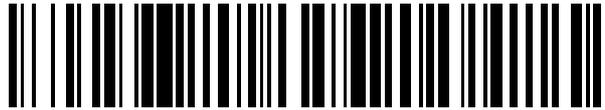


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 212**

51 Int. Cl.:

<b>C09C 1/04</b>	(2006.01)
<b>C09C 1/36</b>	(2006.01)
<b>A61K 8/27</b>	(2006.01)
<b>A61Q 17/04</b>	(2006.01)
<b>C08L 53/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2009 PCT/US2009/003526**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2009 WO09151623**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2009 E 09762919 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 2297040**

54 Título: **Composición de protección solar**

30 Prioridad:

**13.06.2008 US 131982**

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

**11.04.2018**

73 Titular/es:

**EDGEWELL PERSONAL CARE BRANDS, LLC  
(100.0%)  
1350 Timberlake Manor Parkway  
Chesterfield, MO 63017, US**

72 Inventor/es:

**SPAULDING, LAURA, A.;  
PATTILLO, A., CHRISTOPHER y  
SCOTT, PATRICIA, L.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 663 212 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 protección solar

### Antecedentes de la descripción

1. Campo de la descripción

5 La presente descripción se refiere a mejorar la fotoconductividad y/o el factor de protección solar (SPF) de los semiconductores. En particular, la presente descripción se refiere a mejorar estas propiedades de los semiconductores dispersándolos con compuestos químicos que tienen múltiples grupos fenilo, en un aceite vehicular orgánico polar.

2. Descripción de la técnica relacionada

10 La fotoconductividad de un semiconductor se refiere a la capacidad del material para volverse más conductor cuando se expone a la luz. Por tanto, mejorar la fotoconductividad del semiconductor puede mejorar su rendimiento en una variedad de aplicaciones electrónicas. Algunos semiconductores son también útiles como agentes activos de protección solar. En el campo de la protección solar, siempre es un objetivo usar menos material activo de protección solar manteniendo al mismo tiempo un nivel deseado de SPF, o lograr un SPF global muy alto. Por tanto, existe la necesidad de una forma de mejorar la fotoconductividad y/o el SPF de materiales semiconductores.

15 El documento 2005/004274 describe una composición gelificada que comprende metoxicinamato de octilo como un aceite vehicular, óxido de zinc y KRATON® G1650 y su uso en composiciones de protección solar.

### Compendio de la descripción

20 La presente descripción proporciona por tanto dispersiones y composiciones que mejoran la fotoconductividad y/o el SPF de los semiconductores.

En particular, la presente invención se refiere a las realizaciones siguientes:

1. Una composición de protección solar, que comprende:

una dispersión, en donde dicha dispersión comprende:

25 (a) un agente activo de protección solar semiconductor que es óxido de zinc, y está presente en una cantidad de 1,00% en peso a 5,00% en peso, basado en el peso total de la composición de protección solar;

(b) un compuesto que tiene múltiples grupos fenilo, en donde dicho compuesto que tiene múltiples grupos fenilo es copolímero de bloques de etileno/butadieno/estireno, y está presente en una cantidad de 0,05% en peso a 10,00% en peso, basado en el peso total de la dispersión; y

30 (c) un aceite vehicular polar, en donde dicho aceite vehicular polar se selecciona del grupo que consiste en miristato de isopropilo, salicilato de butiloctilo, octisalato, isononanoato de isononilo, y benzoato de etilhexilo, y cualquier combinación de los mismos; y

un adicional agente activo de protección solar,

35 en donde dicho protector solar adicional se selecciona del grupo que consiste en cinamatos, homosalato, octisalato, oxibenzona, avobenzona, y octocrileno, y cualquier combinación de los mismos, y está presente en una cantidad de 3% en peso a 12% en peso, basado en el peso total de la composición.

2. La composición de protección solar de la realización 1, que comprende además uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en emulsionantes, espesantes, emolientes, ajustadores de pH, estabilizantes y formadores de película.

40 3. La composición de protección solar de la realización 1, en donde el tamaño mínimo de partícula de agregados de dicho semiconductor es 100  $\mu\text{m}$ .

4. La composición de protección solar de la realización 1, en donde dicho semiconductor está presente en una cantidad de 20,00% en peso a 30,00% en peso, basado en el peso total de la dispersión.

5. La composición de protección solar de la realización 1, en donde dicho compuesto que tiene múltiples grupos fenilo está presente en una cantidad de 0,10% en peso a 5% en peso, basado en el peso total de la dispersión.

45 6. La composición de protección solar de la realización 1, en donde dicho aceite vehicular polar está presente en una cantidad de 65,00% en peso a 99,50% en peso, basado en el peso total de la dispersión.

