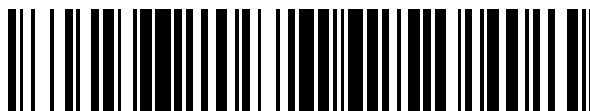


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 774**

51 Int. Cl.:

A61Q 17/04 (2006.01)

A61K 8/11 (2006.01)

A61K 8/19 (2006.01)

A61K 8/26 (2006.01)

A61K 8/29 (2006.01)

B65D 81/30 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

D06M 11/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2008** **E 08707209 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2016** **EP 2125115**

54 Título: **Protector UV en forma de partícula**

30 Prioridad:

29.01.2007 DE 102007005186

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

04.05.2016

73 Titular/es:

**MERCK PATENT GMBH (50.0%)
FRANKFURTER STRASSE 250
64293 DARMSTADT, DE y
SACHTLEBEN CHEMIE GMBH (50.0%)**

72 Inventor/es:

**PFLUECKER, FRANK y
HIRTHE, BERND**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 568 774 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

Protector UV en forma de partícula

La presente invención se refiere a protectores UV en forma de partícula de acuerdo con la reivindicación 1, dispersiones acuosas u oleosas que contienen estos protectores UV en forma de partícula, a su elaboración y uso.

5 La presente invención se refiere además a nuevas composiciones para la aplicación tópica que están destinadas en particular a la fotoprotección de la piel y/o el pelo frente a la radiación UV (composiciones que en lo sucesivo se denominan simplemente protectores solares), así como a su uso.

Es conocido que a través de la radiación luminosa con una longitud de onda en el intervalo de 280 hasta 400 nm la epidermis humana puede broncearse y que la radiación con una longitud de onda en el intervalo de 280 hasta

10 320 nm, conocida con el nombre UV-B, provoca eritemas y quemaduras de la piel que pueden ser perjudiciales para la formación del bronceado natural. Por lo tanto, la radiación UV-B debería eliminarse con un filtro.

También es conocido que la radiación UV-A con una longitud de onda en el intervalo de 320 hasta 400 nm, que broncea la piel, puede provocar un cambio de la piel, en particular en los casos de piel sensible o piel que está continuamente expuesta a radiación solar. La radiación UV-A causa en particular una pérdida de la elasticidad de la

15 piel y la aparición de arrugas, lo cual conduce a un envejecimiento prematuro. Favorece el desencadenamiento de una formación de eritemas o aumenta esta reacción en algunas personas, e incluso puede ser la causa de reacciones alérgicas o tóxicas desencadenadas por la luz. Por lo tanto, también es deseable eliminar con un filtro la radiación UV-A.

Hasta ahora, en cosmética se han especificado numerosos filtros solares orgánicos que pueden absorber la

20 radiación UV-A perjudicial de forma más o menos selectiva.

Un grupo de filtros UV-A especialmente interesantes en relación a esto está compuesto actualmente por derivados de dibenzoilmetano, en particular, 4,4'-metoxi-terc-butildibenzoilmetano, los cuales presentan una considerable capacidad de absorción intrínseca. Estos derivados de dibenzoilmetano, que actualmente son productos que se consideran filtros eficaces en el intervalo UV-A, se describen en particular en las solicitudes de patente francesas

25 FR-A-2 326 405 y FR-A-2 440 933, así como en la solicitud de patente europea EP-A-0 114 607. El 4,4'-metoxi-terc-butildibenzoilmetano, además, se comercializa actualmente bajo el nombre comercial Eusolex[®] 9020 de la empresa Merck.

Estos derivados de dibenzoilmetano pueden combinarse con un filtro UV-B para obtener una protección completa en todo el espectro de la luz solar en el intervalo UV.

También es conocido que mediante la adición de un pigmento inorgánico y, en particular, un pigmento de dióxido de titanio (TiO₂), se pueden mejorar las propiedades de fotoprotección de los protectores solares que contienen filtros

30 UV.

Por lo tanto, la combinación de filtros UV orgánicos, como por ejemplo los derivados de dibenzoilmetano y óxidos metálicos en forma de partícula, es muy apreciada en el ámbito de los protectores solares.

Además, el dióxido de titanio puede actuar de forma prooxidativa tras la estimulación con radiación UV y contribuir así a la formación de radicales hidroxilo o peróxido. Estos efectos no son deseables, en particular en el uso de dióxido de titanio en los protectores solares cosméticos, puesto que a través de estos radicales la piel puede

35 estresarse.

También se observa que estos fenómenos se acentúan especialmente en el caso de TiO₂ micronizado.

En el documento WO 99/60994 el dióxido de titanio se propone dopar con iones Mn³⁺ para disminuir las propiedades prooxidativas.

40

Ahora, sorprendentemente se ha descubierto que es posible contrarrestar las propiedades prooxidativas cuando los dióxidos de titanio presentan un recubrimiento que contiene manganeso.

Un primero objeto de la presente invención es, por lo tanto, un protector UV en el que la protección UV proviene fundamentalmente de un dióxido de titanio en forma de partícula caracterizado porque el dióxido de titanio presenta un recubrimiento que contiene manganeso y porque el tamaño del cristalito es el indicado de acuerdo con la

45 reivindicación 1.

El documento US 5,643,592 describe aditivos en forma de partícula para polímeros con un tratamiento superficial que contiene un compuesto seleccionado del grupo de ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos de C₆ hasta C₄₀ bifuncionales y triésteres de ácidos fosfóricos, así como las composiciones poliméricas correspondientes. Como ejemplo de aditivo en forma de partícula se describe el producto comercial LOCR SM de Sachtleben. Según D1 este producto comercial está compuesto por un cuerpo base de dióxido de titanio, el cual contiene de 0,01 hasta 1 % de SiO₂, de 1 hasta 3 % de Al₂O₃, de 0,01 hasta 1 % de manganeso y de 0,01 hasta 2 % de fosfato.

El documento DE 198 26 379 describe pigmentos blancos anticorrosión en los que sobre el cuerpo base de dióxido de titanio se deposita Mn₃(PO₄)₂ y una o varias sustancias seleccionadas entre óxidos, hidróxidos, fosfatos, hidrogenofosfatos, dihidrogenofosfatos y polifosfatos de aluminio. El documento DE 198 26 379 describe los pigmentos de TiO₂ que se utilizan normalmente como pigmentos blancos o cargas en lacas y pinturas con un tamaño de grano de 0,1 hasta 1,0 µm.

Los documentos GB 1 222 955 y GB 1 162 799 describen pigmentos de dióxido de titanio que están cubiertos con un compuesto de antimonio y manganeso como agente matificante para fibras sintéticas.

El documento WO 2007/141342, un documento que presenta un estado de la técnica de acuerdo con el artículo 54(3) del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas, describe pigmentos de dióxido de titanio en la modificación anatasa y que presenta un valor de extinción en el intervalo de 0,9 hasta 1,2 que, en caso necesario, está cubierto por una capa o varias capas de sustancias inorgánicas y/u orgánicas. Como sustancias inorgánicas se utilizan compuestos de aluminio, de silicio, de circonio, de manganeso y/o de titanio.

El documento WO 2008/015056, un documento que presenta un estado de la técnica de acuerdo con el artículo 54(3) del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas, describe partículas de óxido especiales que contienen zinc y manganeso.

El recubrimiento que contiene manganeso consta de compuestos que contienen manganeso, prefiriéndose en especial en el sentido de la invención óxidos de manganeso, por ejemplo, dióxido de manganeso y/o hidróxidos de manganeso.

En una variante de la invención especialmente preferida, el protector UV se obtiene mediante un tratamiento hidrotérmico del dióxido de titanio en forma de partícula y la aplicación posterior de al menos un recubrimiento.

Se denomina tratamiento hidrotérmico al calentamiento de una solución acuosa o suspensión o dispersión en un recipiente cerrado, en caso necesario, a presión (cf. también Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4.^a edición, 1978, tomo 15, pág. 117 y ss.: K.Recker, Crecimiento de monocristales).

En el sentido de una variante de la invención, por protector UV en forma de partícula se entiende un dióxido de titanio con recubrimiento de dióxido de silicio u óxido de aluminio que contiene manganeso.

El tamaño de cristalito del dióxido de titanio en el protector UV en forma de partícula determinado según el método de Scherrer se encuentra en el intervalo de 8 hasta 50 nm y en particular por debajo de 25 nm. Las medidas determinadas con microscopio electrónico de transmisión del óxido metálico en forma de partícula se encuentran en una longitud de 20 hasta 60 nm y un ancho de 8 hasta 30 nm.

Otros óxidos metálicos en forma de partícula son, además del dióxido de titanio, los óxidos de hierro, el óxido de zinc o también los óxidos de cerio. El dióxido de titanio puede presentarse en forma de rutilo o anatasa o en forma amorfa, preferentemente, no obstante, en forma de rutilo y/o anatasa. Así, las partículas primarias en particular en el caso de la anatasa son preferentemente redondas, mientras que las partículas primarias de rutilo se presentan a menudo en forma de agujas o fusiforme hasta óvalos ("ovalado"). Según la invención, sin embargo, también pueden utilizarse partículas primarias de rutilo redondas. Además, en una variante de la invención pueden utilizarse mezclas de rutilo y anatasa.

El dióxido de titanio en forma de partícula que es adecuado para el recubrimiento según la invención puede obtenerse mediante distintos métodos completamente conocidos por el especialista. Por ejemplo, la elaboración puede realizarse mediante un proceso pirogénico (como por ejemplo mediante pirólisis por flameado), mediante un proceso sol-gel, un proceso con plasma mediante un proceso hidrotérmico o mediante una combinación de distintas variantes de proceso.

Además, el dióxido de titanio tratado también puede estar dopado. En el sentido de la invención, se entiende como dopaje la presencia de iones correspondientes en cantidades pequeñas en forma de impurezas en la red cristalográfica del dióxido de titanio. Así, los dopajes preferidos son aquellos con iones de hierro o cerio. Muy en especial se prefiere un dopaje del dióxido de titanio con iones hierro o cerio.

En una variante de la invención también puede ser preferible que el dióxido de titanio esté dopado con iones manganeso.

En otra variante de la invención, sin embargo, puede ser preferible que el dióxido de titanio no esté dopado con iones manganeso. Incluso puede ser preferible según la invención que el dióxido de titanio no esté dopado de ninguna manera.

El recubrimiento que contiene manganeso debe cubrir el dióxido de titanio en forma de partícula de la forma más completa posible. No obstante, puesto que el recubrimiento es inerte como filtro UV, se prefiere según la invención que la cantidad de recubrimiento se mantenga baja. Ha demostrado ser ventajoso que el recubrimiento total del dióxido de titanio respecto al protector UV en forma de partícula total sea de 5 % en peso hasta 50 % en peso, preferentemente de 8 % en peso hasta 30 % en peso y en particular de 12 % en peso hasta 20 % en peso.

La proporción de la capa que contiene manganeso respecto al protector UV en forma de partícula total es de 0,1 % en peso hasta 1 % en peso, preferentemente de 0,2 % en peso hasta 0,7 % en peso y en particular de 0,2 % o 0,5 % en peso.

Así, puede ser preferible que el cuerpo base de dióxido de titanio lleve un primer recubrimiento compuesto fundamentalmente de compuestos de manganeso y que lleve un segundo recubrimiento compuesto fundamentalmente de compuestos de aluminio y/o silicio. En otra variante de la invención el cuerpo base de dióxido de titanio lleva un primer recubrimiento compuesto fundamentalmente de compuestos de aluminio y/o silicio y un segundo recubrimiento compuesto fundamentalmente de compuestos de manganeso. Según la invención, puede ser igualmente preferible que el cuerpo base de dióxido de titanio lleve un recubrimiento compuesto fundamentalmente o compuesto por una mezcla de compuestos de manganeso con compuestos de aluminio y/o silicio. En una variante de la invención preferida el cuerpo base de dióxido de titanio lleva un primer recubrimiento compuesto por compuestos de óxido de aluminio y un segundo recubrimiento compuesto fundamentalmente o compuesto de compuestos de manganeso.

Así, para la elaboración del recubrimiento que contiene manganeso se utilizan preferentemente compuesto(s) de manganeso seleccionado(s) entre óxidos, hidróxidos, fosfatos, sulfatos y sales de ácidos grasos de manganeso, tratándose preferentemente el recubrimiento de manganeso de óxido de manganeso.

El resto de recubrimientos puede obtenerse mediante métodos conocidos a partir del estado de la técnica. A modo de ejemplo se especifican los correspondientes procedimientos de recubrimiento de aplicación general en el apartado de ejemplos. Preferentemente los demás recubrimientos son recubrimientos oxidicos de aluminio o silicio.

Además, según la invención puede ser preferible que el protector UV en forma de partícula se trate con métodos habituales, como se describen por ejemplo en *Cosmetics & Toiletries*, febrero 1990, vol. 105, págs. 53-64. En este caso pueden seleccionarse uno o varios de los siguientes componentes de postratamiento: aminoácidos, cera de abeja, ácidos grasos, alcoholes de ácidos grasos, tensioactivos aniónicos, lecitina, fosfolípidos, sales de sodio, potasio, zinc, hierro o aluminio de ácidos grasos, polietilenos, siliconas, proteínas (en especial colágeno o elastina), alcanolaminas, dióxido de silicio, óxido de aluminio, otros óxidos metálicos, fosfatos, como hexametáfosfato de sodio o glicerina.

Además, puede ser preferible según la invención que el protector UV en forma de partícula se hidrofobice con los métodos habituales. Una hidrofobización tiene lugar, por ejemplo, mediante la aplicación de otro recubrimiento o capa orgánica, como se describe por ejemplo en el documento 2007/065574. El recubrimiento o capa exterior orgánica puede estar compuesta, por ejemplo, de aceites de silicona, alquilsilanos, ácidos olefinicos, polioles o ácidos organofosfónicos o mezclas de los mismos. Ejemplos de componentes de hidrofobización son Simethicone, Methicone, Dimethicone/Methicone Copolymer, Trimethoxy-caprylsilane, Dimethicone (= Triethoxy-caprylsilane), Diphenyl Capryl Methicone, Alkyl Silane, Silicone, Polymethyl-methacrylate dimethicone, ácidos orgánicos de cadena larga por ejemplo ácido esteárico, ácido láurico, Cyclomethicone, Lecithin, Cyclopentasiloxane, Cyclohexasiloxane, ácido hidroxiesteárico, Polydecene hidrogenado, ácido polihidroxiesteárico, Squalen, Octyl Silane (= Trimethoxy-caprylsilane), Cetearyl Alcohol, Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone, Dimethicone y PVP/Hexadecene Copolymer, Methicone y PVP/Hexadecene Copolymer, Sodium Hexamethyphosphate, PVP (= polyvinylpyrrolidone), Glyceryl Caprylate/Caprates, cera de abejas, ceras sintéticas, microceras, Isopropyl Titanium Triisostearate/Triethoxycaprylsilane, Isopropyl Titanium Triisostearate/Dimethicone Crosspolymer, Magnesium Myristate, PEG-10 Dimethicone y Methicone, Poly-Acrylate/Methacrylate y Copolymers, Polyglyceryl-3 Diisostearate, Cetyl Dimethicone Copolyol [las denominaciones están estandarizadas, es decir, son denominaciones INCI que se establecen en inglés]. Se prefiere un recubrimiento o capa externa con Simethicone, Methicone, Dimethicone, Polysilicon-15, ácido esteárico, Glycerin o mezclas de los mismos. Se preferiría en especial el uso de simeticona, dimeticona o ácido esteárico, muy en especial, de simeticona.

El protector UV en forma de partícula resultante muestra normalmente un tamaño de partícula según el método de Scherrer en el intervalo de 8 hasta 50 nm y en particular por debajo de 25 nm.

El protector UV en forma de partícula según la invención muestra así, de forma ventajosa, propiedades respecto al estado de la técnica preferentemente en cuanto a:

- 5 – absorción UV, en particular absorción de amplio espectro o UV-B,
- transparencia en luz visible (VIS),
- fotoestabilidad buena, en particular mejorada,
- fotoactividad reducida o anulada,
- propiedades antioxidantes y/o de captación de radicales
- 10 – superficie hidrófila, buena integración y estabilidad en suspensión en fases acuosas;
- ligera dispersabilidad en fases acuosas y oleosas y en particular una buena repartición en la dispersión,
- en particular, cuando se trata de un agente preferido según la invención con recubrimiento de dióxido de silicio,
- o en combinación con derivados de dibenzoilmetano, en particular:
 - separación por cristalización reducida o nula de los complejos de los derivados de dibenzoilmetano y/o
- 15 ▪ estabilidad de almacenamiento mejorada de los derivados de dibenzoilmetano y/o
- efecto de fotoprotección mejorado, en particular, tras el almacenamiento,
- o en combinación con autobronceadores, en particular dihidroxiacetona, no se observa ninguna desestabilización de los autobronceadores o una desestabilización reducida respecto al estado de la técnica,
- 20 o en combinación con derivados de benzofenona, en particular 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona, se observa una estabilización de los derivados de benzofenona;
- o en combinación con derivados del ácido cinámico, como el metoxicinamato de etilhexilo, se observa una estabilización de los derivados del ácido cinámico.

Además, una emulsión que contiene un protector UV según la invención posee normalmente una ligera coloración. La capa blanca sobre la piel conocida del uso de cremas solares que contienen dióxido de titanio, la cual se extiende parcialmente con dificultad hasta perder el color, adopta con el protector UV según la invención un tono de color similar al de la piel. Con ello, el uso del producto es más cómodo para los clientes.

Además, ha demostrado ser preferible en particular para la materialización simultánea de las ventajas arriba mencionadas que el dióxido de titanio en forma de partícula se dope con cerio o hierro, preferentemente hierro.

Sin embargo, en otra variante igualmente preferida de la presente invención, el dióxido de titanio en forma de partícula no contiene sustancias dopantes.

En otra forma de realización se prefiere un protector UV en forma de partícula, como se ha descrito antes, cuya capa exterior es una capa de hidrofobización.

Como ya se ha mencionado, los protectores UV en forma de partícula con las propiedades según la invención se obtienen, por ejemplo, cuando se sigue un determinado procedimiento de elaboración.

Correspondientemente, un procedimiento adecuado para la elaboración de un dióxido de titanio en forma de partícula de acuerdo con la reivindicación 1 con propiedades de fotoprotección que se caracteriza porque

a) un dióxido de titanio en forma de partícula se trata de forma hidrotérmica y

b) a continuación se aplica un recubrimiento que contiene manganeso, es otro objeto de la presente invención.

Como ya se ha explicado arriba, en el caso de este procedimiento puede ser preferible que el dióxido de titanio en forma de partícula que se utiliza en la etapa a) esté dopado preferentemente con hierro.

- 5 Así, el tratamiento hidrotérmico se realiza a temperaturas en el intervalo de 40 hasta 360 °C, preferentemente en el intervalo de 80 hasta 220 °C y en particular en el intervalo de 140 hasta 200 °C. En un procedimiento preferido se prescinde de un posterior revenido.

10 Mediante el tratamiento hidrotérmico se consigue la formación de nanocristalitos estables con tamaño y forma uniformes. A temperaturas bajas se forman cristalitos en forma de aguja. A medida que aumenta la temperatura los cristalitos se redondean. Se crean formas ovaladas que pueden transformarse en partículas redondas a temperaturas muy elevadas. Además, se consigue un crecimiento cristalino uniforme, lo cual provoca una disminución de la reactividad y fotoactividad.

Las ventajas del tratamiento hidrotérmico respecto a un tratamiento térmico habitual (tratamiento a temperatura de un polvo seco) son:

- 15 - formación de tamaños de cristalito homogéneos con una distribución de grano estrecha
- prevención de efectos de sinterización (formación de agregados no deseados)

El recubrimiento de la etapa b) se realiza preferentemente como proceso sol-gel en el que en especial se prefiere añadir una solución de sulfato de manganeso, dado el caso junto con otros precursores, a una suspensión de dióxido de titanio.

- 20 Así, en una variante preferida de la presente invención, el proceso sol-gel se lleva a cabo a un valor de pH que se mantiene constante. El valor de pH que se mantiene constante puede encontrarse en el intervalo de pH 2 hasta pH 11, encontrándose preferentemente el valor de pH en el intervalo de pH = 5 hasta pH = 8, en particular en el intervalo de pH = 6 hasta pH = 7.

- 25 Otra variante preferida de la presente invención es la adición completa del silicato alcalino necesario para el postratamiento a un pH = 7 hasta pH = 11 sin mantener el pH constante. A continuación, el valor de pH se baja a un valor de pH = 5 hasta pH = 8, preferentemente a pH = 6 hasta pH = 7.

Además, se prefiere que la etapa b) se lleve a cabo a una temperatura elevada, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 50 °C hasta 100 °C.

- 30 En todas las variantes mencionadas del procedimiento según la invención es ventajoso un tiempo de maduración tras finalizar el recubrimiento. El tiempo de maduración debería ser de entre 1 h y 8 h, preferentemente de 2 h hasta 4 h y llevarse a cabo a una temperatura de 50 °C hasta 110 °C.

Además, en cuanto a los tamaños de aglomerado deseados en el tratamiento posterior, puede ser ventajoso que posteriormente el producto se pulverice. Aquí pueden utilizarse las técnicas de pulverización útiles en el caso de materiales en forma de partícula.

- 35 En una forma de realización preferida del procedimiento, como se ha descrito anteriormente, en una etapa de tratamiento posterior se deposita una capa de hidrofobización.

Otras combinaciones preferidas de formas de realización se revelan en las reivindicaciones.

- 40 Otro objeto de la invención son dispersiones acuosas u oleosas que contienen el protector UV en forma de partícula según la invención. Las dispersiones pueden elaborarse según métodos convencionales como los que conoce el especialista. Las dispersiones acuosas contienen preferentemente el protector UV en forma de partícula según la invención, como se ha descrito anteriormente, agua y los agentes de dispersión correspondientes.

Las dispersiones oleosas contienen preferentemente el protector UV en forma de partícula según la invención, como se ha descrito anteriormente, al menos un aceite cosmético y los agentes de dispersión correspondientes.

- 45 Las preparaciones o dispersiones pueden comprender o contener los componentes necesarios u opcionales mencionados, constar esencialmente de ellos o constar de ellos.

A causa de las ventajas anteriormente mencionadas, otro objeto de la presente invención es una preparación con propiedades de fotoprotección, la cual contiene al menos un protector UV en forma de partícula según la invención.

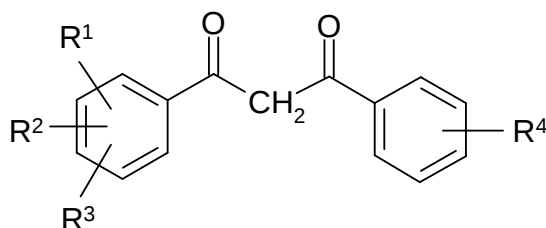
En una variante de la invención, las preparaciones son preferentemente preparaciones para el uso tópico, por ejemplo formulaciones cosméticas o dermatológicas. En este caso, las preparaciones contienen un vehículo cosmético o dermatológico adecuado y otros componentes opcionales adecuados según el perfil de propiedades deseado.

Otras preparaciones pueden seleccionarse del grupo de fibras, tejidos, incluidos sus recubrimientos, materiales de recubrimiento, sistemas de recubrimiento, películas y embalajes para la protección de alimentos, plantas o bienes técnicos.

Junto con las ventajas anteriormente mencionadas, el uso de protectores UV en forma de partícula según la invención en preparaciones que son emulsiones también puede contribuir a la estabilización de la emulsión. De esta manera, por regla general, puede reducirse el uso de emulsionantes o, en casos concretos (emulsión de Pickering), puede prescindirse casi completamente del uso de emulsionantes. Por lo tanto, también se prefieren según la invención emulsiones sin emulsionantes que contienen los protectores UV en forma de partícula según la invención.

En una variante de la invención, las preparaciones preferidas con propiedades de fotoprotección contienen al mismo tiempo al menos un derivado de dibenzoilmetano. Los derivados de dibenzoilmetano utilizados en el marco de la presente invención son, como ya se ha mostrado, productos ya completamente conocidos que se describen en particular en las publicaciones anteriormente mencionadas FR-A-2 326 405, FR-A-2 440 933 y EP-A-0 114 607.

