

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 301**

51 Int. Cl.:

A61K 8/06 (2006.01)
A61K 8/35 (2006.01)
A61K 8/37 (2006.01)
A61K 8/40 (2006.01)
A61K 8/90 (2006.01)
A61Q 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.01.2011 PCT/JP2011/050860**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2011 WO11122072**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2011 E 11762313 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2554157**

54 Título: **Composición de emulsión AC/AG**

30 Prioridad:

30.03.2010 JP 2010078039

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.11.2017

73 Titular/es:

**SHISEIDO CO., LTD. (100.0%)
5-5, Ginza 7-chome, Chuo-ku
Tokyo 104-0061, JP**

72 Inventor/es:

**TAKAKURA TOMIKO;
KUROSAWA TAKAFUMI y
YAJIMA ISAO**

74 Agente/Representante:

ARPE FERNÁNDEZ, Manuel

ES 2 641 301 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de emulsión AC/AG

ÁMBITO DE LA INVENCION

5 **[0001]** La presente invención se refiere a una composición en emulsión aceite-en-agua (AC/AG) y, en particular, a una composición en emulsión AC/AG emulsión que contiene absorbentes UV orgánicos solubles en aceite y es excelente en la estabilidad de la formulación y sensación en uso así como adecuado como protector solar.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] En productos cosméticos, la capacidad de protección UV se ha proporcionado a menudo incorporando absorbentes orgánicos de UV o dispersantes inorgánicos de UV tales como óxido de titanio de partícula fina y óxido de zinc de partícula fina. En los últimos años, en particular, el efecto de los rayos ultravioleta sobre la piel se ha hecho ampliamente conocido recientemente, y los usuarios se han vuelto cada vez más conscientes de la blancura de la piel. Por lo tanto, existe demanda de un cosmético que proporcione una mayor capacidad de protección UV e incluso una buena sensación en el uso.

[0003] Entre estos productos cosméticos, debido al hecho de que una composición de emulsión AC/AG puede proporcionar sensación fresca y ligeramente refrescantes en uso a pesar de contener aceites, tal composición de emulsión se utiliza ampliamente no sólo en productos cosméticos para el cuidado básico de la piel, tales como lociones lechosas y cremas, sino también en productos tales como maquillajes y productos cosméticos de protección solar.

[0004] Sin embargo, cuando se intenta proporcionar una alta capacidad de protección UV en una amplia gama de UV-B a UV-A incorporando una gran cantidad de polvo de protección UV inorgánico tal como óxido de titanio de partícula fina y óxido de zinc de partícula fina, el acabado puede llegar a ser blanquecino, o puede producirse sensación de fricción o polvoriento.

[0005] En contraposición, muchos absorbentes orgánicos de UV son generalmente aceites altamente polares y no producen problemas tales como el acabado blanquecino y la sensación de fricción o polvoriento descritos anteriormente. Sin embargo, proporcionan una viscosidad tal que cuando la composición de emulsión se aplica a la piel se deteriora la sensación de frescura de composición de emulsión AC/AG. Además, la estabilidad de la emulsión tiende a disminuir. En particular, cuando octocrileno y etilhexil metoxicinamato se utilizan de manera combinada como absorbentes de UV orgánicos, se puede conseguir una excelente capacidad de protección UV, pero ha resultado difícil obtener una composición de emulsión AC/AG con alta estabilidad de emulsión y buena sensación en uso.

[0006] Además, el 4-t-butil-4'-metoxidibenzoilmetano es un excelente absorbente orgánico de UV que tiene una capacidad de absorción UV en la región que se extiende desde UV-A hasta UV-B y especialmente en el rango UV-A. Sin embargo, el compuesto es esencialmente un sólido cristalino a temperatura ambiente, y cuando este compuesto se pretende incorporar a una composición de emulsión AC/AG, disolviendo el compuesto en una fase oleosa, existe el problema de que el compuesto no se disuelve fácilmente y precipita con el tiempo.

[0007] El documento JP 2007106715 A describe una emulsión AC/AG que comprende como absorbentes de UV etilhexil metoxicinamato y 4-t-butil-4'-metoxidibenzoilmetano y un polímero en bloque de éter alquílico de polioxietileno/polioxialquileno.

[0008] El documento JP 2010 024161 A describe una emulsión AC/AG que comprende como absorbentes de UV etilhexil metoxicinamato y 4-t-butil-4'-metoxidibenzoilmetano y un polímero en bloque de éter alquílico de polioxietileno/polioxialquileno.

[0009] El documento US 2004/166072 A1 describe una emulsión AC/AG que comprende como absorbentes UV octocrileno, etilhexil metoxicinamato y 4-t-butil-4'-metoxidibenzoilmetano.

[0010] El documento EP2181697 (véase el documento WO2007122822) describe cremas de protección solar en forma de emulsiones finas Ac/Ag que comprenden octocrileno, etilhexilmetoxicinamato, 4-t-butil-4'-metoxidibenzoilmetano y un polímero de bloque éter de alquilo de polioxietileno/polioxipropileno.

REVELACION DE LA INVENCION

PROBLEMA A RESOLVER MEDIANTE LA INVENCION

55 **[0011]** De este modo, cuando se combina un absorbente de UV, se puede conseguir una alta capacidad de protección UV. Sin embargo, cuando se prepara una composición de emulsión, es necesario incorporar una gran cantidad de tensioactivos para que la composición de emulsión tenga estabilidad de emulsión. Así, tiende a surgir una sensación aceitosa en uso característica de una emulsión que tiene capacidad de protección UV.

