



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 224 645**

⑤① Int. Cl.7: **A61K 47/36**  
**A61K 7/48**

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **99919197 .6**

⑧⑥ Fecha de presentación: **06.04.1999**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1071466**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **31.01.2001**

⑤④ Título: **Cremas de glicolípido.**

③⑩ Prioridad: **15.04.1998 DE 198 16 665**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.03.2005**

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.03.2005**

⑦③ Titular/es:  
**Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**40191 Düsseldorf, DE**

⑦② Inventor/es: **Förster, Thomas;**  
**Waldmann-Lae, Marianne;**  
**Munk, Gabriele y**  
**Heinen, Soraya**

⑦④ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 224 645 T3**

**Aviso:** En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Cremas de glicolípido.

5 La invención se refiere a cremas cosméticas y farmacéuticas en forma de emulsiones aceite-en-agua de componentes oleaginosos polares, que contienen para la estabilización emulsionantes lipófilos y al menos un almidón modificado no espesante.

10 Tales cremas pueden formularse sin el empleo de emulsionantes aceite-en-agua usuales, iónicos o hidrófilos, no iónicos y presentan por lo tanto un efecto especialmente elevado para el cuidado de la piel.

15 El empleo de derivados del almidón para la fabricación de emulsiones cosméticas se ha descrito ya muchas veces. De éste modo se han descrito, por ejemplo, en la publicación DE-A-2 354 606 ésteres de almidón tales como propionatos de almidón a modo de agentes emulsionantes en la industria de los artículos comestibles y en cosmética. En la publicación WO-A-96/22073 se han descrito almidones inhibidos, que son adecuados también como agentes auxiliares espesantes en emulsiones cosméticas. Se han descrito en la publicación DE-A- 44 25 268 preparaciones exentas de emulsionantes, cosméticas o dermatológicas, de aceite-en-agua, que en lugar de un emulsionante contienen uno o varios agentes espesantes, por ejemplo incluso polisacáridos. En éstos sistemas se aprovecharon fundamentalmente las propiedades espesantes de los almidones o de los derivados del almidón para la estabilización de las emulsiones.

20 La presente invención se basa en la observación de que los almidones no espesantes, cuyas soluciones acuosas tienen baja viscosidad o que apenas se disuelven en agua debido a su estructura reticulada, reducen también en solución o dispersión acuosa la tensión superficial con respecto a la fase oleaginosa limítrofe. Es especialmente sorprendente el que esto ocurra todavía en el caso de fases oleaginosas polares, que presentan ya una tensión superficial por debajo de 30 mN/m con respecto al agua. Hasta ahora no se ha aclarado si esto se debe a una formación de complejos con determinados componentes oleaginosos o si se debe a una modificación de la conformación de los polisacáridos en presencia de aceites polares. El efecto nos ha llevado a denominar a tales emulsiones como cremas de glicolípido.

30 La tarea de la presente invención consistía en encontrar componentes oleaginosos y polisacáridos adecuados, con los cuales se consiguiese la fabricación de emulsiones estables de aceite-en-agua sin el empleo concomitante de emulsionantes iónicos o hidrófilos no iónicos. Se ha encontrado que almidones no hinchables, modificados en solución o dispersión acuosa de pequeña viscosidad, en combinación con emulsionantes lipófilos son adecuados para una estabilización muy duradera de las emulsiones aceite-en-agua, especialmente con componentes oleaginosos polares.

35 El objeto de la invención son cremas cosméticas y farmacéuticas en forma de una emulsión aceite-en-agua, cuya fase oleaginosa contiene al menos un componente oleaginoso, cuya tensión superficial frente al agua a 25°C se encuentra por debajo de 30 mN/m y que contienen para la estabilización emulsionantes lipófilos con un valor HLB por debajo de 6 y al menos un almidón modificado no espesante, cuya solución o dispersión al 1% en peso presenta una viscosidad menor que 10 mPa·s a D = 10/s y 25°C, y caracterizadas porque están esencialmente exentas de emulsionantes iónicos e hidrófilos no iónicos, con valores HLB de 6 y por encima de éste valor.

