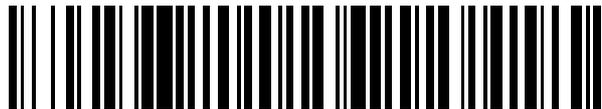


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 526**

51 Int. Cl.:

A61K 8/06 (2006.01)
A61K 8/37 (2006.01)
A61K 8/40 (2006.01)
A61K 8/49 (2006.01)
A61K 8/81 (2006.01)
A61K 8/86 (2006.01)
A61K 8/89 (2006.01)
A61Q 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2009 E 09823574 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.09.2014 EP 2361608**

54 Título: **Composición de emulsión aceite/agua**

30 Prioridad:

31.10.2008 JP 2008282274
31.10.2008 JP 2008282275

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.12.2014

73 Titular/es:

SHISEIDO COMPANY, LTD. (100.0%)
5-5 Ginza 7-chome Chuo-ku
Tokyo 104-8010 , JP

72 Inventor/es:

TAKAKURA TOMIKO;
KUROSAWA TAKAFUMI;
YAJIMA ISAO y
FUJIYAMA NOZOMI

74 Agente/Representante:

ARPE FERNÁNDEZ, Manuel

ES 2 525 526 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

Composición de emulsión aceite/agua

5 SOLICITUDES RELACIONADAS

[0001] La solicitud reivindica la prioridad de las solicitudes de patente japonesa números 2008-282274 y 2008-282275 presentadas en 31 de octubre de 2008 que se incorporan aquí como referencia.

10 CAMPO DE LA INVENCION

[0002] La presente invención se refiere a una composición de emulsión aceite-en-agua (O/W) y, en particular, a una composición de emulsión aceite/agua que contiene un absorbente de UV orgánico soluble en aceite en estado oleoso a temperatura ordinaria junto con un absorbente de UV orgánico en estado sólido a temperatura ordinaria que es excelente en cuanto a estabilidad de formulación y sensación en uso y adecuado como un cosmético de protección solar.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0003] Recientemente, el efecto de la radiación ultravioleta sobre la piel se ha convertido en ampliamente conocida, y los usuarios se han vuelto cada vez más cuidadosos del blanqueamiento de la piel. Por lo tanto, existe demanda de un cosmético que proporciona una capacidad de protección UV más alta e incluso con una buena sensación en uso.

[0004] Debido al hecho de que una composición emulsionada aceite/agua puede proporcionar durante el uso sensaciones refrescante y de ligera frescura mientras contenga aceites, tal composición de emulsión se utiliza ampliamente no sólo en cosméticos para el cuidado básico de la piel, tales como lociones y cremas lechosas, sino también en productos tales como bases y cosméticos de protección solar.

[0005] En cosmética, la capacidad de protección UV ha sido, a menudo, proporcionada mediante la incorporación de absorbentes UV orgánicos o dispersores de UV inorgánicos tales como óxido de titanio en partículas finas y óxido de zinc en partículas finas. Sin embargo, cuando se trató de proporcionar una capacidad alta protección UV sobre una amplia gama de UV-B a UV-A mediante la incorporación de una gran cantidad de polvo inorgánico pantalla de UV tal como óxido de titanio de partícula fina y óxido de zinc en partículas finas, el acabado puede llegar a ser blanquecino, o puede producirse sensación de fricción o pulverulenta.

[0006] En contraposición, muchos absorbentes UV orgánicos son generalmente aceites altamente polares y no causan problemas tales como el acabado blanquecino y sensación de fricción o pulverulentas antes mencionados. Sin embargo, proporcionan pegajosidad tanto como para deteriorar la sensación refrescante de una composición de emulsión aceite/agua cuando se la composición de emulsión se aplica a la piel. Además, la estabilidad de la emulsión tiende a disminuir. En particular, cuando como absorbentes UV orgánicos se utilizan octocrileno y metoxicinamato de etilhexilo de manera combinada, se puede lograr una excelente capacidad de protección UV, pero siendo difícil obtener una composición de emulsión aceite/agua con una alta estabilidad de emulsión y una buena sensación de uso.

[0007] El bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina es un muy excelente absorbente de UV orgánico debido a su capacidad de absorción de UV en una amplia gama de radiación UV-A a UV-B. Sin embargo, es esencialmente un sólido cristalino a temperatura ordinaria, y cuando se disuelve en la fase oleosa para preparar una composición de emulsión aceite/agua ha habido el problema de que precipita con el tiempo.

[0008] El tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo es un sólido absorbente de UV orgánico que es esencialmente insoluble en agua y aceites, y muestra generalmente su capacidad de protección UV al ser dispersado en productos tales como cosméticos, en forma de polvo de partículas finas. Aunque el tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo es un muy excelente absorbente de UV orgánico debido a su capacidad de absorción de UV en una amplia gama de radiación UV-A a UV-B, es deseado para utilizarse en combinación con otros absorbentes de UV con el fin de lograr una mayor capacidad de protección UV.

[0009] Sin embargo, cuando tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo se dispersa en la fase acuosa de una composición de emulsión aceite/agua que contiene, en la fase oleosa, octocrileno que es un absorbente de UV orgánico en estado oleoso a temperatura ordinaria, con el tiempo el polvo de partículas finas de tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo se engrosa (aglutina) en el agua causando una capacidad de protección UV disminuida o una sensación de uso áspera que es problemática. También, como octocrileno es altamente polar, ha habido problemas en cuanto que el octocrileno era difícil de emulsionar en agua de forma estable, y además proporciona pegajosidad significativa.

[0010] La bibliografía de patente 1, sugiere que las partículas finas de un absorbente de UV insoluble, tal como tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo se incorporan en una emulsión utilizando de un polímero reticulado de monómeros etilénicamente insaturados, sin necesidad de utilizar un emulsionante para la estabilidad en el tiempo y agua.

[0011] Sin embargo, incluso con un procedimiento de este tipo no podía alcanzarse la suficiente sensación de uso o estabilidad de la formulación.

[0012] La bibliografía de patente 2, describe una composición de emulsión aceite/agua en la que partículas finas de tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo se dispersan en la fase acuosa con, como emulsionante, un copolímero de ácido poliacrílico y acrilato de alquilo, o un tensioactivo no iónico con HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance [equilibrio hidrófilo-lipófilo]) de 8 o más y / o un jabón de ácido graso.

[0013] Sin embargo, no investigó la inhibición de engrosamiento o precipitación de partículas finas de tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo en el caso en que se incorpora octocrileno.

[0014] El documento WO 2007/122822 A2, describe una emulsión de aceite-en-agua basada en octocrileno y bis-etoxihexiloxifenol metoxifenil triazina, que comprende copolímeros aleatorios.

[0015] El documento JP 2007 332037 A, describe una emulsión aceite-en-agua basada en filtros UV y polímeros de bloque.

[0016] El documento JP 2007 106715 A, revela una emulsión aceite-en agua basada en didenzoilmetano y un bloque polímero, comprendiendo derivados de cinamato.

[0017] El documento JP 2008 100937 A, revela una emulsión aceite-en-agua con un tamaño de partícula de la fase oleosa de 20 a 600 nm.

[0018] El documento EP 1920762, revela una emulsión aceite-en-agua basada en un polímero que contiene un agente emulsionante

TÉCNICA ANTERIOR

BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE

[0019]

Bibliografía de patente 1: Publicación de patente japonesa sin examinar nº 2001-199857

Bibliografía de patente 1: Publicación de patente japonesa sin examinar nº 2004-107255

REVELACIÓN DE LA INVENCION

PROBLEMA DE RESOLVER MEDIANTE LA INVENCION

[0020] La presente invención se ha realizado en vista de los antecedentes, y un objeto de la invención es proporcionar una composición de emulsión aceite/agua que contiene un absorbente de UV orgánico en estado oleoso tal como octocrileno junto con un absorbente UV orgánico sólido que sea excelente en cuanto a la capacidad de protección UV, estabilidad de formulación, y la sensación de uso no pegajosa y refrescante.

MEDIOS PARA RESOLVER EL PROBLEMA

[0021] Para resolver los problemas mencionados anteriormente, los presentes inventores han estudiado diligentemente, descubriendo que los problemas se pueden resolver al permitir que el tamaño medio de partícula de la fase de aceite que contiene un absorbente de UV orgánico en estado oleoso tenga un tamaño de partícula de la emulsión cierto o menor, utilizando un ingrediente específico como emulsionante.

[0022] Por ejemplo, los presentes inventores han encontrado que una composición de emulsión aceite/agua que es excelente en cuanto a la capacidad de protección UV y estabilidad de formulación temporal que la sensación de uso no pegajosa y refrescante, puede obtenerse por medio de disolución de bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina en la fase oleosa que contiene octocrileno y metoxicinamato de etilhexilo, y permitiendo que la fase oleosa tenga un tamaño de partícula de la emulsión cierto o menor, utilizando un ingrediente específico como emulsionante.