60 **[0012]** La presente invención se realizó en vista de la técnica convencional descrita anteriormente. Un objeto de la invención es proporcionar una composición de emulsión AC/AG que sea excelente en cuanto a capacidad de protección UV, estabilidad de formulación así como sensación sin pegajosidad y frescura en uso.

MEDIOS PARA SOLUCIONAR EL PROBLEMA

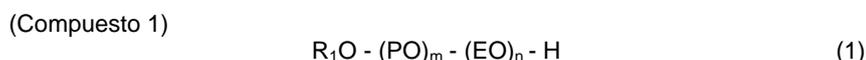
[0013] Para resolver los problemas antes mencionados, los presentes inventores han estudiado diligentemente y han encontrado que una composición de emulsión AC/AG que es excelente en capacidad de protección UV y estabilidad de formulación a lo largo del tiempo que tiene una sensación no pegajosa y fresca en uso puede ser obtenida disolviendo 4-t-butil-4'-metoxidibenzoilmetano en la fase oleosa que contiene octocrileno y etilhexil metoxicinamato, y permitiendo que la fase oleosa tenga un cierto tamaño de partícula de emulsión o menor utilizando un emulsionante específico, llevando así a cumplimentar la presente invención.

[0014] Esto es, la composición de emulsión AC/AG de la presente invención se caracteriza por comprender los siguientes componentes (a) y (b):

(a) absorbentes orgánicos de UV que comprenden los siguientes componentes (a1), (a2) y (a3):

- (a1) octocrileno,
- (a2) etilhexil metoxicinamato,
- (a3) 4-t-butil-4'-metoxidibenzoilmetano; y

(b) un polímero en bloque de éter alquílico de polioxietileno/polioxialquileo representado por la siguiente fórmula (1):



en la que R₁ es un grupo hidrocarbonado que tiene de 16 a 18 átomos de carbono; PO es un grupo oxipropileno, EO es un grupo oxietileno, añadiéndose PO y EO uno a otro en forma de bloque; y representando m y n respectivamente el número medio de moles de adición de PO y de EO, con 4 ≤ m < 70, 10 ≤ n < 70 y m < n; y en la que el tamaño medio de partícula de las partículas de emulsión que comprenden el componente (a) es de 800 nm o menor y

en la que el valor de (cantidad de (a1) + cantidad de (a2)) / cantidad de (a3) es 2 o mayor.

[0015] En la composición de emulsión AC/AG, es preferible que la cantidad de componente (a) sea el 8% en peso o más.

[0016] En la composición de emulsión AC/AG, es preferible que la cantidad de componente (b) sea del 0,5 al 3% en peso.

[0017] En la composición de emulsión AC/AG, es preferible que la cantidad de componente (a1) sea del 1 al 10% en peso, la cantidad de componente (a2) sea del 1 al 7,5% en peso y siendo la cantidad de componente (a3) del 0,5 al 5% en peso.

[0018] También, la presente invención proporciona un cosmético de filtro solar que consta de las composiciones de emulsión AC/AG.

EFFECTO DE LA INVENCION

[0019] El 4-t-butil-4'-metoxidibenzoilmetano se disuelve en una fase oleosa que contiene octocrileno y etilhexil metoxicinamato, y luego la fase oleosa se emulsiona finamente, utilizando un emulsionante específico para obtener un cierto tamaño de partícula de emulsión o menor, por lo que se puede obtener una composición de emulsión AC/AG que muestra una alta capacidad de protección UV en un amplio rango de UV y que también es excelente en cuanto a estabilidad de formulación y sensación de uso. La composición de emulsión puede contener una gran cantidad de absorbentes orgánicos de UV y es muy útil para un cosmético de filtro solar.

MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

[0020] La composición de emulsión AC/AG de la presente invención se caracteriza porque comprende el componente (a) absorbentes de UV orgánicos específicos y el componente (b) polímero de bloque de éter alquílico de polioxietileno/polioxialquileo específico. También, en la composición de emulsión AC/AG de la presente invención, el tamaño medio de partícula de las partículas de emulsión que comprenden el componente (a) es de 800 nm o menor.

[0021] A continuación se describe en detalle cada componente.

((a) Absorbente de UV orgánico)

[0022] Entre los absorbentes de UV orgánicos utilizados en la presente invención, (a1) octocrileno (nombre químico: 2-etilhexil 2-ciano-3,3-difenilacrilato) es un absorbente de UV que se encuentra en un estado oleoso a temperatura ordinaria y pueden utilizarse fácilmente productos comercialmente disponibles tales como "Uvinul N539" (fabricado por BASF) o "Parsol 340" (fabricado por DSM Nutrition Japan KK).

[0023] La cantidad de octocrileno se puede ajustar adecuadamente dependiendo de los propósitos. En la composición emulsión Ac/Ag de la presente invención, desde el punto de vista de capacidad de protección UV, la solubilidad de componentes sólidos, la cantidad de octocrileno es preferiblemente el 1% en peso o más, más

preferiblemente el 2% en peso o más, y particularmente preferible el 3% en peso o más. Por otra parte, cuando el octocrileno se encuentra contenido en exceso, la sensación en uso se deteriora con sensación de pegajosidad y aceitosa. Por lo tanto, en la composición de emulsión AC/AG de la presente invención, la cantidad es preferiblemente el 10% en peso o menor, más preferiblemente el 8% en peso o menor, y particularmente preferido el 6% en peso o menor.