40 Como cremas cosméticas se entenderán aquellas composiciones que desarrollen un efecto cosmético sobre la piel o sobre el cabello debido a los componentes oleaginosos contenidos o a los productos activos disueltos en los componentes oleaginosos o en la fase acuosa. De éste modo determinados componentes oleaginosos presentan un efecto suavizante de la piel. Los productos activos cosméticos liposolubles adecuados son, por ejemplo, ceramidas y análogos de las ceramidas, vitaminas, por ejemplo tocoferoles o ésteres de tocoferol, ésteres de retinol, por ejemplo palmitato de retinol, esterina, bisabolol, productos odorizantes, agentes protectores contra el sol liposolubles, seboestáticos y otros productos que mejoran las propiedades sensoriales de la piel o del cabello o que protegen a la piel o al cabello. Los productos activos cosméticos solubles en agua adecuados son, por ejemplo, urea, alantoina, vitaminas solubles en agua (ácido ascórbico), agentes protectores contra el sol, solubles en agua, derivados de proteínas, sales de magnesio, rodanidas, azúcares y polioles tales como por ejemplo glicerina, sorbita o propilenglicol y extractos vegetales solubles en agua.

55 Además las cremas según la invención pueden contener también productos activos liposolubles o solubles en agua, farmacéuticos o dermatológicos para el tratamiento de enfermedades de la piel o del cuero cabelludo.

60 Como componentes oleaginosos son adecuados de una manera especialmente buena aquellos aceites o mezclas de aceites, que presenten una tensión superficial ( $\gamma'$ ) con respecto al agua a 25°C en el intervalo por debajo de 20 mN/n, preferentemente, es adecuado como fase oleaginosa un aceite o una mezcla de componentes de aceite y de grasas, cuya tensión superficial con respecto al agua a 25°C, se encuentre por debajo de 10 mN/m, es decir aceites con una polaridad media hasta elevada.

65 Los componentes oleaginosos adecuados son aquellos con un grupo éster en la molécula, por ejemplo los ésteres de los ácidos grasos de los alcoholes monovalentes con 2 hasta 18 átomos de carbono tales como por ejemplo el estearato de etilo, el estearato de isopropilo, el miristato de isopropilo, el estearato de butilo, el laurato de hexilo o el nonanoato de estearilo, también ésteres de ácidos dicarboxílicos tales como por ejemplo el adipato de di-n-butilo o el succinato de diisooctilo.

## ES 2 224 645 T3

Como componentes oleaginosos son adecuados también los ésteres de los ácidos grasos con 8 hasta 22 átomos de carbono de alcoholes polivalentes con 2 hasta 6 átomos de carbono, por ejemplo los aceites de triglicéridos de ácidos grasos procedentes de aceites vegetales y animales, por ejemplo aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de sésamo, aceite de avellana, aceite de almendras, aceite de cardo. Es menos adecuado por ejemplo el aceite de onagra común, cuya polaridad es tan elevada que incluso muestra una considerable actividad superficial. Otros ésteres adecuados de este tipo son los ésteres de los ácidos grasos del 1,2-propilenglicol, del neopentilglicol, del trimetilolpropano y de la pentaeritrita.

Como componentes oleaginosos son preferentes al menos un éster de un alcohól con 12 a 22 átomos de carbono y de un ácido hidroxicarboxílico mono o polivalente con 2 hasta 6 átomos de carbono.