[0023] Los presentes inventores también han encontrado que, al permitir que la fase oleosa que contiene octocrileno tenga un tamaño de partícula de emulsión cierto o menos, utilizando un ingrediente específico como emulsionante, incluso cuando las partículas finas de tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo se dispersan en la fase acuosa, no se produce engrosamiento, agregación o precipitación de las partículas finas en el tiempo, ni tampoco separación de la fase oleosa; por lo tanto, la composición de emulsión aceite/agua obtenida, tiene una significativa alta estabilidad de formulación y proporciona sensación de uso no pegajosa y refrescante, así como su capacidad de protección UV o la sensación de uso no se deteriora con el tiempo, lo que conduce al cumplimiento de la presente invención .

[0024] La presente invención proporciona una composición de emulsión aceite/agua que comprende:

(a) un absorbente de UV orgánico en estado oleoso a 20° C, que comprende (a1) octocrileno que representa del 1 al 10% en peso de la composición de emulsión aceite/agua;

(b) un absorbente de UV orgánico en estado sólido a 20° C, seleccionado entre

(b1) bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina que representa del 0,5 al 5% en peso de la composición de emulsión aceite-agua; y

(b2) tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo que representa del 0,5 al 10% en peso de la composición de emulsión aceite-agua; y

(c) un polímero de bloque de polioxietileno/polioxialquileo alquil éter que representa del 0,3 al 3% en peso de la composición de emulsión aceite-agua y representado por la fórmula (1) o (2):



en la que R1 es un grupo hidrocarburo que tiene de 16 a 18 átomos de carbono; PO es un grupo oxipropileno, EO es un grupo oxietileno, y PO y EO se añaden uno a otro en forma de bloque; y m y n representan respectivamente el número promedio de moles de adición de PO y EO, $70 > m > 4$, $70 > n > 10$, y $n > m$;



15 en la que R2 y R3 son idénticos o diferentes entre sí, y siendo cada uno de ellos un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; AO es un grupo oxialquileo que tiene de 3 a 4 átomos de carbono, EO es un grupo oxietileno, y AO y EO se agregan uno a otro en forma de bloque; y representando respectivamente p y q, el número promedio de moles de adición de AO y EO, $1 \leq p \leq 70$, $1 \leq q \leq 70$, y $0,2 < (q / (p + q)) < 0,8$,

en el que el tamaño medio de partícula de la fase oleosa que comprende el componente (a) es 700 nm o menor, y

20 (i) en la que cuando el componente (b) comprende el componente (b1), el componente (a) comprende además: (a2) metoxicinamato de etilhexilo que representa del 1 al 7,5% en peso de la composición de emulsión aceite-agua y los componentes (a) y (b1) se disuelven en la fase oleosa,

25 o
(ii) en la que cuando el componente (b) comprende el componente (b2), tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo, dicho componente (b2) se dispersa en la fase acuosa.

[0025] De acuerdo con una forma de realización la presente invención proporciona la composición de emulsión aceite-agua, en la que:

30 el componente (a) comprende además: (a2) metoxicinamato de etilhexilo;
el componente (b) comprende el componente (b1) bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina; y
los componentes (a) y (b1) se disuelven en la fase oleosa.

[0026] De acuerdo con una forma de realización proporciona la composición de emulsión aceite/agua, en la que:

35 el componente (b) comprende el compuesto (b2), tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo; y
el componente (b2) se dispersa en la fase acuosa.

40 **[0027]** También, la presente invención proporciona la composición de emulsión aceite-agua, en la que, como componente (b2), se utiliza una dispersión acuosa en la que tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo está finamente disperso con alquilpoliglucósido.

[0028] También, la presente invención proporciona la composición de emulsión aceite/agua, en la que el componente (b2) representa del 0,5 al 10% en peso en la composición.

[0029] También, la presente invención proporciona la composición de emulsión aceite/agua, en la que el componente (a) comprende además el componente (a2) metoxicinamato de etilhexilo.

45 **[0030]** Además, la presente invención proporciona la composición de emulsión, en la que:
el componente (b) comprende el componente (b1), bis etilhexiloxifenol metoxifenil triazina además del componente (b2) tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo; y
el componente (b1) se disuelve en la fase oleosa.

50 **[0031]** Además, la presente invención proporciona la composición de emulsión, en la que los absorbentes de UV orgánicos representan el 8% en peso o más en total de la composición.

[0032] Además, la presente invención proporciona la composición de emulsión aceite/agua, en la que el componente (c) representa del 0,3 al 3% en peso de la composición.

[0033] Además, la presente invención proporciona un cosmético de protección solar, consistente en cualquiera de las composiciones de emulsión aceite/agua antes mencionadas.

55 **EFFECTO DE LA INVENCION**

60 **[0034]** Según la presente invención, puede obtenerse una composición de emulsión aceite/agua que contiene un absorbente de UV orgánico que está esencialmente en estado oleoso a la temperatura ordinaria y un absorbente de UV orgánico que es esencialmente sólido a temperatura ordinaria que es excelente en cuanto a capacidad de protección UV, estabilidad de formulación estabilidad, y sensación de uso y adecuada para un cosmético de protección solar.

[0035] Por ejemplo, bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina se disuelve en una fase oleosa que contiene octocrileno

y metoxicinamato de etilhexilo, y luego la fase oleosa, se emulsiona finamente utilizando un emulsionante específico para obtener cierto tamaño de partícula de emulsión o menor, mediante la cual se puede obtener una composición de emulsión aceite/agua que muestra alta capacidad de protección UV en una amplia gama UV que también es excelente en estabilidad de formulación y sensación de uso. La composición de emulsión puede contener una gran cantidad de absorbentes de UV orgánicos y es muy útil para un cosmético protector solar y así etcétera.

[0036] Además, una fase oleosa que contiene octocrileno se emulsiona finamente utilizando de un emulsionante específico para obtener un tamaño de partícula de emulsión cierta o menor, se disuelven partículas finas de tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo en la fase acuosa de una composición de emulsión aceite/agua que se obtiene así, mediante la cual puede obtenerse una composición de emulsión excelente en cuanto a estabilidad de formulación, así como sensación de uso.

[0037] La composición de emulsión de la presente invención puede contener una gran cantidad de absorbentes de UV orgánicos y es muy útil como cosmético de protección solar.

15 MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

(a) ABSORBENTE DE UV EN ESTADO OLEOSO

[0038] Entre los absorbentes de UV orgánicos en estado oleoso a temperatura ordinaria (alrededor de 20° C) utilizados en la presente invención, como (a1) octocrileno (nombre químico: 2-etilhexilo 2-ciano-3,3-difenilacrilato), productos disponibles comercialmente tales como "Uvinul N539" (fabricado por BASF) o "Parsol 340" (fabricado por DSM Nutrition Japan KK) pueden ser utilizados cómodamente.

[0039] La cantidad de octocrileno puede ajustarse adecuadamente dependiendo de los propósitos. Desde un punto de vista de la capacidad de protección UV o la solubilidad de los componentes sólidos, la cantidad de octocrileno es el 1% en peso o más, más preferiblemente el 2% en peso o más, y particularmente preferido el 3% en peso o más, en la composición de emulsión de la presente invención. Por otro lado, está contenido cuando octocrileno en exceso, la sensación de uso se deteriora con pegajosidad y una sensación aceitosa. Así, la cantidad es el 10% en peso o menor, más preferiblemente el 8% en peso o menor, y particularmente preferida el 6% en peso o menos, en la composición de emulsión de la presente invención.

[0040] (a2) etilhexil metoxicinamato (metoxicinamato de octilo) es un absorbente de UV, que se encuentra en estado oleoso a temperatura ordinaria, y pueden ser fácilmente utilizados los productos disponibles comercialmente, tales como "Parsol MCX" (fabricado por DSM Nutrition Japan KK).

[0041] La cantidad de metoxicinamato de etilhexilo puede ajustarse adecuadamente dependiendo de los propósitos. Desde un punto de vista de la capacidad de protección UV o la solubilidad de los componentes sólidos, en la composición de emulsión aceite-agua de la presente invención, la cantidad de metoxicinamato de etilhexilo es el 1% en peso o mayor, más preferiblemente el 2% en peso o mayor, y en particular preferiblemente el 4% en peso o mayor. Por otro lado, cuando metoxicinamato de etilhexilo está contenido en exceso, la sensación de uso se deteriora mostrando pegajosidad y una sensación aceitosa. Por lo tanto, en la composición de emulsión de la presente invención, la cantidad es el 7,5% en peso o menor, más preferiblemente el 7% en peso o menor, y en particular preferiblemente el 6% en peso o menor.