(a2) El etilhexil metoxicinamato (metoxicinamato de octilo) es un absorbente de UV que se encuentra en estado oleoso a temperatura ordinaria, y pueden utilizarse fácilmente a partir de productos disponibles comercialmente tales como "Parsol MCX" (fabricado por DSM Nutrition Japan K.K.). La cantidad etilhexil metoxicinamato puede ajustarse adecuadamente dependiendo de los propósitos. En la composición de emulsión AC/AG de la presente invención, desde el punto de vista de la capacidad de protección UV, la solubilidad de los componentes sólidos, la cantidad de metoxicinamato de etilhexilo es preferiblemente el 1% en peso o más, más preferiblemente el 2% en peso o más, y particularmente preferido el 4% en peso o más. Por otra parte, cuando el etilhexil metoxicinamato está contenido en exceso, la sensación en uso se deteriora con sensación de pegajosidad y aceitosa. Por lo tanto, en la composición de emulsión AC/AG de la presente invención la cantidad es preferiblemente el 7,5% en peso o menor, más preferiblemente el 7% en peso o menor, y particularmente preferible el 6% en peso o menor.

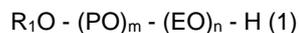
(a3) El 4-t-butil-4'-metoxidibenzoilmetano es un absorbente de UV que se encuentra en un estado oleoso a temperatura ordinaria, y pueden utilizarse fácilmente a partir de productos disponibles comercialmente tales como "Parsol 1789" (fabricado por DSM Nutrition Japan K.K.). La cantidad de 4-t-butil-4'-metoxidibenzoilmetano se puede ajustar adecuadamente dependiendo de los propósitos. Desde el punto de vista de la capacidad de protección UV, en la composición de emulsión AC/AG de la presente invención, la cantidad de 4-t-butil-4'-metoxidibenzoilmetano es preferiblemente el 0,5% en peso o más, más preferiblemente el 1% en peso o más, y particularmente preferible el 1,5% en peso o más. Por otra parte, cuando el 4-t-butil-4'-metoxidibenzoilmetano está contenido en exceso, es probable que con el tiempo se precipiten cristales. Por lo tanto, en la composición de emulsión AC/AG de la presente invención, la cantidad es preferiblemente el 5% en peso o menos, más preferiblemente el 4% en peso o menor, y particularmente preferible el 3% en peso o menor.

(a3) El 4-t-butil-4'-metoxidibenzoilmetano tiene como problema que el compuesto no es fácilmente soluble y es probable que precipite con el tiempo. Sin embargo, en la presente invención, se puede preparar una composición de emulsión AC/AG que tiene una excelente estabilidad de solubilidad, incorporando 4-t-butil-4'-metoxidibenzoilmetano en una fase oleosa que contiene (a1) octocrileno y (a2) etilhexil metoxicinamato. Desde el punto de vista de la estabilidad de solubilidad, la proporción de las cantidades de (a1) y (a2) con respecto a la cantidad de (a3), es decir, el valor de {cantidad de (a1) + cantidad de (a2)} / la cantidad de (a3) es preferiblemente 2 o mayor, y particularmente preferiblemente 4,5 o mayor.

[0024] Teniendo en cuenta la capacidad de protección UV, las cantidades de (a) absorbentes orgánicos de UV, en la composición de emulsión AC/AG, son preferiblemente el 8% en peso o más, más preferiblemente el 9% en peso o más, y particularmente preferible el 10,5% en peso o más. En la presente invención, incluso cuando se incorporan tales grandes cantidades de absorbentes de UV orgánicos solubles en aceite, se puede obtener la composición de emulsión AC/AG excelente en estabilidad de formulación y sensación en uso.

((b) Polímero en bloque de éter alquílico de polioxietileno/polioxialquileno)

[0025] En la presente invención, como emulsionante para la fase oleosa que contiene el componente (a), es necesario utilizar uno o más polímeros de bloque de éter alquílico de polioxietileno/polioxialquileno representados por la siguiente fórmula (1) o (2). Mediante la utilización del emulsionante, la composición de emulsión AC/AG en la que la fase oleosa conteniendo el componente (a) se emulsiona fina y establemente, puede fabricarse fácilmente. (Compuesto 1)



[0026] En la fórmula (1), R_1 es un grupo hidrocarburo que tiene de 16 a 18 átomos de carbono, y es preferiblemente un grupo saturado o grupo hidrocarburo alifático insaturado. Los ejemplos incluyen grupos palmito, estearilo, isoestearilo, oleilo y linolilo.

[0027] PO es un grupo oxipropileno, y EO es un grupo oxietileno.

[0028] En la fórmula (1), PO y EO deben unirse entre sí en forma de bloque. Cuando se unen entre sí en forma aleatoria, la estabilidad de la formulación no puede alcanzarse suficientemente. El orden de adición de oxipropileno y oxietileno no se especifica en particular. El bloque incluye no sólo bloques de dos pasos, sino también bloques de tres o más pasos.

[0029] m y n representan respectivamente el número medio de moles de adición de PO y EO, con $4 \leq m < 70$, $10 \leq n < 70$ y $m < n$.