Los derivados de dibenzoilmetano útiles pueden seleccionarse en particular entre los derivados de dibenzoilmetano de la siguiente fórmula:



donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , que son idénticos o distintos entre sí, representan hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-8} de cadena lineal o ramificada o un grupo alcoxi C_{1-8} de cadena lineal o ramificada. Según la presente invención, se puede utilizar evidentemente un derivado de dibenzoilmetano o varios derivados de dibenzoilmetano. De los derivados de dibenzoilmetano a los que se refiere especialmente la presente invención se pueden mencionar en particular:

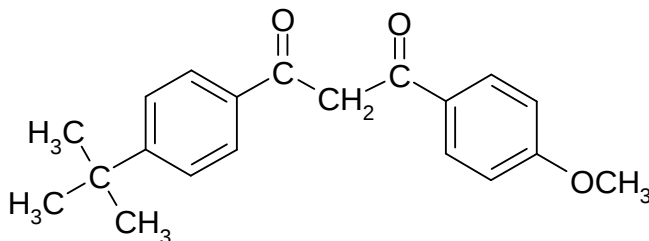
- 2-metildibenzoilmetano,
- 4-metildibenzoilmetano,
- 4-isopropildibenzoilmetano,
- 4-terc-butildibenzoilmetano,
- 2,4-dimetildibenzoilmetano,
- 2,5-dimetildibenzoilmetano,
- 4,4'-diisopropildibenzoilmetano,
- 4,4'-metoxi-terc-butildibenzoilmetano,
- 2-metil-5-isopropil-4'-metoxidibenzoilmetano,
- 2-metil-5-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano,
- 2,4-dimetil-4'-metoxidibenzoilmetano

y

- 2,6-dimetil-4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano,

siendo esta lista no limitante.

- 5 De los derivados de dibenzoilmetano anteriormente mencionados se prefiere el 4,4'-metoxi-terc-butildibenzoilmetano y en particular el 4,4'-metoxi-terc-butildibenzoilmetano que se encuentra en el mercado con el nombre comercial Eusolex[®] 9020 de la empresa Merck, correspondiéndose este filtro con la siguiente fórmula estructural:



Otro derivado de dibenzoilmetano preferido es el 4-isopropildibenzoilmetano.

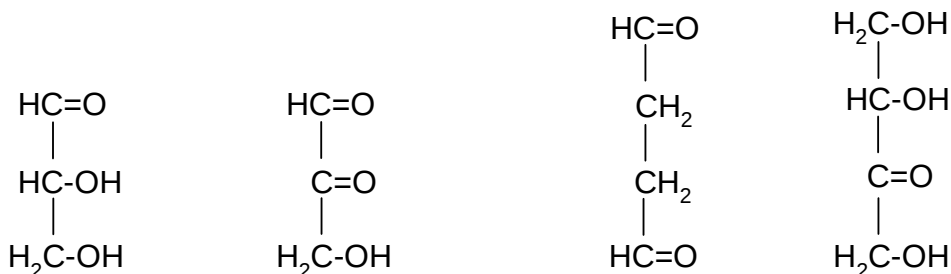
- 10 Otras preparaciones preferidas con propiedades de fotoprotección contienen simultáneamente al menos una benzofenona o derivado de la benzofenona, como el especialmente preferido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (por ejemplo, Eusolex[®] 4360) o ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenon-5-sulfónico y su sal de sodio (por ejemplo, Uvinul[®] MS-40).

- 15 El o los derivado(s) de dibenzoilmetano o el o los derivado(s) de benzofenona pueden encontrarse en las preparaciones según la invención en proporciones que se encuentran en general en el intervalo de 0,1 % en peso hasta 10 % en peso y preferentemente en proporciones que se encuentran en el intervalo de 0,3 % en peso hasta 5 % en peso, siendo estas proporciones respecto al peso total de la preparación.

- 20 A causa de las ventajas anteriormente mencionadas, el dióxido de titanio en forma de partícula según la invención con propiedades de fotoprotección puede utilizarse para la estabilización de filtros UV, en particular dibenzoilmetano y derivados del dibenzoilmetano o benzofenona y derivados de la benzofenona.

En otra forma de realización de la presente invención también preferida, la preparación según la invención contiene como mínimo un autobronceador.

Como autobronceadores ventajosos se pueden utilizar, entre otros, los siguientes:

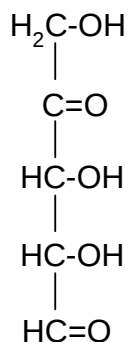


25 Glicerolaldehído

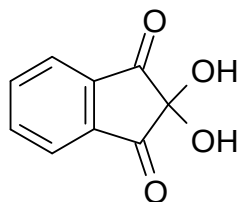
Hidroximetilglioxal

γ-dialdehído

Eritrulosa

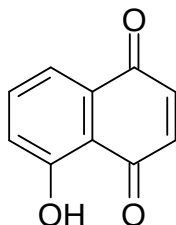


6-aldo-D-fructosa



Ninhydrina

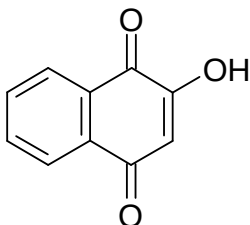
Además, se debe mencionar la 5-hidroxi-1,4-naftoquinona (juglona), que se extrae de la cáscara de nueces frescas



5

5-hidroxi-1,4-naftoquinona (juglona)

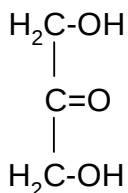
así como la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (lawsone) que proviene de las hojas de henna.



2-hidroxi-1,4-naftoquinona (lawsone)

10

En particular, se prefiere completamente la 1,3-dihidroxiacetona (DHA), un azúcar trivalente que se encuentra en el cuerpo humano, y sus derivados.



1,3-dihidroxiacetona (DHA)

El uso de un protector UV en forma de partícula según la invención para la estabilización de autobronceadores, en particular dihidroxiacetona o derivados de dihidroxiacetona, es otro objeto de la presente invención.

15

Además, las preparaciones según la invención también pueden contener colorantes y pigmentos. Los colorantes y pigmentos se pueden escoger de la correspondiente lista positiva del reglamento sobre cosmética o de la lista de la UE sobre colorantes cosméticos. En la mayoría de los casos, son idénticos a los colorantes alimentarios permitidos.

Los pigmentos ventajosos son, por ejemplo, dióxido de titanio, mica, óxidos de hierro (p.ej. Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeO}(\text{OH})$) y/u óxido de estaño. Los colorantes ventajosos son, por ejemplo, el carmín, el azul de Prusia, el verde óxido de cromo, el azul ultramar y/o el violeta de manganeso. En particular es ventajoso escoger los colorantes y/o pigmentos de la siguiente lista. Los códigos CIN (del inglés, Colour Index Number) se han tomado de la publicación Rowe Colour Index, 3ª ed., Society of Dyers and Colourists, Bradford, Inglaterra, 1971.

5

Denominación química u otra	CIN	Color
Pigment Green	10006	verde
Acid Green 1	10020	Verde
Ácido 2,4-dinitrohidroxinaftalin-7-sulfónico	10316	Amarillo
Pigment Yellow 1	11680	Amarillo
Pigment Yellow 3	11710	Amarillo
Pigment Orange 1	11725	Naranja
2,4-Dihidroxiazobenceno	11920	Naranja
Solvent Red 3	12010	Rojo
1-(2'-Cloro-4'-nitro-1'-fenilazo)-2-hidroxinaftalina	12085	Rojo
Pigment Red 3	12120	Rojo
Rojo Ceres, rojo Sudán, rojo graso G	12150	Rojo
Pigment Red 112	12370	Rojo
Pigment Red 7	12420	Rojo
Pigment Brown 1	12480	Marrón
4-(2'-Metoxi-5'sulfonato de dietilamid-1'-fenilazo)-3-hidroxi-5"-cloro-2",4"-dimetoxi-2-naftoanilida	12490	Rojo
Disperse Yellow 16	12700	Amarillo
Ácido 1-(4-sulfo-1-fenilazo)-4-amino-benceno-5-sulfónico	13015	Amarillo
Ácido 2,4-dihidroxi-azobenceno-4'-sulfónico	14270	Naranja
Ácido (ácido 2,4-dimetilfenilazo-5-sulfónico)-1-hidroxinaftalin-4-sulfónico	14700	Rojo
Ácido 2-(4-sulfo-1-naftilazo)-1-naftol-4-sulfónico	14720	Rojo
Ácido 2-(6-sulfo-2,4-xililazo)-1-naftol-5-sulfónico	14815	Rojo
1-(4'-Sulfofenilazo)-2-hidroxinaftalina	15510	Naranja
1-(Ácido 2-sulfónico-4 cloro-5-carboxílico-1-fenilazo)-2-hidroxinaftalina	15525	Rojo
1-(Ácido 3-metil-fenilazo-4-sulfónico)-2-hidroxinaftalina	15580	Rojo
1-(4',Ácido (8')-sulfónico-naftilazo)-2-hidroxinaftalina	15620	Rojo
Ácido 2-hidroxi-1,2'-azonaftalin-1'-sulfónico	15630	Rojo
Ácido 3-hidroxi-4-fenilazo-2-naftilcarboxílico	15800	Rojo
Ácido 1-(2-sulfo-4-metil-1-fenilazo)-2-naftilcarboxílico	15850	Rojo
Ácido 1-(2-sulfo-4-metil-5-cloro-1-fenilazo)-2-hidroxi-naftalin-3-carboxílico	15865	Rojo
Ácido 1-(2-sulfo-1-naftilazo)-2-hidroxinaftalin-3-carboxílico	15880	Rojo
Ácido 1-(3-sulfo-1-fenilazo)-2-naftol-6-sulfónico	15980	Naranja
Ácido 1-(4-sulfo-1-fenilazo)-2-naftol-6-sulfónico	15985	Amarillo
Allura Red	16035	Rojo
Ácido 1-(4-sulfo-1-naftilazo)-2-naftol-3,6-disulfónico	16185	Rojo
Acid Orange 10	16230	Naranja
Ácido 1-(4-sulfo-1-naftilazo)-2-naftol-6,8-disulfónico	16255	Rojo
Ácido 1-(4-sulfo-1-naftilazo)-2-naftol-3,6,8-trisulfónico	16290	Rojo
Ácido 8-amino-2-fenilazo-1-naftol-3,6-disulfónico	17200	Rojo
Acid Red 1	18050	Rojo
Acid Red 155	18130	Rojo
Acid Yellow 121	18690	Amarillo
Acid Red 180	18736	Rojo
Acid Yellow 11	18820	Amarillo
Acid Yellow 17	18965	Amarillo
Ácido 4-(4-sulfo-1-fenilazo)-1-(4-sulfofenil)-5-hidroxi-pirazolon-3-carboxílico	19140	Amarillo
Pigment Yellow 16	20040	Amarillo
2,6-(4'-Sulfo-2",4"-dimetil)-bis-fenilazo)1,3-dihidroxibenceno	20170	Naranja
Acid Black 1	20470	Negro
Pigment Yellow 13	21100	Amarillo
Pigment Yellow 83	21108	Amarillo
Solvent Yellow	21230	Amarillo
Acid Red 163	24790	Rojo
Acid Red 73	27290	Rojo
Ácido 2-[4'-(4"-sulfo-1"-fenilazo)-7'-sulfo-1'-naftilazo]-1-hidroxi-7-aminonaftalin-3,6-disulfónico	27755	negro
Ácido 4-[4"-sulfo-1"-fenilazo)-7'-sulfo-1'-naftilazo]-1-hidroxi-8-acetil-aminonaftalin-3,5-disulfónico	28440	Negro

Denominación química u otra	CIN	Color
Direct Orange 34, 39, 44, 46, 60	40215	Naranja
Food Yellow	40800	Naranja
trans-β-apo-8'-Carotinaldehído (C ₃₀)	40820	Naranja
trans-apo-8'-Carotinato (C ₃₀) de etilo	40850	Naranja
Cantaxantina	40850	Naranja
Acid Blue 1	42045	Azul
2,4-Disulfo-5-hidroxi-4'-4''-bis-(dietilamino)trifenil-carbinol	42051	Azul
4-[-(4-N-Etil-p-sulfobencilamino)-fenil-(4-hidroxi-2-sulfofenil)-(metilen)-1-(N-etilN-p-sulfobencil)-2,5-ciclohexadienimina]	42053	Verde
Acid Blue 7	42080	Azul
(N-Etil-p-sulfobencil-amino)-fenil-(2-sulfofenil)-metilen-(N-etil-N-p-sulfo-bencil)	42090	Azul
Δ ^{2,5} -ciclohexadienimina		
Acid Green 9	42100	Verde
Dietil-di-sulfobencil-di-4-amino-2-cloro-di-2-metil-fucsonimonio	42170	Verde
Basic Violet 14	42510	Violeta
Basic Violet 2	42520	Violeta
2'-Metil-4'-(N-etil-N-m-sulfobencil)-amino-4''-(N-dietil)-amino-2-metil-N-etilN-m-sulfobencil-fucsonimonio	42735	Azul
4'-(N-Dimetil)-amino-4''-(N-fenil)-aminonafto-N-dimetilfucsonimonio	44045	Azul
2-Hidroxi-3,6-disulfo-4,4'-bis-dimetilaminonaftofucsonimonio	44090	Verde
Acid Red 52	45100	Rojo
Sal de 3-(2'-metilfenilamino)-6-(2'-metil-4'-sulfofenilamino)-9-(2''-carboxifenil)-xantenio	45190	Violeta
Acid Red 50	45220	Rojo
Ácido fenil-2-oxifluoron-2-carboxílico	45350	amarillo
4,5-Dibromofluoresceína	45370	Naranja
2,4,5,7-Tetrabromofluoresceína	45380	Rojo
Solvent Dye	45396	Naranja
Acid Red 98	45405	Rojo
3',4',5',6'-Tetracloro-2,4,5,7-tetrabromofluoresceína	45410	Rojo
4,5-Diyodofluoresceína	45425	Rojo
2,4,5,7-Tetrayodofluoresceína	45430	Rojo
Quinoftalona	47000	Amarillo
Ácido quinoftalon-disulfónico	47005	Amarillo
Acid Violet 50	50325	Violeta
Acid Black 2	50420	Negro
Pigment Violet 23	51319	Violeta
1,2-Dioxiantraquinona, complejo de calcio y silicio	58000	Rojo
Ácido 3-oxipiren-5,8,10-sulfónico	59040	Verde
1-Hidroxi-4-N-fenil-aminoantraquinona	60724	Violeta
1-Hidroxi-4-(4'-metilfenilamino)-antraquinona	60725	Violeta
Acid Violet 23	60730	Violeta
1,4-Di(4'-metil-fenilamino)-antraquinona	61565	Verde
1,4-Bis-(o-sulfo-p-toluidino)-antraquinona	61570	Verde
Acid Blue 80	61585	Azul
Acid Blue 62	62045	Azul
N,N'-Dihidro-1,2,1',2'-antraquinonazina	69800	Azul
Vat Blue 6; Pigment Blue 64	69825	Azul
Vat Orange 7	71105	Naranja
Índigo	73000	Azul
Ácido indigodisulfónico	73015	Azul
4,4'-Dimetil-6,6'-diclorotioíndigo	73360	Rojo
5,5'-Dicloro-7,7'-dimetiltioíndigo	73385	violeta
Quinacridone Violet 19	73900	violeta
Pigment Red 122	73915	Rojo
Pigment Blue 16	74100	azul
Ftalocianina	74160	azul
Direct Blue 86	74180	azul
Ftalocianina clorada	74260	verde
Natural Yellow 6, 19; Natural Red 1	75100	amarillo
Bixina, norbixina	75120	naranja
Licopina	75125	amarillo
trans-alfa-, beta- o gamma-Caroteno	75130	naranja
Derivados ceto y/o hidroxilo de caroteno	75135	amarillo

Denominación química u otra	CIN	Color
Guanina o brillo de perla	75170	blanco
1,7-Bis-(4-hidroxi-3-metoxifenil)1,6-heptadien-3,5-diona	75300	amarillo
Sal compleja (Na, Al, Ca) del ácido carmínico	75470	Rojo
Clorofila a y b; compuestos de cobre de clorofilas y clorofilinas	75810	verde
Aluminio	77000	blanco
Hidrato de alúmina	77002	blanco
Silicato de aluminio hidratado	77004	blanco
Ultramarin	77007	azul
Pigment Red 101 y 102	77015	Rojo
Sulfato de bario	77120	blanco
Oxicloruro de bismuto y sus mezclas con mica	77163	blanco
Carbonato de calcio	77220	blanco
Sulfato de calcio	77231	blanco
Carbono	77266	negro
Pigment Black 9	77267	negro
Carbo medicinalis vegetabilis	77268:1	negro
Óxido de cromo	77288	verde
Óxido de cromo, hidratado	77278	verde
Pigment Blue 28, Pigment Green 14	77346	verde
Pigment Metal 2	77400	marrón
Oro	77480	marrón
Óxidos e hidróxidos de hierro	77489	naranja
Óxido de hierro	77491	rojo
Óxido de hierro hidratado	77492	amarillo
Óxido de hierro	77499	negro
Mezclas de hexacianoferrato de hierro(II) y hierro (III)	77510	azul
Pigment White 18	77713	blanco
Difosfato de imonio de manganeso	77742	violeta
Fosfato de manganeso; $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7 H_2O$	77745	rojo
Plata	77820	blanco
Dióxido de titanio y sus mezclas con mica	77891	blanco
Óxido de zinc	77947	blanco
6,7-Dimetil-9-(1'-D-ribitol)-isoaloxazina, lactoflavina		amarillo
Color caramelo		marrón
Capsantina, capsorrubina		naranja
Betanina		rojo
Sales de benzopirilio, antocianos		rojo
Estearato de aluminio, zinc, magnesio y calcio		blanco
Azul de bromotimol		azul

Puede ser más favorable escoger como colorante una o varias de las sustancias del siguiente grupo:

- 5 2,4-dihidroxiazobenceno, 1-(2'-cloro-4'-nitro-1'-fenilazo)-2-hidroxinaftalina, rojo Ceres, ácido 2-(4-sulfo-1-naftilazo)-1-naftol-4-sulfónico, sal de calcio del ácido 2-hidroxi-1,2'-azonaftalin-1'-sulfónico, sales de calcio y bario del ácido 1-(2-sulfo-4-metil-1-fenilazo)-2-naftilcarboxílico, sal de calcio del ácido 1-(2-sulfo-1-naftilazo)-2-hidroxinaftalin-3-carboxílico, sal de aluminio del ácido 1-(4-sulfo-1-fenilazo)-2-naftol-6-sulfónico, sal de aluminio del ácido 1-(4-sulfo-1-naftilazo)-2-naftol-3,6-disulfónico, ácido 1-(4-sulfo-1-naftilazo)-2-naftol-6,8-disulfónico, sal de aluminio del ácido 4-(4-sulfo-1-fenilazo)-2-(4-sulfofenil)-5-hidroxi-pirazolon-3-carboxílico, sales de aluminio y zirconio de 4,5-dibromofluoresceína, sales de aluminio y zirconio de 2,4,5,7-tetrabromofluoresceína, 3',4',5',6'-tetracloro-2,4,5,7-tetrabromofluoresceína y su sal de aluminio, sal de aluminio de la 2,4,5,7-tetrayodofluoresceína, sal de aluminio del ácido quinoftalon-disulfónico, sal de aluminio del ácido indigo-disulfónico, óxidos de hierro rojos y negros (CIN: 77 491 (rojo) y 77 499 (negro)), óxido de hierro hidratado (CIN: 77492), difosfato de manganeso-amonio y dióxido de titanio.

- 15 Más ventajosos son los colorantes naturales oleosolubles, como p.ej. extracto de pimiento, β -caroteno o cochinilla, en particular β -caroteno.

Ventajosas en el sentido de la presente invención son, además, las cremas de gel que contienen pigmentos de brillo de perla. En particular, se prefieren los pigmentos de brillo de perla de los tipos que aparecen en la siguiente lista:

1. Pigmentos de brillo de perla naturales, como por ejemplo,

- "Plata de pez" (cristales mixtos de guanina/hipoxantina a partir de escamas de pez) y
- "Nácar" (caparazones de moluscos pulverizados)

2. Pigmentos de brillo de perla monocristalinos, como p.ej. oxiclورو de bismuto (BiOCl)

3. Pigmentos capa-sustrato: p.ej. mica / óxido metálico

- 5 La base de los pigmentos de brillo de perla son, por ejemplo, pigmentos en forma de polvo o dispersiones de aceite de ricino de oxiclورو de bismuto y/o dióxido de titanio, así como oxiclورو de bismuto y/o dióxido de titanio sobre mica. Particularmente ventajoso es p.ej. el pigmento de brillo listado como CIN 77163.

Además, son ventajosos, por ejemplo, los siguientes tipos de pigmentos de brillo de perla con bases de mica/óxido metálico:

Grupo	Composición/espesor de capa	Color
Pigmentos de brillo de perla blanco plateado	TiO_2 : 40-60 nm	plata
Pigmentos de interferencia	TiO_2 : 60-80 nm	amarillo
	TiO_2 : 80-100 nm	rojo
	TiO_2 : 100-140 nm	azul
	TiO_2 : 120-160 nm	verde
Pigmentos de brillo de color	Fe_2O_3	bronce
	Fe_2O_3	cobre
	Fe_2O_3	rojo
	Fe_2O_3	violeta rojizo
	Fe_2O_3	verde rojizo
	Fe_2O_3	negro
Pigmentos de combinación	TiO_2 / Fe_2O_3	tonos dorados
	TiO_2 / Cr_2O_3	verde
	TiO_2 / azul de Prusia	azul oscuro

10

En particular se prefieren, por ejemplo, los pigmentos de brillo de perla comercializados por la empresa Merck bajo los nombres comerciales Timiron, Colorona o Dichrona.

- 15 Es evidente que la lista de los pigmentos de brillo de perla nombrados no debe ser limitante. En el sentido de la presente invención, los pigmentos de brillo de perla ventajosos se pueden conseguir por vías numerosas y conocidas. Por ejemplo, se pueden recubrir también otros sustratos que no sean mica con otros óxidos metálicos, como p.ej. sílice y otros parecidos. Son ventajosas p.ej. las partículas de SiO_2 recubiertas con TiO_2 y Fe_2O_3 ("Ronaspheren") suministradas por la empresa Merck y que son adecuadas en particular para la reducción óptica de arrugas finas.

- 20 Además, puede ser una ventaja renunciar completamente a un sustrato como la mica. Se prefieren especialmente pigmentos de brillo de perla que se preparan utilizando SiO_2 . Tales pigmentos, que además también pueden tener efectos goniocromáticos, se pueden obtener p.ej. bajo el nombre comercial Sicopearl Fantastico de la empresa BASF.

- 25 De forma ventajosa también pueden utilizarse los pigmentos de la empresa Engelhard / Mearl, que se basan en borosilicatos de calcio y sodio recubiertos de dióxido de titanio. Estos se comercializan bajo el nombre Reflecks. Presentan, además del color, un efecto de destello mediante su tamaño de partícula de 40-80 μm .

Particularmente ventajosos son también otros pigmentos con efectos que se comercializan bajo el nombre de Metasomes Standard / Glitter en varios colores (amarillo, rojo, verde, azul) de la empresa Flora Tech. Las partículas destellantes se encuentran aquí mezcladas con varios colorantes y coadyuvantes (como por ejemplo los colorantes con CIN 19140, 77007, 77289, 77491).

- 30 Los colorantes y los pigmentos pueden encontrarse solos o mezclados, así como recubiertos recíprocamente unos con otros, lo que en general provoca varios efectos de color mediante los diferentes espesores del recubrimiento. La cantidad global de colorantes y pigmentos colorantes se escoge de forma ventajosa del intervalo de p.ej. 0,1 hasta 30 % en peso, preferentemente de 0,5 hasta 15 % en peso, en particular de 1,0 hasta 10 % en peso, cada uno respecto al peso total de las preparaciones.

Según la invención, los protectores UV en forma de partícula también pueden estar provistos preferentemente de un tratamiento superficial que refuerce las propiedades hidrófilas o hidrófobas. Para una modificación hidrófoba es adecuado, por ejemplo, un recubrimiento de silicona o silano.