[0042] En este contexto, como el octocrileno y también el metoxicinamato de etilhexilo tienden a producir la agregación del absorbente de UV orgánico sólido escasamente soluble, es decir (b2) tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo se describe a continuación. Sin embargo, en la presente invención, incluso cuando se incorpora metoxicinamato de etilhexilo en la fase oleosa, además de octocrileno, puede obtenerse la composición de emulsión excelente en estabilidad de formulación y sensación de uso.

(b) ABSORBENTE DE UV ORGÁNICO SÓLIDO

[0043] Entre los absorbentes de UV orgánicos en estado sólido a temperatura ordinaria (alrededor de 20° C) usados en la presente invención, tal como (b1) bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina (nombre químico: 2,4-bis-{{4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxil-fenil}-6-(4-metoxifenil)-(1,3,5) triazina}), pueden ser cómodamente utilizados productos disponibles comercialmente, tales como "Tinosorb S" (fabricado por Ciba Specialty Chemicals Inc.).

[0044] La cantidad de bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina se puede ajustar adecuadamente dependiendo de los propósitos. Desde un punto de vista de la capacidad de protección UV y así sucesivamente, la cantidad de bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina es el 0,5% en peso o mayor, más preferiblemente el 1% en peso o mayor, y en particular preferiblemente el 1,5% en peso o mayor, en la composición de emulsión de la presente invención. Por otro lado, cuando el bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina está contenido en exceso, se hace más fácil provocar la precipitación de cristales con el tiempo. Por lo tanto, en la composición de emulsión de la presente invención la cantidad es el 5% en peso o menor, más preferiblemente el 4% en peso o menor, y en particular preferiblemente el 3% en peso o menor.

[0045] En la composición de emulsión aceite/agua de la presente invención, el bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina se disuelve en la fase oleosa que contiene el componente (a).

[0046] Aunque el bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina se utiliza generalmente estando disuelto en un aceite altamente polar, también puede estar disuelto en octocrileno o etilhexilo metoxicinamato. Cuando el bis-

etilhexiloxifenol metoxifenil triazina se utiliza estando disuelto en la fase oleosa de la composición de emulsión aceite/agua de la presente invención, puede mantenerse disuelto en ella de forma estable.

[0047] Como (b2), tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo (nombre químico: 2,2'-bis de metileno (6- (2H-benzotriazole-2-il) -4- (1,1,3,3-tetrametil-butil) fenol)), en la fase acuosa se puede utilizar una dispersión fina del mismo. Como un agente tensioactivo para dispersarlo se conoce (véase bibliografía de patente 1, publicación de patente japonesa sin examinar nº 2000-501064, etc.), un alquilpoliglucósido representado por $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$, en el que n es cualquier número entero de 8 a 16, y X representa el grado de polimerización promedio de unidades de glucósido que se encuentra en el intervalo de 1,4 a 1,6. Por ejemplo, el 50% de dispersión de las partículas finas de 300 nm o menos en la fase acuosa está disponible comercialmente como "Tinosorb M" o "Tinosorb M1" (fabricado por Ciba Specialty Chemicals Inc.), que puede ser utilizado cómodamente.

[0048] La cantidad de tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo, puede ajustarse adecuadamente dependiendo de los propósitos. Desde un punto de vista de la capacidad de protección UV y así sucesivamente, la cantidad de tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo es el 0,5% en peso o mayor, y más preferiblemente el 1% en peso o mayor, en peso en seco en la composición de emulsión aceite/agua de la presente invención. Por otro lado, cuando el tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo está contenido en exceso, la precipitación con el tiempo tiende a ser afectada. Por lo tanto, la cantidad en la composición de emulsión aceite/agua de la presente invención es el 10% en peso o menor, más preferiblemente el 6% en peso o menor, y en particular preferiblemente el 4% en peso o menor.

[0049] En la composición de emulsión aceite/agua de la presente invención, el tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo se localiza en la fase acuosa en forma de polvo de partículas finas. Por el ejemplo, el 80% en peso o más, o incluso el 90% en peso o más está presente en la fase acuosa, y se encuentra apenas presente en la fase oleosa. El tamaño de partícula dispersada es generalmente 1 mm o menor, y preferiblemente 500 nm o menor. Cuando el tamaño de partícula dispersada es más grande, la capacidad de protección UV disminuye, e incluso se produce agregación.

[0050] La cantidad total de los absorbentes de UV orgánicos se puede ajustar en función de una capacidad de protección UV deseada, y es preferiblemente el 8% en peso o mayor, más preferiblemente el 9% en peso o mayor, y en particular preferiblemente el 10% en peso o más, en la composición de emulsión aceite/agua. En la presente invención, incluso cuando se incorpora una gran cantidad de absorbente de UV orgánico soluble en aceite tal, puede ser obtenida la composición de emulsión aceite/agua excelente en cuanto a estabilidad de formulación y la sensación de uso. Aunque el límite superior no está restringido en particular, es por lo general el 30% en peso o menor, y preferiblemente el 25% en peso o menor.

(c) POLÍMERO DE BLOQUE DE POLIOXIETILNO/POLIOXIALQUILENO ALQUIL ÉTER

[0051] En la presente invención, como un emulsionante para la fase oleosa que contiene el componente (a), se utilizan preferentemente uno o más polímeros de bloque de polioxietileno/polioxialquileno alquil éter, representados por la siguiente fórmula (1) o (2). Con el uso del emulsionante, se puede producir fácilmente la composición de emulsión aceite/agua en la que la fase oleosa que contiene el componente (a) emulsionado finamente y de forma estable. En la fase oleosa a emulsionar con el emulsionante, pueden estar contenidos un absorbente de UV orgánico soluble en aceite tal como el componente (b1) y otros aceites.



[0052] En la fórmula (1), R_1 es un grupo hidrocarburo que tiene de 16 a 18 átomos de carbono, y es preferiblemente un grupo hidrocarburo alifático saturado o insaturado. Los ejemplos incluyen grupos palmitilo, estearilo, isoestearilo, oleilo y linolilo.

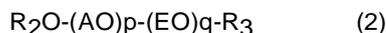
[0053] PO es un grupo oxipropileno, y EO es un grupo oxietileno.

[0054] En la fórmula (1), PO y EO deben enlazarse en forma de bloque. Cuando se enlazan entre sí de forma aleatoria, la estabilidad de la formulación no puede alcanzarse de manera suficiente. El orden de adición de óxido de propileno y óxido de etileno no se especifica particularmente. El bloque incluye no sólo bloque de dos etapas, sino también de tres o más etapas bloque.

[0055] m y n representan respectivamente el número medio de moles de adición de PO y EO, $70 > m > 4$, $70 > n > 10$, y $n > m$.

[0056] El peso molecular del polímero de bloques de la fórmula (1), es preferiblemente 800 o más, y más preferiblemente 1.500 o mayor. Cuando el peso molecular es menor de 800, el efecto es bajo. Aunque el límite superior del peso molecular no se puede especificar en particular, cuando el peso molecular se hace mayor, tiende a ser causada pegajosidad.

[0057] Ejemplos del polímero en bloque representado por la fórmula (1) incluyen Nikkol PBC44 (fabricado por Nikko Chemicals Co., Ltd.)



[0058] En la fórmula (2), R_2 y R_3 son idénticos o diferentes uno de otro, y cada uno de ellos es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y preferiblemente un grupo hidrocarburo alifático saturado.

Los ejemplos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, y s grupos terc-butilo, y más preferiblemente grupos metilo y etilo.

[0059] AO es un grupo oxialquileo que tiene de 3 a 4 átomos de carbono, y los ejemplos incluyen grupos oxipropilo y oxibutilo. EO es un grupo oxietileno.

5 **[0060]** En la fórmula (2), AO y EO se enlazan entre sí en forma de bloque. Cuando se enlazan uno a otro de forma aleatoria, no puede ser alcanzada de manera suficiente la estabilidad de la formulación. El orden de adición de óxido de etileno y óxido de alquileo no se especifica particularmente. El bloque incluye no sólo bloque de dos etapas, sino también bloque de tres o más etapas.

10 **[0061]** p y q representan, respectivamente, el número medio de moles de adición de AO y EO, $p \leq 70$, $1 \leq q \leq 70$, y $0,2 < (q / (p + q)) < 0,8$.

[0062] El peso molecular del polímero de bloques en la fórmula (2) es preferiblemente de 1.000 o mayor, y más preferiblemente de 3.000 o mayor. Cuando el peso molecular es menor de 1.000, el efecto es bajo. Aunque el límite superior del peso molecular no se puede especificar en particular, cuando el peso molecular se hace más grande la viscosidad tiende a producirse pegajosidad.