[0030] El peso molecular del polímero de bloque de la fórmula (1) es preferiblemente 800 o mayor, y más preferiblemente 1500 o mayor. Cuando el peso molecular es inferior a 800, el efecto es bajo. Aunque el límite superior del peso molecular no puede especificarse en particular, tiende a producirse pegajosidad a medida que el peso molecular se hace mayor. Ejemplos del polímero de bloque representado por la fórmula (1) incluye Nikkol PBC44 (fabricado por Nikko Chemicals Co., Ltd.).

[0031] Como incluso una pequeña cantidad de estos polímeros en bloque puede emulsionar fina y establemente la fase oleosa que contiene el componente (a), se puede obtener la composición de emulsión AC/AG estable sin pegajosidad debida a tensioactivos. Sin embargo, cuando la cantidad de polímero de bloque es demasiado pequeña, no se puede obtener la composición de emulsión AC/AG estable. De este modo, en la composición la cantidad es preferiblemente del 0,5 al 3% en peso, más preferiblemente del 0,5 al 2% en peso, y particularmente preferible del 0,5 al 1% en peso.

[0032] En la composición de emulsión AC/AG de la presente invención, pueden estar contenidos otros ingredientes que pueden incorporarse en productos cosméticos además de los componentes esenciales descritos anteriormente en tanto que el efecto de la presente invención no se vea afectado. Por ejemplo, polvos, aceites líquidos, aceites sólidos, ceras, hidrocarburos, ácidos grasos superiores, alcoholes superiores, ésteres, siliconas, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos anfóteros, tensioactivos no iónicos, humectantes, polímeros solubles en agua, espesantes, agentes formadores de película, absorbentes de UV, dispersadores de UV, agentes secuestrantes de iones metálicos, alcoholes inferiores, alcoholes polihídricos, sacáridos, aminoácidos, aminas orgánicas, emulsiones de polímeros, ajustadores de pH, nutrientes para la piel, vitaminas, antioxidantes, auxiliares antioxidantes, perfumes y agua pueden ser incorporados cuando sea necesario.

[0033] En la composición de emulsión AC/AG de la presente invención, también pueden contener absorbentes de UV orgánicos distintos de los componentes (a1) a (a3) anteriormente descritos. Ejemplos de los mismos incluyen absorbentes de aceites UV generalmente usados en productos cosméticos. Pueden enumerarse por ejemplo, absorbentes de UV de triazina tales como bis (resorcinil) triazina y bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina; octil triazona (2,4,6-tris- [4-(2-etilhexiloxicarbonil) anilino] -1,3,5-triazina); absorbentes UV de ácido benzoico tales como ácido p-aminobenzóico (en adelante abreviadamente PABA); éster de monoglicerina de PABA, éster etílico de N, N-dipropoxi PABA, éster etílico de N, N-dietoxi-PABA, éster etílico de N, N-dimetil-PABA, éster butílico de N, N-dimetil PABA y éster etílico de N, N-dimetil PABA; absorbentes de UV de ácido antranílico tales como antranilato de homomentilo-N-acetilo; absorbentes de UV de ácido salicílico tales como salicilato de amilo, salicilato de mentilo, salicilato de homomentilo, salicilato de octilo, salicilato de fenilo, salicilato de bencilo y salicilato de p-isopropanol fenilo; absorbentes de UV de ácido cinámico tales como cinamato de octilo, 4-isopropilcinamato de etilo, metil-2,5-diisopropilcinamato, etil-2,4-diisopropilcinamato, metil-2,4-diisopropilcinamato, propil-p-metoxicinamato, isopropil-p-metoxicinamato, isoamil-p-metoxicinamato, octil-p-metoxicinamato (2-etilhexilo p-metoxicinamato), 2-etilhexil-p-metoxicinamato, ciclohexil-p-metoxicinamato, etil- α -ciano- β -fenilcinamato, 2-etilhexil- α -ciano- β -fenilcinamato y gliceril mono-2-etilhexanoil-dipara metoxicinamato; absorbentes de UV de benzofenona, tales como 2, 4-dihidroxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, 2, 2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona, 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metilbenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfonato, 4-fenilbenzofenona, 2-etilhexil-4'- fenilbenzofenona-2-carboxilato, 2-hidroxi-4 -n-octoxibenzofenona y 4-hidroxi-3-carboxibenzofenona; 3-(4'-metilbencilideno)-d, l-alcanfor; 3-bencilideno-d, 1-alcanfor; 2-fenil-5-metilbenzoxazol; 2,2'-hidroxi-5-metilfenil benzotriazol; 2-(2'-hidroxi-5'-t-octilfenil) benzotriazol; 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil) benzotriazol; dibenzaladina; dianisoilmetano; 5-(3,3-dimetil-2-norbornilideno)-3-pentano-2-ona, metilen bis-benzotriazoliltetrametilbutilfenol y 4,4-diarilbutadieno.

[0034] La composición en emulsión AC/AG de la presente invención es tal que el tamaño de partícula medio de las partículas de emulsión que contienen el componente (a) es de 800 nm o menor. Si el tamaño de partícula excede 800 nm, la sensación de uso se deteriora, y puede ocurrir una disminución en la estabilidad de formulación (separación de aceites en el tiempo, la ocurrencia de formación de crema, agregación y precipitación).