Como es sabido, las siliconas son oligómeros o polímeros orgánicos de silicio con estructura de cadena lineal o cíclica, ramificada o entrecruzada con diferentes pesos moleculares que se obtienen mediante polimerización y/o policondensación de silanos adecuadamente funcionalizados y se forman fundamentalmente a partir de unidades principales periódicas en las que los átomos de silicio están unidos unos con otros mediante átomos de oxígeno (enlace siloxano), donde, dado el caso, los grupos de hidrocarburo se enlazan directamente a los átomos de silicio mediante un átomo de carbono. Los grupos de hidrocarburo más comunes son los grupos alquílicos y en particular el metilo, los grupos fluoroalquílicos, los grupos arilo y en particular el fenilo, así como los grupos alquenilo y en particular el vinilo. Otros tipos de grupos que pueden enlazarse a la cadena de siloxano directamente o bien mediante un grupo de hidrocarburo son en particular hidrógeno, los halógenos y en particular cloro, bromo o flúor, los toiles, los grupos alcoxi, los grupos polioxialquileo (o poliéter) y en particular polioxietileno y/o polioxipropileno, grupos hidroxilo o grupos hidroxialquilo, los grupos amino dado el caso sustituidos, los grupos amido, los grupos aciloxi o los grupos aciloxialquilo, los grupos hidroxialquilamino o grupos aminoalquilo, grupos amonio cuaternario, grupos anfóteros o grupos betaína, grupos aniónicos, como carboxilatos, tioglicolatos, sulfosuccinatos, tiosulfatos, fosfatos y sulfatos, siendo esta lista evidentemente de ninguna forma limitante (llamadas siliconas "organomodificadas").

En el sentido de la presente invención, la expresión "silicona" también debe incluir y cubrir los silanos necesarios para su elaboración y en particular los alquilsilanos.

Las siliconas adecuadas para la presente invención que pueden utilizarse para envolver los protectores UV en forma de partícula se seleccionan preferentemente entre los alquilsilanos, los polidialquilsiloxanos y los polialquilhidrogenosiloxanos. Más preferentemente aún, se seleccionan las siliconas entre octiltrimetilsilano, los polidimetilsiloxanos y los polimetilhidrogenosiloxanos.

Los protectores UV en forma de partícula pueden encontrarse en las preparaciones según la invención en proporciones que se encuentran en general en el intervalo de 0,01 % hasta 50 % en peso y preferentemente en proporciones que se encuentran en el intervalo de 0,5 % hasta 20 % en peso, siendo estas proporciones respecto al peso total de la preparación.

Además, también son posibles combinaciones con otros filtros UV en forma de partícula, tanto en forma de polvo como en forma de dispersión o pasta, de los siguientes tipos.

En este caso se prefieren tanto aquellos del grupo de dióxidos de titanio como por ejemplo dióxido de titanio recubierto (p.ej. Eusolex® T-2000, Eusolex® T-AQUA, Eusolex® T-AVO, Eusolex® T-OLEO), óxidos de zinc (p.ej. Sachtotec®), óxidos de hierro o también óxidos de cerio y/o zirconio

Además, también son posibles combinaciones con dióxido de titanio u óxido de zinc pigmentarios, siendo los tamaños de partícula de estos pigmentos superiores o iguales a 200 nm, por ejemplo Hombitec® COS.

Además, según la invención puede ser preferible que las preparaciones contengan filtros UV inorgánicos que se han tratado con los métodos habituales, como se describen por ejemplo en Cosmetics & Toiletries, febrero 1990, vol. 105, págs. 53-64. En este caso pueden seleccionarse uno o varios de los siguientes componentes de postratamiento: aminoácidos, cera de abeja, ácidos grasos, alcoholes de ácidos grasos, tensioactivos aniónicos, lecitina, fosfolípidos, sales de sodio, potasio, zinc, hierro o aluminio de ácidos grasos, polietilenos, siliconas, proteínas (en especial colágeno o elastina), alcanolaminas, dióxido de silicio, óxido de aluminio, otros óxidos metálicos, fosfatos, como hexametáfosfato de sodio o glicerina.

En este caso, los filtros UV en forma de partícula adicionales que se utilizan preferentemente son:

- dióxidos de titanio no tratados como por ejemplo los productos Microtitanium Dioxide MT 500 B de la empresa Tayca; Titandioxd P25 de la empresa Degussa,

- dióxidos de titanio micronizados tratados con postratamiento con óxido de aluminio y dióxido de silicio como por ejemplo el producto "Microtitanium Dioxide MT 100 SA" de Tayca; o el producto "Tioveil Fin" de la empresa Uniqema,

- dióxidos de titanio micronizados tratados con postratamiento con óxido de aluminio y/o estearato/laurato de aluminio como por ejemplo Microtitanium Dioxide MT 100 T de la empresa Tayca, Eusolex T-2000 de la empresa Merck,

- dióxidos de titanio micronizados tratados con postratamiento con óxido de hierro y/o estearato de hierro como por ejemplo el producto "Microtitanium Dioxide MT 100 F" de la empresa Tayca,

- dióxidos de titanio micronizados tratados con postratamiento con dióxidos de silicio, óxido de aluminio y silicona como por ejemplo el producto "Microtitanium Dioxide MT 100 SAS" de la empresa Tayca,

- 5 - dióxidos de titanio micronizados tratados con hexametáfosfato de sodio como por ejemplo el producto "Microtitanium Dioxide MT 150 W" de la empresa Tayca.

Los dióxidos de titanio micronizados tratados empleados para la combinación también pueden tratarse con:

- octiltrimetoxisilanos; como por ejemplo el producto Tego Sun T 805 de la empresa Degussa,

- dióxido de silicio; como por ejemplo el producto Parsol T-X de la empresa DSM,

- 10 - óxido de aluminio y ácido esteárico; como por ejemplo el producto UV-Titan M160 de la empresa Kemira,

- aluminio y glicerina; como por ejemplo el producto UV-Titan de la empresa Kemira,

- aluminio y aceites de silicona; como por ejemplo el producto UV-Titan M262 de la empresa Kemira,

- hexametáfosfato de sodio y polivinilpirrolidona,

- polidimetilsiloxanos, como por ejemplo el producto 70250 Cardre UF TiO₂Si₃" de la empresa Cardre,

- 15 - polidimetilhidrogenosiloxanos, como por ejemplo el producto Microtitanium Dioxide USP Grade Hydrophobic" de la empresa Color Techniques.

Además, la combinación también puede ser ventajosa con los siguientes productos:

- óxidos de zinc no tratados como por ejemplo el producto Z-Cote de la empresa BASF (Sunsmart), Nanox de la empresa Elementis

- 20 - óxidos de zinc tratados como los siguientes productos:

o "Zinc Oxide CS-5" de la empresa Toshiba (ZnO tratado con polimetilhidrogenosiloxanos)

o Nanogard Zinc Oxide FN de la empresa Nanophase Technologies

o "SPD-Z1" de la empresa Shin-Etsu (ZnO tratado con un polímero acrílico con injertos de silicona, dispersado en ciclodimetilsiloxanos

- 25 o "Escalol Z100" de la empresa ISP (ZnO tratado con óxido de aluminio disperso en una mezcla de metoxycinamato de etilhexilo/PVP-hexadeceno/copolímero de meticona)

o "Fuji ZNO-SMS-10" de la empresa Fuji Pigment (ZnO tratado con dióxido de silicio y polimetilsilesquioxano);

o micropigmento no tratado de óxidos de cerio por ejemplo con el nombre "Colloidal Cerium Oxide" de la empresa Rhone Poulenc

- 30 o óxidos de hierro no tratados y/o tratados con el nombre Nanogar de la empresa Arnaud.

También pueden utilizarse, por ejemplo, mezclas de distintos óxidos metálicos, como por ejemplo dióxido de titanio y óxido de cerio con y sin tratamiento, como por ejemplo el producto Sunveil A de la empresa Ikeda. Además, también pueden utilizarse mezclas de óxido de aluminio, dióxido de silicio y dióxido de titanio tratado con silicona. Mezclas de óxido de zinc como por ejemplo el producto UV-Titan M261 de la empresa Kemira en combinación con el protector UV según la invención.

Normalmente estos filtros UV inorgánicos se introducen en las formulaciones cosméticas en cantidades de 0,1 hasta 25 por ciento en peso, preferentemente de 2 - 10 %. En este caso puede ser preferible en particular que en las emulsiones una fase contenga un protector UV en forma de nanopartícula según la invención y la otra fase otro filtro UV inorgánico.

Los protectores solares según la invención pueden contener evidentemente uno o varios filtros solares adicionales hidrófilos o lipófilos que sean eficaces (absorbente) en el intervalo UV-A y/o el intervalo UV-B y/o IR y/o el intervalo VIS. Estos filtros adicionales pueden seleccionarse en particular entre derivados de ácido cinámico, derivados de ácido salicílico, derivados de alcanfor, derivados de triazina, derivados de β,β -difenilacrilato, derivados de ácido p-aminobenzoico así como filtros poliméricos y filtros de silicona que se describen en la solicitud WO-93/04665. Otros ejemplos de filtros orgánicos se especifican en la solicitud de patente EP-A 0 487 404. A continuación se nombran los llamados filtros UV mayoritariamente según la nomenclatura INCI.

En particular se deben nombrar aquí:

- Ácido para-aminobenzoico y sus derivados: PABA, Ethyl PABA, Ethyl dihydroxypropyl PABA, Ethylhexyl dimethyl PABA, por ejemplo vendido con el nombre "Escalol 507" de la empresa ISP, Glyceryl PABA, PEG-25 PABA, por ejemplo vendido con el nombre "Uvinul P25" de la empresa BASF.

Salicilatos: Homosalate vendido con el nombre "Eusolex HMS" de la empresa Merck; Ethylhexyl salicylate, por ejemplo vendido con el nombre "Neo Heliopan OS" de la empresa Haarmann and Reimer, Dipropylene glycol salicylate, por ejemplo vendido con el nombre "Dipsal" de la empresa Scher, TEA salicylate, por ejemplo vendido con el nombre "Neo Heliopan TS" de la empresa Haarmann and Reimer.

Derivados de β,β -difenilacrilatos: Octocrylene, por ejemplo vendido con el nombre "Uvinul N539" de la empresa BASF, Etocrylene, por ejemplo vendido con el nombre "Uvinul N35" de BASF.

Derivados de benzofenona: Benzophenone-1, por ejemplo vendido con el nombre "Uvinul 400"; Benzophenone-2, por ejemplo vendido con el nombre "Uvinul D50" ; Benzophenone-3 u Oxybenzone, por ejemplo vendido con el nombre "Uvinul M40"; Benzophenone-4, por ejemplo vendido con el nombre "Uvinul MS40" ; Benzophenone-9, por ejemplo vendido con el nombre "Uvinul DS-49" de la empresa BASF, Benzophenone-5, Benzophenone-6, por ejemplo vendido con el nombre "Helisorb 11" de la empresa Norquay, Benzophenone-8, por ejemplo vendido con el nombre "Spectra-Sorb UV-24" de la empresa American Cyanamid, Benzophenone-12 n-hexyl 2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl) benzoate.

Derivados de bencilidenalcanfor: 3-Benzylidenecamphor, por ejemplo vendido con el nombre "Mexoryl SD" de la empresa Chimex, 4-Methylbenzylidenecamphor, por ejemplo vendido con el nombre "Eusolex 6300" de la empresa Merck, ácido bencilidenalcanforsulfónico, por ejemplo vendido con el nombre "Mexoryl SL" de la empresa Chimex, Camphor benzalkonium methosulfate, por ejemplo vendido con el nombre "Mexoryl SO" de la empresa Chimex, ácido tereftalilidencanforsulfónico, por ejemplo vendido con el nombre "Mexoryl SX" de la empresa Chimex, Polyacrylamidomethylbenzylidenecamphor vendido con el nombre "Mexoryl SW" de la empresa Chimex.

Derivados de fenilbencimidazol: ácido fenilbencimidazolsulfónico, por ejemplo vendido con el nombre "Eusolex 232" de la empresa Merck, fenil dibencimidazol tetrasulfonato de disodio, por ejemplo vendido con el nombre "Neo Heliopan AP" de la empresa Haarmann and Reimer.

Derivados de fenilbenzotriazol: Drometrizole trisiloxane, por ejemplo vendido con el nombre "Silatrizole" de la empresa Rhodia Chimie, Methylenebis(benzotriazolyl)tetramethylbutylphenol en forma sólida, por ejemplo vendido con el nombre "MIXXIM BB/100" de la empresa Fairmount Chemical, o en forma micronizada como dispersión acuosa, por ejemplo vendido con el nombre "Tinosorb M" de la empresa Ciba Specialty Chemicals.

Derivados de triazina: Ethylhexyltriazone, por ejemplo vendido con el nombre "Uvinul T150" de la empresa BASF, Diethylhexylbutamidotriazone, por ejemplo vendido con el nombre "Uvasorb HEB" de la empresa Sigma 3V, 2,4,6-tris(diisobutyl 4'-aminobenzalmonate)-s-triazine.

Derivados de antranilina: Menthyl anthranilate, por ejemplo vendido con el nombre "Neo Heliopan MA" de la empresa Haarmann and Reimer.

Derivados de imidazol: Ethylhexyldimethoxybenzylidenedioimidazoline propionat.

Derivados de benzalmalonato: poliorganosiloxanos que contienen grupos funcionales benzalmalonato, como por ejemplo Polysilicone-15, por ejemplo vendido con el nombre "Parsol SLX" de Hoffmann LaRoche.

Derivados de 4,4-diarilbutadieno: 1,1-Dicarboxy(2,2'-dimethylpropyl)-4,4-diphenylbutadiene.

Derivados de benzoxazol: 2,4-bis[5-(1-dimethylpropyl)benzoxazol-2-yl(4-phenyl) imino]-6-(2-ethylhexyl)imino-1,3,5-triazine, por ejemplo vendido con el nombre Uvasorb K2A de la empresa Sigma 3V y mezclas que contienen el mismo.

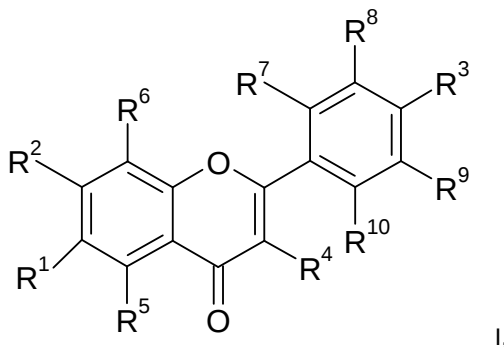
Los compuestos que se exponen en la lista sólo se deben considerar como ejemplos. Evidentemente también se pueden utilizar otros filtros UV. En particular también pueden combinarse de forma ventajosa filtros UV en forma de partícula orgánicos, como los que se describen por ejemplo en la solicitud de patente WO 99/66896, con los protectores UV en forma de partícula según la invención.

- 5 Las sustancias orgánicas de protección UV adecuadas para la combinación con los protectores UV según la invención se seleccionan preferentemente de la siguiente lista: 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 phenyldibenzimidazoletetrasulfonate,
- 10 Methylenebis(benzotriazolyl)tetramethylbutylphenol, Ethylhexyl Triazone, Diethylhexyl Butamido Triazone, Drometizole 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 y mezclas de los mismos.

Normalmente estos filtros UV orgánicos se introducen en las formulaciones cosméticas en cantidades de 0,01 hasta 20 por ciento en peso, preferentemente de 1 - 10 % en peso.

- 15 En general, normalmente los filtros UV orgánicos se introducen en las formulaciones cosméticas en cantidades de 0,01 hasta 20 por ciento en peso, preferentemente de 0,5-20 %.

Las preparaciones preferidas también pueden contener compuestos de fórmula I,



donde R¹ y R² se seleccionan entre

- 20 - H
- y OR¹¹, donde OR¹¹ independientemente entre sí representa
- OH
- grupos alquiloxi de C₁ hasta C₂₀ de cadena lineal o ramificada,
- grupos alqueniloxi de C₃ hasta C₂₀ de cadena lineal o ramificada,
- 25 - grupos hidroxialcoxi de C₁ hasta C₂₀ de cadena lineal o ramificada, donde el/los grupo(s) hidroxilo pueden estar unidos a un átomo de carbono primario o secundario de la cadena y además la cadena alquílica también puede estar interrumpida por oxígeno, y/o
- grupos cicloalquiloxi de C₃ hasta C₁₀ y/o grupos cicloalqueniloxi de C₃ hasta C₁₂ donde los anillos, a su vez, también pueden presentar un puente mediante grupos -(CH₂)_n- con n = 1 hasta 3 y/o,
- 30 - restos mono- y/u oligoglucosílicos,

con la condición de que al menos un resto de R¹ y R² representa OR¹¹, y R³ representa un resto OR¹¹ y

R⁴ hasta R⁷ y R¹⁰ pueden ser iguales o distintos, e independientemente entre sí representan

- H

- grupos alquilo de C₁ hasta C₂₀ de cadena lineal o ramificada,
- grupos alqueno de C₃ hasta C₂₀ de cadena lineal o ramificada,
- grupos hidroxialquilo de C₁ hasta C₂₀ de cadena lineal o ramificada,
- donde el grupo hidroxilo puede estar unido a un átomo de carbono primario o secundario de la cadena y además la cadena alquílica también puede estar interrumpida por oxígeno, y/o
- grupos cicloalquilo de C₃ hasta C₁₀ y/o grupos cicloalqueno de C₃ hasta C₁₂ donde los anillos, a su vez, también pueden presentar un puente mediante grupos -(CH₂)_n- con n = 1 hasta 3 y
- R⁸ y R⁹ pueden ser iguales o distintos, e independientemente entre sí representan

- H

- OR¹¹

- grupos alquilo de C₁ hasta C₂₀ de cadena lineal o ramificada,
- grupos alqueno de C₃ hasta C₂₀ de cadena lineal o ramificada,
- grupos hidroxialquilo de C₁ hasta C₂₀ de cadena lineal o ramificada, donde el grupo hidroxilo puede estar unido a un átomo de carbono primario o secundario de la cadena y además la cadena alquílica también puede estar interrumpida por oxígeno, y/o
- grupos cicloalquilo de C₃ hasta C₁₀ y/o grupos cicloalqueno de C₃ hasta C₁₂ donde los anillos, a su vez, también pueden presentar un puente mediante grupos -(CH₂)_n- con n = 1 hasta 3.

En este caso, las ventajas de estas preparaciones son en particular el efecto de filtración de la luz UV y la buena compatibilidad con la piel. Además, los compuestos de fórmula I descritos aquí son incoloros o de coloración muy débil y, por lo tanto, a diferencia de muchos flavonoides conocidos de origen natural, no confieren coloración a las preparaciones.

Así, entre los flavonoides de fórmula I que pueden utilizarse se encuentran filtros UV de espectro amplio, otros compuestos de fórmula I igualmente preferidos muestran un máximo de absorción en la zona límite entre la radiación UV-B y UV-A. Por lo tanto, en calidad de filtros UV-A-II, estos pueden complementar de forma ventajosa el espectro de absorción de los filtros UV-B o UV-A-I comerciales. Las preparaciones preferidas con propiedades de fotoprotección contienen al menos un compuesto de fórmula I, donde R³ representa

- OH o

- grupos alcoxi de cadena lineal o ramificada de C₁ hasta C₂₀, preferentemente metoxi, etoxi o etilhexiloxi o
- restos mono- y/o oligoglucosídicos, preferentemente restos glucosídicos y

- R¹ y/o R² representan preferentemente

- OH o

- grupos alcoxi de cadena lineal o ramificada de C₁ hasta C₂₀, preferentemente metoxi, etoxi o etilhexiloxi o
- restos mono- y/o oligoglucosídicos, preferentemente restos glucosídicos.

Estos compuestos preferidos destacan por una absorción UV especialmente intensa.

Además, estos compuestos preferidos tienen ventajas cuando se introducen en las preparaciones:

- los restos mono- y/o oligoglucosídicos mejoran la solubilidad en agua de los compuestos a emplear;
- los grupos alcoxi de C₁ hasta C₂₀ de cadena lineal o ramificada, en particular las funciones alcoxi de cadena larga, como los grupos etilhexiloxi, aumentan la solubilidad en aceite de los compuestos;

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

50

Así, las cápsulas se introducen en las preparaciones preferentemente en cantidades tales que garanticen que el filtro UV encapsulado se encuentre en la preparación en las cantidades anteriormente mencionadas.

Si las preparaciones presentan compuestos según la fórmula I con grupos hidroxilo libres, muestran, además de las propiedades descritas, una eficacia como antioxidante y/o captador de radicales. Por lo tanto, se prefieren también preparaciones con propiedades de fotoprotección que contengan al menos un compuesto de fórmula I que se caracterice porque al menos uno de los restos R^1 hasta R^3 represente OH, prefiriéndose que al menos uno de los restos R^1 o R^2 represente OH.

En general, los protectores UV según la invención actúan como antioxidantes, en particular a través de su eficacia como captadores de radicales. Tales radicales no solo se producen a través de la luz solar, sino también se forman en distintas condiciones. Son ejemplos la anoxia que bloquea el flujo de electrones por encima de las citocromo oxidasas y produce la formación de iones radicalarios superóxido; las inflamaciones que, entre otros, van acompañadas de la formación de aniones superóxido a través de la oxidasa NADPH de la membrana de los leucocitos que, sin embargo, también va acompañada de la formación de radicales hidroxilo y otras especies reactivas (a través de la desproporción en presencia de iones de hierro (II)) que normalmente participan en el fenómeno de una fagocitosis; así como la autooxidación lipídica que en general se inicia mediante un radical hidroxilo y proporciona radicales alcoxi lipídicos e hidroperóxidos.

Se sospecha que los protectores UV según la invención también actúan como inhibidores enzimáticos. Inhiben supuestamente las histidina descarboxilasas, proteína cinasas, elastasas, aldosa reductasas, así como hialuronidasas, y posibilitan, por lo tanto, mantener correctamente la integridad de la sustancia base de las cubiertas vasculares. Además, supuestamente inhiben las catecol-O-metiltransferasas de forma no específica, por lo que aumenta la cantidad de catecolaminas disponibles y, con ello, la estabilidad vascular. Además, inhiben las AMP fosfodiesterasas, por lo que las sustancias presentan un potencial de inhibición de la agregación de trombocitos.

Debido a estas propiedades, las preparaciones según la invención son adecuadas en general para la protección inmunitaria y para la protección del ADN y del ARN. Así, en particular, las preparaciones son adecuadas para la protección del ADN y del ARN frente a las agresiones oxidativas, frente a los radicales y frente a los daños por radiación, en particular radiación UV. Otra ventaja de las preparaciones según la invención es la protección celular, en particular, la protección de las células de Langerhans, frente a los daños provocados por los efectos arriba mencionados.

El efecto antioxidante de los protectores UV según la invención puede comprobarse con distintos ensayos. Los métodos de detección de las propiedades según la invención se indican en la parte de ejemplos y pueden aplicarse no solo para los ejemplos concretos que se indican allí, sino totalmente en general.

Es particularmente preferible que el coeficiente de extinción decimal a 300 nm de una laca que contiene el protector UV sea superior a 30, preferentemente superior a 35 y en particular superior a 40. Además, puede ser preferible que el coeficiente de extinción decimal a 560 nm de una laca que contiene el protector UV sea inferior a 1.