15 **[0063]** El polímero de bloques de la fórmula (2) se puede producir con un procedimiento conocido. Por ejemplo, después de la polimerización por adición de un óxido de etileno y un óxido de alquileo que tiene de 3 a 4 átomos de carbono con un compuesto que tiene un grupo hidroxilo, para obtener el producto se lleva a cabo una eterificación con un haluro de alquilo en presencia de un catalizador alcalino (ver la publicación de patente japonesa sin examinar nº 2004-83.541, etc.).

20 **[0064]** Ejemplos específicos del polímero de bloques con la fórmula (2), incluyen éter de dimetilo POE (14) POP (7), éter de dimetilo POE (10) POP (10), éter de dimetilo POE (7) POP (12), éter de dimetilo POE (15) POP (5), éter de dimetilo POE (25) POP (25), éter de dimetilo POE (27) POP (14), éter de dimetilo POE (55) POP (28), éter de dimetilo POE (22) POP (40), éter de dimetilo POE (35) POP (40), éter de dimetilo POE (50) POP (40), éter de dimetilo POE (36) POP (41), éter de dimetilo POE (55) POP (30), éter de dimetilo POE (30) POP (34), éter de dimetilo POE (25) POP (30), éter de dimetilo POE (14) POB (7), éter dietílico POE (10) POP (10), éter de dipropilo POE (10) POP (10), y éter de dibutilo POE (10) POP (10).

25 **[0065]** POE, POP, y POB designan, respectivamente, polioxietileno, polioxipropileno o polioxibutileno que en lo sucesivo se pueden denominar con estas abreviaturas.

30 **[0066]** Como incluso una pequeña cantidad de estos polímeros de bloque puede emulsionar finamente y de manera estable, la fase oleosa que contiene el componente (a), se puede conseguir la composición de emulsión aceite/agua sin pegajosidad debido a los tensioactivos. Sin embargo, cuando la cantidad de polímero de bloque es demasiado pequeña, no puede obtenerse la composición de emulsión aceite/agua estable. Así, la cantidad es del 0,3 al 3% en peso, más preferiblemente del 0,3 al 2% en peso, y en particular preferiblemente del 0,3 al 1% en peso, de la composición.

35 COMPOSICIÓN DE EMULSIÓN ACEITE/AGUA

[0067] En la composición de emulsión de la presente invención, el tamaño medio de partícula de la emulsión de la fase oleosa es 700 nm o menor. Cuando el tamaño de partícula es superior a 700 nm, la estabilidad de la formulación o la sensación de uso se deterioran.

40 **[0068]** Para la primera fase oleosa puede utilizarse cualquier procedimiento de emulsionado en tanto que dicha fase oleosa pueda emulsionarse tan finamente como para ser de 700 nm o menor. Los ejemplos incluyen un procedimiento de emulsionado de alta presión y un procedimiento de micro-emulsión usando un disolvente hidrófilo tal como un alcohol polihídrico en presencia de una pequeña cantidad de agua (o en la ausencia de agua) (ver publicación de patente japonesa examinada No. S57-29213, publicación de patente japonesa sin examinar No. 2006-182724, etc.); sin embargo, no se limita a los mismos.

45 **[0069]** Cuando (b1), bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina, se utiliza como componente (b), la composición de emulsión aceite/agua de la presente invención es preferiblemente una composición en la que las partículas de la fase oleosa que tiene el tamaño medio de partícula de 700 nm o menor y que contiene octocrileno, metoxicinamato de etilhexilo, y bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina, se dispersa en la fase acuosa que es una fase continua, y que la fase oleosa es una fase homogénea en la que está disuelto bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina.

50 **[0070]** El procedimiento de producción no está limitado en particular, y la composición de emulsión aceite/agua puede ser producida típicamente mediante emulsionado, utilizando (c) polímero de bloque de polioxietileno/polioxialquileo alquil éter, la fase acuosa y la fase oleosa en la que (a1) octocrileno, (a2) metoxicinamato de etilhexilo, y (b1) bis-etilhexiloxifenol metoxifenil oxyphenol triazina se mezclan y se disuelven. En cuanto que no produzcan cualquier problema en particular, en la fase acuosa u oleosa pueden ser incorporados otros componentes en función de su compatibilidad o afinidad.

55 **[0071]** Cuando se utiliza (b2) tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo como componente (b), la composición de emulsión aceite/agua de la presente invención es una composición que:

60 (i) partículas de la fase oleosa que tiene el tamaño medio de partícula de 700 nm o menor y que contiene el octocrileno, y

(ii) partículas finas de tetrametilbutilfenol metilen bis-benzotriazolilo

se dispersan en un estado sustancialmente separado en la fase acuosa que es una fase continua.

[0072] El procedimiento de producción no está limitado en particular, y la composición de emulsión aceite/agua

puede ser producida típicamente mediante emulsionado, utilizando (c) polímero de bloques de polioxietileno/polioxialquileo alquil éter, la fase oleosa que contiene (a1) octocrileno y la fase acuosa en la que se dispersan partículas finas de (b2) tetrametilbutilfenol metilen bis-benzotriazolilo. Alternativamente, también se puede producir mediante emulsionado de la fase de aceite que contiene (a1) octocrileno, utilizando (c) polímero de bloque polioxietileno/polioxialquileo de alquil éter para preparar una composición de emulsión aceite/agua, y luego la adición de una solución de dispersión acuosa de (b2) tetrametilbutilfenol metilen bis-benzotriazolilo a la misma. En tanto que no sea causado cualquier problema en particular, se pueden incorporar otros ingredientes a la fase oleosa o la fase acuosa en función de su compatibilidad o afinidad

[0073] En la composición de emulsión aceite/agua de la presente invención, el tamaño medio de partícula de emulsión de la fase oleosa que contiene el componente (a) será de 700 nm o menor. Cuando el tamaño de partícula es superior a 700 nm, la sensación de uso se convierte en pobre, y la estabilidad de la formulación disminuye (por ejemplo, engrosamiento, agregación y precipitación de partículas finas dispersas de tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo, además de la separación de aceite o formación de crema con el tiempo).

[0074] En la composición de emulsión de la presente invención, otros ingredientes que se pueden incorporar en los cosméticos pueden estar contenidos adicionalmente, además de los componentes esenciales mencionados anteriormente en la medida en que el efecto de la presente invención no se ve afectado. Por ejemplo pueden ser adecuadamente incorporados como sea necesario, polvos, aceites líquidos, aceites sólidos, ceras, hidrocarburos, ácidos grasos superiores, alcoholes superiores, ésteres, siliconas, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos anfóteros, tensioactivos no iónicos, humectantes, polímeros solubles en agua, espesantes, formador de película agentes, absorbentes de UV, dispersores de UV, agentes secuestrantes de iones metálicos, alcoholes inferiores, alcoholes polihídricos, sacáridos, aminoácidos, aminas orgánicas, emulsiones de polímeros, ajustadores de pH, nutrientes de la piel, vitaminas, antioxidantes, ayudas antioxidantes, perfumes, y agua.

[0075] En la composición de emulsión de la presente invención, también pueden estar contenidos absorbentes de UV orgánicos distintos de los mencionados. Ejemplos de los mismos incluyen absorbentes de UV que se utilizan generalmente en cosméticos: por ejemplo, absorbentes de UV de triazina tales como bis(resorcinil) triazina; octil triazona (2,4,6-tris-[4-(2-etilhexiloxicarbonil) anilino]-1,3,5-triazina); absorbentes de UV de ácido benzoico, tales como ácido p-aminobenzoico (en lo sucesivo abreviado como "PABA"), éster de monoglicerina PABA, éster etílico PABA N,N-dipropoxi, éster etílico PABA N-dietoxi, ester de butilo PABA N,N-dimetil, y éster etílico PABA N,N-dimetil; absorbentes de UV de ácido antranílico, como antranilato de homomentilo-N-acetilo; absorbentes de UV de ácido salicílico tales como salicilato de amilo, salicilato de mentilo, salicilato de homomentilo, salicilato de octilo, salicilato de fenilo, salicilato de bencilo, y p-fenil salicilato de isopropanol; absorbentes de UV ácido cinámico como cinamato de octilo, etil-4-isopropilcinamato, metil-2,5-diisopropilcinamato, etil-2,4-diisopropilcinamato, metil-2,4-diisopropilcinamato, propil-p-metoxicinamato, isopropil-p-metoxicinamato, isoamilo-p-metoxicinamato, octil p-metoxicinamato (2-etilhexil p-metoxicinamato), 2-etoxietilo-p-metoxicinamato, ciclohexil-p-metoxicinamato, etil- α -ciano- β -fenilcinamato, 2-etilhexilo- α -ciano- β -fenilcinamato, y gliceril mono-2-etilhexanoilo-di-parametoxicinamato; absorbentes de UV tales como benzofenona 2,4-dihidroxi-benzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona, 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metilbenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfonato, 4-fenilbenzofenona, 2-etilhexil-4'-fenilbenzofenona-2-carboxilato, 2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona, y 4-hidroxi-3-carboxibenzofenona; 3-(4'-metilbencilideno)-d, 1-alcanfor; 3-bencilideno-d, 1-alcanfor; 2-fenil-5-metil benzoxazol; 2, benzotriazol 2'-hidroxi-5-metilfenilo; 2- benzotriazol (2'-hidroxi-5'-t-octilfenil); 2- benzotriazol (2'-hidroxi-5'-metilfenil); dibenzaladino; dianisoilmetaano; 4-metoxi-4'-t-butildibenzoil-metano; 5- (3,3-dimetil-2-norbornilideno)-3-pentano-2-ona, y 4,4-diarilbutadieno.