[0035] Se puede utilizar cualquier procedimiento de emulsionado utilizado en la presente invención en la medida en que las partículas de la emulsión puedan emulsionarse tan finamente que sean 800 nm o menores. No obstante sin limitarse a ellos, los ejemplos incluyen un procedimiento de emulsión a alta presión y un procedimiento de micro-emulsionado que utiliza un disolvente hidrófilo tal como un alcohol polihídrico en presencia de una pequeña cantidad de agua (o en ausencia de agua) (véase la publicación de patente japonesa examinada N° S57- 29213, publicación de patente Japonesa sin examinar N° 2006 - 182724).

[0036] Tal composición de emulsión AC/AG según la presente invención es preferiblemente una composición en la que las partículas de emulsión que tienen el tamaño medio de partícula de 800 nm o menor y que contienen octocrileno, etilhexil metoxicinamato y 4-tbutil-4'-metoxidibenzoilmetano, se dispersan en la fase acuosa que es una fase continua y siendo la fase oleosa es una fase homogénea en la que se disuelve 4-t-butil-4'-metoxibenzoilmetano.

[0037] El procedimiento de fabricación no está limitado en particular, y la composición de emulsión AC/AG se puede fabricar típicamente mediante emulsionado, utilizando (b) polímero en bloque de éter alquílico de polioxi-etileno/polioxi-alquileno, la fase oleosa en la que (a1) octocrileno, (a2) etilhexil metoxicinamato, y (a3) 4-t-butil-4'-metoxibenzoilmetano se mezclan y disuelven y la fase acuosa. En este caso, es adecuado haber añadido previamente a la fase acuosa el polímero de bloque de (b) éter alquílico de polioxi-etileno/polioxi-alquileno. En la medida en que no se produzca problema en particular alguno, se pueden incorporar otros ingredientes en la fase oleosa o acuosa dependiendo de su compatibilidad o afinidad.

[0038] La composición de emulsión AC/AG de la presente invención es aplicable en diversos cosméticos en los que se desea una función de filtro solar. Por ejemplo, es aplicable en productos cosméticos de maquillaje tales como bases de maquillaje y lápices labiales, así como lociones lechosas, cremas y pre-maquillaje.

EJEMPLOS

[0039] A continuación, la presente invención se explicará adicionalmente con referencia a ejemplos específicos. Sin embargo, la presente invención no está limitada por estos ejemplos. La cantidad se expresa en % en peso a menos

que se especifique lo contrario. Los procedimientos de evaluación utilizados en la presente invención son los siguientes.

5 Evaluación (1): Tamaño medio de partícula de la emulsión

[0040] El tamaño de partícula medio de las partículas de emulsión de cada muestra inmediatamente después de la fabricación se midió con Zetasizer Nano ZS (fabricado por Sysmex Corporation).

10 A: El tamaño medio de partícula era 800 nm o menor.

C: El tamaño medio de partícula superó los 800 nm.

Evaluación (2): Estabilidad de la emulsión

15 [0041] El aspecto de cada muestra que se había conservado a 50° C durante un mes se observó a simple vista y se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios.

A: No había flotación de aceite ni formación de crema.

B: Había ligera flotación de aceite y formación de crema.

20 C: Había flotación de aceite y formación de crema.

Evaluación (3): Sensación de uso

25 [0042] Inmediatamente tras su fabricación cada muestra producción se aplicó en cara y manos de 20 panelistas hembra y se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios con el cuestionario para ausencia de pegajosidad durante la aplicación.

A: 16 o más panelistas respondieron que no había pegajosidad.

B: 6 o más a 15 o menos panelistas respondió que no había pegajosidad.

30 C: 5 panelistas o menos respondieron que no había pegajosidad.

Evaluación (4): Estabilidad de solubilidad

35 [0043] Se disolvieron los aceites de cada muestra. Después de haber sido conservados a 0° C durante un mes, el precipitado se observó a simple vista y se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios.

A: No precipitaron cristales o materia insoluble.

B: Precipitaron ligeramente cristales y materia insoluble.

40 C: Precipitaron cristales y materia insoluble.

Evaluación (5): Capacidad de protección UV

45 [0044] La capacidad de protección UV de cada muestra inmediatamente después de la fabricación se midió con SPECTRO PHOTOMETER U-4100 in vitro (fabricado por Hitachi, Ltd.) y se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios.

A: La absorbancia a 310 nm fue mayor que la de una muestra de referencia presentando un valor de medición in vivo de SPF 16.

50 C: La absorbancia a 310 nm fue menor que la de una muestra de referencia que presentaba el valor de medición in vivo de SPF 16.

EJEMPLO DE PRUEBA 1 Tamaño particular de emulsión

55 [0045] Las composiciones de emulsión AC/AG con las composiciones de mezcla mostradas en la tabla 1 se prepararon mediante el siguiente procedimiento de fabricación. A continuación, se evaluó cada muestra con los procedimientos de evaluación descritos anteriormente (1) a (4). Mientras tanto, con respecto al procedimiento de evaluación (1), la medición se llevó a cabo por el procedimiento descrito anteriormente, y los resultados se indican como valores numéricos específicos. El resultado se muestra en la tabla 1.