Las preparaciones según la invención también son adecuadas para el tratamiento de enfermedades de la piel que están relacionadas con una alteración de la queratinización que afecta la diferenciación y la proliferación celular, en particular para el tratamiento del acné vulgar, acné comedoniano, del acné polimorfo, del acné rosácea, del acné nodular, del acné conglobata, del acné debido a la edad, del acné que aparece como efecto secundario, como el acné solar, del acné debido a medicamentos o del acné profesional, para el tratamiento de otras alteraciones de la queratinización, en particular de la ictiosis, de las afecciones en forma de ictiosis, de la enfermedad de Darier, de la queratosis palmoplantar, de las leucoplasias, de las afecciones en forma de leucoplasias, de los eccemas de la piel y las mucosas (bucal) (liquen), para el tratamiento de otras enfermedades de la piel que están relacionadas con una alteración de la queratinización y tienen un componente inflamatorio y/o inmunoalérgico y, en particular, de todas las formas de psoriasis que afectan a la piel, las mucosas y los dedos y las uñas del pie, y de los reumatismos psoriásicos y las atopias de la piel, como eccemas o de las atopias respiratorias o también de las hipertrofias de las encías, pudiéndose utilizar los compuestos además en algunas inflamaciones que no están relacionadas con una alteración de la queratinización, para el tratamiento de todo tipo de crecimientos benignos o malignos de la dermis o epidermis que, dado el caso, tienen un origen vírico, como la verruga común, la verruga plana, epidermodisplasia verruciforme, la papilomatosis oral, la papilomatosis florida, y de los crecimientos que pueden estar provocados por radiación UV, en particular del epiteloma basocelular y epiteloma espinocelular, para el tratamiento de otras enfermedades de la piel, como la dermatitis ampollosa y de las enfermedades que afectan al colágeno, para el tratamiento de determinadas enfermedades oculares, en particular de enfermedades de la córnea, para la eliminación o la lucha contra el envejecimiento de la piel debido a la luz o relacionado con la edad, para la reducción de las pigmentaciones y la queratosis actínica y para el tratamiento de todas las enfermedades que están relacionadas con el envejecimiento normal o el envejecimiento debido a la luz, para la prevención o para la curación de heridas/cicatrices de las atrofas de la epidermis y/o dermis provocadas por el uso local o sistémico de corticosteroides y de todos los demás tipos de atrofas de la piel, para la prevención o el tratamiento de alteraciones

de la curación de heridas, para la prevención o la eliminación de estrías de embarazo o también para promover la curación de heridas, para luchar contra las alteraciones de la producción de sebo, como la hiperseborrea en caso de acné o la seborrea simple, para la lucha contra o la prevención de afecciones cancerosas o de afecciones precancerosas, en particular la leucemia promielocítica, para el tratamiento de enfermedades inflamatorias, como la

- 5 artritis, para el tratamiento de todas las enfermedades de la piel o de otras partes de cuerpo provocadas por virus, para la prevención o el tratamiento de la alopecia, para el tratamiento de enfermedades de la piel o enfermedades de otras partes del cuerpo con un componente inmunológico, para el tratamiento de enfermedades coronarias/circulatorias, como la arteriosclerosis o la hipertensión, así como la diabetes no insulino dependiente, para el tratamiento de problemas de la piel producidos por radiación UV.
- 10 El efecto protector frente al estrés oxidativo o frente al efecto de los radicales también puede mejorarse más cuando las preparaciones contienen uno o varios antioxidantes.

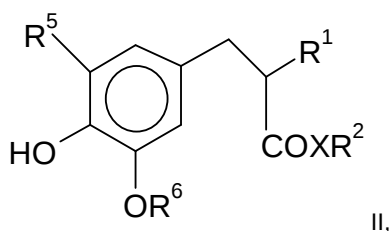
Por lo tanto, en una forma de realización preferida de la presente invención la preparación se trata de una preparación para proteger las células corporales contra el estrés oxidativo, en particular para reducir el envejecimiento cutáneo, que se caracteriza porque contiene uno o varios antioxidantes.

- 15 Existen muchas sustancias probadas y conocidas a partir de la bibliografía especializada que pueden utilizarse como antioxidantes, p.ej. aminoácidos (p.ej. glicina, histidina, tirosina, triptófano) y sus derivados, imidazoles (p.ej. ácido urocánico) y sus derivados, péptidos como D,L-carnosina, D-carnosina, L-carnosina y sus derivados (p.ej. anserina), carotenoides, carotenos (p.ej. α -caroteno, β -caroteno, lycopina) y sus derivados, ácido clorogénico y sus derivados, ácido lipoico y sus derivados (p.ej. ácido dihidrolipoico), aurotioglucosa, propiltiouracilo y otros tioles
- 20 (p.ej. tioredoxina, glutatión, cisteína, cistina, cistamina y sus ésteres glucosílicos, N-acetilílicos, metílicos, etílicos, propílicos, amílicos, butílicos y laurílicos, palmitoílicos, oleílicos, γ -linoleílicos, colesteroílicos y glicerílicos) así como sus sales, dilauriltiodipropionato, diesteariltiodipropionato, ácido tiodipropiónico y sus derivados (ésteres, éteres, péptidos, lípidos, nucleótidos, nucleósidos y sales) así como compuestos de sulfoximina (p.ej. butioninsulfoximina, homocisteinsulfoximina, butioninsulfona, penta-, hexa-, heptationinsulfoximina) en dosis tolerables muy bajas (p.ej.
- 25 de pmol hasta μ mol/kg), además de (metal-)quelantes (p.ej. ácidos α -hidroxigrasos, ácido palmítico, ácido fitínico, lactoferrina), α -hidroxiácidos (p.ej. ácido cítrico, ácido láctico, ácido málico), ácido húmico, ácido biliar, extracto biliar, bilirrubina, biliverdina, EDTA, EGTA y sus derivados, ácidos grasos insaturados y sus derivados, vitamina C y derivados (p.ej. ascorbilpalmitato, ascorbilfosfato de magnesio, ascorbilacetato), tocoferol y derivados (p.ej. acetato de vitamina E), vitamina A y derivados (p.ej. palmitato de vitamina A) así como el benzoato de coniferilo de benjuí,
- 30 ácido rutínico y sus derivados, α -glucosilrutina, ácido ferúlico, furfurilidenglucitol, carnosina, butilhidroxitolueno, butilhidroxianisol, ácido nordohidroguajárico, tri-hidroxibutirofenona, quercitina, ácido úrico y sus derivados, manosa y sus derivados, zinc y sus derivados (p.ej. ZnO, ZnSO₄), selenio y sus derivados (p.ej. selenmetionina), estilbeno y sus derivados (p.ej. óxido de estilbeno, óxido de trans-estilbeno).

- Asimismo las mezclas de antioxidantes son adecuadas para su uso en preparaciones cosméticas según la invención. Las mezclas conocidas y comerciales son, por ejemplo, mezclas que contienen como componentes
- 35 activos lecitina, L-(+)-ascorbilpalmitato y ácido cítrico (p.ej. Oxynex[®] AP), tocoferoles naturales, L-(+)-ascorbilpalmitato, ácido L-(+)-ascórbico y ácido cítrico (p.ej. Oxynex[®] K LIQUID), extractos de tocoferol de origen natural, L-(+)-ascorbilpalmitato, ácido L-(+)-ascórbico y ácido cítrico (p.ej. Oxynex[®] L LIQUID), DL- α -tocoferol, ácido L-(+)-ascórbico, ácido cítrico y lecitina (p.ej. Oxynex[®] LM) o butilhidroxitolueno (BHT), ácido L-(+)-ascórbico y ácido
- 40 cítrico (p.ej. Oxynex[®] 2004).

- Las preparaciones según la invención pueden contener vitaminas como ingredientes adicionales. Las preparaciones cosméticas según la invención contienen preferentemente vitaminas y derivados de vitaminas escogidos entre vitamina A, propionato de vitamina A, palmitato de vitamina A, acetato de vitamina A, retinol, vitamina B, clorhidrato de tiamina (vitamina B₁), riboflavina (vitamina B₂), amida del ácido nicotínico, vitamina C
- 45 (ácido ascórbico), vitamina D, ergocalciferol (vitamina D₂), vitamina E, DL- α -tocoferol, acetato de tocoferol-E, hidrogenosuccinato de tocoferol, vitamina K₁, esculina (principio activo de la vitamina P), tiamina (vitamina B₁), ácido nicotínico (niacina), piridoxina, piridoxal, piridoxamina, (vitamina B₆), ácido pantoténico, biotina, ácido fólico y cobalamina (vitamina B₁₂), en particular se prefieren palmitato de vitamina A, vitamina C y sus derivados, DL- α -tocoferol, acetato de tocoferol E, ácido nicotínico, ácido pantoténico y biotina.

- Además de los compuestos aquí descritos, en una variante especialmente preferida las preparaciones según la invención también pueden contener al menos un compuesto correspondiente a la fórmula II.
- 50



donde

R^1 se selecciona entre $-C(O)CH_3$, $-CO_2R^3$, $-C(O)NH_2$ y $-C(O)N(R^4)_2$;

X es O o NH;

5 R^2 representa un resto alquílico C_{1-30} lineal o ramificado;

R^3 representa un resto alquílico C_{1-20} lineal o ramificado;

todos los R^4 independientemente entre sí representan H o restos alquílicos C_{1-8} lineales o ramificados

R^5 representa H, un resto alquílico C_{1-8} lineal o ramificado o un resto alquílico $-O-C_{1-8}$ lineal o ramificado y

R^6 representa un resto alquílico C_{1-8} .

10 Se prefiere en particular que el antioxidante según la fórmula II sea 4-hidroxi-3,5-dimetoxi-bencil-malonato de di-2-etil-hexilo (RonaCare® AP). Se describen los antioxidantes correspondientes, su elaboración y uso en la solicitud de patente internacional WO 2006/111233.

Además, las preparaciones según la invención pueden contener otros principios activos tradicionales que embellecen o cuidan la piel. Estos pueden ser, en principio, todos los principios activos conocidos por el
15 especialista.

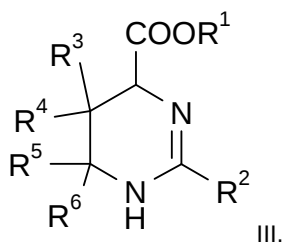
Se prefieren en especial los principios activos ácidos pirimidincarboxílicos y/o ariloximas.

Los ácidos pirimidincarboxílicos se encuentran en microorganismos halófilos y participan en la regulación osmótica de estos organismos (E. A. Galinski y col., *Eur. J. Biochem.*, 149 (1985) páginas 135-139). Además, entre los ácidos pirimidincarboxílicos se deben mencionar en especial la ectoína (ácido (S)-1,4,5,6-tetrahidro-2-metil-4-pirimidincarboxílico) y la hidroxiectoína (ácido (S,S)-1,4,5,6-tetrahidro-5-hidroxi-2-metil-4-pirimidincarboxílico) y sus
20 derivados. Estos compuestos estabilizan enzimas y otras biomoléculas en soluciones acuosas y disolventes orgánicos. Además, estabilizan en particular enzimas en condiciones desnaturalizantes, como sales, valores de pH extremos, tensioactivos, urea, cloruro de guanidinio y otros compuestos.

La ectoína y los derivados de ectoína, como la hidroxiectoína, pueden utilizarse de forma ventajosa en
25 medicamentos. En particular puede utilizarse la hidroxiectoína para la preparación de un medicamento para el tratamiento de enfermedades dérmicas. Otras áreas de aplicación de la hidroxiectoína y otros derivados de ectoína son normalmente áreas en las que se utiliza p.ej. trealosa como aditivo. Así, los derivados de ectoína, como la hidroxiectoína, pueden utilizarse como protectores en células secas de bacterias y levaduras. También los productos farmacéuticos, como péptidos y proteínas no glicosilados farmacéuticamente eficaces, p.ej. t-PA, pueden
30 protegerse con ectoína o sus derivados.

Entre las aplicaciones cosméticas, debe nombrarse en particular el uso de la ectoína y los derivados de ectoína para el cuidado de la piel envejecida, seca o irritada. Así, en particular en la solicitud de patente europea EP-A-0 671 161, se describe que la ectoína y la hidroxiectoína se utilizan en preparaciones cosméticas como polvos, jabones, productos de limpieza con tensioactivos, lápices de labios, coloretes, maquillajes, cremas emolientes y
35 preparados protectores del sol.

Incluso se utiliza preferentemente un ácido pirimidincarboxílico de acuerdo con la fórmula III que se presenta a continuación,

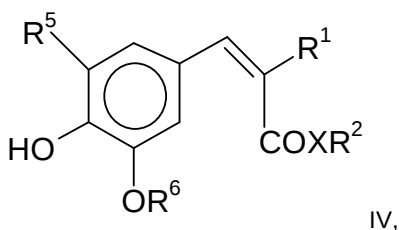


donde R^1 es un resto H o alquilo C1-8, R^2 un resto H o alquilo C1-4 y R^3 , R^4 , R^5 así como R^6 son, cada uno independientemente entre sí, un resto del grupo H, OH, NH_2 y alquilo C1-4. Preferentemente se utilizan ácidos pirimidincarboxílicos en los que R^2 es un grupo metilo o etilo y R^1 o R^5 y R^6 son H. En particular es preferible utilizar los ácidos pirimidincarboxílicos ectoína (ácido (S)-1,4,5,6-tetrahidro-2-metil-4-pirimidincarboxílico) e hidroxiectoína (ácido (S, S)-1,4,5,6-tetrahidro-5-hidroxi-2-metil-4-pirimidincarboxílico). Así, las preparaciones según la invención contienen ácidos pirimidincarboxílicos de este tipo, preferentemente en cantidades de hasta 15 % en peso.

Entre las ariloximas preferentemente se utiliza la 2-hidroxi-5-metillaurofenonoxima, que también se conoce como HMLO, LPO o F5. Su idoneidad para el uso en cosméticos se conoce, por ejemplo, a partir de la publicación para información de solicitud de patente alemana DE-A-41 16 123. Las preparaciones que contienen 2-hidroxi-5-metillaurofenonoxima son adecuadas, por lo tanto, para el tratamiento de enfermedades dérmicas que van acompañadas de inflamaciones. Es conocido que las preparaciones de este tipo pueden utilizarse, por ejemplo, para el tratamiento de la psoriasis, diferentes formas de eccema, dermatitis irritante y tóxica, dermatitis por UV, así como otras enfermedades alérgicas y/o inflamatorias de la piel y los apéndices dérmicos. Las preparaciones según la invención que contienen ariloximas, preferentemente 2-hidroxi-5-metillaurofenonoxima, muestran una capacidad antiinflamatoria sorprendente. Así, las preparaciones contienen preferentemente de 0,01 hasta 10 % en peso de ariloxima, prefiriéndose en particular que la preparación contenga de 0,05 hasta 5 % en peso de ariloxima.

Todos los compuestos o componentes aquí descritos que se pueden utilizar en las preparaciones o son conocidos y se pueden comprar o bien se pueden sintetizar según procedimientos conocidos.

Junto con los compuestos aquí descritos, las preparaciones según la invención pueden contener también al menos un fotoestabilizador, preferentemente de acuerdo con la fórmula IV



donde

R^1 se selecciona entre $-C(O)CH_3$, $-CO_2R^3$, $-C(O)NH_2$ y $-C(O)N(R^4)_2$;

X es O o NH;

R^2 representa un resto alquílico C_{1-30} lineal o ramificado;

R^3 representa un resto alquílico C_{1-20} lineal o ramificado;

todos los R^4 independientemente entre sí representan H o restos alquílicos C_{1-8} lineales o ramificados

R^5 representa H, un resto alquílico C_{1-8} lineal o ramificado o un resto alquílico $-O-C_{1-8}$ lineal o ramificado y

R^6 representa un resto alquílico C_{1-8} ,

prefiriéndose en particular el fotoestabilizador 2-(4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benciliden)-malonato de bis-(2-etil-hexilo). Se describen fotoestabilizadores adecuados, su elaboración y uso en la solicitud de patente internacional WO 03/007906.

Las preparaciones según la invención pueden elaborarse según procedimientos conocidos por el especialista, en particular según procedimientos que sirven para la elaboración de emulsiones aceite en agua o emulsiones agua en aceite.

- 5 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la elaboración de una preparación que se caracteriza porque al menos un protector UV en forma de partícula se mezcla con un vehículo cosmético o dermatológico adecuado.

- 10 Estas preparaciones pueden presentarse en particular en forma de emulsiones simples o complejas (O/W, W/O, O/W/O o W/O/W) como cremas, leches, geles o cremas de gel, polvos y barras sólidas y, dado el caso, pueden prepararse en forma de aerosoles y presentarse en forma de espumas o sprays. Preferentemente estas preparaciones se presentan en forma de una emulsión O/W.

Las preparaciones cosméticas según la invención pueden utilizarse como preparaciones para la protección de la epidermis y/o el pelo humanos contra la radiación UV, como protectores solares, en el cuidado de día o como productos de maquillaje.

- 15 Se debe advertir que en las formulaciones según la invención para la protección solar que presentan un vehículo del tipo de una emulsión aceite en agua, la fase acuosa (que en particular contiene los filtros hidrófilos) representa en general de 50 hasta 95 % en peso y preferentemente de 70 hasta 90 % en peso respecto a la formulación total, la fase oleosa (que en particular contiene los filtros lipófilos) de 5 hasta 50 % en peso y preferentemente de 10 hasta 30 % en peso respecto a la formulación total y el (co)emulsionante o los (co)emulsionantes de 0,5 hasta 20 % en peso y preferentemente de 2 hasta 10 % en peso respecto a la formulación total.

- 20 Son adecuadas las preparaciones para uso externo, por ejemplo como crema, loción, gel o disolución que se puede pulverizar sobre la piel. Para un uso interno son adecuadas formas de administración como cápsulas, grageas, polvos, disoluciones de comprimidos o disoluciones.

- 25 Como modo de aplicación de las preparaciones según la invención se mencionan p.ej.: disoluciones, suspensiones, emulsiones, emulsiones PIT, pastas, pomadas, geles, cremas, lociones, polvos, jabones, preparados de limpieza con tensioactivos, aceites, aerosoles y sprays. Otros modos de aplicación son p.ej. barras, champús y geles de ducha. En la preparación se puede añadir cualquier vehículo, coadyuvante y, dado el caso, otros principios activos convencionales.

Los aditivos preferidos provienen del grupo de conservantes, antioxidantes, estabilizadores, solubilizantes, vitaminas, colorantes y desodorantes.

- 30 Las pomadas, pastas, cremas y geles pueden contener vehículos convencionales, p.ej. grasas animales y vegetales, ceras, parafinas, almidón, tragacanto, derivados de celulosa, polietilenglicoles, silicona, bentonita, ácido silícico, talco y óxido de zinc o mezclas de estas sustancias.

- 35 Los polvos y sprays pueden contener los vehículos convencionales, p.ej. lactosa, talco, ácido silícico, hidróxido de aluminio, silicato de calcio y polvo de poliamida o mezclas de estas sustancias. Además, los sprays pueden contener los propulsores convencionales, p.ej. clorofluorocarbonos, propano/butano o éter dimetílico.

- 40 Las disoluciones y emulsiones pueden contener los vehículos convencionales, como disolventes, solubilizantes y emulsionantes, p.ej. agua, etanol, isopropanol, carbonato de etilo, acetato de etilo, alcohol bencílico, benzoato de bencilo, propilenglicol, 1,3-butilglicol, aceites, en particular aceite de semillas de algodón, de cacahuete, de semillas de maíz, de oliva, de ricino y de sésamo, ésteres de ácidos grasos de glicerina, polietilenglicoles y ésteres de los ácidos grasos de sorbitán o mezclas de estas sustancias.

Las suspensiones pueden contener los vehículos convencionales como diluyentes, p.ej. agua, etanol o propilenglicol, agentes de suspensión, p.ej. alcoholes isoestearílicos etoxilados, éster de polioxietilensorbitol y éster de polioxietilensorbitán, celulosa microcristalina, metahidróxido de aluminio, bentonita, agar-agar y tragantano o mezclas de estas sustancias.

- 45 Los jabones pueden contener los vehículos convencionales como sales alcalinas de ácidos grasos, sales de hemiésteres de ácidos grasos, hidrolizados de ácidos grasos y proteínas, isotionatos, lanolina, alcohol graso, aceites vegetales, extractos vegetales, glicerina, azúcar o mezclas de estas sustancias.

- 50 Los productos de limpieza con tensioactivos pueden contener los vehículos convencionales como sales de sulfatos de alcoholes grasos, etersulfatos de alcoholes grasos, hemiésteres del ácido sulfosuccínico, hidrolizados de ácido graso-proteína, isotionatos, derivados de imidazolio, metiltauratos, sarcosinatos, etersulfatos de amidas grasas, alquilamidobetainas, alcoholes grasos, glicéridos de ácidos grasos, dietanolamidas de ácidos grasos, aceites

naturales y sintéticos, derivados de lanolina, ésteres de glicerina-ácidos grasos etoxilados o mezclas de estas sustancias.

Los aceites faciales y corporales pueden contener los vehículos convencionales, como aceites sintéticos, como ésteres de ácidos grasos, alcoholes grasos, aceites de silicona, aceites naturales como aceites vegetales y extractos vegetales oleosos, aceites de parafina, aceites de lanolina o mezclas de estas sustancias.

Otros modos de aplicación cosmética típicos son también los lápices de labios, lápices de protección labial, rímel, lápices de ojos, sombras de ojos, colorete, maquillaje en polvo, emulsión y cera, así como preparados de protección solar, para antes y después del sol.

En particular, las emulsiones pertenecen a las formas de preparación preferidas según la invención.

Las emulsiones según la invención son ventajosas y contienen p.ej. las grasas, aceites y ceras mencionados y otros cuerpos grasos, así como agua y un emulsionante como el que se utiliza preferentemente para una preparación de este tipo.

La fase lipídica puede escogerse de forma ventajosa del siguiente grupo de sustancias:

- aceites minerales, ceras minerales

- aceites, como triglicéridos del ácido cáprico o del ácido caprílico, otros aceites naturales como p.ej. el aceite de ricino;

- grasas, ceras y otros cuerpos grasos naturales y sintéticos, preferentemente ésteres de ácidos grasos con alcoholes de pocos C, p.ej. con isopropanol, propilenglicol o glicerina, o ésteres de alcoholes grasos con ácidos alcanóicos de pocos C o con ácidos grasos;

- aceites de silicona como dimetilpolisiloxanos, dietilpolisiloxanos, difenilpolisiloxanos así como mezclas de estos.

La fase oleosa de emulsiones, oleogeles o hidrodispersiones o lipodispersiones, en el sentido de la presente invención, se escoge de forma ventajosa del grupo de ésteres de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, lineales y/o ramificados con una longitud de cadena de 3 a 30 átomos de C y alcoholes saturados y/o insaturados, lineales y/o ramificados con una longitud de cadena de 3 a 30 átomos de C, del grupo de ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos y alcoholes saturados y/o insaturados, lineales y/o ramificados con una longitud de cadena de 3 a 30 átomos de C. Entonces, tales aceites de éster pueden escogerse de forma ventajosa del grupo de isopropilmiristato, isopropilpalmitato, isopropilestearato, isopropiloleato, n-butilestearato, n-hexillaurato, n-decilestearato, isooctilestearato, isononilestearato, isononilisononanoato, 2-etilhexilpalmitato, 2-etilhexillaurato, 2-hexildecilestearato, 2-octildodecilpalmitato, oleiloleato, oleilerucato, eruciloleato, erucilerucato así como mezclas sintéticas, parcialmente sintéticas o naturales de tales ésteres, p.ej. aceite de jojoba.

Además, la fase oleosa puede escogerse de forma ventajosa del grupo de hidrocarburos y ceras lineales o ramificadas, aceites de silicona, éteres dialquílicos, del grupo de alcoholes saturados o insaturados, lineales o ramificados, así como de triglicéridos de ácidos grasos, sobre todo el éster triglicérico de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, lineales y/o ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C. Los triglicéridos de ácidos grasos pueden escogerse de forma ventajosa, por ejemplo, del grupo de aceites sintéticos, parcialmente sintéticos y naturales, p.ej. aceite de oliva, de girasol, de soja, de cacahuete, de colza, de almendra, de palma, de coco, de grano de palma y otros parecidos.

También es ventajoso en el sentido de la presente invención utilizar cualquier mezcla de tales componentes de aceites y ceras. Dado el caso, también puede ser ventajoso incorporar ceras, por ejemplo, cetilpalmitato, como único componente lipídico de la fase oleosa.

Las formulaciones cosméticas que también forman parte de esta invención pueden contener muy en general ingredientes y aditivos cosméticos corrientes, en especial las siguientes sustancias y clases de sustancias:

sustancias grasas, aceites cosméticos (sintéticos y/o naturales), disolventes orgánicos, tanto no iónicos como iónicos (entre otros, los llamados líquidos iónicos), espesantes hidrófilos, lipófilos o anfífilos, plastificantes, humectantes, opacificantes, estabilizadores, aceites de silicona y derivados de aceites de silicona, antiespumantes, perfume, conservantes, tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, principios activos cosméticos, cargas, polímeros, gases propelentes, ácidos y/o bases, y cualquier sustancia que se utilice en cosmética en general.

Las sustancias grasas pueden ser aceites o ceras o mezclas de estos. Con el término aceite se quiere decir sustancias y compuestos que son líquidos a temperatura ambiente. Con el término ceras se quiere decir sustancias y compuestos que tienen una consistencia sólida o semisólida y cuyo punto de fusión es $>35^{\circ}\text{C}$.

5 El término aceites incluye aceites minerales (aceites de parafina), aceites vegetales (como por ejemplo aceite de jojoba), aceites sintéticos, como por ejemplo perhidroescualeno, alcoholes grasos, ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos, como por ejemplo el benzoato de alquilo C12-C15 comercializado con el nombre comercial "Witconol TN" de la empresa Witco, octilpalmitatos, isopropilanolatos y triglicéridos, incluidos los triglicéridos del ácido cáprico/caprílico, aceites de silicona (ciclometicona y polidimetilsiloxanos, o PDMS) o aceites fluorados y polialquilenos.