[0076] La composición de emulsión aceite/agua de la presente invención es aplicable a diversos productos cosméticos en los que se desea la función de protección solar. Por ejemplo, es aplicable en los cosméticos de maquillaje tales como bases y barras de labios, así como lociones lechosas, cremas, y maquillaje previo.

EJEMPLOS

[0077] En lo sucesivo, la presente invención se explicará adicionalmente con referencia a ejemplos específicos. Las cantidades se expresan en % en peso a menos que se especifique lo contrario. Los procedimientos de evaluación utilizados en la presente invención son como sigue.

(Tamaño medio de partícula de emulsión)

[0078] La distribución del tamaño de partícula de la composición de emulsión aceite/agua justo después de la preparación se midió con un Zetasizer Nano ZS (fabricado por Sysmex Corporation).

(Sensación de uso)

[0079] Justo después de la preparación cada muestra de ensayo se aplicó manualmente en la cara a 20 panelistas femeninos, y se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios con el cuestionario para la pegajosidad durante la aplicación.

O: 16 o más de los panelistas respondieron que no había pegajosidad.

ES 2 525 526 T3

Δ: 6 o más a 15 o menos panelistas respondieron que no había pegajosidad.
X: 5 o menos panelistas respondieron que no había pegajosidad.

(Estabilidad de emulsión)

5 **[0080]** La apariencia de cada muestra de ensayo que había sido conservada a 50° C durante un mes se observó a simple vista y se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios.

O: No hay flotación aceite o formación de crema.

Δ: Hay ligera flotación de aceite y formación de crema.

10 X: Hay flotación aceite y la formación de crema.

(Estabilidad de solubilidad)

15 **[0081]** El precipitado en cada muestra de ensayo que había sido conservada a 0° C durante un mes, se observó a simple vista y se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios.

O: Cristales o materia insoluble no precipitan.

Δ: Cristales y materia insoluble precipitan ligeramente.

X: Cristales y materia insoluble precipitan.

20 (Estabilidad de dispersión de partículas finas)

[0082] El precipitado de cada muestra de ensayo que había sido conservado a 50° C durante un mes, se observó a simple vista y se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios.

O: Cristales o materia insoluble no precipitan.

25 Δ: Cristales y materia insoluble precipitan ligeramente.

X: Cristales y materia insoluble precipitan.

(Capacidad de protección a UV)

30 **[0083]** La capacidad de protección UV de cada muestra de ensayo se midió justo después de la preparación *in vitro* con un SPECTRO PHOTOMETER U-4100 (fabricado por Hitachi, Ltd.) y se evaluó según los siguientes criterios.

O: La absorbencia para 310 nm, era mayor que la de una muestra de referencia que muestra valor de medición *in vivo* de SPF 16.

35 X: La absorbencia para 310 nm, era menor que la de una muestra de referencia que muestra un valor de medición *in vivo* de SPF 16.

EJEMPLO 1 Tamaño de partícula de fase oleosa

40 **[0084]** La composición aceite/agua que contiene el componente (b1) fue preparado con las composiciones de la tabla 1 de acuerdo con el siguiente procedimiento de producción.

Tabla 1

Nº	Componentes	Ej. ensayo 1-1	Ej. ensayo 1-1a
1	Agua	Resto	Resto
2	Etanol	6	6
3	Octocrileno	5	5
4	Etilhexil metoxicinamato	5	5
5	Bis-etilhexiloxifenol metoxifenilo triazina	2	2
6	Dipropilenglicol	3	3
7	Glicerina	1	1
8	Éter de cetilo POE (20) POP (8)	0,4	0,4
9	Ácido isosteárico	0,2	0,2
10	Carbomero K	0,13	0,13
11	Copolímero (ácido acrílico /alquilo acrilato(C10-30)) *	0,07	0,07
12	Edetato trisódico	0,02	0,02
13	BHT	0,004	0,004
14	Fenoxietanol	0,3	0,3
15	Metil parabeno	0,15	0,15
	Procedimiento producción	Proced. producción 1-1 o 1-1'	Proced. Producción 1-2
	Tamaño de partícula de emulsión medio	614 nm	2500nm

	Sensación de uso (pegajosidad durante aplicación)	O	Δ
	Estabilidad de emulsión (50° C x 1M)	O	X
	Estabilidad disolución (0° C x 1M)	O	O
PEMULEN TR-2-BF Goodrich			

(Procedimiento de producción)

Procedimiento de producción 1-1:

5

[0085] A una parte del componente (1), se añaden con calentamiento los componentes (3) a (5) y el componente (8), y la mezcla se emulsiona con un dispositivo emulsificador de alta presión (fabricado por APV). Los restantes componentes se añaden y se mezclan con la emulsión para obtener la composición de emulsión aceite/agua pretendida.

10

Procedimiento de producción 1-1':

[0086] Los componentes (6), (7), (8), y una parte del componente (1) se mezclan, y una mezcla disuelta de los componentes (3) a (5) se añade a la misma. La mezcla obtenida se emulsiona con un homogeneizador. Los restantes componentes se añaden a y se mezclan con la emulsión para obtener la composición de emulsión aceite/agua pretendida.

15

Procedimiento de producción 1-2:

[0087] Una mezcla disuelta de los componentes (3) a (5) y (8) se añade a una solución en la que el componente (11) se disuelve en el componente (1), y la mezcla se emulsiona con un homogeneizador. Los restantes componentes se añaden a y se mezclan con la emulsión para obtener la composición de emulsión aceite/agua pretendida.

20

[0088] Como se muestra en la tabla 1, incluso con la misma composición, cuando el tamaño de partícula de la emulsión es superior a 700 nm, como el ejemplo de ensayo 1-a, se siente pegajosidad durante la aplicación sobre la piel, y la estabilidad de la emulsión no es suficiente. El ejemplo de ensayo 1-a no está cubierto por la invención.

25

EJEMPLO 2 Cantidad de tensioactivo

[0089] Las composiciones de emulsión aceite/agua se prepararon en el mismo procedimiento que el ejemplo de ensayo 1-1, excepto por el cambio de las cantidades de polímero de bloques de POE (20) POP (80) éter de cetilo como emulsionante.

30

Tabla 2

Componentes	Ej. ensayo 1-1	Ej. ensayo 2-a	Ej. ensayo 2-b
POE(20)POP(8) ,éter de cetilo	0,4	0,2	3,1
Tamaño de partícula de emulsión medio	614 nm	670 nm	560 nm
Sensación de uso (pegajosidad durante aplicación)	O	O	X
Estabilidad de emulsión (50°C X M)	O	Δ	O
Estabilidad de solubilidad (0°C X 1M)	O	O	O

35

[0090] Como se muestra en la tabla 2, la estabilidad de la emulsión tiende a disminuir cuando la cantidad de polímero de bloque es demasiado pequeña. Cuando el polímero de bloque está contenido en exceso, se produce sensación pegajosa durante la aplicación.

[0091] A partir de estos resultados, la cantidad de polímero de bloques es del 0,3 al 3% en peso, más preferiblemente del 0,3 al 2% en peso, y en particular preferiblemente del 0,3 al 1% en peso, en la composición de emulsión aceite/agua de la presente invención. Los ejemplos de ensayo 2-a y 2-b no están cubiertos por la invención.

40

[0092] Según la presente invención, como se muestra en la tabla 2, es posible que una gran cantidad de absorbente de UV orgánico soluble en aceite (por ejemplo, 8% en masa o más) se emulsione de forma estable con el uso de una cantidad extremadamente pequeña de emulsionante (por ejemplo, el 1% en peso o menos) para proporcionar una composición emulsión aceite/agua excelente en cuanto a la capacidad de protección UV, estabilidad de formulación, y sensación de uso.