60 • Procedimiento de fabricación 1

(Parte 1)

65 [0046] Se mezcló una porción del componente (1) y los componentes (7) y (8), y se añadió gradualmente al componente (6). La mezcla fue emulsionada. La mezcla en la que se disolvieron los componentes (3) a (5), componentes (10) a (12) y componente (16) y se añadió a la emulsión. La mezcla fue emulsionada y, de este modo, se obtuvo la parte 1.

(Parte 2)

[0047] Se disolvió una porción del componente (1) y los componentes (13) a (15) y se añadió a la misma una mezcla preparada disolviendo y mezclando los componentes (2) y (17). La mezcla se mezcló, y así se obtuvo una parte 2.

[0048] La parte 1 se dispersó uniformemente en la parte 2, y se añadió una mezcla de una porción del componente (1) y del componente (9) preparada por dispersión acuosa. Así, se obtuvo una composición de emulsión AC/AG deseada.

• Procedimiento de fabricación 2

(Parte 1)

[0049] Se disolvieron y mezclaron los componentes (3) a (5), los componentes (10) a (12) y el componente (16). La mezcla y el componente (6) se mezclaron, y así se obtuvo una parte 1.

(Parte 2)

[0050] Se mezclaron una mezcla preparada mezclando una parte del componente (1) y los componentes (7) y (8) y una mezcla preparada mezclando una porción del componente (1) y los componentes (13) a (15). A continuación, se añadió una mezcla preparada disolviendo y mezclando los componentes (2) y (17). Se realizó la mezcla, obteniendo así una parte 2.

[0051] La parte 1 se dispersó uniformemente en la parte 2, y se añadió una mezcla de una parte del componente (1) y del componente (9) preparada por dispersión acuosa. Así, se obtuvo una composición de emulsión AC/AG deseada.

[Tabla 1]

Nº	Ejemplo de prueba	1-1	1-2
1	Agua	Equilibrio	Equilibrio
2	Etanol	6	6
3	Octocrileno	5	5
4	Etilhexil metoxicinamato	4,996	4,996
5	4-t-butil-4'-metoxidibenzoilmetano	2	2
6	Éter cetílico de POE(20) POP(9)	0,8	0,8
7	Dipropilenglicol	3	3
8	Glicerina	1	1
9	Sílice	1	1
10	Disisopropil sebacato	2	2
11	Caprilil meticona	2	2
12	Ácido isoesteárico	0,2	0,2
13	Carbomero K	0,131	0,131
14	Copolímero (ácido acrílico/acrilato de alquilo (C10-30))	0,066	0,066
15	Edetato trisódico	0,02	0,02
16	BHT	0,004	0,004
17	Fenoxietanol	0,5	0,5
	Procedimiento fabricación	Procedimiento fabricación 1	Procedimiento fabricación 2
	Tamaño partícula de emulsión medio (nm)	581	938
	Estabilidad de emulsión	A	C
	Sensación de uso (sin pegajosidad al aplicarla)	A	B
	Estabilidad de solubilidad	A	A

*:PERMULEN TR-2 (fabricada por BF Goodrich)

[0052] De acuerdo con la tabla 1, se encontró que cuando el tamaño de partícula de la emulsión es grande como en el caso del ejemplo de prueba 1-2, incluso en la misma composición, la emulsión presenta una sensación de ligera pegajosidad durante la aplicación sobre la piel y la estabilidad de la emulsión era también insuficiente.

[0053] Como resultado de las investigaciones realizadas por los presentes inventores, se puso de manifiesto que cuando el tamaño medio de partícula de las partículas de emulsión es de 800 nm o menor, se puede obtener una composición de emulsión AC/AG que tiene una excelente estabilidad de emulsión y facilidad de uso.

EJEMPLO DE PRUEBA 2 Cantidad de tensioactivo

[0054] Se prepararon composiciones de emulsión AC/AG con el mismo procedimiento del ejemplo de prueba 1-1, excepto el cambio de las cantidades de polímero de bloque [éter cetílico de POE (20) POP (8)] como emulsionante. A continuación, se evaluó cada muestra en los procedimientos de evaluación (1) a (4) descritos anteriormente. El resultado se muestra en la tabla 2.

[TABLA 2]

Ejemplo de prueba	1-1	2-1	2-2
Éter de cetilo de POE(20)POP(8)	0,8	0,4	3,1
Tamaño partícula de emulsión medio	A	A	A
Estabilidad de emulsión	A	B	A
Sensación de uso (sin pegajosidad al aplicarla)	A	A	C
Estabilidad de solubilidad	A	A	A

5 **[0055]** De acuerdo con la tabla 2, se encontró que la estabilidad de emulsión tiende a disminuir cuando la cantidad de polímero en bloque es demasiado pequeña. Cuando el polímero de bloque está contenido en exceso, se produce una sensación de pegajosidad durante la aplicación.

[0056] A partir de estos resultados, la cantidad de polímero de bloque en la composición de emulsión AC/AG de la presente invención, es preferiblemente del 0,5 al 3% en peso, más preferiblemente del 0,5 al 2% en peso, y particularmente preferiblemente del 0,5 al 1% en peso.

10 **[0057]** Según la presente invención, como se muestra en la tabla 2, es posible que una gran cantidad de absorbente de UV orgánico soluble en aceite (por ejemplo, el 10% en peso o más) se emulsiona establemente con el uso de una cantidad extremadamente pequeña de emulsionante (por ejemplo, el 1% en peso o menor) para así proporcionar una composición de emulsión AC/AG excelente en capacidad de protección UV, estabilidad de formulación y sensación en uso.