7. La composición de protección solar de la realización 6, en donde dicho aceite vehicular polar está presente en una

cantidad de 75,00% en peso a 95,00% en peso, basado en el peso total de la dispersión.

### Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un dibujo conceptual de una dispersión de la presente descripción;

Las Figs. 2-4 muestran datos de absorción UV para varias dispersiones de la presente descripción;

5 Las Figs. 5-7 muestran los datos de absorción UV de las Figs. 2-4, respectivamente, enfocados en el intervalo UVA; y

Las Figs. 8-11 muestran gráficos que ilustran los tamaños de partícula de agregados de los semiconductores cuando están en algunas de las dispersiones de la presente descripción.

### Descripción detallada de la exposición

10 La presente descripción ha descubierto inesperadamente que cuando un semiconductor, tal como óxido de zinc, se combina con compuestos que contienen múltiples (es decir, al menos dos) grupos fenilo, la fotoconductividad y el SPF del semiconductor se mejoran significativamente. Esto es contrario al conocimiento común de cómo promover estas características. Anteriormente se pensaba que para mejorar la fotoconductividad o el SPF tendrían que añadirse dopantes a la estructura reticular cristalina del semiconductor. En cambio, la presente descripción ha descubierto que se puede aumentar la fotoconductividad y el SPF combinando el semiconductor con los compuestos

15 anteriormente mencionados que tienen múltiples grupos fenilo (en adelante "compuestos fenílicos"), en una dispersión. Por tanto, la fotoconductividad y el SPF de un semiconductor pueden mejorarse sin someterse a procesos de dopaje complicados y costosos. Esto da como resultado que se requiere menos material semiconductor para una aplicación particular, o da lugar a dispersiones y composiciones que tienen valores altos de SPF que anteriormente no se creían posibles.

20 La presente descripción proporciona así una dispersión que comprende el semiconductor, el compuesto fenílico, y el aceite vehicular polar como disolvente. El semiconductor es óxido de zinc. El semiconductor está presente en una cantidad de 1% en peso a 5% en peso, basado en el peso total de la composición de protección solar. El óxido de zinc usado en la presente invención se puede adquirir de varios proveedores, tales como Advanced Nanotech, the Umicore Group, o BASF.

25 El compuesto fenílico es un copolímero de bloques de etileno/butadieno/estireno (disponible como Kraton® 1650, de Kraton® Polymers). El compuesto fenílico está presente en una cantidad de 0,05% en peso a 10,00% en peso, o 0,10% en peso a 5% en peso, basado en el peso total de la dispersión. El compuesto fenílico también puede estar presente exactamente en esas cantidades, es decir, 0,05% en peso a 10,00% en peso, o 0,10% en peso a 5% en peso, basado en el peso total de la dispersión.

30 El aceite vehicular polar es un aceite que es adecuado para permitir que los compuestos fenílicos interactúen con los semiconductores de la manera que se analiza a continuación. El aceite vehicular polar se selecciona del grupo que consiste en miristato de isopropilo, salicilato de butiloctilo, octisalato, isononanoato de isononilo, y benzoato de etilhexilo, o cualquier combinación de los mismos. El aceite vehicular polar puede estar presente en una cantidad de 65,00% en peso a 99,50% en peso, o 75,00% en peso a 95,00% en peso, basado en el peso total de la dispersión.

35 El aceite vehicular polar puede también estar presente exactamente en esas cantidades, es decir, 65,00% en peso a 99,50% en peso, o 75,00% en peso a 95,00% en peso, basado en el peso total de la dispersión.

Sin estar limitados por una teoría específica, se cree que el compuesto fenílico hace que una gran nube electronegativa entre en contacto con la superficie del semiconductor, causando así un aumento en la fotoconductividad y/o SPF del semiconductor. Tradicionalmente, los semiconductores se dopan a menudo con el fin

40 de ayudar a los electrones que residen en las bandas de valencia del material semiconductor cruzar la banda prohibida a las bandas de conducción cuando el semiconductor se expone a la luz, lo que mejora la conductividad del semiconductor. El dopante dona electrones de valencia, facilitando así la migración a través de la banda prohibida.