10 Los componentes de ceras de una formulación cosmética pueden ser por ejemplo cera de parafina, cera de carnauba, cera de abejas o aceite de ricino hidrogenado.

Entre los disolventes orgánicos posibles se encuentran, entre otros, alcoholes y polioles pequeños. Los polioles pueden seleccionarse por ejemplo entre las siguientes sustancias/clases de sustancias: glicerina, éter glicólico, etilenglicol, propilenglicol, bitulenglicol, dipropilenglicol, dietilenglicol.

15 Los espesantes hidrófilos que pueden combinarse con el protector UV según la invención se seleccionan por ejemplo entre el grupo de sustancias siguientes: polímeros carboxivinílicos, como por ejemplo carbopoles (carbómeros) de la empresa Noveon así como los productos Pemulen (acrylate/C10-C30-alkylacrylate copolymer); poliacrilamidas, como por ejemplo el copolímero entrecruzado con el nombre comercial Sepigel 305 (nombre CTFA: polyacrylamide/C13-14 isoparaffin/Laureth 7) o Simulgel 600 (nombre CTFA: acrylamide/sodium acryloyldimethyltaurate copolymer/ isohexadecane/polysorbate 80) de la empresa SEPPIC; polímero de ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico y copolímero, el cual puede estar opcionalmente entrecruzado o neutralizado, como por ejemplo, ácido poli(2-acrilamido-2-metilpropansulfónico) comercializado con el nombre comercial "Hostacerin AMPS" (nombre CTFA: ammonium polyacrylidimethyltauramide); derivados basados en celulosa, como por ejemplo la hidroxietilcelulosa; polisacáridos y en especial la goma xantana; y mezclas de los mismos.

25 Los espesantes lipófilos que se mencionan a continuación también pueden utilizarse en combinación con la sustancia según la invención, por ejemplo: alúmina modificada, como por ejemplo hectorita, y sus derivados.

Los siguientes principios activos cosméticos pueden utilizarse solos o en combinación:

repelentes de sustancias tóxicas y/o captadores de radicales;

agentes blanqueadores y/o bronceadores de la piel;

30 principio activo antiglicación;

inhibidores de la síntesis de NO;

principios activos para la estimulación de la síntesis de macromoléculas dérmicas y epidérmicas y/o para la protección de la descomposición de estos compuestos

principios activos para la estimulación de la proliferación de fibroblastos;

35 principios activos para la estimulación de la proliferación de queratinocitos;

principios activos miorelajantes;

principios activos para aumentar o reducir tensión;

principios activos para eliminar la caspa;

humectantes;

40 principios activos antiinflamatorios;

principios activos que actúan de forma positiva en el metabolismo energético;

repelentes de insectos;

sustancia P o antagonistas de CGRP.

Los emulsionantes especialmente preferidos para el uso para la elaboración de emulsiones y cremas W/O son, entre otros, los siguientes:

5 glicerina de sorbitán y/o éster o éter alquílico de azúcar, tensioactivos de silicona, como por ejemplo mezclas de copoliol de dimeticona, comercializado con el nombre comercial "DC 5225 C" de la empresa Dow Corning, y copolios de alquildimeticona, como por ejemplo el copoliol de laurilmetica comercializado con el nombre comercial "Dow Corning 5200 Formulation Aid" de la empresa Dow Corning; copoliol de cetildimeticona, como por ejemplo el producto comercial Abil EM 90R de la empresa Goldschmidt, mezcla de copoliol de cetildimeticona, compuesto por isoestearato de poliglicerilo (4 mol) y laurato de hexilo, comercializado con el nombre comercial Abil
10 WE 09 de la empresa Goldschmidt.

Además, pueden utilizarse uno o varios coemulsionantes en combinación éster poliálqulico por ejemplo glicerina y/o éster de sorbitán, por ejemplo: isoestearato de poliglicerilo, el cual se comercializa con el nombre Isolan GI 34 de la empresa Goldschmidt; isoestearato de sorbitán, como por ejemplo el comercializado con el nombre Arlacel 987 de la empresa Uniqema (Croda); isoestearato de gliceril sorbitán, comercializado con el nombre comercial
15 Arlacel 986 de la empresa UUUniqema (Croda) y mezclas de los mismos.

A modo de ejemplo, como emulsionantes para emulsiones O/W son adecuados emulsionantes no iónicos, como por ejemplo éster de ácidos grasos etoxilados (en especial polietoxilados) de la glicerina, éster de ácidos grasos de sorbitán etoxilados, éster de ácidos grasos etilen y/o propilenoxilados, de azúcar, como por ejemplo estearato de sucrosa; éter de alcoholes grasos del azúcar, como por ejemplo polialquilglucósidos (APG), como por ejemplo
20 decilglucósido y laurilglucósido, como por ejemplo el comercializado con el nombre Plantaren de la empresa Cognis. También pueden contener glucósidos de cetosteárido puro o en mezcla, como por ejemplo el producto comercial Montanov 68 de la empresa Seppic; TegoCare CG 90 (empresa Goldschmidt); Emulgade KE3302 (Cognis/Henkel). También son posibles emulsionantes O/W compuestos de glucósidos de araquidilo, como por ejemplo en forma de mezcla con Arachidyl alcohol, Behenyl alcohol y Arachidyl glucoside, comercializado con el
25 nombre comercial Montanov 202 de la empresa SEPIC.

Las composiciones que contienen el protector UV según la invención tienen un amplio ámbito de aplicación especialmente en la cosmética de cuidado y decorativa. Son adecuadas para la protección de la piel, los labios, el pelo, el cuero cabelludo, las manos, las uñas, cejas, los párpados, en especial para la protección de las áreas descritas contra el estrés fotoinducido o inducido de forma oxidativa.

30 De forma ventajosa la fase oleosa se escoge del grupo de 2-etilhexilisoestearato, octildodecanol, isotridecilisononanoato, isoeicosano, 2-etilhexilcocoato, alquilbenzoato C_{12-15} , triglicérido del ácido caprílico-cáprico, éter dicaprílico.

En especial se prefieren mezclas de alquilbenzoato C_{12-15} y 2-etilhexilisoestearato, mezclas de alquilbenzoato C_{12-15} e isotridecilisononanoato así como mezclas de alquilbenzoato C_{12-15} , 2-etilhexilisoestearato e
35 isotridecilisononanoato.

En el sentido de la presente invención es ventajoso utilizar hidrocarburos como aceite de parafina, escualano y escualeno.

De forma ventajosa, la fase oleosa también puede presentar un contenido de aceites de silicona cíclicos o lineales o estar formada completamente por tales aceites, donde en particular se prefiere utilizar, aparte del aceite o aceites
40 de silicona, un contenido adicional de otros componentes de fase oleosa.

De forma ventajosa se utiliza la ciclometicona (octametilcyclotetrasiloxano) como aceite de silicona útil según la invención. Pero también se pueden utilizar de forma ventajosa en el sentido de la presente invención otros aceites de silicona, por ejemplo hexametilcyclotrisiloxano, polidimetilsiloxano, poli(metilfenilsiloxano).

Además, son ventajosas en particular otras mezclas de ciclometicona e isotridecilisononanoato, de ciclometicona y
45 2-etilhexilisoestearato.

Las fases acuosas de las preparaciones según la invención contienen de forma ventajosa, dado el caso, alcoholes, dioles o polioles de pocos C, así como sus éteres, preferentemente etanol, isopropanol, propilenglicol, glicerina, etilenglicol, etilenglicolmonoetil o monobutiléter, propilenglicolmonometil, monoetil o monobutiléter, dietilenglicolmonometil o monoetiléter y productos análogos, también alcoholes de pocos C p.ej. etanol, isopropanol, 1,2-propanodiol, glicerina, así como en particular uno o varios espesantes, que pueden escogerse de
50 forma ventajosa del grupo de dióxido de silicio, silicatos de aluminio, polisacáridos o sus derivados, p.ej. ácido hialurónico, goma xantana, hidroxipropilmetilcelulosa, de forma particularmente ventajosa del grupo de poliacrilatos,

preferentemente un poliacrilato del grupo de los llamados carbopoles, por ejemplo carbopoles de los tipos 980, 981, 1382, 2984, 5984, solos o combinados.

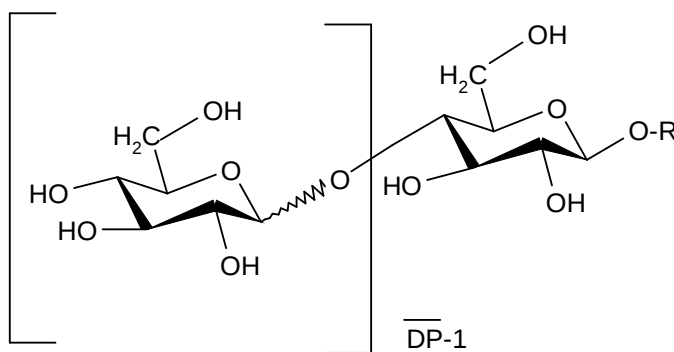
En particular se utilizan mezclas de los disolventes anteriormente mencionados. En el caso de disolventes alcohólicos, el agua puede ser otro componente.

- 5 Las emulsiones según la invención son ventajosas y contienen p.ej. las grasas, aceites y ceras mencionados y otros cuerpos grasos, así como agua y un emulsionante como el que se utiliza normalmente para este tipo de formulación.

En una forma de realización preferida, las preparaciones según la invención contienen tensioactivos hidrófilos.

- 10 Los tensioactivos hidrófilos se escogen preferentemente del grupo de alquilglucósidos, acilactilatos, betaínas, así como cocoanfoacetatos.

Por su parte, los alquilglucósidos se escogen de forma ventajosa del grupo de alquilglucósidos, los cuales se representan mediante la fórmula estructural



- 15 donde R representa un resto alquílico lineal o ramificado de 4 hasta 24 átomos de carbono y donde $\overline{DP}$ significa un grado medio de glucosilación de hasta 2.

El valor $\overline{DP}$ representa el grado de glucosilación de los alquilglucósidos utilizados según la invención y se define como

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

- 20 100 100 100 100

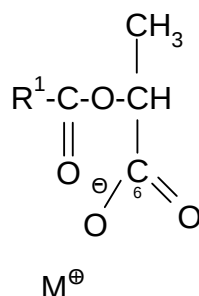
Donde p_1 , p_2 , p_3 ... o p_i representan la proporción de productos glucosilados una vez, dos veces, tres veces... i veces en porcentaje en peso. De forma ventajosa según la invención se escogen productos con grados de glucosilación de 1-2, particularmente ventajoso de 1,1 a 1,5, totalmente ventajoso de 1,2-1,4, en particular de 1,3.

- 25 El valor DP tiene en cuenta las condiciones que por regla general presentan las mezclas de mono y oligoglucósidos preparadas con determinados alquilglucósidos. Es ventajoso según la invención un contenido relativamente elevado de monoglucósidos, típicamente del orden de magnitud de 40-70 % en peso.

Los alquilglucósidos utilizados de forma particularmente ventajosa se escogen entre el grupo de octilglucopiranosido, nonilglucopiranosido, decilglucopiranosido, undecilglucopiranosido, dodecilglucopiranosido, tetradecilglucopiranosido y hexadecilglucopiranosido.

- 30 Es igualmente ventajoso utilizar materias primas y coadyuvantes naturales o sintéticos o mezclas que destacan por un contenido eficaz de principios activos utilizados según la invención, por ejemplo Plantaren® 1200 (Henkel KGaA), Oramix® NS 10 (Seppic).

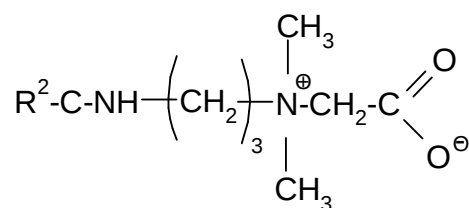
Por su parte, los acilactilatos se escogen de forma ventajosa del grupo de sustancias que se representan mediante la fórmula estructural



5 donde R¹ representa un resto alquilo lineal o ramificado de 1 a 30 átomos de carbono y M⁺ se escoge del grupo de iones alcalinos, así como del grupo de iones amonio sustituidos con uno o varios restos alquilo y/o con uno o varios restos hidroxialquilo o representa el semiequivalente de un ion alcalinotérreo.

Es ventajoso, por ejemplo, el isoestearillactilato de sodio, por ejemplo el producto Pathionic® ISL de la empresa American Ingredients Company.

10 Las betaínas se escogen de forma ventajosa del grupo de sustancias que se representan mediante la fórmula estructural



donde R² representa un resto alquilo lineal o ramificado de 1 a 30 átomos de carbono.

De forma especialmente ventajosa R^2 representa un resto alquílico lineal o ramificado de 6 a 12 átomos de carbono.

15 Es ventajosa, por ejemplo la capramidopropilbetaína, por ejemplo el producto Tego® Betain 810 de la empresa Th. Goldschmidt AG.

Como cocoanfoacetato ventajoso se escoge, por ejemplo, el cocoanfoacetato sódico comercializado bajo la denominación Miranol® Ultra C32 de la empresa Miranol Chemical Corp.

De forma ventajosa las preparaciones según la invención se caracterizan porque el/los tensioactivo(s) hidrófilo(s) se encuentra(n) en concentraciones de 0,01-20 % en peso, preferentemente de 0,05-10 % en peso, en especial de 0,1-5 % en peso, respecto al peso total de la composición.

Para el uso, las preparaciones cosméticas y dermatológicas según la invención se aplican en cantidad suficiente sobre la piel y/o el pelo, de la forma convencional para los cosméticos.

Las preparaciones cosméticas y dermatológicas según la invención pueden presentarse en diversas formas. Así pueden representar, por ejemplo, una disolución, una preparación sin agua, una emulsión o microemulsión del tipo 25 agua en aceite (W/O) o del tipo aceite en agua (O/W), una emulsión múltiple, por ejemplo del tipo agua en aceite en agua (W/O/W), un gel, una barra sólida, una pomada o incluso un aerosol. También es ventajoso incorporar ectoína encapsulada, p.ej. en matrices de colágeno y otros materiales de encapsulación convencionales, p.ej. como encapsulaciones de celulosa, encapsulada en gelatina, matrices de cera o liposomas. En particular han resultado favorables las matrices de cera como las que se describen en el documento DE-OS 43 08 282. Se prefieren las 30 emulsiones. En especial se prefieren las emulsiones O/W. Las emulsiones, emulsiones W/O y O/W se obtienen de la forma habitual.

Como emulsionantes se pueden utilizar, por ejemplo, los emulsionantes W/O y O/W conocidos. Es ventajoso utilizar otros coemulsionantes convencionales en las emulsiones O/W preferidas según la invención.

Ha resultado ser un emulsionante especialmente preferido para emulsiones O/W el producto comercial Ceralution C (surfactante Gemini) de la empresa Sasol.

- De forma ventajosa se escogen como coemulsionantes, por ejemplo, emulsionantes O/W preferentemente del grupo de sustancias con valores HLB de 11-16, se prefieren en particular las sustancias con valores HLB de 14,5-15,5, siempre y cuando los emulsionantes O/W presenten restos R y R' saturados. Si los emulsionantes O/W presentan restos R y/o R' insaturados o derivados isoalquílicos, el valor HLB preferente de tales emulsionantes puede ser también menor o mayor.

Es ventajoso escoger etoxilatos de alcoholes grasos del grupo de estearilalcoholes, cetilalcoholes, cetilestearilalcoholes (cetearilalcoholes) etoxilados. En particular se prefieren: polietilenglicol(13)esteariléter (Steareth-13), polietilenglicol(14)esteariléter (Steareth-14), polietilenglicol(15)esteariléter (Steareth-15), polietilenglicol(16)esteariléter (Steareth-16), polietilenglicol(17)esteariléter (Steareth-17), polietilenglicol(18)esteariléter (Steareth-18), polietilenglicol(19)esteariléter (Steareth-19), polietilenglicol(20)esteariléter (Steareth-20), polietilenglicol(12)isoesteariléter (Isosteareth-12), polietilenglicol(13)-isoesteariléter (Isosteareth-13), polietilenglicol(14)isoesteariléter (Isosteareth-14), polietilenglicol(15)isoesteariléter (Isosteareth-15), polietilenglicol(16)isoesteariléter (Isosteareth-16), polietilenglicol(17)isoesteariléter (Isosteareth-17), polietilenglicol(18)isoesteariléter (Isosteareth-18), polietilenglicol(19)isoesteariléter (Isosteareth-19), polietilenglicol(20)isoesteariléter (Isosteareth-20), polietilenglicol(13)cetiléter (Ceteth-13), polietilenglicol(14)cetiléter (Ceteth-14), polietilenglicol(15)cetiléter (Ceteth-15), polietilenglicol(16)cetiléter (Ceteth-16), polietilenglicol(17)cetiléter (Ceteth-17), polietilenglicol(18)cetiléter (Ceteth-18), polietilenglicol(19)cetiléter (Ceteth-19), polietilenglicol(20)cetiléter (Ceteth-20), polietilenglicol(13)isocetiléter (Isoceteth-13), polietilenglicol(14)isocetiléter (Isoceteth-14), polietilenglicol(15)isocetiléter (Isoceteth-15), polietilenglicol(16)isocetiléter (Isoceteth-16), polietilenglicol(17)isocetiléter (Isoceteth-17), polietilenglicol(18)isocetiléter (Isoceteth-18), polietilenglicol(19)isocetiléter (Isoceteth-19), polietilenglicol(20)isocetiléter (Isoceteth-20), polietilenglicol(12)oleiléter (Oleth-12), polietilenglicol(13)oleiléter (Oleth-13), polietilenglicol(14)oleiléter (Oleth-14), polietilenglicol(15)oleiléter (Oleth-15), polietilenglicol(12)lauriléter (Laureth-12), polietilenglicol(13)isolauriléter (Isolaureth-12), polietilenglicol(13)cetilesteariléter (Cetareth-13), polietilenglicol(14)cetilesteariléter (Cetareth-14), polietilenglicol(15)cetilesteariléter (Cetareth-15), polietilenglicol(16)cetilesteariléter (Cetareth-16), polietilenglicol(17)cetilesteariléter (Cetareth-17), polietilenglicol(18)cetilesteariléter (Cetareth-18), polietilenglicol(19)cetilesteariléter (Cetareth-19), polietilenglicol(20)cetilesteariléter (Cetareth-20).

Además es ventajoso escoger los etoxilatos de ácidos grasos del siguiente grupo:

polietilenglicol(20)estearato, polietilenglicol(21)estearato,
polietilenglicol(22)estearato, polietilenglicol(23)estearato,
polietilenglicol(24)estearato, polietilenglicol(25)estearato,
polietilenglicol(12)isoestearato, polietilenglicol(13)isoestearato,
polietilenglicol(14)isoestearato, polietilenglicol(15)isoestearato,
polietilenglicol(16)isoestearato, polietilenglicol(17)isoestearato,
polietilenglicol(18)isoestearato, polietilenglicol(19)isoestearato,
polietilenglicol(20)isoestearato, polietilenglicol(21)isoestearato,
polietilenglicol(22)isoestearato, polietilenglicol(23)isoestearato,
polietilenglicol(24)isoestearato, polietilenglicol(25)isoestearato,
polietilenglicol(12)oleato, polietilenglicol(13)oleato,
polietilenglicol(14)oleato, polietilenglicol(15)oleato,
polietilenglicol(16)oleato, polietilenglicol(17)oleato,
polietilenglicol(18)oleato, polietilenglicol(19)oleato,

polietilenglicol(20)oleato.

- De forma ventajosa, como ácido alquiletercarboxílico o sus sales se puede utilizar el lauret-11-carboxilato sódico. De forma ventajosa, como alquiletersulfato se puede utilizar el lauret-14-sulfato sódico. De forma ventajosa, como derivado etoxilado de colesterol se puede utilizar el polietilenglicol(30)colesteriléter. También ha dado buen resultado el polietilenglicol(25)sojaesterol. De forma ventajosa, como triglicérido etoxilado se puede utilizar el glicérido polietilenglicol(60) Evening Primrose (Evening Primrose = onagra o prímula).

- Además, es ventajoso escoger los ésteres de ácidos grasos de polietilenglicolglicerina del grupo de polietilenglicol(20)glicerillaurato, polietilenglicol(21)glicerillaurato, polietilenglicol(22)glicerillaurato, polietilenglicol(23)glicerillaurato, polietilenglicol(6)glicerilcaprato/caprinato, polietilenglicol(20)gliceriloleato, polietilenglicol(20)glicerilisoestearato, polietilenglicol(18)gliceriloleato/cocoato.

Asimismo, es favorable escoger los ésteres de sorbitán del grupo de polietilenglicol(20)sorbitanmonolaurato, polietilenglicol(20)sorbitanmonoestearato, polietilenglicol(20)sorbitanmonoisoestearato, polietilenglicol(20)sorbitanmonopalmitato, polietilenglicol(20)sorbitanmonooleato.

Como emulsionantes W/O opcionales, aunque ventajosos dado el caso, se pueden utilizar:

- alcoholes grasos de 8 a 30 átomos de carbono, monoglicerinésteres de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, lineales y/o ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C, diglicerinésteres de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, lineales y/o ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C, monoglicerinésteres de alcoholes saturados y/o insaturados, lineales y/o ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C, diglicerinésteres de alcoholes saturados y/o insaturados, lineales y/o ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C, propilenglicolésteres de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, lineales y/o ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C, así como sorbitanésteres de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, lineales y/o ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C.
- Los emulsionantes W/O especialmente ventajosos son glicerilmonoestearato, glicerilmonoisoestearato, glicerilmonomiristato, glicerilmonooleato, diglicerilmonoestearato, diglicerilmonoisoestearato, propilenglicolmonoestearato, propilenglicolmonoisoestearato, propilenglicolmonocaprilato, propilenglicolmonolaurato, sorbitanmonoisoestearato, sorbitanmonolaurato, sorbitanmonocaprilato, sorbitanmonoisooleato, sacarosadiestearato, cetilalcohol, estearilalcohol, araquidilalcohol, behenilalcohol, isobehenilalcohol, selaquilalcohol, quimilalcohol, polietilenglicol(2)esteariléter (Steareth-2), glicerilmonolaurato, glicerilmonocaprinato, glicerilmonocaprilato.

- Las preparaciones preferidas según la invención son adecuadas en especial para la protección de la piel humana contra los procesos de envejecimiento, así como el estrés oxidativo, es decir, contra daños provocados por radicales, como los que se producen p.ej. por la radiación solar, el calor u otros efectos. Así, existen diferentes formas de presentación utilizadas habitualmente para esta aplicación. Así, en particular, pueden existir como loción o emulsión, o como crema o leche (O/W, W/O, O/W/O, W/O/W), en forma de geles o disoluciones oleoalcohólicas, oleoacuosas o acuoalcohólicas, como barras sólidas o se pueden preparar como aerosoles.

- Las preparaciones pueden contener adyuvantes, los cuales se utilizan habitualmente en este tipo de preparaciones como p.ej. espesantes, plastificantes, hidratantes, tensioactivos, emulsionantes, conservantes, agentes antiespumantes, perfumes, ceras, lanolina, portadores, colorantes y/o pigmentos que colorean el propio medio o la piel y otros ingredientes utilizados habitualmente en cosmética.

Como medio de dispersión o solubilización se puede utilizar un aceite, cera u otros cuerpos grasos, un monoalcohol o un poliol pequeños o mezclas de estos. Entre los monoalcoholes o polioles especialmente preferidos se encuentran el etanol, i-propanol, propilenglicol, glicerina y sorbitol.

- Una forma de realización preferida de la invención es una emulsión en forma de crema o leche protectora y que, además del/ de los compuesto(s) de fórmula I, contiene, por ejemplo, alcoholes grasos, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, en particular triglicéridos de ácidos grasos, lanolina, aceites o ceras naturales y sintéticos y emulsionantes en presencia de agua.

- A continuación se nombran uno por uno emulsionantes como ejemplo de las clases de sustancias químicas descritas que pueden utilizarse en combinación con el producto según la invención para la elaboración de preparaciones para la protección de la piel y el pelo.