Como ésteres de alcoholes grasos con 8 hasta 22 átomos de carbono de ácidos hidroxicarboxílicos monovalentes o polivalentes son adecuados, ante todo, los ésteres del ácido glicólico, del ácido láctico, del ácido málico, del ácido tartárico y del ácido cítrico. Tales ésteres a base de alcanóles lineales con 14/15 átomos de carbono y de alcanóles con 12/13 átomos de carbono ramificados en la posición 2 pueden adquirirse bajo la marca registrada Cosmacol®-Ester (fabricante: Eni Chem. Augusta Industriale) de la firma Nordmann, Rassmann GmbH & Co, Hamburgo. Éstos ésteres no solamente son adecuados de una manera especialmente buena para la fabricación de las cremas de glicolípido según la invención, sino que también presentan otros efectos cosméticos para la piel muy deseable, por ejemplo aceleran la renovación celular y ralentizan en envejecimiento de la piel. Las cremas según la invención pueden contener también partes de aceites no polares, por ejemplo de aceites de parafina o de aceites de silicona, en tanto en cuanto la tensión superficial de los componentes oleaginosos con respecto al agua se mantenga en el intervalo por debajo de 30 mN/m, preferentemente por debajo de 10 mN/m.

Las cremas según la invención contienen un emulsionante lipófilo con un valor HLB por debajo de 6, preferentemente emulsionantes no iónicos con valores HLB por debajo de 5, por ejemplo ácidos grasos o alcoholes grasos con 12 a 22 átomos de carbono o ésteres parciales de ácidos grasos con 12 a 22 átomos de carbono y dioles o polioles con 2 a 10 átomos de carbono y 2 a 6 grupos hidroxilo en una cantidad desde 0,1 hasta 1 partes en peso por parte en peso del componente oleaginoso.

El valor HLB es en este caso una magnitud, que puede determinarse exactamente mediante los métodos de comparación en emulsión, de una manera groseramente aproximada puede estimarse según la ecuación  $HLB = 0,2 \cdot (100 - L)$ , en la que L significa la proporción de los grupos alquilo o acilo lipófilos en % en peso en la molécula del emulsionante. Tales emulsionantes se utilizan, usualmente, para la estabilización de emulsiones agua-en-aceite. Los alcoholes grasos con 12 a 22 átomos de carbono, adecuados, son, por ejemplo, alcohol cetílico o alcohol estearílico o mezclas industriales de tales alcoholes.

Los ésteres parciales de los ácidos grasos con 12 a 22 átomos de carbono, adecuados, de polioles con 2 a 6 átomos de carbono son, por ejemplo, monoésteres y diésteres de ácido palmítico o de ácido esteárico y de la glicerina o de la sorbita, por ejemplo monoestearato de glicerina o sesquiestearato de sorbitan.

Otros emulsionantes lipófilos adecuados son, por ejemplo, los ésteres de ácidos grasos de metilglucósido o las monoetanol amidas de los ácidos grasos. También son adecuados los ácidos grasos a modo de componentes emulsionantes lipófilos.

Como almidones modificados, no espesantes, se empleará, para las finalidades de la presente invención, un almidón modificado de manera física o química o bien un derivado del almidón y, concretamente, bien un producto de degradación del almidón, soluble en agua, o un éster del almidón o éter del almidón reticulado, insoluble en agua. El producto de degradación del almidón, soluble en agua, o el éster de almidón o el éter de almidón reticulado, insoluble en agua, está contenido en una cantidad desde un 1 hasta un 10% en peso de la crema. Las características conjuntas de tales almidones no hinchantes es la viscosidad de una solución o dispersión al 1% en peso en agua, que debe ser menor que 10 mPa·s con una velocidad de cizallamiento de  $D = 10/s$  y a 25°C.

Mientras que se conocía el empleo de los hidrocoloides hinchantes o espesantes, emulsionantes por ejemplo por la publicación DE-A-23 54 606 o por la publicación DE-A-44 25 268, se considera sorprendente que tales almidones o derivados de almidón, no espesantes, puedan reemplazar a modo de emulsionantes a los emulsionantes O/W hidrófilos usuales en la fabricación de emulsiones estables aceite-en-agua, cuando se utilizan junto con emulsionantes lipófilos.

Para esta finalidad de la presente invención son especialmente adecuados los almidones degradados de manera térmica e hidrolítica, en caso dado incluso de manera enzimática, que se disuelven claramente en agua fría. Tales productos pueden ser adquiridos en el comercio, por ejemplo bajo la marca registrada AEROMYL® (Südstärke).