45 Sin embargo, en las dispersiones de la presente descripción no hay necesidad de dopar el semiconductor. Los compuestos fenílicos actúan como dopantes externos al semiconductor, a diferencia de los dopantes tradicionales (denominados a veces dopantes "extrínsecos"), que estarían ubicados dentro de la red cristalina del semiconductor. La gran nube electronegativa proporcionada por el compuesto fenílico puede facilitar el "salto" de electrones de valencia a las bandas de conducción, en parte porque en algunos semiconductores no hay orbitales electrónicos en la región de banda prohibida. Además, esta nube fuertemente electronegativa y relativamente grande tiene la

50 capacidad de polarizar los orbitales-d llenos en algunos semiconductores, distorsionando así los orbitales y afectando finalmente a la región de banda prohibida, facilitando así el flujo de electrones. Es posible que los compuestos fenílicos puedan actuar como dopantes de tipo-n (donantes de electrones) para producir el semiconductor de tipo-n. Un dibujo conceptual de esta idea se muestra en la Fig. 1.

55 Existen muchas aplicaciones para las dispersiones de la presente descripción, debido a su fotoconductividad mejorada y características del SPF. Por ejemplo, una dispersión de este tipo sería extremadamente valiosa en

cualquier número de aplicaciones electrónicas, tales como en dispositivos informáticos, teléfonos celulares, baterías, dispositivos optoelectrónicos, células fotovoltaicas, y otras. El SPF mejorado de esta dispersión es particularmente valioso en el campo del cuidado personal y composiciones de protección solar.

- 5 Para observar los efectos que las dispersiones de la presente descripción pueden tener sobre el SPF de un semiconductor, se probaron varias dispersiones diferentes, como se muestra en la Tabla 1 a continuación. Todas las dispersiones se aplicaron en una tasa de cobertura en las cantidades descritas a continuación, y se analizaron con un Analizador de Transmitancia UV Labsphere 1000S para el valor del SPF. La descripción en las Tablas I a III y V a X no es representativa de la presente invención, pero es útil para comprender la invención.

Tabla I

Composición	SPF
Miristato de isopropilo (IPM) (Control)	0,73
Kraton 1650 al 10% en IPM	0,73
Oxido de zinc (ZnO) a 0,2332 mg/cm <sup>2</sup> en IPM	8,63
ZnO a 0,2332 mg/cm <sup>2</sup> + KRATON® 1650 a 0,0932 mg/cm <sup>2</sup> + KRATON® 1650 al 10% en IPM	28,95

- 10 Por tanto, como se ha mostrado anteriormente, el polímero Kraton®1650 mejora en gran medida el SPF del óxido de zinc, cuando está en una dispersión con IPM. Este es un resultado muy inesperado. No se consideró posible mejorar el SPF de un semiconductor, tal como el óxido de zinc, con el uso de un compuesto fenílico tal como Kraton®1560, porque como se ha mostrado anteriormente, este último no tiene valor de SPF por sí mismo. Sin embargo, cuando el Kraton®1560 se añade al óxido de zinc, la dispersión resultante tiene un valor de SPF muy mejorado en comparación con una dispersión que tiene óxido de zinc solo. Las dispersiones discutidas en la presente descripción se pueden usar, por tanto, en formulaciones de protección solar, en donde proporcionarán características de SPF significativamente mejoradas. Las formulaciones resultantes de protección solar pueden tener altos valores de SPF y de absorción UVA/UVB, mientras que solo requieren cantidades más pequeñas de los materiales semiconductores en la formulación. Alternativamente, las dispersiones de la presente descripción se pueden usar para crear composiciones que tienen altos valores de SPF que previamente no se habían considerado posibles.

- 15 Las dispersiones de la presente descripción se usan combinadas en una composición de protección solar con uno o más agentes activos de protección solar adicionales distintos de los semiconductores que también funcionan como agentes activos de protección solar. El uno o más agentes activos de protección solar adicionales se seleccionan de cinamatos, homosalato, octisalato, oxibenzona, avobenzona, y octocrileno, y están presentes en una cantidad de 3% en peso a 12% en peso de la composición, o exactamente en estas cantidades, es decir, 3% en peso a 12% en peso de la composición. La composición puede comprender también uno o más aditivos, tales como emulsionantes, espesantes, emolientes, ajustadores de pH, estabilizantes, y formadores de película. La dispersión puede estar presente en la composición de protección solar de manera que la cantidad de semiconductor presente en la composición de protección solar esté entre 1,00% en peso y 5,00% en peso, o exactamente en estas cantidades, es decir, entre 1,00% en peso y 5% en peso.

- 20 Los datos siguientes ilustran además las ventajas de las dispersiones de la presente descripción. La descripción en las Tablas I a III y V a X no es representativa de la presente invención pero útil para comprender la invención.