Los siguientes productos son marcas comerciales de la empresa Degussa Goldschmidt:

ES 2 568 774 T3

	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
5		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
10	Tego Care PS	Methyl Glucose Sesquistearate
	TEGO Care 165	Glyceryl Stearate (and) PEG-100 Stearate
	ISOLAN GPS	Polyglyceryl-4 Diisostearate y Polyhydroxystearate Sebacate
	TEGO Care CE 40	Cetearyl Alcohol; Palmitamidopropyltrimonium Chloride
	TEGO SIS 40	PEG-40 Sorbitanperisostearate
15	Los siguientes productos son marcas comerciales de la empresa 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
20	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
25	Dehymuls PGPH	Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate
	Los siguientes productos son marcas comerciales de la empresa Uniqema, Bélgica:	
	ARLATONE 2121	Sorbitan Stearate (and) Sucrose Cooate
	ARLATONE LC	Sorbitan Stearate (and) Sorbityl Laurate ARLATONE V-100 Steareth-100
		(and) Steareth-2 (and) Glyceryl Stearate Citrate (and) Sucrose (and) Mannan
30		(and) Xanthan Gum

ES 2 568 774 T3

	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
5	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
10	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
15	ARLACEL P135	PEG-30 Dipolyhydroxystearate
	PRISORINE 3700	Polyglyceryl-3 Diisostearate
	PRISORINE 3791	Polyglyceryl-2 Isostearate
	SPAN 20	Sorbitan Laurate
	SPAN 80V	Sorbitan Oleate
20	SPAN 85V	Pharma Sorbitan Trioleate Liquid

Los siguientes productos son marcas comerciales de la empresa Tri-K Ind.:

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

Los siguientes productos son marcas comerciales de la empresa Varma FarmaCosmetica Srl

25	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

30 Otras formas de realización preferidas presentan lociones oleosas con una base de aceites y ceras naturales o sintéticos, lanolina, ésteres de ácidos grasos, en particular triglicéridos de ácidos grasos, o lociones oleoalcohólicas con una base de alcohol pequeño, como etanol, o un glicerol, como propilenglicol, y/o un poliol, como glicerina, y aceites, ceras y ésteres de ácidos grasos, como triglicéridos de ácidos grasos.

La preparación según la invención también puede presentarse como un gel alcohólico, el cual contiene uno o varios alcoholes o polioles pequeños, como etanol, propilenglicol o glicerina, y un espesante, como sílice. Los geles con aceite y alcohol contienen, además, aceite o cera natural o sintético.

5 Las barras sólidas se componen de ceras y aceites naturales o sintéticos, alcoholes grasos, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, lanolina y otros cuerpos grasos.

Si se confecciona una preparación en forma de aerosol, normalmente se utilizan los propulsores convencionales, como alcanos, fluoroalcanos y clorofluoroalcanos.

10 La preparación cosmética también puede utilizarse para proteger el pelo contra daños fotoquímicos, para evitar los cambios de tono de color, la decoloración o los daños de tipo mecánico. En este caso, es adecuada la preparación en forma de champú, loción, gel o emulsión para enjuagar, aplicándose cada preparación antes o después del champú, antes o después del tinte o decoloración o antes o después de la permanente. También se puede escoger una preparación en forma de loción o gel para peinar o tratar, una loción o gel para cepillar o aplicar un marcado, como laca de pelo, agente para permanente, agente de tinte o decoloración del pelo. La preparación con propiedades de fotoprotección puede contener, además del/de los compuesto(s) según la invención, distintos 15 adyuvantes utilizados en este tipo de medio, como tensioactivos, espesantes, polímeros, plastificantes, conservantes, estabilizadores de espuma, electrolitos, disolventes orgánicos, derivados de silicona, aceites, ceras, agentes antigrasa, colorantes y/o pigmentos que colorean el propio medio o el pelo, u otros ingredientes utilizados habitualmente para el cuidado del pelo.

A continuación la invención se explica con más detalle mediante ejemplos.

20 Ejemplos

Ejemplo 1a Elaboración de nano-TiO₂

710 ml de titanato sódico (concentración 100 g TiO₂/l), obtenido a partir de ácido metatitánico con sosa cáustica, se diluyen con 100 ml de agua y se descomponen mediante la adición de ácido clorhídrico con formación de dióxido de titanio (rutilo) a pH 2,5. Este dióxido de titanio en forma de partícula obtenido mediante descomposición se peptiza 25 con la adición de 115 ml de ácido clorhídrico al 30 % y se completa hasta un volumen total de 1000 ml con la adición de más agua. La peptización se realiza en un matraz cerrado a 105 °C durante un periodo de 2 h. El producto muestra cristallitos en forma de aguja.

Ejemplo de comparación 1b Elaboración de nano-TiO₂

30 El producto experimental del ejemplo 1a se lava hasta obtener una conductividad del filtrado inferior a 100 µS/cm y se seca.

Ejemplo de comparación 2a Recubrimiento de nano-TiO₂ con Al₂O₃

Tras la finalización de la peptización, se ajusta 1 l del producto experimental del ejemplo 1a a pH=7 con sosa cáustica y se calienta a 80 °C. A continuación se añaden 40 ml de aluminato sódico en solución (la concentración corresponde a 300 g Al₂O₃/l) a un valor de pH constante (pH=7; ajuste mediante la adición de H₂SO₄). Tras la 35 adición se agita 2 horas a pH=7 y 80 °C.

Ejemplo de comparación 2b Recubrimiento de nano-TiO₂ con Al₂O₃

El producto experimental del ejemplo 2a se lava hasta obtener una conductividad del filtrado inferior a 100 µS/cm y se seca.

Ejemplo 3a Recubrimiento de nano-TiO₂ con Al₂O₃ y posteriormente con MnO₂

40 Se calienta 1 l del producto experimental del ejemplo 2a a 80 °C. A continuación se añaden 100 ml de una solución de MnSO₄ (2 g Mn/l) a un valor de pH constante (pH=7; ajuste mediante la adición de NaOH). La suspensión se agita durante 30 min más. A continuación el producto se lava hasta obtener una conductividad del filtrado inferior a 100 µS/cm y se seca.

Ejemplo 3b Recubrimiento de nano-TiO₂ con MnO₂ y posteriormente con Al₂O₃

Tras la finalización de la peptización, se calienta 1 l del producto experimental del ejemplo 1a a 80 °C. A continuación se añaden 100 ml de una solución de MnSO_4 (2 g Mn/l). Tras un tiempo de agitación de 30 min la suspensión se ajusta a pH=7 con sosa cáustica. A continuación se añaden 40 ml de aluminato sódico en solución (correspondiente a 300 g Al_2O_3 /l) a un valor de pH constante (pH=7; ajuste mediante la adición de H_2SO_4). Tras la adición se agita 2 horas a pH=7 y 80 °C. Después el producto experimental se lava hasta obtener una conductividad del filtrado inferior a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y se seca.

Ejemplo 3c Recubrimiento de nano- TiO_2 con una mezcla de Al_2O_3 y MnO_2

1 l del producto experimental del ejemplo 1a se calienta hasta 80 °C y se neutraliza con sosa cáustica hasta pH=7. A continuación se añaden simultáneamente 40 ml de aluminato sódico en solución (correspondiente a 300 g Al_2O_3 /l) y 100 ml de una solución de MnSO_4 (2 g Mn/l) a un valor de pH constante (pH=7; ajuste mediante la adición de H_2SO_4). Tras la adición se agita 2 horas a pH=7 y 80 °C. Después el producto experimental se lava hasta obtener una conductividad del filtrado inferior a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y se seca.

Ejemplo 3d Recubrimiento de nano- TiO_2 con Al_2O_3 y posteriormente con fosfato de manganeso

Se calienta 1 l del producto experimental del ejemplo 2a a 80 °C. A continuación se añaden simultáneamente 100 ml de una solución de MnSO_4 (2 g Mn/l) y 100 ml de una solución de Na_3PO_4 (4 g Na_3PO_4 /l) a un valor de pH constante (pH=7; ajuste mediante la adición de $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$). La suspensión se agita durante 30 min más. A continuación el producto se lava hasta obtener una conductividad del filtrado inferior a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y se seca.

Ejemplo 4a Recubrimiento de nano- TiO_2 con Al_2O_3 y posteriormente con MnO_2

Se calienta 1 l del producto experimental del ejemplo 2a a 80 °C. A continuación se añaden 100 ml de una solución de MnSO_4 (5 g Mn/l) a un valor de pH constante (pH=7; ajuste mediante la adición de NaOH). La suspensión se agita durante 30 min más. A continuación el producto se lava hasta obtener una conductividad del filtrado inferior a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y se seca.

Ejemplo 4b Recubrimiento de nano- TiO_2 con MnO_2 y posteriormente con Al_2O_3

Tras la finalización de la peptización, se calienta 1 l del producto experimental del ejemplo 1a a 80 °C. A continuación se añaden 100 ml de una solución de MnSO_4 (5 g Mn/l). Tras un tiempo de agitación de 30 min la suspensión se ajusta a pH=7 con sosa cáustica. A continuación se añaden 40 ml de aluminato sódico en solución (correspondiente a 300 g Al_2O_3 /l) a un valor de pH constante (pH=7; ajuste mediante la adición de H_2SO_4). Tras la adición se agita 2 horas a pH=7 y 80 °C. Después el producto experimental se lava hasta obtener una conductividad del filtrado inferior a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y se seca.

Ejemplo 4c Recubrimiento de nano- TiO_2 con una mezcla de Al_2O_3 y MnO_2

1 l del producto experimental del ejemplo 1a se calienta hasta 80 °C y se neutraliza con sosa cáustica hasta pH=7. A continuación se añaden simultáneamente 40 ml de aluminato sódico en solución (correspondiente a 300 g Al_2O_3 /l) y 100 ml de una solución de MnSO_4 (5 g Mn/l) a un valor de pH constante (pH=7; ajuste mediante la adición de H_2SO_4). Tras la adición se agita 2 horas a pH=7 y 80 °C. Después el producto experimental se lava hasta obtener una conductividad del filtrado inferior a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y se seca.

Ejemplo de comparación 5a Revenido

100 g del producto experimental del ejemplo 2b se someten a revenido durante 2 h a 400 °C.

Ejemplo 5b Revenido

100 g del producto experimental del ejemplo 3a se someten a revenido durante 2 h a 400 °C.

Ejemplo 5c Revenido

100 g del producto experimental del ejemplo 4a se someten a revenido durante 2 h a 400 °C.

Ejemplo 5d Revenido

100 g del producto experimental del ejemplo 3d se someten a revenido durante 2 h a 400 °C.

Ejemplo 6a: Recubrimiento de nano-TiO₂ con SiO₂ y posteriormente con MnO₂

5 1 l de la suspensión acuosa clorhídrica del TiO₂ del ejemplo 1b se lleva a un valor de pH de 6,5 con NaOH y se calienta a 80 °C. A continuación se añaden a la suspensión 52 ml de silicato alcalino en solución (correspondiente a 384 g SiO₂ / l) a un valor de pH constante (pH=6,5 ± 0,5; ajuste mediante la adición de H₂SO₄). Tras la adición se agita 2 horas a pH=6,8 y 80 °C. A continuación se añaden 100 ml de una solución de MnSO₄ (5 g Mn/l) a 80 °C y a un valor de pH constante (pH=7; ajuste mediante la adición de NaOH). La suspensión se agita durante 30 min más. A continuación el producto se lava hasta obtener una conductividad del filtrado inferior a 100 µS/cm y se seca.

Ejemplo 6b: Recubrimiento del nano-TiO₂ con SiO₂ y posteriormente con MnO₂

10 1 l de la suspensión acuosa clorhídrica del TiO₂ del ejemplo 1b se lleva a un valor de pH de 9,0 con NaOH y se calienta a 80 °C. A continuación se añaden a la suspensión 52 ml de silicato alcalino en solución (correspondiente a 384 g SiO₂ / l) a un valor de pH constante (pH=9,0 ± 0,5; ajuste mediante la adición de H₂SO₄). Tras la adición se agita 2 horas a pH=6,8 y 80 °C. A continuación se añaden 100 ml de una solución de MnSO₄ (5 g Mn/l) a 80 °C y a un valor de pH constante (pH=7; ajuste mediante la adición de NaOH). La suspensión se agita durante 30 min más. A continuación el producto se lava hasta obtener una conductividad del filtrado inferior a 100 µS/cm y se seca.

Ejemplo 6c: Recubrimiento del nano-TiO₂ con SiO₂ y posteriormente con MnO₂

15 1 l de la suspensión acuosa clorhídrica del TiO₂ del ejemplo 1b se lleva a un valor de pH de 2,0 con NaOH y se calienta a 80 °C. A continuación se añaden a la suspensión 52 ml de silicato alcalino en solución (correspondiente a 384 g SiO₂ / l) a un valor de pH constante (pH=2,0 ± 0,5; ajuste mediante la adición de H₂SO₄). Tras la adición se agita 2 horas a pH=6,8 y 80 °C. A continuación se añaden 100 ml de una solución de MnSO₄ (5 g Mn/l) a 80 °C y a un valor de pH constante (pH=7; ajuste mediante la adición de NaOH). La suspensión se agita durante 30 min más. A continuación el producto se lava hasta obtener una conductividad del filtrado inferior a 100 µS/cm y se seca.

Ejemplo 6d: Recubrimiento del nano-TiO₂ con SiO₂ y posteriormente con MnO₂

25 1 l de la suspensión acuosa clorhídrica del TiO₂ del ejemplo 1b se lleva a un valor de pH de 9,0 con NaOH y se calienta a 80 °C. A continuación se añaden a la suspensión 52 ml de silicato alcalino en solución (correspondiente a 384 g SiO₂ / l). Con esto el valor de pH aumenta hasta aproximadamente 10,6. Tras la adición se baja hasta pH 6,5 mediante la adición de ácido sulfúrico y se agita 2 horas a pH = 6,8 y 80 °C.

A continuación se añaden 100 ml de una solución de MnSO₄ (5 g Mn/l) a 80 °C y a un valor de pH constante (pH=7; ajuste mediante la adición de NaOH). La suspensión se agita durante 30 min más. A continuación el producto se lava hasta obtener una conductividad del filtrado inferior a 100 µS/cm y se seca.

Ejemplo de comparación 6e: Recubrimiento del nano-TiO₂ con SiO₂ (comparación con 6a)

35 1 l de la suspensión acuosa clorhídrica del TiO₂ del ejemplo 1b se lleva a un valor de pH de 6,5 con NaOH y se calienta a 80 °C. A continuación se añaden a la suspensión 52 ml de silicato alcalino en solución (correspondiente a 384 g SiO₂ / l) a un valor de pH constante (pH = 6,5 ± 0,5 ; ajuste mediante la adición de H₂SO₄). Tras la adición se agita 2 horas a pH=6,8 y 80 °C. A continuación el producto se lava hasta obtener una conductividad del filtrado inferior a 100 µS/cm y se seca.

Ejemplo de comparación 7

La calidad de dióxido de titanio dopado con Mn Oxonica Optisol™ (producto comercial actual de la empresa Oxonica el día de la solicitud).

Ejemplo de comparación 8

40 TiO₂ rutilo con una BET de 100 m²/g elaborado como se describe en el ejemplo 3 del documento WO 9960994.

Ejemplo de comparación 9

P25 (rutilo / anatasa) de Degussa con una BET de 50 m²/g.

Ejemplo 10: Caracterización de los productos según la invención

Las propiedades ventajosas de los productos según la invención pueden comprobarse en particular con los siguientes métodos:

Método 10a: Concentración de espín de muestras que contienen DPPH o TPA mediante medición EPR de onda continua

- 5 El efecto de reducción de radicales de los productos según la invención puede comprobarse por ejemplo con el radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH) o con el radical 2,2,5,5-tetrametil-pirrolin-1-iloxil-3-acetileno (TPA).

Nomenclatura:

Las muestras tienen las siguientes asignaciones

N.º de muestra	Descripción de la muestra
1	Cuerpo base de TiO ₂ rutilo sin recubrimiento
2	Microrutilo sin dopaje con Fe y sin postratamiento con Al ₂ O ₃ con 1 % de dopaje de Mn, revenido a 700 °C
3	Microrutilo con 0,1 % de dopaje con Fe y 12 % de postratamiento con Al ₂ O ₃
4	Microrutilo con 0,1 % de dopaje con Fe y 12 % de postratamiento con Al ₂ O ₃
5	Microrutilo sin dopaje con Fe y sin postratamiento con Al ₂ O ₃
6	Microrutilo con 0,1 % de dopaje con Fe y 12 % de postratamiento con Al ₂ O ₃ con precipitación de 0,2 % de Mn
8	Microrutilo con 0,1 % de dopaje con Fe y 12 % de postratamiento con Al ₂ O ₃ con precipitación de 0,5 % de Mn revenido 2 h a 400 °C
9	Microrutilo con 0,1 % de dopaje con Fe y 12 % de postratamiento con Al ₂ O ₃ con precipitación de 0,5 % de Mn revenido 2 h a 800 °C
10	Optisol [®] de Oxonika; lote 210
11	Eusolex [®] T-2000 Standardware Charge K92002673; empresa Merck

10 Series de mediciones:

Serie 0: sin muestra de pigmento

Serie 1: DPPH + muestra de pigmento tras un tiempo de reacción de tres minutos

Serie 2: TPA + muestra de pigmento tras un tiempo de reacción de tres minutos

Serie 3: DPPH + muestra de pigmento tras un tiempo de reacción de 96 horas

15 Preparación de las muestras:

Las muestras se suspenden en tolueno perdeuterado de forma que la concentración sea aproximadamente 100 µM. Las soluciones de DPPH y TPA se preparan igualmente 100 µM en tolueno perdeuterado. Para la serie de medidas con DPPH, 60 µl de cada una de las muestras se reúnen con 60 µl de solución de DPPH en un tubo Eppendorf y se transfieren 100 µl en un tubo de ensayo para EPR. La muestra para EPR así obtenida se satura 3 minutos con argón. La muestra de referencia de DPPH se prepara de forma análoga con 60 µl de tolueno perdeuterado. Para la serie de medidas con TPA se procede de igual manera. Las mediciones de EPR de las muestras que contienen DPPH se repiten tras 96 horas de tiempo de reacción.

Método:

- 25 Bajo parámetros de medición idénticos la intensidad de la señal de absorción EPR de onda continua obtenida depende de la concentración de espín. La integral de la señal de absorción es, por consiguiente, una medida de la concentración de espín de la muestra. A causa de un procedimiento de amplificación técnica, se mide, no obstante, la primera derivada del espectro de absorción. Entonces, a través de una integración doble es posible expresar la concentración de espín. Se realizan mediciones de comparación con una muestra de referencia que solo contiene DPPH o TPA frente a muestras que contienen DPPH o TPA, así como las sustancias de ensayo. Las integrales
- 30 dobles obtenidas se ponen en relación las unas con las otras. En cada serie de mediciones se mide tres veces la muestra de referencia de DPPH o TPA y se utiliza la media aritmética de las integrales dobles.

Parámetros de medición:

Los espectros se toman en un espectrómetro Standard E500 Bruker X-Band cw a temperatura ambiente con los siguientes parámetros:

MUESTRAS DE PIGMENTO PURAS: (Serie 0)

5	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
10	time const.:	81,92 ms	conv.time:	81,92 ms
	sweep time:	335,54 s	Q:	~2500-2700

DPPH + PIGMENTO tras 3 min de reacción: (Serie 1)

	T:	RT	freq.:	9,4283 GHz
	field:	480 G – 6500 G	delay:	8 s
15	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

20 TPA + PIGMENTO tras 3 min de reacción: (Serie 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
25	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 + PIGMENTO tras 96 h de reacción: (Serie 3)

	T:	RT	freq.:	9,4266 GHz
30	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

5 Resultados:

Los resultados se resumen en la siguiente tabla o en la figura 1.

Tabla: Concentración de espín de las muestras analizadas

Muestra	Serie 1 [%]	Incertidumbre [%]	Serie 2 [%]	Incertidumbre [%]	Serie 3 [%]	Incertidumbre [%]
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

Método 10b: Método Rancimat

- 10 1,5 g de TiO₂ (véase tabla) se agitan con 10,5 g de aceite de soja no estabilizado (proveedor Gustav Hees) durante 15 minutos a TA con un agitador magnético. De las suspensiones así obtenidas se usan 4 g de cada una para la medición. (Las muestras se guardan en un lugar fresco y oscuro hasta el inicio de la medición).

- 15 Las muestras correspondientes se transfieren a un Rancimat 679 (empresa Methrom) con unidad de análisis y plóter. (Temperatura de reacción 120 °C, circulación de aire 15 divisiones de escala.) La descomposición del aceite de soja tiene lugar antes o después según la adición (TiO₂). La determinación de estos productos de descomposición se realiza en comparación con el aceite de soja puro a través de la detección de los gases producidos, los cuales se expulsan con la corriente de aire y se disuelven en agua, mediante medición de la conductividad.

De este modo puede calcularse un factor de protección relativo respecto al aceite de soja puro.

- 20 Factor de protección relativo del aceite de soja no estabilizado = 1

Factor de protección relativo < 1 significa que la sustancia es prooxidativa

Factor de protección relativo > 1 significa que la sustancia es antioxidativa

Muestra	Estabilidad relativa en comparación con aceite de soja no estabilizado
Ejemplo de comparación 2b	> 2,5
Ejemplo de comparación 6e	> 2,5
Ejemplo 7	0,35

Método 10c: Evaluación del color de producto

- 25 La evaluación puede realizarse en un comprimido de polvo o en una formulación. La evaluación se realiza con un aparato de medición de color (p. ej. Macbeth Spectralphotometer Color Eye 7000) a un tipo de luz D65/10° sin brillo.

A partir de las remisiones se calculan las diferencias de color delta L* en forma de diferencia de luminosidad de la muestra en relación con el ejemplo 2b según DIN 6174.

Color de producto Comprimido de polvo (delta L* según DIN 6174)		
Tipo de dióxido de titanio		
Ejemplo de comparación 1b		+ 0,9
Ejemplo de comparación 2b		0 (referencia)
Ejemplo 3a		- 4,7
Ejemplo 3b		- 6,1
Ejemplo 3c		- 5,5
Ejemplo 3d		- 7,2
Ejemplo 4a		- 7,8
Ejemplo 4b		- 9,8
Ejemplo 4c		- 5,1
Ejemplo de comparación 5a		- 0,3
Ejemplo 5b		- 6,4
Ejemplo 5c		- 8,9
Ejemplo 5d		- 10,4
Ejemplo 6a		- 3,7
Ejemplo de comparación 6e		+ 1,5
Ejemplo de comparación 7		- 14,7
Ejemplo de comparación 8		- 29,2
Ejemplo de comparación 9		- 30,7

La evaluación del color de producto en formulación se realiza por medio de la siguiente formulación:

Materia prima (INCI)	% en peso
Titanium Dioxide, según el ejemplo	5
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
SORBITOL	3
GLYCERIN	2
DISODIUM EDTA	0,05
METHYLPARABENE	0,15
AQUA	hasta 100

5

Color de producto Formulación (delta L* según DIN 6174)		
Tipo de dióxido de titanio		
Ejemplo 3a		- 5,2
Ejemplo 4a		- 7,8
Ejemplo de comparación 7		- 19

El color de producto de la formulación que contiene productos según la invención es significativamente más claro que el de la formulación de comparación con el producto comercial del ejemplo de comparación 7. Los resultados también se reproducen en la figura 3.

Método 10d: Absorción UV de una laca

Elaboración de la laca:

Pasta de molienda A:

Aglutinante acrilato (Macrynal SM 510 n;

5 empresa Cytec Surface Specialities) 36,30 g

Acetato de xileno/metoxiproilo 2:1 43,27 g

Producto 42,00 g

Todos los ingredientes se pesan con una exactitud de hasta 0,05 g en un matraz de 300 ml de cuello ancho de PE y se mezclan con 300 g (+/- 3 g) de perlas de vidrio (diámetro 2 mm).

10 Tras una corta agitación a mano (aproximadamente 10 s) los matraces de PE se introducen en un agitador y se agitan durante 90 min.

Solución de aditivos B:

Dilaurato de dibutilestano(IV) (marca DBTL; empresa Crompton Vinyl Additives)

(al 1 % en xileno) 0,94 g

15 Dietiletanolamina 1,68 g

Aceite de silicona L 050; empresa Wacker Chemie 4,41 g

Solvesso 100; empresa Exxon Mobile Chemical 24,67 g

Xileno 28,64 g

Acetato de metoxipropilo 39,66 g

20 Todos los ingredientes se homogeneizan.

Formulación de la laca

Aglutinante acrilato (Macrynal SM 510 n;

empresa Cytec Surface Specialities) 39,90 g

Pasta de molienda A 2,00 g

25 Aglutinante isocianato (Desmodur N 75; empresa Bayer) 17,21 g

Solución de aditivos B 19,74 g

Acetato de xileno/metoxiproilo 2:1 21,15 g

Para la elaboración de las pinturas de prueba se añade la pasta de molienda A homogéneamente a la formulación de la laca tras la mezcla de los demás componentes de la formulación de la laca mediante agitación a mano.