45

50 Ejemplo 3 Tipo de tensioactivo

ES 2 525 526 T3

[0093] Las composiciones de emulsión aceite/agua se prepararon según el mismo procedimiento del ejemplo de ensayo 1-1, excepto por el cambio de los tipos de polímero de bloques de POE (20) POP (80) cetil éter como un emulsionante.

5

Tabla 3

Componente	Ej. ensayo 1-1	Ej. ensayo 3-1	Ej. ensayo 3-2	Ej. ensayo 3-a	Ej. ensayo 3-b	Ej. ensayo 3-c
POE(20)POP(8) cetil éter [HLB=12,5]	0,4	-	-	-	-	-
POE(50)POP(40)dimetil éter [HLB=17]	-	0,4	-	-	-	-
POE(35)POP(40)dimetil éter [HLB=12]	-	-	0,4	-	-	-
POE(30)behenil éter [HLB=18]	-	-	-	0,4	-	-
POE(60)gliceril isoestearato [HLB=18,3]	-	-	-	-	0,4	-
POE(60) aceite de ricino hidrogenado [HLB=14,8]	-	-	-	-	-	0,4
POE(100) aceite de ricino hidrogenado [HLB=16.5]	-	-	-	-	-	-
POE(30) fitosterol [HLB=18]	-	-	-	-	-	-
POE(30) colestanol [HLB=17]	-	-	-	-	-	-
POE(20)sorbitan monoestearato [HLB=14,9]	-	-	-	-	-	-
POE(20)sorbitan monolaurato [HLB=16,9]	-	-	-	-	-	-
Tamaño partícula de emulsión medio	614nm	604nm	690nm	1000nm	1500nm	2000nm
Sensación de uso (pegajosidad durante aplicación)	○	○	○	△	△	△
Estabilidad de emulsión (50° Cx1M)	○	○	○	△	△	△
Estabilidad de solubilidad (0° Cx1M)	○	○	○	○	○	○
Componentes	Ej. ensayo 3-d	Ej. ensayo 3-e	Ej. Ensayo 3-f	Ej. Ensayo 3-g	Ej. Ensayo 3-h	
POE(20)POP(8) cetil éter [HLB=12,5]	-	-	-	-	-	
POE(50)POP(40)dimetil éter [HLB=17]	-	-	-	-	-	
POE(35)POP(40)dimetil éter [HLB=12]	-	-	-	-	-	
POE(30)behenil éter [HLB=18]	-	-	-	-	-	
POE(60)gliceril isosetearato [HLB=18,3]	-	-	-	-	-	
POE(60) aceite de ricino hidrogenado [HLB=14,8]	-	-	-	-	-	
POE(100) aceite de ricino hidrogenado [HLB=16.5]	0,4	-	-	-	-	

POE(30) fitosterol [HLB=18]	-	0,4	-	-	-
POE(30) colestanol [HLB=17]	-	-	0,4	-	-
POE(20)sorbitan monoestearato [HLB=14,9]	-	-	-	0,4	-
POE(20)sorbitan monolaurato [HLB=16,9]	-	-	-	-	0,4
Sensación de uso (pegajosidad durante aplicación)	Δ	Δ	Δ	X	X
Estabilidad de emulsión (50° Cx1M)	Δ	Δ	Δ	X	X
Estabilidad de solubilidad (0° Cx1M)	O	O	O	O	O

5 **[0094]** Como se muestra en la tabla 3, con el polímero de bloques de fórmula (1) o (2), la fase oleosa que contiene el componente (a) puede ser fácilmente emulsionada para ser de 700 nm o menor, y puede obtenerse la composición de emulsión aceite/agua excelente en cuanto estabilidad de formulación y sensación de uso. Sin embargo, con los restantes tensioactivos no iónicos, incluso cuando el HLB se encontraba en el mismo intervalo, era difícil obtener una composición de emulsión aceite/agua tal.

10 EJEMPLO 4 Cantidad de absorbente de UV orgánico

[0095] Las composiciones de emulsión aceite/agua se prepararon con el mismo método del ejemplo de ensayo 1-1, excepto cambiando las cantidades de absorbente de UV orgánico. Los ejemplos de ensayo 4-a a 4-f se dan para comparación y no están cubiertos por el alcance de la invención.

15 Tabla 4

Componente	Ej. ensayo 4-a*	Ej. ensayo 4-b*	Ej. ensayo 4-c*	Ej. ensayo 4-d	Ej. ensayo 4-e	Ej. ensayo 4-f
Octocrileno	11	5	5	0,5	4	5
Etilhexil metoxicinamato	5	5	8	5	4	0,5
Bis-etilhexiloxifenol metoxifenilo triazina	2	6	2	2	0,2	2
Tamaño partículas de emulsión medio	683 nm	612 nm	630 nm	500 nm	622 nm	511 nm
Sensación de uso (pegajosidad en aplicación)	Δ	Δ	Δ	O	O	O
Estabilidad emulsión (50° Cx1M)	X	X	X	O	O	O
Estabilidad solubilidad (0° Cx1M)	O	X	O	X	O	X
Capacidad protección UV	O	O	O	X	X	X

*Cantidad de POE(20)(POP8) éster de cetilo es el 1% en peso

20 **[0096]** Como se muestra en los ejemplos de prueba 4-a a 4-c, cuando un absorbente de UV orgánico está contenido en exceso, se produce pegajosidad o la estabilidad de la emulsión disminuye. Además, cuando el bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina está contenido en exceso, puede causarse precipitación con el tiempo.

[0097] A partir de estos resultados, en la composición de emulsión aceite/agua de acuerdo con la presente invención, se da que la cantidad de octocrileno es del 10% en peso o menor, la cantidad de metoxicinamato de etilhexilo es el 7,5% en peso o menor, y la cantidad de bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina es el 5% en peso o menor.

25 **[0098]** En este contexto, como se muestra en los ejemplos de prueba 4-d a 4-f, cuando la cantidad de absorbente de UV orgánico es demasiado pequeño, la capacidad de protección UV disminuye. Así, la cantidad total de absorbentes de UV orgánicos es el 8% en peso o mayor, más preferiblemente el 9% en peso o mayor, y en particular preferiblemente el 10% en peso o mayor.

Ejemplo 5 Tamaño de partícula de fase oleosa

5 **[0099]** Las composiciones de emulsión aceite/agua que contienen el (b2) se prepararon con las composiciones de la tabla 5 según el siguiente método de producción. Ejemplos de ensayo 5-a y 5-b se dan como ejemplos comparativos y no están cubiertos por el alcance de la invención.

Tabla 5

Nº	Componentes	Ej. ensayo 5-1	Ej. ensayo 5-2	Ej. ensayo 5-a	Ej. ensayo 5-b
1	Agua	Resto	Resto	Resto	Resto
2	Etanol	6	6	6	6
3	Octocrileno	5	8	5	8
4	Etilhexil metoxicinamato	5	-	5	-
5	Tinosorb M *1 (bis-benzo metileno triazolilo tetrametilbutilfenol)	8 (4)	8 (4)	8 (4)	8 (4)
6	Dipropilen glicol	3	3	3	3
7	Glicerina	1	1	1	1
8	POE (20) POP (8) éter de cetilo	0,4	0,4	0,4	0,4
9	Ácido isosteárico	0,2	0,2	0,2	0,2
10	Carbomero K	0,12	0,12	0,12	0,12
11	Copolímero (ácido acrílico /alquilo acrilato(C10-30)) *2	0,06	0,06	0,06	0,06
12	Edetato trisódico	0,02	0,02	0,02	0,02
13	BHT	0,004	0,004	0,004	0,004
14	Fenoxietanol	0,3	0,3	0,3	0,3
15	Metil parabeno	0,15	0,15	0,15	0,15
	Procedimiento producción	Proced. producción 2-1 o 2-1'	Proced. producción 2-1 o 2-1'	Proced. producción 2-2	Proced. Producción 2-2
	Tamaño medio de partícula de emulsión	614 nm	580nm	1000nm	1000nm
	Sensación de uso (pegajosidad durante aplicación)	O	O	Δ	Δ
	Estabilidad de emulsión (50° C x 1M)	O	O	Δ	Δ
	Estabilidad solubilidad (0° C x 1M)	O	O	Δ	Δ
*1 Tinosorb M: Ciba Specialty Chemicals Inc. [Solución de dispersión que consiste en 50% de bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina, 7,5% de decil glucósido, 0,2% de goma de xantano, 0,4% de propilenglicol y 49,4% de agua] * 2 PEMULEN TR-2: BF Goodrich					

10

(Procedimiento de producción)

Procedimiento de producción 2-1:

15

[0100] A una parte del componente (1), se añadieron bajo calentamiento los componentes (3), (4) y (8), y la mezcla se emulsionó con un dispositivo de emulsionado de alta presión (fabricado por APV). El componente (5) se añade a la emulsión, y luego se añaden los restantes componentes y se mezclan con ella para obtener la composición de emulsión aceite/agua pretendida.