15 EJEMPLO DE PRUEBA 3 Tipo de tensioactivo

20 **[0058]** Se prepararon composiciones de emulsión AC/AG con el mismo procedimiento del ejemplo de prueba 1-1, excepto para cambiar los tipos de polímero de bloque [éter cetílico de POE (20) POP (8)] como emulsionante. A continuación, cada muestra se evaluó en los procedimientos de evaluación (1) a (4) descritos anteriormente. El resultado se muestra en la tabla 3.

[TABLA 3]

Ejemplo de prueba	1-1	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10
Éter cetílico POE(20)POP(8) [HLB=12,5]	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Éter dimetílico POE(50)POP(40) [HLB=17]	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Éter dimetílico POE(35)POP(40) [HLB=12]	-	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-
Éter behenílico POE(30) [HLB=18]	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-
Isoesteárate de glicerilo POE(60) [HLB=18,3]	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-	-
Aceite de ricino hidrogenado POE (60) [HLB=14,6]	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-
Aceite de ricino hidrogenado POE (100) [HLB=16,5]	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-
Fitoesterol POE(30) [HLB=18]	-	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-
Colestanol POE(30) [HLB=17]	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-
Monoesteárate de sorbitan POE(20) [HLB=14,9]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	-
Monolaurato de sorbitan POE(20) [HLB=16,9]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8
Tamaño de partícula medio	A	A	C	C	C	C	C	C	C	C	C
Estabilidad de emulsión	A	A	B	B	B	B	B	B	B	C	C
Sensación de uso (sin pegajosidad al aplicarla)	A	A	B	B	B	B	B	B	B	C	C
Estabilidad de solubilidad	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

25 **[0059]** De acuerdo con la tabla 3, con polímero de bloque de éter alquílico de polioxietileno/polioxialquileo del ejemplo de prueba 1-1 o 3-1, se encontró que las partículas de emulsión que contenían el componente (a) podían emulsionarse fácilmente eran de 800 nm o menores para obtener la composición de emulsión AC/AG excelente en estabilidad de formulación y sensación de uso. Sin embargo, con polímero de bloque de éter alquílico de polioxietileno/ polioxialquileo del ejemplo de prueba 3-2 o los otros tensioactivos no iónicos, incluso cuando se utilizó el tensioactivo con HLB en el mismo intervalo, era difícil obtener tal composición de emulsión AC/AG.

EJEMPLO DE PRUEBA 4 Número medio de moles de adición de EO y PO de polímero de bloque de éter alquílico de polioxietileno/polioxialquileno.

[0060] Se llevó a cabo una investigación sobre los detalles del polímero de bloque de éter alquílico de polioxietileno/polioxialquileno que era capaz de emulsionar las partículas de emulsión que contienen el componente (a) de 800 nm o menor.

5 **[0061]** Se prepararon composiciones de emulsión AC/AG con el mismo procedimiento del ejemplo de prueba 1-1, con la excepción del cambio del número medio de moles de adición m de EO y/o el número de moles de adición medio n de PO de polímero de bloque [éter cetílico de POE (20)POP (8)] (C₁₆H₃₃O-(PO)_m-(EO)_n-H) como emulsionante. A continuación, se evaluó cada muestra en el procedimiento de evaluación (1) descrito anteriormente. El resultado se muestra en la tabla 4.

10

[TABLA 4]

		Número de moles de adición de EO			
		1	5	10	20
Número de moles de adición de PO	1	C	C	C	C
	2	C	C	C	C
	4	C	C	A	A
	8	C	C	A	A

15

[0062] Según la tabla 4, se puso de manifiesto que cuando el número molar de adición de EO es menor de 10 o el número molar de adición de PO es menor de 4, el tamaño medio de partícula de las partículas de emulsión de la muestra supera 800 nm. Además, como resultado de un nuevo estudio, se puso de manifiesto que cuando el número molar de adición de EO o el número molar de adición de PO es 70 o mayor, la manejabilidad se deteriora.

[0063] A partir de estos resultados, es necesario un polímero en bloque de éter alquílico de polioxietileno/polioxialquileno representado por la fórmula R₁O-(PO)_m-(EO)_n-H que satisfaga 4 ≤ m < 70, 10 ≤ n < 70 y m < n.

20

EJEMPLO DE PRUEBA 5 Relación de mezcla del 4-t-butil-4'-metoxibenzoilmetano

[0064] Se prepararon composiciones de emulsión AC/AG con el mismo procedimiento del ejemplo de ensayo 1-1, excepto cambiando la cantidad de 4-t-butil-4'-metoxibenzoilmetano. A continuación, se evaluó cada muestra con el procedimiento de evaluación (4) descrito anteriormente. El resultado se muestra en la tabla 5.

25

[TABLA 5]

Ejemplo de prueba	5-1	1-1	5-2
Octocrileno	5	5	5
Etilhexil metoxicinamato	4,996	4,996	4,996
4-t-butil-4'-metoxidibenzoilmetano	0,5	2	5,1
(a1)+(a2):(a3)	19,99:1	4,998:1	1,961:1
Estabilidad de solubilidad	A	A	B

30

[0065] Según la tabla 5, cuando se incorpora 4-t-butil-4'-metoxibenzoilmetano en una fase oleosa que contiene octocrileno y etilhexil metoxicinamato, el 4-t-butil-4'-metoxibenzoilmetano puede disolverse en gran cantidad.