Los derivados adecuados del almidón son, por ejemplo, almidones degradados por oxidación, por ejemplo dialdehídoalmidones y dicarboxilalmidones y los ésteres de almidón y los éteres de almidón reticulados. Dichos productos que son ampliamente insolubles en agua, que pueden ser adquiridos en el comercio, son por ejemplo el fosfato de dialmidón, que se encuentra en el comercio por ejemplo como Mais P04® (Dr. Hauser GmbH). También son adecuados para las finalidades de la invención los éteres de almidón reticulados por ejemplo el "almidón de arroz dimetilimidazolidinona" modificado con metilolurea (según INCI), que puede ser adquirido bajo el nombre comercial RICE NS (Dr. Hauser GmbH). También son adecuados para las finalidades de la invención los almidones modificados de mane-

## ES 2 224 645 T3

ra hidrófoba, por ejemplo el “aluminio almidón octenil succinato”, que es un almidón modificado con anhídrido del ácido octenilsuccínico.

5 Los almidones modificados, adecuados según la invención, deben estar finamente divididos. El tamaño de sus partículas debe encontrarse por debajo de 1 mm para los almidones solubles, y el tamaño medio de las partículas de los almidones insolubles debe encontrarse por debajo de 20  $\mu\text{m}$ .

10 Mediante los productos del almidón modificados, no espesantes, adecuados según la invención, se estabilizan suficientemente las cremas de aceite-en-agua incluso en ausencia de emulsionantes hidrófilos para aceite-en-agua típicos. Por lo tanto no es obligatorio añadir a las cremas emulsionantes hidrófilos, es decir emulsionantes solubles en agua o iónicos. Las cremas cosméticas y farmacéuticas según la invención están preferentemente exentas, esencialmente, de emulsionantes iónicos e hidrófilos no iónicos con valores HLB de 6 y por encima de éste valor.

15 A modo de otros productos auxiliares, las cremas de glicolípido según la invención pueden contener productos auxiliares galénicos usuales en las cantidades usuales. Tales agentes auxiliares son, por ejemplo, polímeros espesantes solubles en agua, silicatos estratificados o ácidos silícicos pirógenos. Otros agentes auxiliares a ser empleados, en caso dado, son, por ejemplo, disolventes orgánicos, por ejemplo glicoles o polioles, glicerina, 1,2-propilenglicol, 1,3-butilenglicol o sorbita. Finalmente deberían estar contenidos agentes conservantes tales como por ejemplo pentano-

20 diol-1,5, 1,6-hexanodiol, fenoxietanol, ésteres del ácido p-hidroxibenzoico, glicina, ácido sórbico y otros componentes antimicrobianos para la estabilización contra la descomposición microbiana. Finalmente pueden contribuir también a la estabilidad de las emulsiones antioxidantes, formadores de complejos y sustancias de tampón para el pH.

Otros agentes auxiliares, que pueden estar contenidos en menores proporciones en las cremas según la invención, son productos odorizantes, colorantes, pigmentos (por ejemplo pigmentos protectores contra la luz de  $\text{TiO}_2$ ) así como

25 productos activos cosméticos y dermatológicos.

Los ejemplos siguientes explicarán con mayor detalle el objeto de la patente:

### Ejemplos

30

#### 1. Productos comerciales empleados

##### 1.1 Preparados de almidón

35	S1:	Aero-Myl®115 (Südstärke GmbH, D-86522 Schrobenhausen)		
		Almidón de patata modificado físicamente		
	Viscosidad (25°C) de la solución al 1% en peso en agua		:	3,5mPa·s (D=10/s)
			:	1,2 mPa·s(D=100/s)
40	S2:	Aero-Myl®33 (Südstärke GmbH)		
		Almidón de patata modificado físicamente		
	Viscosidad (25°C) de la solución al 1% en peso en agua		:	1,5 mPa·s(D=10/s)
			:	1,7 mPa·s(D=100/s)
45		Tamaño de las partículas: mínimo 95% < 1 mm		
	S3:	Rice NS (Dr. Hauser GmbH, D-82467 Garmisch-Partenkirchen)		
		Éter de metilolurea de almidón de arroz		
50	Viscosidad (25°C) de la dispersión al 1% en peso en agua		:	1,3 mPa·s(D=10/s)
			:	1,2 mPa·s(D=100/s)
		Tamaño de las partículas: 0,007-0,009 mm		
55	S4:	Con P04 (Dr. Hauser GmbH)		
		Fosfato de dialmidón, reticulado (base: maíz)		
	Viscosidad (25°C) de la dispersión al 1% en peso en agua		:	1,3 mPa·s(D=10/s)
			:	1,2 mPa·s(D=100/s)
60		Tamaño medio de las partículas: 0,02 mm		
	S5:	Dry-Flo®Plus (National Starch and Chem. Corp.)		
		Aluminio-almidón-octenil-succinato		
65	Viscosidad (25°C), dispersión al 1% en peso en agua		:	2,5 mPa·s(D=10/s)
			:	2,9 mPa·s(D=100/s)

## ES 2 224 645 T3

### 1.2 Componentes oleaginosos

5	Myritol®PC Kessco®IPS IPIS Cetiol®MM Cosmacol®PLG	:propilenglicol-dicaprilato/dicaprato :estearato de isopropilo :isoestearato de isopropilo :miristato de miristilo :mezcla formada por tartratos del dialquilo con 12-13 átomos de carbono, citrato de trialquilo con 12-13 átomos de carbono y ácido silícico
10	Cetiol®MM Nutralipids®HY1	:miristato de miristilo :mezcla de triglicéridos de aceite de saflor, aceite de pepitas de albaricoque, aceite negro de pepitas de algarroba y aceite de nuez de macadamia
15	Crodamol®PMP Baysilonöl®M350	:PPG-2-miristileterpropionato :polidimetilsiloxano

### Componentes oleaginosos compuestos

	A	B	C	D	
20	Myritol PC	25	20	20	-
	Kessco IPS	50	40	40	100
25	Cosmacol PLG	25	20	20	-
	Aceite de cardo	-	20	-	-
	Aceite de onagra	-	-	20	-
30	Tensión superficial frente a H <sub>2</sub> O mN/m(25°C)	7,1	10,8	4,5	27,8

### 35 1.3 Emulsionantes lipófilos

40	Elenor®GMS Stenol®16/18	:glicerina-mono-/di-palmitato-/estearato procedente de sebo de vaca endurecido :cetil-/estearil-alcohol
----	----------------------------	--

### 1.4 Productos activos

45	Parsol®1789 Eusolex®6300 DSH-C	:4-terc.-butil-4'-metoxidibenzoilmetano (filtro UV) :3(4-metilbenciliden)-d,l-alcanfor (filtro UV) :hialuronato de dimetilsilanol (solución acuosa)
----	--------------------------------------	---

### 1.5 Productos auxiliares

50	Controx KS Trilon A Sepigel®	:mezcla de tocoferol-mono-/diglicérido-citrato (antioxidante) :sal trisódica del ácido nitrilotriacético :preparación de poliacrilamida, dodecilmoli-(7EO)-glicoléter e isoparafina
----	------------------------------------	---