20

Procedimiento de producción 2-1':

[0101] Los componentes (6), (7), (8), y una parte del componente (1) se mezclan, añadiéndose a la misma una mezcla disuelta de los componentes (3) y (4). La mezcla obtenida se emulsiona con un homogeneizador. El

componente (5) se añade a la emulsión, y luego se añaden los restantes componentes y se mezclan con ella para obtener la composición de emulsión pretendida.

Procedimiento de producción 2-2:

5 **[0102]** Una mezcla disuelta de los componentes (3), (4) y (8) se añade a una solución en la que el componente (11) se disuelve en el componente (1), y la mezcla se emulsiona con un homogeneizador. El componente (5) se añade a la emulsión, y luego se añaden los restantes componentes y se mezclan con ella para obtener la composición de emulsión aceite/agua pretendida.

10 **[0103]** Como se muestra en la tabla 5, incluso con la misma composición, cuando el tamaño de partícula de la emulsión es superior a 700 nm, como en los ejemplos de ensayo de 5-a y 5-b, la pegajosidad se siente durante la aplicación sobre la piel, la estabilidad de la emulsión no es suficiente, y además se observó después de la preparación la agregación o precipitación con el tiempo de tetrametilbutilfenol metileno bis-benzotriazolilo que se había dispersado finamente.

15 Ejemplo 6 Cantidad de tensioactivo

20 **[0104]** Las composiciones de emulsión aceite/agua se prepararon con el mismo procedimiento que en el ejemplo de ensayo 5-1, excepto por el cambio de las cantidades de polímero de bloque de POE (20) POP (80) cetil éter como un emulsionante.

Tabla 6

Componentes	Ej. Ensayo 5-1	Ej. Ensayo 6-a	Ej. Ensayo 6-b
POE(20)(POP8) éster de cetilo	0,4	0,2	3,1
Tamaño medio de partícula de emulsión	614 nm	670 nm	560 nm
Sensación de uso (pegajosidad en aplicación)	O	O	X
Estabilidad emulsión (50° Cx1M)	O	Δ	O
Estabilidad dispersión (50° Cx1M)	O	O	O

25 **[0105]** Como se muestra en la tabla 6, la estabilidad de la emulsión tiende a disminuir cuando la cantidad de polímero de bloque es demasiado pequeña. Cuando el polímero de bloque está contenido en exceso, se causa sensación pegajosa durante la aplicación. Los ejemplos de ensayo 6-a y 6-b se dan para comparación y no están cubiertos por el alcance de la invención.

30 **[0106]** A partir de estos resultados, en la composición de emulsión aceite/agua de la presente invención la cantidad de polímero de bloques es del 0,3 al 3% en peso, más preferiblemente del 0,3 al 2% en peso, y en particular preferiblemente del 0,3 al 1% en masa.

35 **[0107]** Según la presente invención, como se muestra en la tabla 2, es posible que una gran cantidad de absorbente de UV orgánico soluble en aceite (por ejemplo, el 8% en peso o más) se emulsiona de forma estable, utilizando una cantidad extremadamente pequeña de emulsionante (por ejemplo, el 1% en peso o menos) para proporcionar una composición de emulsión aceite/agua excelente en cuanto a capacidad de protección UV, estabilidad de formulación, y sensación de uso.

EJEMPLO 7 Tipo de tensioactivo

40 **[0108]** Las composiciones de emulsión aceite/agua se prepararon con el mismo procedimiento del ejemplo de ensayo 5-1, excepto por el cambio de los tipos de polímero de bloque POE (20) POP (80) cetil éter como un emulsionante.

Tabla 7

Componente	Ej. ensayo 5-1	Ej. ensayo 7-1	Ej. ensayo 7-2	Ej. ensayo 7-a	Ej. ensayo 7-b	Ej. ensayo 7-c
POE(20)POP(8) cetil éter [HLB=12,5]	0,4	-	-	-	-	-
POE(50)POP(40)dimetil éter [HLB=17]	-	0,4	-	-	-	-
POE(35)POP(40)dimetil éter [HLB=12]	-	-	0,4	-	-	-
POE(30)behenil éter [HLB=18]	-	-	-	0,4	-	-
POE(60)gliceril	-	-	-	-	0,4	-

ES 2 525 526 T3

isoestearato [HLB=18,3]						
POE(60) aceite de ricino hidrogenado [HLB=14,6]	-	-	-	-	-	0,4
POE(100) aceite de ricino hidrogenado [HLB=16,5]	-	-	-	-	-	-
POE(30) fitosterol [HLB=18]	-	-	-	-	-	-
POE(30) colestanol [HLB=17]	-	-	-	-	-	-
POE(20)sorbitan monoestearato [HLB=14,9]	-	-	-	-	-	-
POE(20)sorbitan monolaurato [HLB=16,9]	-	-	-	-	-	-
Tamaño medio de partícula de emulsión	614nm	604nm	690nm	1000nm	1500nm	2000nm
Sensación de uso (pegajosidad durante aplicación)	O	O	O	Δ	Δ	Δ
Estabilidad de emulsión (50° Cx1M)	O	O	O	Δ	Δ	Δ
Estabilidad de dispersión (50° Cx1M)	O	O	O	Δ	Δ	Δ
Componentes	Ej. ensayo 7-d	Ej. ensayo 7-e	Ej. Ensayo 7-f	Ej. Ensayo 7-g	Ej. Ensayo 7-h	
POE(20)POP(8) cetil éter [HLB=12,5]	-	-	-	-	-	
POE(50)POP(40)dimetil éter [HLB=17]	-	-	-	-	-	
POE(35)POP(40)dimetil éter [HLB=12]	-	-	-	-	-	
POE(30)behenil éter [HLB=18]	-	-	-	-	-	
POE(60)gliceril isoestearato [HLB=18,3]	-	-	-	-	-	
POE(60) aceite de ricino hidrogenado [HLB=14,6]	-	-	-	-	-	
POE(100) aceite de ricino hidrogenado [HLB=16,5]	0,4	-	-	-	-	

POE(30) fitosterol [HLB=18]	-	0,4	-	-	-
POE(30) colestanol [HLB=17]	-	-	0,4	-	-
POE(20)sorbitan monoestearato [HLB=14,9]	-	-	-	0,4	-
POE(20)sorbitan monolaurato [HLB=16,9]	-	-	-	-	0,4
Tamaño medio de partícula emulsión	1500 nm	1000 nm	1100 nm	3100 nm	3000 nm
Sensación de uso (pegajosidad durante aplicación)	Δ	Δ	Δ	X	X
Estabilidad de emulsión (50° Cx1M)	Δ	Δ	Δ	X	X
Estabilidad de dispersión (50° Cx1M)	Δ	Δ	Δ	X	X

- 5 **[0109]** Como se muestra en la tabla 7, con el polímero de bloques de fórmula (1) o (2), la fase oleosa que contiene el componente (a) puede ser fácilmente emulsionada para tener 700 nm o menos, y puede obtenerse la composición de emulsión aceite/agua excelente en cuanto a estabilidad de formulación y sensación de uso. Sin embargo, con los demás tensioactivos no iónicos, incluso cuando el HLB estaba en el mismo intervalo, era difícil obtener una composición de emulsión aceite/agua tal.

EJEMPLO 8 Cantidad de Absorbente de UV orgánico

- 10 **[0110]** Las composiciones de emulsión aceite/agua prepararon con el mismo procedimiento que en el ejemplo de ensayo 5-1, excepto el cambio en las cantidades de absorbente de UV orgánico.