30 Determinación de la absorción UV (Coeficiente de extinción decimal a 300 nm y 560 nm)

La formulación de la laca se coloca sobre una lámina de acetato de 60 µm de grueso con un raspador en espiral (60 µm). Tras un tiempo de secado al aire de 5 min, la pintura se seca a la fuerza aproximadamente 30 min a 80 °C. La medición de la extinción se realiza en un espectrómetro UV-VIS a 300 nm o 560 nm.

La determinación del coeficiente de extinción se realiza como sigue:

C_{muestra} = concentración de la muestra analizada de los ejemplos en g por l (sustancia sólida)

d_{muestra} = espesor de la capa seca de la laca aplicada sobre la lámina de acetato en cm

E_{muestra} = extinción de la laca con muestra de los ejemplos

5 $E_{\text{laca transparente}}$ = extinción de la laca transparente

$\epsilon_{\text{muestra}}$ = coeficiente de extinción decimal (l g-1 cm-1) a la correspondiente longitud de onda

$$\epsilon_{\text{muestra}} = \frac{(E_{\text{muestra}} - E_{\text{laca transparente}})}{C_{\text{muestra}} \times d_{\text{muestra}}}$$

El valor a 300 nm indica la capacidad de protección UV. A mayor valor, mejor es la protección UV.

10 El valor a 560 nm indica la transparencia del producto. A menor valor, más transparente es el producto (una muestra con un valor de 0,6 es 4 veces más transparente que una muestra con un valor de 2,4).

Muestra	Coeficiente de extinción dec. a 300 nm	Coeficiente de extinción dec. a 560 nm
Ejemplo 2b*	47	0,63
Ejemplo 4a	46	0,64
Ejemplo 8*	34	2,38
Ejemplo 9*	18	4,22

* = ejemplo de comparación

Método 10e: Transparencia en el visible (a longitud de onda 560 nm)

15 La pasta de molienda A preparada del método 10d se coloca sobre una lámina de acetato de 60 µm de grosor con un raspador en espiral (60 µm). Tras un tiempo de secado al aire de 5 min la pintura se seca a la fuerza aproximadamente 30 min a 80 °C.

La medición de la transparencia se realiza en un espectrómetro UV-VIS a 560 nm. La transparencia de la lámina de acetato recubierta con una laca transparente (sin muestra) se fija al 100 %.

Muestra	Transparencia en el visible (a una longitud de onda de 560 nm)
Ejemplo 2b*	96,3 %
Ejemplo 4a	96,2 %
Ejemplo 8*	86,7 %
Ejemplo 9*	77,6 %

* = ejemplo de comparación

Método 10f: Determinación in vitro del FPS análogamente a DIN 67502

20 Formulación de prueba

Materia prima (INCI)	% en peso
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

Materia prima (INCI)	% en peso
PROPYLPARABENE	0,05
Dióxidos de titanio según los ejemplos	5
SORBITOL	3
GLYCERIN	2
DISODIUM EDTA	0,05
METHYLPARABENE	0,15
AQUA	hasta 100

Formulación de prueba que contiene 5 % de muestra de	PFS in vitro 0,75 mg/cm ² sobre PMMA
Ejemplo 2b*	8
Ejemplo 4a	8
Formulación de prueba que contiene 5 % de muestra de	PFS in vitro 0,75 mg/cm ² sobre PMMA
Ejemplo 7*	3,5

* = ejemplo de comparación

Método 10g:

- 5 La cantidad de radicales libres (RL) inducidos por UV se determina en una biopsia de piel de cerdo. Para ello se marca la piel con un indicador radicalario dérmico. Los RL reaccionan con la muestra (emulsión con TiO₂) y la oxidan. El contenido restante del indicador de radicales se determina mediante ESR (espectroscopia por resonancia de espín electrónico, por sus siglas en inglés). Solo los radicales libres del interior de la piel oxidan este indicador de radicales. El FPSR cuantifica esta cantidad de radicales libres y expresa cuánto tiempo puede quedarse bajo el sol un individuo a igual formación de radicales (FPSR 2 = reducción del 50 % de radicales libres).

10 Realización:

La formulación se aplica sobre el lado epidérmico de una biopsia de piel de cerdo (2 mg/cm²) y se deja 15 minutos a oscuras.

A continuación la biopsia de piel se incuba durante 5 minutos con el lado epidérmico hacia arriba sobre un papel de filtro que se ha empapado con un indicador de radicales.

- 15 - Se prepara una estampa de piel (4 mm de diámetro) y se irradia con 1,2 DEM.

- Medición ESR: Debido a la reacción del indicador de radicales con la muestra la señal ESR disminuye.

- Cálculo del FPSR:

$$\text{FPSR} = \frac{N_{\text{radicales libres no protegidos}}}{N_{\text{radicales libres protegidos}}}$$

Resultados de FPSR (tras irradiación UV de 1,2 DEM):

20 Formulación O/W placebo sin TiO ₂	1
5 % de ejemplo de comparación 9	2,8
5 % de ejemplo 2a para comparación	4,6
5 % de ejemplo de comparación 7	4,9
5 % de ejemplo 3a	6,4

5 % de ejemplo 3b
placebo).

7,4 (= 84 % de reducción de radicales libres en comparación con el

A partir de esto puede verse que los ejemplos según la invención 3a/4a muestran un gran potencial de captación de radicales.

5 Método 10h:

Ensayo de eficacia in vivo frente al estrés fotooxidativo de la piel, inducido por irradiación UVA: el "ensayo del β -caroteno".

Se analiza la eficacia in vivo de los productos según la invención en la formulación de prueba como se ha descrito en los métodos 10c y g.

- 10 La formulación se analiza en 10 personas sanas, tanto hombres como mujeres, de más de 18 años. La aplicación de 2 mg/cm² de formulación se realiza en la parte interior del antebrazo en una zona de 35 cm². Tras 20 minutos se aplican 80 μ l de una solución de β -caroteno (5 mg/100 ml en n-hexano o de una solución sobresaturada y filtrada en n-hexano) y 3 minutos después empieza la irradiación con UVA (10 J/cm²). La medición de la decoloración se realiza mediante la determinación del valor b* en comparación con una zona de prueba decolorada con β -caroteno
- 15 sin aplicación de la formulación como se ha descrito antes. La medición del valor b* se realiza con un colorímetro.

Medición con colorímetro

- La evaluación del color se realizó con ayuda del aparato *Minolta Chromameters CR-300*. Los colorímetros son aparatos de medición del color que al principio se utilizaron en el sector industrial de la fabricación y procesamiento de colores. Con ayuda de estos aparatos se pueden describir de forma exacta y numérica diferentes tonos de color
- 20 [60]. Como sistema de color, es adecuado el sistema de medida desarrollado por la *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) 1976 [6], que de un modo similar a como el ojo humano procesa los colores se basa en el procedimiento de las tres áreas con los colores primarios rojo, verde y azul. Cada tono de color puede determinarse de forma exacta a través de una representación vectorial en un sistema tridimensional con las coordenadas L* (luminosidad), a* (rojo-verde) y b* (amarillo-azul).

- 25 Además, el sistema L*a*b* es el más parecido a las diferencias de color que se experimentan visualmente. Debido a estos rasgos fundamentales paralelos con el sistema fisiológico de procesamiento del color, estos aparatos de medida del color utilizados en la industria pueden utilizarse igualmente en dermatología para evaluar el tono de la piel y ya se han utilizado en el pasado con éxito para medir diferencias de color cutáneas [5], [11], [12], [14], [17], [18], [20], [23], [47].

- 30 5. Chan, S.Y., Li Wan Po, A. Quantitative evaluation of drug-induced erythema by using a tristimulus colour analyzer: experimental design and data analysis. *Skin. Pharmacol.* 6 (1993) 298–312

11. Eckhardt, L., Mayer, J.A., Creech, L., Johnston, M.R., Lui, K.J., Sallis, J.F., Elder, J.P. Assessing children's ultraviolet radiation exposure: the potential usefulness of a colorimeter. *Am. J. Public Health* 86 (1996) 1802–1804

12. Fluhr, J.W., Pfisterer, S., Gloor, M. Direct comparison of skin physiology in children and adults with bioengineering methods. *Pediatr. Dermatol.* 17 (2000) 436–439
- 35

14. Fullerton, A., Benefeldt, E., Petersen, J.R., Jensen, S.B., Serup, J. The calcipotriol dose-irritation relationship: 48 hour occlusive testing in healthy volunteers using Finn Chambers. *Br. J. Dermatol.* 138 (1998) 259–265

17. Garigue, J., Marguery, M.C., Malmay, M.F., el Sayed, F., Bazex, J. Measurement of actinic erythema in healthy subjects and in subjects with polymorphous light eruption using a tristimulus colorimeter. *Dermatology* 190 (1995) 31–34
- 40

18. Gassmueller, J., Maas-Irslinger, R., Rippke, F., Tausch, I. Antiinflammatorische Wirksamkeit magistraler Rezepturen mit Glukokortikosteroiden in Eucerinum-Fertiggrundlagen im Vergleich zu Fertigpräparaten im UVB-Erythemtest. *Zeitschrift für Hautkrankheiten, H+G* 6 (1998) 364–370

20. Guarrera, M., Brusati, C., Rebora, A. Topical metronidazole does not abate uvb-induced erythema. *Dermatology* 203 (2001) 121–123
- 45

23. Henry, F., Fumal, I., Pierard, G.E. Postural skin colour changes during the corticosteroid blanching assay. *Skin. Pharmacol. Appl. Skin. Physiol.* 12 (1999) 199–210

47. Seitz, J.C., Whitmore, C.G. Measurement of erythema and tanning responses in human skin using a tristimulus colorimeter. Dermatologica 177 (1988) 70–75

60. Tronnier, M., Schulz, R., Wolff, H.H. Colorimetrische Erythemmessung nach UVB-Bestrahlung an gesunder Haut in Abhängigkeit von unterschiedlicher Vorbehandlung. Akt. Dermatol. 18 (1992) 183–186

- 5 Los resultados se expresan como tasa de inhibición frente a la zona no tratada. El índice de color en % corresponde directamente a la eficacia frente a los radicales libres.

$$\text{Índice de color} = 100 - \left[\frac{\text{muestra}_{\text{coloreada}} - \text{muestra}_{\text{irradiada}}}{\text{control}_{\text{coloreado}} - \text{control}_{\text{irradiado}}} \times 100 \right]$$

coloreado significa el color obtenido tras la coloración con beta-caroteno

irradiado significa el color obtenido tras la coloración y la irradiación.

- 10 Resultados:

Ejemplo 2b – 47 %

Ejemplo 3a – 48 %

Ejemplo 4a – 61 %

Ejemplo 9 - 17 %.

- 15 Los resultados se representan gráficamente en la figura 2. * = ejemplo de comparación

Los resultados prueban la excelente eficacia fotoprotectora in vivo de los productos según la invención.

Ejemplo de formulación 1: Crema suave de protección solar (O/W)

Materia prima (INCI)

% en peso

A

20	Producto del ejemplo 3a	3,00
	Steareth-10, Steareth-7, Stearyl alcohol	2,00
	Glyceryl stearate, Ceteth-20	2,00
	Glyceryl stearate	3,00
	Microwax	1,00
25	Oleyl oleate	6,00
	Cetearyl octanoate	14,00
	Caprylic/capric triglyceride	4,00
	Propylparaben	0,05

B

30	Propylene glycol	4,00
----	------------------	------

Allantoin	0,20
Aqua	60,60
Methylparaben	0,15

Fabricación:

- 5 Se calienta la fase A y la fase B a 80 °C. La fase B se añade lentamente a la fase A bajo agitación, se homogeneiza y se deja enfriar bajo agitación.

Ejemplo de formulación 2: Loción en spray de protección solar (O/W)

Materia prima (INCI)	%
----------------------	---

A

10 Ethylhexyl methoxycinnamate, BHT	5,00
Producto del ejemplo 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

B

15 Siloxy silicate	
C ₁₂₋₁₅ alkyl benzoate	3,00
Dioctyl adipate	4,00
Dimethicone	2,00

C

20 Dimethicone copolyol phosphate	2,50
Butylene glycol	2,50
Aqua	70,50

D

25 PPG-1 Trideceth-6, polyquaternium-37, propylene glycol dicaprylate/dicaprate	0,47
Propylene glycol, DMMDM hydantoin, methylparaben, propylparaben	0,73

Fabricación:

- 30 Se combina la fase A excepto el dióxido de titanio y se calienta a 60 °C. El dióxido de titanio se introduce lentamente en la fase oleosa fundida. Se calienta la fase B a 60 °C, entonces se dispersa en ella la fase C bajo agitación. La fase A se mezcla con la fase B/C bajo un gran aporte de energía. Se deja enfriar bajo agitación y a 40 °C se añade la fase D. Se homogeneiza y se deja enfriar bajo agitación hasta 25 °C.

Ejemplo de formulación 3: Crema suave de protección solar (O/W)

	Materia prima (INCI)	%
--	-----------------------------	----------

A

	Producto del ejemplo 3c	10,00
	Steareth-10, steareth-7, stearyl alcohol	3,00
5	Glyceryl stearate, ceteth-20	3,00
	Glyceryl stearate	3,00
	Microwax	1,00
	Oleyl oleate	4,00
	Cetearyl octanoate	10,50
10	Caprylic/capric triglyceride	4,00
	Propylparaben	0,05

B

	Propylene glycol	4,00
	Allantoin	0,20
15	Aqua	57,10
	Methylparaben	0,15

Fabricación:

Se calientan las fases A y B a 80 °C. La fase B se añade lentamente a la fase A bajo agitación, se homogeneiza y se deja enfriar bajo agitación.

20 **Ejemplo de formulación 4: Loción de protección solar (O/W)**

	Materia prima (INCI)	%
--	-----------------------------	----------

A

	Ethylhexyl methoxycinnamate, BHT	6,00
	Butyl methoxydibenzoylmethane	1,00
25	Polyglyceryl-3 methylglucose distearate	4,00
	Ethylhexyl stearate	8,00
	Cetearyl isononanoate	2,00
	PVP/eicosene copolymer	1,00
	Tocopheryl acetate	1,00

30 **B**

	Xanthan gum	0,30
--	-------------	------

Sodium cetearyl sulfate	1,00
Glycerin	5,00
Aqua	65,70

C

5	Producto del ejemplo 4a	4,00
---	-------------------------	------

D

Phenoxyethanol, butylparaben, ethylparaben, propylparaben, methylparaben	1,00
---	------

Fabricación:

- 10 Se calienta la fase A a 80 °C. Se hincha previamente el Keltrol de la fase B en agua, entonces se añaden las materias primas restantes y se calienta a 80 °C. Se añade la fase A a la fase B y se homogeneiza 2 min (batidora), se deja enfriar bajo agitación y a 35 °C se añade la fase C. Se vuelve a homogeneizar 1 min (batidora). Se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se introduce la fase D.

Ejemplo de formulación 5: Loción de protección solar (O/W)

15	Materia prima (INCI)	%
----	-----------------------------	----------

A

	Producto del ejemplo 3d	5,00
	Ethylhexyl methoxycinnamate, BHT	5,00
	Glyceryl stearate, cetyl alcohol, PEG-75 stearate, ceteth-20, steareth-20	3,30
20	PPG-1-PEG-9 lauryl glycol ether	0,50
	Diisostearoyl trimethylolpropane siloxy silicate	1,50
	C12-15 Alkyl benzoate	3,00
	Dioctyl adipate	4,00
	Dimethicone	2,00

25 **B**

	Ectoin	0,10
	Allantoin	0,20
	Dimethicone copolyol phosphate	2,50
	Butylene glycol	2,50

30	Aqua	68,90
----	------	-------

C

	PPG-1 trideceth-6, polyquaternium-37, propylene glycol dicaprylate/dicaprate	0,47
--	--	------

D

Propylene glycol, DMMDM hydantoin, ehtylparaben	0,73
Parfum	0,30

Fabricación:

- 5 Se combina la fase A excepto el dióxido de titanio y se calienta a 60 °C. El dióxido de titanio se introduce lentamente en la fase oleosa fundida. Se calienta la fase B a 60 °C, entonces se dispersa en ella la fase C bajo agitación. La fase A se mezcla con la fase B/C bajo una agitación enérgica. Se deja enfriar bajo agitación y a 40 °C se añade la fase D. Se homogeneiza y se deja enfriar bajo agitación hasta 25 °C.

Ejemplo de formulación 6: Loción de protección solar (O/W)

10	Materia prima (INCI)	%
----	-----------------------------	----------

A

	Producto del ejemplo 4a o 4b	5,00
	Butylmethoxy dibenzoylmethane	3,00
	Steareth-10, steareth-7, stearyl alcohol	3,00
15	Glyceryl stearate, ceteth-20	3,00
	Glyceryl stearate	3,00
	Microwax	1,00
	Oleyl oleate	4,43
	Cetearyl octanoate	11,64
20	Caprylic/capric triglyceride	4,43
	Propylparaben	0,05

B

	Propylene glycol	4,00
	Allantoin	0,20
25	Aqua	57,10
	Methylparaben	0,15

Fabricación:

Se calientan las fases A y B a 80 °C. La fase B se añade lentamente a la fase A bajo agitación, se homogeneiza y se deja enfriar bajo agitación.

30 Ejemplo de formulación 7: Loción de protección solar (O/W)**FPS 10 (factor de protección solar, método Colipa con 10 sujetos de estudio)****A**

	Steareth-10, steareth-7, stearyl alcohol	3,00
	Glyceryl stearate, ceteth-20	3,00
	Cetearyl octanoate	15,50
	Glyceryl stearate	3,00
5	Oleyl oleate	7,00
	Microwax	1,00
	Caprylic/capric triglyceride	6,00
	Propylparaben	0,05

B

10	Dispersión acuosa al 33 % del producto del ejemplo 5a	16,70
	Propylene glycol	4,00
	Allantoin	0,20
	Aqua	40,40
	Methylparaben	0,15

15 **Fabricación:**

Se calienta la fase A a 75 °C y la fase B a 80 °C. La fase B se introduce lentamente en la fase A. Se homogeneiza y se deja enfriar bajo agitación.

Ejemplo de formulación 8: Loción en spray de protección solar (O/W)

A

20	Producto del ejemplo 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
25	Dicapryl ether	4,50
	Steareth-10	0,50
	Stearyl alcohol	0,60
	Dimethicone	2,00

B

30	Dimethicone copolyol phosphate	2,50
	Chitosan glycolate	2,00

Glycerin	2,50
Aqua	66,10

C

PPG-1 trideceth-6, polyquaternium-37, propylene glycol dicaprylate

5	/dicaprate	0,40
---	------------	------

D

Propylene glycol, DMMDM hydantoin, methylparaben, propylparaben	0,70
---	------

Fabricación:

- 10 Se combina la fase A excepto el dióxido de titanio y se calienta a 60 °C. El dióxido de titanio se introduce lentamente en la fase oleosa fundida. Se calienta la fase B-1 a 60 °C, entonces se dispersa en ella la fase B-2 bajo agitación. La fase A se mezcla con la fase B bajo un gran aporte de energía. Se deja enfriar bajo agitación y a 40 °C se añade la fase C. Se homogeneiza y se deja enfriar bajo agitación hasta 25 °C.

Ejemplo de formulación 9: Crema de protección solar, FPS alto, resistente al agua (O/W)

A

15	Aqua	38,30
	Glycerin	3,00
	Pentylene glycol	3,00
	PVP/hexadecene copolymer	1,00
	Sodium cetearyl sulfate	1,00
20	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
25	Caprylic/capric triglyceride	2,50
	C12-15 alkyl benzoate	2,00
	Cyclomethicone	0,80
	Tocopheryl acetate	1,00
	Butyl methoxydibenzoylmethane	1,00
30	Benzophenone-3	2,00
	Producto del ejemplo 4c	4,00

C

ES 2 568 774 T3

Aqua, ethylhexyl methoxycinnamate, silica, PVP, chlorphenesin, BHT

(Eusolex UV Pearl OMC) 20,00

D

Carbomer 0,15

5 Aqua 4,85

E

Sodium hydroxide 0,90

F

Phenoxyethanol, butylparaben, ethylparaben, propylparaben, methylparaben 0,50

10 Parfum 0,30

Fabricación:

15 Se calientan las fases A y B separadas una de otra a 80 °C. Se homogeneiza la fase B con el Thurrax hasta que el pigmento ya esté humedecido. Se añade la fase B a la fase A y se homogeneiza 2 min. Se deja enfriar hasta 35 °C, se añade la fase C y se homogeneiza 30 s. Se añade la fase D y se homogeneiza 30 s. Se añade la fase E bajo agitación y se neutraliza con la fase F y se homogeneiza hasta conseguir una distribución satisfactoria de pigmento (¡control microscópico!). Se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se ventila y se introduce la fase G.

Ejemplo de formulación 10: Loción de protección solar (sin PEG)

FPS in vitro 12 ± 2

	Materia prima (INCI)	%
20	<u>A</u>	
	C12-15 Alkyl benzoate	3,00
	Decyl cocoate	4,00
	Ethylhexylpalmitate	3,00
	Glyceryl stearate	0,50
25	Stearic acid	0,50
	Tocopheryl acetate	0,50
	<u>B</u>	
	Cetearyl glucoside	1,50
	Propylene glycol	2,00
30	Glycerin	1,00
	Aqua	76,80
	<u>C</u>	

	Producto del ejemplo 4a	5,00
	<u>D</u>	
	Carbomer	0,20
	Paraffinum liquidum (mineral oil)	0,80
5	<u>E</u>	
	Sodium hydroxide	0,50
	<u>F</u>	
	Propylene glycol, diazolidinyl urea, methylparaben, propylparaben	0,50
	Parfum	0,20
10	<u>Fabricación:</u>	
	Se calienta la fase A y la fase B por separado a 80 °C. La fase A se añade a la fase B bajo agitación. A 40 °C se introduce la fase C bajo agitación en la emulsión y se homogeneiza hasta una distribución óptima del pigmento. A 35 °C se añade la fase D y se vuelve a homogeneizar brevemente. Se añade la fase E, se controla el valor de pH y se vuelve a homogeneizar brevemente. Se añade la fase F y se agita en frío.	
15	Ejemplo de formulación 11: Loción de protección solar W/O	
	con filtro inorgánico, FPS in vitro (método Diffey) 8,7 ± 1,6, FP-UVA 4,4 ± 0,5	
	Materia prima (INCI)	%
	<u>A</u>	
	Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone	2,50
20	Stearoxy dimethicone	0,25
	Ethylhexyl stearate	12,75
	Ethylhexyl palmitate	8,00
	Isohexadecane	7,00
	hydrogenate castor oil	0,50
25	Ceresin (microcrystalline wax)	1,00
	<u>B</u>	
	Producto del ejemplo 5b	5,00
	<u>C</u>	
	Aqua	62,00
30	Sodium chloride	0,50
	Propylene glycol, diazolidinyl urea, methylparaben, propylparaben	0,50
	<u>Fabricación:</u>	

Se calienta la fase A a 80 °C. Se introduce cuidadosamente el dióxido de titanio (fase B) en la fase oleosa caliente. La fase C se añade lentamente bajo agitación (500 rpm, agitador Mig) a la fase A/B. Se homogeneiza durante 2 minutos a 1600 rpm. Se deja enfriar bajo una agitación de aproximadamente 300 rpm hasta aproximadamente 40 °C y se vuelve a homogeneizar durante 2 minutos a 1600 rpm.

5 **Ejemplo de formulación 12**

Gel crema antiedad, protección celular intensa (O/W)

	Materia prima	INCI	[%]
	A		
	RonaCare® Ectoin	ECTOIN	2,00
10	Titriplex® III	DISODIUM EDTA	0,10
	Agua desmineralizada	AQUA	hasta 100
	B		
	Producto del ejemplo 5d		3,00
	Eusolex® OS	ETHYLHEXYL SALICYLATE	3,00
15	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,	
20		POLYISOBUTENE	2,00
	C		
	Phenonip	PHENOXYETHANOL, BUTYLPARABEN, ETHYLPARABEN, PROPYLPARABEN, METHYLPARABEN	0,70

25 **Ejemplo de formulación 13**

A continuación se detallan formulaciones a modo de ejemplo para preparaciones cosméticas que contienen de la misma forma dióxido de titanio según el ejemplo 3a, 3b, 3c, 3d, 4a, 4b, 4c, 5c, 5d, 5e, 5f, 5g o 5h (en las tablas se denominan en cada caso dióxido de titanio). Por lo demás, se presentan las nomenclaturas INCI de los compuestos comerciales.

