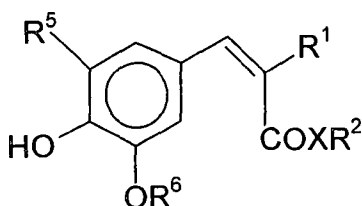
22. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine topisch anwendbare Zubereitung, vorzugsweise eine kosmetische oder dermatologische Formulierung handelt.

23. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Zubereitung ausgewählt aus der Gruppe Fasern, Textilien, einschließlich deren Beschichtungen, Anstrichstoffe, Beschichtungssysteme, Folien und Verpackungen für den Schutz von Lebensmittel, Pflanzen oder technischen Gütern handelt.

24. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung mindestens einen organischen UV-Filter, vorzugsweise ein Dibenzoylmethanderivat, insbesondere Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan, und/oder ein Benzophenon-Derivat, wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, enthält.

25. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung mindestens einen Selbstbräuner, vorzugsweise Dihydroxyacton oder ein Dihydroxyacetonderivat enthält.

26. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung mindestens einen Photostabilisator, vorzugsweise entsprechend der Formel III



III,

wobei

R<sup>1</sup> ausgewählt ist aus -C(O)CH<sub>3</sub>, -CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, -C(O)NH<sub>2</sub> and -C(O)N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>;

X is O or NH;

R<sup>2</sup> steht für einen linearen oder verzweigten C<sub>1-30</sub>-Alkylrest;

R<sup>3</sup> steht für einen linearen oder verzweigten C<sub>1-20</sub>-Alkylrest,

alle R<sup>4</sup> unabhängig voneinander stehen für H oder lineare oder verzweigte C<sub>1-8</sub>-Alkylreste

R<sup>5</sup> steht für H, einen linearen oder verzweigten C<sub>1-8</sub>-Alkylrest oder einen linearen oder verzweigten -O-C<sub>1-8</sub>-Alkylrest und

R<sup>6</sup> steht für einen C<sub>1-8</sub>-Alkylrest,

wobei es sich bei dem Photostabilisator insbesondere bevorzugt um 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester handelt, enthält.

27. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung einen oder mehrere weitere UV-Filter enthält, die vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe, die 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer, Methoxyzimtsäureoctylester, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethylhexylester, 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure sowie ihre Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze enthält.

28. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 27 geeignet zum Schutz von Körperzellen gegen oxidativen Stress, insbesondere zur Verringerung der Hautalterung, dadurch gekennzeichnet, dass sie vorzugsweise ein oder mehrere Antioxidantien enthält.

29. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Emulgator-freie Emulsion, vorzugsweise eine Pickering-Emulsion handelt.

30. Verfahren zur Herstellung einer Zubereitung dadurch gekennzeichnet, dass ein Partikuläres UV-Schutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 oder ein Partikuläres UV-Schutzmittel hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 20 mit einem kosmetisch oder dermatologisch geeignetem Träger und ggf. weiteren Inhaltstoffen vermischt wird.

31. Verwendung eines partikulären UV-Schutzmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 oder eines partikulären UV-Schutzmittels hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 20 zur Herstellung einer Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften.

32. Verwendung eines partikulären UV-Schutzmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 oder eines partikulären UV-Schutzmittels hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 20 als UV-Filter.

33. Verwendung eines partikulären UV-Schutzmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 oder eines partikulären UV-Schutzmittels hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 20 zur Stabilisierung von Selbstbräunern, insbesondere Dihydroxyaceton und Derivaten des Dihydroxyaceton.

34. Verwendung eines partikulären UV-Schutzmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 oder eines partikulären UV-Schutzmittels hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 20 zur Einarbeitung in Anstrichstoffe, Beschichtungssysteme, Folien, Verpackungen, Fasern, Textilien und Formteile aus Kautschuk oder Silikonkautschuk, wie Reifen oder Isolatoren.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