Tabla 8

Componente	Ej. ensayo 8-a	Ej. ensayo 8-b	Ej. ensayo 8-c	Ej. Ensayo 8-d
Octocrileno	11	5	0,5	4
Etilhexil metoxicinamato	5	5	4	4
Tinosorb M*1 (tetrametilbutilfenol metilen bis-benzotriazolilo)	8 (4)	22 (11)	8 (4)	0,2 (0,1)
Tamaño medio de partícula de emulsión	680 nm	620 nm	470 nm	600 nm
Sensación de uso (pegajosidad en aplicación)	Δ	O	O	O
Estabilidad emulsión (50° Cx1M)	Δ	O	O	O
Estabilidad dispersión (50° Cx1M)	O	Δ	O	O
Capacidad protección UV	O	O	X	X

- 15 **[0111]** Como se muestra en los ejemplos de ensayo 8-a a 8-b, cuando el octocrileno está contenido en exceso, se produce pegajosidad o la estabilidad de la emulsión disminuye incluso si la fase oleosa se emulsionó para ser de 700 nm o menor. Cuando el tetrametilbutilfenol metilen-bis-benzotriazolilo está contenido en exceso, puede ser producida precipitación con el tiempo.
- 20 **[0112]** A partir de estos resultados, en la composición de emulsión aceite/agua, la cantidad de octocrileno es el 10% en peso o menor, y la cantidad de tetrametilbutilfenol metilen bis-benzotriazolilo es el 10% en peso o menor. Los ejemplos de ensayo 8-a y 8-b se dan para comparación y no están cubiertos por el alcance de la invención.
- 25 **[0113]** En este contexto, como se muestra en los ejemplos de ensayo 8-c y 8-d, cuando la cantidad de absorbentes de UV orgánicos es demasiado pequeña, la capacidad de protección UV disminuye. Así, la cantidad total de absorbentes de UV orgánicos es preferiblemente el 8% en peso o mayor, más preferiblemente el 9% en peso o más, y en particular preferiblemente el 10% en peso o mayor.

EJEMPLO 9 Incorporación de absorbentes de UV escasamente solubles

5 **[0114]** Las composiciones de emulsión aceite/agua se prepararon con las composiciones de la tabla 9 de acuerdo con el siguiente procedimiento de producción. Como se muestra en la tabla 9, en el ejemplo de ensayo 9-1, en el que un absorbente de UV orgánico poco soluble (bis-metoxifenil etilhexiloxifenol triazina) fue incorporado en la fase oleosa de la composición de emulsión aceite/agua de acuerdo con la presente invención, pudiendo ser obtenida la composición de emulsión aceite/agua excelente en cuanto a estabilidad de emulsión, estabilidad de dispersión, y sensación de uso. Además, no se observó precipitación con el tiempo de bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina.

Tabla 9

Nº	Componentes	Ej. ensayo 9-1	Ej. ensayo 9-a
1	Agua	Resto	Resto
2	Etanol	6	6
3	Octocrileno	5	5
4	Etilhexil metoxicinamato	5	5
5	Bis-etilhexiloxifenol metoxifenilo triazina	2	2
6	Tinosorb M*1 (Tetrametilbutifenol metilen bis-etilhexiloxifenol)	8 (4)	8 (4)
7	Dipropilen glicol	3	3
8	Glicerina	1	1
9	Éter de cetilo POE (20) POP (8)	0,4	0,4
10	Ácido isosteárico	0,2	0,2
11	Carbomero K	0,12	0,12
12	Copolímero (ácido acrílico /alquilo acrilato(C10-30)) *2	0,06	0,06
13	Edetato trisódico	0,02	0,02
14	BHT	0,004	0,004
15	Fenoxietanol	0,3	0,3
16	Metil parabeno	0,15	0,15
	Procedimiento producción	Proced. producción 3 o 3'	Proced. Producción 4
	Tamaño medio de partícula de emulsión	630 nm	800nm
	Sensación de uso (pegajosidad durante aplicación)	O	Δ
	Estabilidad de emulsión (50° C x 1M)	O	X
	Estabilidad dispersión (50° C x 1M)	O	X

15 (Procedimiento de producción)

Procedimiento de producción 3:

20 **[0115]** A una parte del componente (1), se añadieron bajo calentamiento los componentes (3) a (5) y el componente (9), y la mezcla se emulsionó con un dispositivo de emulsionado de alta presión (fabricado por APV). El componente (6) se añadió a la emulsión, y luego se añaden los restantes componentes y se mezclan con ella para obtener la composición de emulsión aceite/agua pretendida.

Procedimiento de producción 3':

25 **[0116]** Los componentes (7), (8), (9), y una parte del componente (1) se mezclan, y una mezcla disuelta de los componentes (3) a (5) se añade a la misma. La mezcla obtenida se emulsiona con un homogeneizador. El componente (6) se añade a la emulsión, y luego se añaden los restantes componentes y se mezclan con ella para obtener la composición de emulsión pretendida.

Procedimiento de producción 4:

35 **[0117]** Una mezcla disuelta de los componentes (3) a (5) y el componente (9), se añade a una solución en la que el componente (12) está disuelto en el componente (1), y la mezcla es emulsionada con un homogeneizador. El componente (6) se añade a la emulsión, y luego se añaden los restantes componentes y se mezclan con ella para obtener la composición de emulsionada pretendida.

REIVINDICACIONES

1. Composición de emulsión aceite/agua que comprende:

(a) un absorbente de UV orgánico en estado oleoso a 20° C, que comprende (a1) octocrileno que representa del 1 al 10% en peso de la composición de emulsión aceite/agua;

(b) un absorbente de UV orgánico en estado sólido a 20° C, seleccionado entre

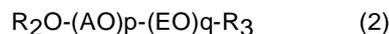
(b1) bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina que representa del 0,5 al 5% en peso de la composición de emulsión aceite-agua; y

(b2) tetrametilbutilfenol metileno-bis-benzotriazolilo que representa del 0,5 al 10% en peso de la composición de emulsión aceite-agua; y

(c) un polímero de bloque de polioxietileno/polioxialquileo alquil éter que representa del 0,3 al 3% en peso de la composición de emulsión aceite-agua y representado por la fórmula (1) o (2):



en la que R₁ es un grupo hidrocarburo que tiene de 16 a 18 átomos de carbono; PO es un grupo oxipropileno, EO es un grupo oxietileno, y PO y EO se añaden uno a otro en forma de bloque; y m y n representan respectivamente número promedio de moles de adición de PO y EO, 70 > m > 4, 70 > n > 10, y n > m;



en donde R₂ y R₃ son idénticos o diferentes uno de otro, y siendo cada uno de ellos un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; AO es un grupo oxialquileo que tiene de 3 a 4 átomos de carbono, EO es un grupo oxietileno, y AO y EO se agregan uno a otro en forma de bloque; y representando respectivamente p y q, número promedio de moles de adición de AO y EO, 1 ≤ p ≤ 70, 1 ≤ q ≤ 70, y 0,2 < (q / (p + q)) < 0,8, en el que el tamaño medio de partícula de la fase oleosa que comprende el componente (a) es 700 nm o menor, y

(i) en la que cuando el componente (b) comprende el componente (b1), el componente (a) comprende además: (a2) metoxicinamato de etilhexilo que representa del 1 al 7,5% en peso de la composición de emulsión aceite-agua y los componentes (a) y (b1) se disuelven en la fase oleosa,

o

(ii) en la que cuando el componente (b) comprende el componente (b2) metileno bis-benzotriazolilo tetrametilbutilfenol, dicho componente (b2) se dispersa en la fase acuosa.

2. Composición de emulsión aceite/agua según la reivindicación 1, en la que si el compuesto (b) comprende el compuesto (b2), metileno bis-benzotriazolil tetrametilbutilfenol y si dicho compuesto (b2) se dispersa en la fase acuosa, utilizando el compuesto (b2) una dispersión acuosa, en la que el metileno bis-benzotriazolil tetrametilbutilfenol se dispersa finamente con alquilpoliglucosido.

3. Composición de emulsión aceite/agua de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, cuando el componente (b) comprende el componente (b2) metileno bis-benzotriazolilo tetrametilbutilfenol y el componente (b2) se dispersa en la fase acuosa, en la que el componente (a) comprende el componente (a2) metoxicinamato de etilhexilo que representa del 1 al 7,5% en peso en la composición de emulsión aceite-agua.

4. Composición de emulsión aceite/agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, cuando el componente (b) comprende el componente (b2) metileno bis-benzotriazolilo tetrametilbutilfenol y dicho componente (b2) se dispersa en la fase acuosa, en la que:

el componente (b) comprende adicionalmente el componente (b1) bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina, y

el componente (b1) se disuelve en la fase oleosa.

5. Composición de emulsión aceite/agua de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que los absorbentes de UV orgánicos representan el 8% en peso o más en total en la composición.

6. Cosmético para protección solar que consiste en la composición de emulsión de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

La lista de referencias citada por el solicitante lo es solamente para utilidad del lector, no formando parte de los documentos de patente europeos. Aún cuando las referencias han sido cuidadosamente recopiladas, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

5 Documentos de patente citados en la descripción

- JP 2008282274 A [0001]
- JP 2008282275 A [0001]
- WO 2007122822 A2 [0014]
- JP 2007332037 A [0015]
- JP 2007106715 A [0016]
- JP 2008100937 A [0017]
- EP 1920762 A1 [0018]
- JP 2001199857 A [0019]
- JP 2004107255 A [0019]
- JP 2000501064 A [0047]
- JP 2004083541 A [0063]
- JP S5729213 B [0068]
- JP 2006182724 A [0068]