30 UV-Pearl, OMC representa la preparación con la nomenclatura INCI:

Water (para UE: aqua), Ethylhexyl Methoxycinnamate, Silica, PVP, Chlorphenesin, BHT; esta preparación se comercializa con la denominación Eusolex®UV Pearls™OMC de Merck KGaA, Darmstadt.

Los otros UV-Pearls que aparecen en las tablas presentan una composición análoga, donde se cambia OMC por el filtro UV específico indicado.

Tabla 1: Emulsiones W/O (números en % en peso)

	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
Aqua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Tabla 1 (continuación)

	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-Benzotriazolyl 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				
Paraffinium Liquidum	7	7	7	7				
Caprylic/Capric Triglyceride	7	7	7	7				
Hexyl Laurate	4	4	4	4				
PVP/Eicosene Copolymer	2	2	2	2				
	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17	1-18
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
Aqua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Tabla 1 (continuación)

	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 poly-siloxane				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, EthylhexylDimethyl-PABA			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	
Butylmethoxydibenzoylmethane											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
Aqua	hasta 100										

Tabla 2: Emulsiones O/W, números en % en peso

	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-Benztriazolyl Tetramethylbutylphenol						1	2	1		
Butylmethoxydibenzoylmethane	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
2-(4-Hidroxi-3,5-dimetoxi-benciliden)-malonato de bis-(2-etil-hexilo)	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

	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10
Methylparabene	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Tromethamine			1,8							
Aqua	hasta a 100	hasta a 100	hasta a 100	hasta a 100	hasta a 100	hasta a 100	hasta a 100	hasta a 100	hasta a 100	hasta a 100

Tabla 2 (continuación)

	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-Hidroxi-3,5-dimetoxi-benciliden)-malonato de bis-(2-etil-hexilo)	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
Aqua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

5

Tabla 2 (continuación)

	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-Benztriazolyl 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

	2-19	2-20	2-21	2-22	2-23	2-24	2-25	2-26	2-27	2-28
Aqua	hast a 100	hast a 100	hast a 100	hast a 100	hast a 100	hast a 100	hast a 100	hast a 100	hast a 100	hast a 100

Tabla 3: Geles, números en % en peso

	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10
a = gel acuoso										
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-Benztriazolyl Tetra-methylbutylphenol		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							
Aqua	hast a 100	hast a 100	hast a 100	hast a 100	hast a 100	hast a 100	hast a 100	hast a 100	hast a 100	hast a 100

Tabla 3 (continuación)

	3-11	3-12	3-13
a = gel acuoso			
Titanium dioxide	3	1	2
Benzylidene malonate polysiloxane		1	0,5
Methylene Bis-Benztriazolyl Tetramethylbutyl-phenol	1	1	0,5
Butylmethoxydibenzoylmethane	2	2	2
2-(4-Hidroxi-3,5-dimetoxi-benciliden)-malonato de bis-(2-etil-hexilo)	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

	3-11	3-12	3-13
Methylparabene	0,15	0,15	0,15
Allantoin			
Tromethamine			
Aqua	hast a 100	hast a 100	hast a 100

Tabla 3 (continuación)

	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-Benztriazolyl Tetramethylbutylphenol		7		6				
UV-Pearl, Ethylhexyl salicylate, Butylmethoxy-dibenzoylmethane			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
Aqua	hast a 100	hast a 100	hast a 100	hast a 100	hast a 100	hast a 100	hast a 100	hast a 100

Ejemplo de formulación 17: Gel crema antiedad (O/W)

5	Materia prima	INCI	[%]
A			
	RonaCare AP	HYDROXY DIMETHOXYBENZYL MALONATE	4,00
	Eusolex OCR	Octocrylene	4,00
	Eusolex 9020	Butyl Methoxydibenzoylmethane	2,00
10	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

ES 2 568 774 T3

	Titanium Dioxide		1,00
	B		
	Agua desmineralizada	AQUA	hasta 100
	Glycerin (87%)	Glycerin, Aqua	
5	Conservante	Preservative	q.s.
	Titriplex II	Disodium EDTA	0,10
	C		
10	Simulgel EPG	Sodium polyacrylate (and) Sodium acryloyldimethyltaurate copolymer (and) polyisobutene (and) caprylyl capryl glucoside	1,20
	Keltrol CG-SFT	Xanthan Gum	0,20
	Dow Corning 245	Cyclomethicone	5,00
	D		
15	Dow Corning HMW 220	Divinyldimethicone/Dimethicone Copolymer (and) C12-13 Pareth-3 (and) C12-13 Pareth-23	3,00
	Perfume	Fragrance	q.s.
	Ejemplo de formulación 18: Gel crema Environmental Block (O/W)		
	Materia prima	INCI	[%]
	A		
20	RonaCare AP	HYDROXY DIMETHOXYBENZYL	
		MALONATE	2,00
	Montanov 202	ARACHIDYL ALCOHOL, BEHENYL ALCOHOL, ARACHIDYLGLUCOSIDE	3,00
	X-Tend 226	PHENYLETHYL BENZOATE	8,00
25	Pelemol BIP	ISOPROPYLPHTHALIMIDE, BUTYLPHTHALIDE	2,00
	Permethyl 102A	ISOEICOSANE	1,00
	Silkflo 366 NF	HYDROGENATED POLYDECENE	1,00
	Eusolex 9020	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	1,00
	Dióxido de titanio del ejemplo 3a		1,00
30	B		
	Glycerin (87% pura)	GLYCERIN	3,00
	Agua desmineralizada	AQUA	hasta 100

C

Simulgel NS	HYDROXYETHYL ACRYLATE/SODIUM ACRYLOYLDIMETHYLTAURATE COPOLY- MER, SQUALANE, POLYSORBATE 60	2,05
-------------	--	------

5 D

Germaben II	PROPYLENE GLYCOL, DIAZOLIDINYL UREA, METHYLPARABEN, PROPYLPARABEN	0,75
NaOH (10%)	Aqua, Sodium Hydroxide	hasta pH 5,7

10 Ejemplo de formulación 19: Champú "3 en 1" Care and Conditioning

	Materia prima	INCI	[%]
	Agua desmineralizada	AQUA	hasta 100
	Ronastar® Noble Sparks	CALCIUM ALUMINUM BOROSILICATE, SILICA, CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE), TIN OXIDE	0,10 0,20
15	Dióxido de titanio del ejemplo 3b		
	Carbopol Aqua SF1	ACRYLATES COPOLYMER	8,00
	Texapon NSO	SODIUM LAURETH SULFATE	40,00
20	Sosa cáustica al 10 %	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		
25	N.º 5 en agua	AQUA (WATER), CI 19140 (FD&C YELLOW NO. 5)	1,00
	Frag 280847 Vert & Pampelmousse	PARFUM	0,40
	Brondinox L	Propylene Glycol, 5-BROMO-5-NITRO- 1,3-DIOXANE	0,30
30	Oxynex ST Liquid	Diethylhexylsyringelydene Malonate, Capric Caprylic Triglyceride	0,10

Ejemplo de formulación 20: Cuidado hidratante antiedad intensivo O/W

	Ingredientes	INCI	[%]
	A		
	Eusolex® OCR	OCTOCRYLENE	10,00
5	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
10	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
15	RonaCare AP	Hydroxy Dimethoxybenzyl Malonate	0,20
	Propyl-4-hydroxybenzoate	PROPYLPARABEN	0,05
	B		
	Dióxido de titanio del		
	ejemplo 3a	TITANIUM DIOXIDE, SILICA	1,00
20	RonaCare® Ectoin	ECTOIN	0,30
	1,3-Butanediol	BUTYLENE GLYCOL	5,00
	Glycerol, anhydrous	GLYCERIN	1,75
	Titriplex® III	DISODIUM EDTA	0,05
	Agua desmineralizada	AQUA	61,60
25	Methyl-4-hydroxybenzoate	METHYLPARABEN	0,15
	C		
	Pemulen TR-2	ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSSPOLYMER	0,15
	Tegosoft TN	C12-15 ALKYL BENZOATE	0,50
	Sodium hydroxide,		
30	10% solution	SODIUM HYDROXIDE	q.s.

Fragrance PARFUM q.s.

Ejemplo de formulación 21: Protección solar extra elevada con protección frente a radicales O/W

	Materia prima	INCI	[%]
A			
5	Dióxido de titanio del ejemplo 6b		
	Miglyol 8810	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/ DICAPRATE	8,00
	Dehymuls PGPH	POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXY- STEARATE	1,00
10	Eusolex® OCR	OCTOCRYLENE	10,00
	Eusolex® 9020	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	4,00
	Eusolex® 4360	BENZOPHENONE-3	4,00
	Emulgade F	SODIUM CETEARYL SULFATE, CETEARYL ALCOHOL, PEG-40 CASTOR OIL	3,00
15	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
20	Antaron V-216	PVP/HEXADECENE COPOLYMER	1,00
	RonaCare AP	Hydroxy Dimethoxybenzyl Malonate	0,50
	Propyl-4-hydroxybenzoat	PROPYLPARABEN	0,05
B			
	Eusolex® 232	PHENYLBENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID	3,00
25	Trietanolamina	TRIETHANOLAMINE	1,60
	Keltrol RD	XANTHAN GUM	0,20
	RonaCare® Ectoin	ECTOIN	0,10
	Glicerina, anhidra	GLYCERIN	5,00
	Titriplex® III	DISODIUM EDTA	0,05
30	Methyl-4-hydroxybenzoate	METHYLPARABEN	0,15

Agua desmineralizada	AQUA	39,35
Aceite de perfume (q.s.)	PARFUM	0,00

Ejemplo de formulación 22: Leche solar hidratante con protección celular O/W

	Materia prima	INCI	[%]
5	A		
	Dióxido de titanio del ejemplo 6c		2,00
	Eusolex® OCR	OCTOCRYLENE	9,00
	Eusolex® 9020	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	2,00
	Arlacel 165 VP	GLYCERYL STEARATE, PEG-100 STEARATE	2,00
10	Amphisol K	POTASSIUM CETYL PHOSPHATE	1,50
	Lanette 16	CETYL ALCOHOL	1,00
	Ácido esteárico	STEARIC ACID	1,00
	Shea butter sólido	BUTYROSPERMUM PARKII (SHEA BUTTER)	0,50
	Dow Corning 245	CYCLOMETHICONE	2,50
15	Arlamol HD	ISOHEXADECANE	1,00
	Dow Corning 200 (10cs)	DIMETHICONE	0,50
	Antaron V-216	PVP/HEXADECENE COPOLYMER	1,00
	Acetato de vitamina E (acetato de DL-alfa-		
20	tocoferol)/Ph Eu	TOCOPHERYL ACETATE	0,50
	B		
	Eusolex® UV-Pearls OMC	AQUA, ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE, SILICA, PVP, CHLORPHENESIN, BHT	3,00
	RonaCare® Ectoin	ECTOIN	0,15
25	Glicerina, anhidra	GLYCERIN	5,00
	Propilenglicol, 1,2-	PROPYLENE GLYCOL	4,00
	Keltrol CG-SFT	XANTHAN GUM	0,10
	Agua desmineralizada	AQUA	hasta 100
	C		
30	Pemulen TR-2	ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSSPOLYMER	0,05

	Cetiol LC	COCO-CAPRYLATE/CAPRATE	0,50
	Trietanolamina	TRIETHANOLAMINE	
	Conservante q.s.	PHENOXYETHANOL, ISOPROPYLPARABEN, ISOBUTYLPARABEN, BUTYLPARABEN	
5	Aceite de perfume (q.s.)	PARFUM	
Ejemplo de formulación 23: Leche solar con equilibrio protector de la piel O/W			
	Ingredientes	INCI	[%]
A			
	Dióxido de titanio del ejemplo 6a		2,00
10	Miglyol 8810	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/ DICAPRATE	2,00
	Dehymuls PGPH	POLYGLYCERYL-2DIPOLYHYDROXY- STEARATE	0,50
	Eusolex® OCR	OCTOCRYLENE	4,50
15	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
20	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
	Acetato de vitamina E	TOCOPHERYL ACETATE	0,50
25	Propyl-4-hydroxybenzoate	PROPYLPARABEN	0,05
B			
	Keltrol RD	XANTHAN GUM	0,25
	RonaCare® Ectoin	ECTOIN	0,10
	Glycerol, anhydrous	GLYCERIN	5,00
30	Titriplex® III	DISODIUM EDTA	0,05

Agua desmineralizada	AQUA	hasta 100
Methyl-4-hydroxybenzoate	METHYLPARABEN	0,15

C

	Cetiol OE	DICAPRYLYL ETHER	0,50
5	Pemulen TR-2	ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSSPOLYMER	0,10
	Triethanolamine	TRIETHANOLAMINE	0,70
	Fragrance	PARFUM	q.s.

Figura 1: En la figura 1 se reproducen los resultados de las mediciones EPR de onda continua según el ejemplo 10 (método 10a). Se indica la concentración de espín de cada una de la muestras.

- 10 Figura 2: En la figura 2 se reproducen los resultados del ensayo de eficacia in vivo frente al estrés fotooxidativo de la piel, inducido por irradiación UVA (método 10h). Se indica el índice de color tras la irradiación UV de cada una de las muestras.

Figura 3: En la figura 3 se reproducen los resultados de la determinación del color del producto en la formulación para tres formulaciones (método 10c).

REIVINDICACIONES

1. Protector UV en el que la protección UV se basa fundamentalmente en un dióxido de titanio en forma de partícula caracterizado porque el dióxido de titanio presenta un recubrimiento que contiene manganeso y porque el tamaño de cristalito del dióxido de titanio en el protector UV en forma de partícula determinado de acuerdo con el método de Scherrer se encuentra en el intervalo de 8 nm hasta 50 nm y las medidas del dióxido de titanio en forma de partícula determinadas en un microscopio electrónico de transmisión son de una longitud de 20 hasta 60 nm y un ancho de 8 hasta 30 nm.
2. Protector UV de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque se obtiene mediante un tratamiento hidrotérmico de un dióxido de titanio en forma de partícula y una aplicación posterior de al menos un recubrimiento.
3. Protector UV de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 caracterizado porque el dióxido de titanio se trata fundamentalmente de dióxido de titanio dopado con iones metálicos, como en particular iones de hierro o cerio.
4. Protector UV de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 3 caracterizado porque el cuerpo base de dióxido de titanio lleva un primer recubrimiento compuesto fundamentalmente por compuestos de manganeso y lleva un segundo recubrimiento compuesto fundamentalmente por compuestos de aluminio y/o silicio.
5. Protector UV de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 3 caracterizado porque el cuerpo base de dióxido de titanio lleva un primer recubrimiento compuesto fundamentalmente por compuestos de aluminio y/o silicio y lleva un segundo recubrimiento compuesto fundamentalmente por compuestos de manganeso.
6. Protector UV de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 3 caracterizado porque el cuerpo base de dióxido de titanio lleva un recubrimiento compuesto fundamentalmente por una mezcla de compuestos de manganeso con compuestos de aluminio y/o silicio.
7. Protector UV de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 6 caracterizado porque el/los compuesto(s) de manganeso se seleccionan entre los óxidos, hidróxidos, fosfatos, sulfatos y sales de ácidos grasos del manganeso.
8. Protector UV de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 7 que se caracteriza porque la capa externa es una capa de hidrofobización.
9. Protector UV de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 4 a la 8 caracterizado porque el recubrimiento total del dióxido de titanio respecto al protector UV en forma de partícula total es de 5 % en peso hasta 50 % en peso, siendo la proporción de la capa que contiene manganeso respecto al protector UV en forma de partícula total de 0,1 % en peso hasta 1 % en peso.
10. Procedimiento para la elaboración de un protector UV en forma de partícula de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque
 - a) un dióxido de titanio en forma de partícula se trata de forma hidrotérmica y
 - b) a continuación se aplica un recubrimiento que contiene manganeso.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 caracterizado porque la etapa a) se lleva a cabo en un recipiente cerrado a temperaturas en el intervalo de 40 hasta 360 °C.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 o 11 caracterizado porque la etapa b) se lleva a cabo en forma de proceso sol-gel en el que preferentemente se añade una solución de sulfato de manganeso a una suspensión del dióxido de titanio.
13. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 10 a la 12 caracterizado porque la etapa b) se lleva a cabo en el intervalo de pH = 2 hasta pH = 11.
14. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 10 a la 13 caracterizado porque la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 °C hasta 100 °C.
15. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 10 a la 14 que se caracteriza porque en un postratamiento se aplica una capa de hidrofobización.

16. Dispersión acuosa u oleosa que contiene un protector UV en forma de partícula de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 9.

17. Preparación con propiedades de fotoprotección que contiene al menos un protector UV de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 9 o un dióxido de titanio en forma de partícula elaborado de acuerdo con un procedimiento correspondiente al menos a una de las reivindicaciones de la 10 a la 15.

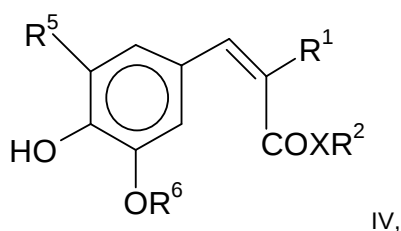
18. Preparación con propiedades de fotoprotección de acuerdo con la reivindicación 17 caracterizada porque se trata de una preparación de uso tópico, preferentemente una formulación cosmética o dermatológica.

19. Preparación con propiedades de fotoprotección de acuerdo con la reivindicación 17 o 18 caracterizada porque la preparación contiene al menos un filtro UV orgánico.

20. Preparación con propiedades de fotoprotección de acuerdo con la reivindicación 19 caracterizada porque la preparación contiene un derivado de dibenzoilmetano y/o un derivado de benzofenona.

21. Preparación con propiedades de fotoprotección de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 17 a la 20 caracterizada porque la preparación contiene al menos un autobronceador.

22. Preparación con propiedades de fotoprotección de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 17 a la 21 caracterizada porque la preparación contiene al menos un fotoestabilizador, preferentemente según la fórmula IV



donde

R^1 se selecciona entre $-C(O)CH_3$, $-CO_2R^3$, $-C(O)NH_2$ y $-C(O)N(R^4)_2$;

X es O o NH;

R^2 representa un resto alquílico C_{1-30} lineal o ramificado;

R^3 representa un resto alquílico C_{1-20} lineal o ramificado;

todos los R^4 independientemente entre sí representan H o restos alquílicos C_{1-8} lineales o ramificados

R^5 representa H, un resto alquílico C_{1-8} lineal o ramificado o un resto alquílico $-O-C_{1-8}$ lineal o ramificado y

R^6 representa un resto alquílico C_{1-8} .

23. Preparación con propiedades de fotoprotección de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 17 a la 22 caracterizada porque la preparación contiene uno o varios filtros UV adicionales que se seleccionan del grupo 3-(4'-metilbenciliden)-dl-alcanfor, metoxi- cinamato de octilo, 3,3,5-trimetil-ciclohexilsalicilato, 4-(dimetil-amino)benzoato de 2-etilhexilo, 2-ciano-3,3-difenil- acrilato de 2-etilhexilo, ácido 2-fenilbenzimidazol-5-sulfónico, así como sus sales de potasio, sodio y trietanolamina.

24. Preparación con propiedades de fotoprotección de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 17 a la 23 adecuada para la protección de las células corporales contra el estrés oxidativo caracterizada porque contiene uno o varios antioxidantes.

25. Preparación con propiedades de fotoprotección de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 17 a la 24 caracterizada porque se trata de una emulsión sin emulsionante.

- 5 26. Procedimiento para la elaboración de una preparación de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 17 a la 25 caracterizado porque un protector UV en forma de partícula de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 9 o un protector UV en forma de partícula elaborado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 10 a la 15 se mezcla con un vehículo cosmético o dermatológico adecuado y, dado el caso, con otros componentes.
27. Uso de un protector UV en forma de partícula de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 9 o un protector UV en forma de partícula elaborado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 10 a la 15 para la estabilización de autobronceadores.

Fig. 1

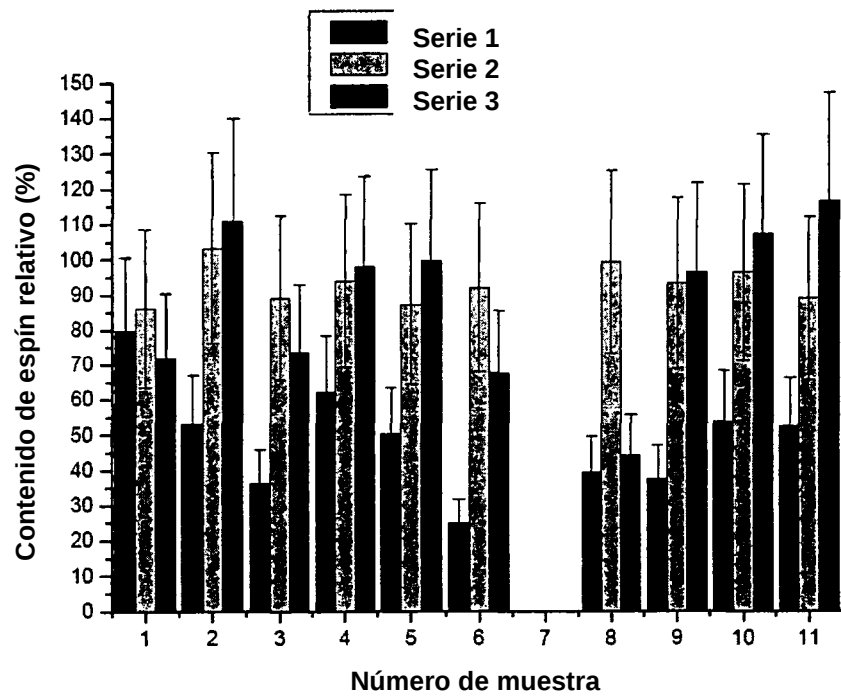


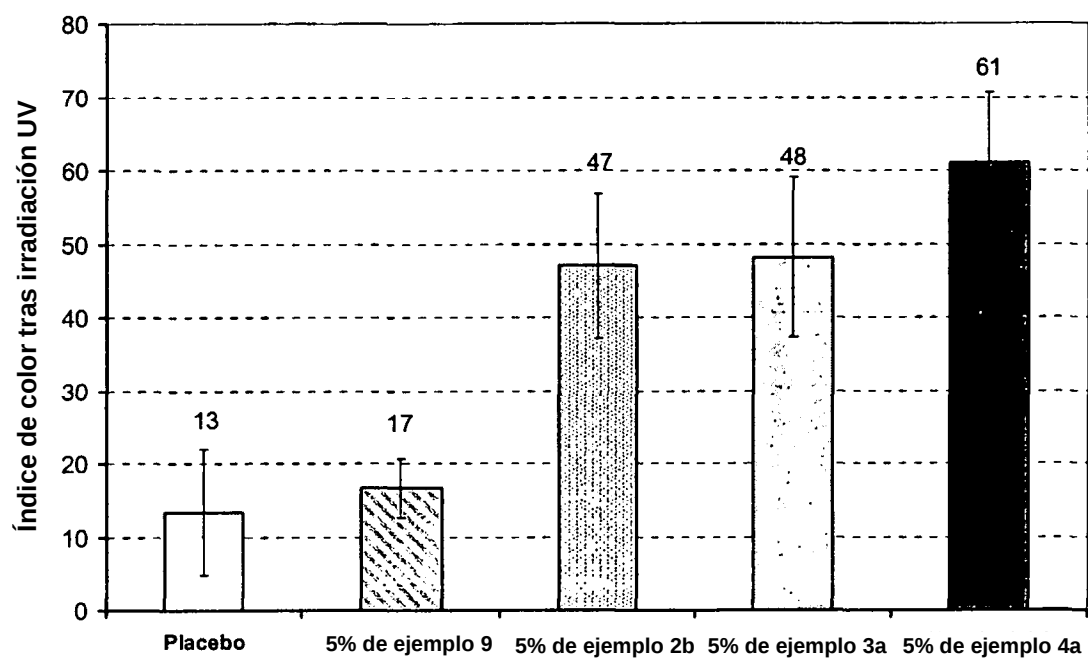
Fig. 2

Fig. 3

Ejemplo 3a

Ejemplo 3b

Ejemplo 7