55

60

65

## ES 2 224 645 T3

### 2. Ejemplos de aplicación

TABLA 2

	1	2	3	4	5
<b>Fase oleaginosa:</b>	<b>% en peso</b>				
Aceite de cardo	3	-	3	3	-
Aceite de onagra	-	3	-	-	-
Nutralipids HY-1	-	-	-	-	3
Myritol PC	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Cetiol MM	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Cutina GMS	4	4	2	2	4
Stenol 16/18	2	2	1,8	1,8	2
Kessco IPS	6	6	6	6	6
Cosmacol PLG	3	3	3	3	3
Crodamol PMP	1	-	1	1	-
Baysilon M350	-	1	-	-	1
Controx KS	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Eusolex 6300	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Parsol 1789	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Dry Flo Plus	3	3	-	-	3
Corn PO4 "B"	-	-	3	-	-
Rice NS1-070	-	-	-	3	-
Agua destilada	Hasta 100				
1,3-butilenglicol	10	-	10	10	-
Hidrolita-5	1	-	1	1	-
Trilon-A	0,1	-	0,1	0,1	-
Glicina	1	-	1	1	-
Hexanodiol-1,6	-	6	-	-	6
Dipropilenglicol	-	5	-	-	5
Hialuronato de sodio	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Agua destilada	5	5	5	5	5
D.S.H.C.	5	5	5	5	5
Aceite perfumante	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3
Sepigel 305	-	0,4	-	-	0,4
Green Tea Extract	-	1	-	-	1

### 55 Fabricación

Los preparados de almidón se disolvieron (o se dispersaron) en la fase acuosa, calentada a 60-80°C, constituida por agua, glicoles, glicina y agentes auxiliares solubles en agua, con empleo de un homogeneizador (Ultraturax).

60 Los componentes oleaginosos y los emulsionantes, calentados aproximadamente a 80°C, se añadieron lentamente y bajo homogeneización permanente con el Ultraturax a la fase acuosa de almidón y se continuó la homogeneización durante otros 2 minutos. Finalmente se refrigeró la emulsión, bajo agitación, hasta 30°C y se añadieron, bajo agitación, los componentes restantes.

65 Se formaron emulsiones estables, tras la refrigeración a 20°C cremas suaves de estabilidad satisfactoria.

La crema del ejemplo 2 no era estable.

# ES 2 224 645 T3

## REIVINDICACIONES

1. Cremas cosméticas o farmacéuticas en forma de una emulsión aceite-en-agua, cuya fase oleaginosa contiene

(A) al menos un componente oleaginoso, cuya tensión superficial frente al agua a 25°C se encuentra por debajo de 30 mN/m,

(B) emulsionantes lipófilos con un valor HLB por debajo de 6 y

(C) para la estabilización adicional al menos un almidón modificado, no espesante, cuya solución o dispersión al 1% en peso en agua presenta una viscosidad menor que 10 mPa·s (con una velocidad de cizallamiento  $D=10/s$  y 25°C),

**caracterizadas** porque están esencialmente exentas de emulsionantes iónicos e hidrófilos no iónicos con valores HLB de 6 y por debajo de éste valor.

2. Cremas cosméticas o farmacéuticas según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque como fase oleaginosa está contenido un aceite o una mezcla de componentes oleaginosos y de grasas, cuya tensión superficial con respecto al agua a 25°C se encuentra por debajo de 10 mN/m.

3. Cremas cosméticas o farmacéuticas según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizadas** porque como componente oleaginoso está contenido al menos un éster de un alcohol con 12 a 22 átomos de carbono y de un ácido hidrocarboxílico monovalente o polivalente con 2 hasta 6 átomos de carbono.

4. Cremas cosméticas o farmacéuticas según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas** porque como almidón modificado, no espesante, está contenido un producto de degradación del almidón, soluble en agua, o un éster de almidón o éter de almidón reticulado, insoluble en agua, en una cantidad desde un 1 hasta un 10% en peso de la crema.

5. Cremas cosméticas o farmacéuticas según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas** porque como emulsionantes lipófilos están contenidos aquellos del grupo de los ácidos grasos o de los alcoholes grasos libres con 12 hasta 22 átomos de carbono o de los ésteres parciales de los ácidos grasos con 12 hasta 22 átomos de carbono y dioles o polioles con 2 hasta 10 átomos de carbono y 2 hasta 6 grupos hidroxilo en una cantidad desde un 0,1 hasta 1 parte en peso por cada parte en peso del componente oleaginoso.