[0066] Sin embargo, como en el caso del ejemplo de prueba 5-2, si la relación de mezcla entre octocrileno y etilhexil metoxicinamato y 4-t-butil-4'-metoxidibenzoilmetano es superior a 2:1, la solubilidad se hace gradualmente peor.

[0067] Por consiguiente, en la presente invención, el valor de la cantidad {(a1)+ de (a2)}/cantidad de (a3), es preferiblemente 2 o más y particularmente preferible 4,5 o más.

35

EJEMPLO DE PRUEBA 6 Cantidad de absorbente de UV orgánico

[0068] Se prepararon composiciones de emulsión AC/AG con el mismo procedimiento del ejemplo de prueba 1-1, excepto para cambiar las cantidades de absorbentes de UV orgánicos. A continuación, se evaluó cada muestra con los procedimientos de evaluación (1) a (5) descritos anteriormente. El resultado se muestra en la tabla 6.

40

[TABLA 6]

Ejemplo de prueba	6-1	6-2	5-1	1-1	6-3	5-2	6-4
Octocrileno	1	5	5	5	5	5	10,1
Etilhexil metoxicinamato	4,996	1	4,996	4,996	7,6	4,996	4,996
4-t-butil-4'-metoxidibenzoilmetano	2	2	0,5	2	2	5,1	2
Cantidad total absorbentes UV orgánicos	7,996	8	10,496	11,996	14,6	15,096	17,096
Tamaño partícula de emulsión medio	A	A	A	A	A	A	A
Estabilidad de emulsión	A	A	A	A	B	B	B

ES 2 641 301 T3

Sensación de uso (sin pegajosidad al aplicarla)	A	A	A	A	B	B	B
Estabilidad de solución	C	C	A	A	A	B	A
Capacidad de protección UV	C	C	C	A	A	A	A

[0069] De acuerdo con la tabla 6, todas las muestras a las que se incorporaron diversas cantidades de absorbentes de UV orgánicos, tenían un tamaño medio de partícula de emulsión de 800 nm o menor (por ejemplo, el tamaño era 483 nm en el ejemplo de prueba 5-1 y 522 nm en el ejemplo de prueba 5-2).

5 **[0070]** Sin embargo, como en los casos de los ejemplos de prueba 6-1, 6-2 y 5-1, cuando las cantidades de los absorbentes de UV orgánicos eran pequeñas, se producía una composición que tenía una estabilidad de emulsión satisfactoria, pero tenía una escasa capacidad de protección UV.

10 **[0071]** Además, se encontró que, como en los casos de los ejemplos de prueba 6-3, 6-4 y 5-2, cuando los absorbentes de UV orgánicos estaban contenidos en exceso, se producía pegajosidad y una disminución en la estabilidad de emulsión.

[0072] Por consiguiente, en la composición de emulsión AC/AG de la presente invención, es preferible que la cantidad de octocrileno sea el 10% en peso o menor, la cantidad de etilhexil metoxicinamato sea el 7,5% en peso o menor y siendo la cantidad de 4-t-butil-4'-metoxidibenzoilmetano el 5% en peso o menor.

15 **[0073]** También, considerando la capacidad de protección UV, las cantidades totales de absorbentes de UV orgánicos son preferiblemente el 8% en peso o más, más preferiblemente el 9% en peso o más, y particularmente preferible el 10,5% en peso o más.

REIVINDICACIONES

1. Composición de emulsión de Ac/Ag que comprende los siguientes componentes (a) y (b):
 (a) absorbentes UV orgánicos comprendiendo los siguientes componentes (a1), (a2) y (a3):

5

- (a1) octocrileno;
- (a2) etilhexil metoxicinamato,
- (a3) 4-t-butil-4'-metoxidibenzoilmetano; y

10

(b) un polímero de bloque de éter alquílico de polioxietileno/polioxialquileo representado por la siguiente fórmula (1);
 (Compuesto 1)



15

en la que R₁ es un grupo hidrocarbonado que tiene de 16 a 18 átomos de carbono; PO es un grupo oxipropileno; EO es un grupo oxietileno, siendo añadidos PO y EO uno y otro en forma de bloque; y representando respectivamente m y n el número molar de adición medio de PO y de EO, 4 ≤ m < 70, 10 ≤ n < 70, y m < n.

20

2. Composición de emulsión Ac/Ag de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la cantidad de componente (a) es el 8% en peso o mayor.

3. Composición de emulsión Ac/Ag de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la cantidad de componente (b) es del 0,5 al 3 en peso.

25

4. Composición de emulsión Ac/Ag de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la cantidad de componente (a1) es del 1 al 10% en peso, la cantidad de componente (a2) es del 1 al 7,5% en peso y la cantidad de componente (a3) es del 0,5 al 5% en peso.

30

5. Producto cosmético de protección solar que consta de la emulsión Ac/Ag de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

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

Documentos de patente citados en la descripción

- JP 2007106715 A [0007]
- JP 2010024161 A [0008]
- US 2004166072 A1 [0009]
- EP 2181697 A [0010]
- WO 2007122822 A [0010]
- JP S5729213 B [0035]
- JP 2006182724 A [0035]

10