### 35 Materiales usados

Polvo de ZnO con tamaño de partícula de 45 nm y 75 nm

Salicilato de etilhexilo (OS), salicilato de butiloctilo (BHB), benzoato de etilhexilo (EB), miristato de isopropilo (IPM), e isononanoato de isononilo (II)

#### Dispersiones

Kraton®G1650 al 5% (K, Kraton) en miristato de isopropilo (IPM)

Kraton®G1650 al 5% (K, Kraton) en benzoato de etilhexilo (EB)

Kraton®G1650 al 5% (K, Kraton) en salicilato de butiloctilo (BHB)

Kraton®G1650 al 5% (K, Kraton) en salicilato de etilhexilo (OS)

ZnO (IPM)	ZnO al 20% en miristato de isopropilo
ZnO (II)	ZnO al 20% en isononanoato de isononilo
ZnO (EB)	ZnO al 20% en benzoato de etilhexilo
ZnO (K EB)	ZnO al 20% en mezcla de Kraton®G1650 al 5%/benzoato de etilhexilo
ZnO (BHB)	ZnO al 20% en salicilato de butiloctilo
ZnO (K BHB)	ZnO al 20% en mezcla de Kraton®G1650 al 5%/salicilato de butiloctilo
ZnO (OS)	ZnO al 20% en octisalato (salicilato de etilhexilo)
ZnO (K OS)	ZnO al 20% en mezcla de Kraton®G1650 al 5%/octisalato

Para las dispersiones de ZnO, se utilizó un homogeneizador Ross para disgregar los agregados de ZnO para ayudar a maximizar la uniformidad del contenido dentro y entre las dispersiones de muestras.

Resultados de los estudios del SPF

- 5 Los resultados del SPF in-vitro compendiados en la Tabla II demuestran el efecto de la polaridad del disolvente sobre el ZnO y, sorprendentemente, el refuerzo sustancial en el SPF de la combinación del disolvente y polímero Kraton.

Tabla II Efecto de ZnO (45 nm)/Kraton/disolvente sobre el SPF in-vitro					
Muestra	SPF (unidades)				
	IPM	II	EB	BHB	OS
Pura	0,99	0,99	1,04	15,05	16,03
+ Kraton®	1,02	0,97	1,00	14,82	15,37
+ ZnO	6,84	14,37	21,58	78,88	72,80
+ Kraton + ZnO	62,46	55,11	66,16	123,48	133,04

- 10 El polímero Kraton es un material sólido que debe dispersarse en disolvente. Los datos de la Tabla II sugieren que el polímero Kraton no solamente no tiene ningún valor de SPF por sí mismo, sino que en realidad puede debilitar ligeramente el SPF del disolvente polar. La constante dieléctrica para las mezclas Kraton®/BHB y Kraton®/OS sin la presencia de ZnO es 5,21 y 5,98, respectivamente, como se muestra en la Tabla V más adelante. Por tanto, los datos de la constante dieléctrica son compatibles con la tendencia ligeramente inferior del SPF que se observa para la adición de polímero Kraton al disolvente polar.

- 15 Aunque el ZnO en las mezclas de Kraton®/disolvente sí aumenta el SPF, lo que resulta importante es el significado del aumento producido por la combinación de la estructura reticular del ZnO muy cercana a la matriz de tipo red de Kraton. Para la combinación de las dispersiones de ZnO/Kraton/BHB y ZnO/Kraton/OS, hubo un notable aumento de 8,33 y 8,66 veces en la respuesta del SPF frente a la correspondiente mezcla de Kraton/disolvente. Además, la combinación de ZnO/Kraton® frente a ZnO solo, mostró un notable aumento de unidades de SPF en 56,5% en BHB, y un aumento de 82,7% en disolventes de OS.

- 25 Los datos presentados en la Tabla III a continuación demuestran que el aumento en el SPF para las dispersiones de ZnO/Kraton®/disolvente polar fue inesperadamente sinérgico y no solo aditivo. El SPF teórico es la suma de los valores de SPF para las dispersiones para el Kraton® y ZnO individualmente. Así, por ejemplo, con la dispersión de IPM el SPF teórico sería  $1,02 + 6,84 = 7,86$ , basado en los valores de la Tabla III anterior. Sin embargo, los valores de SPF aumentaron 30-55 unidades por encima de lo que normalmente se esperaría de un efecto aditivo. El efecto sinérgico en el SPF fue +31,8% para ZnO/Kraton® en BHB, y +50,9% para ZnO/Kraton® en OS. Por tanto, la fotoconductividad del ZnO se mejora sinérgicamente mediante la combinación de Kraton® y disolvente polar.

Tabla III: Determinación del efecto aditivo frente al efecto sinérgico para SPF con ZnO in-vitro					
Muestra	SPF (unidades)				
	IPM	II	EB	BHB	OS
<b>SPF teórico</b> Disolvente + Kraton® + ZnO	7,86	15,34	22,58	93,70	88,17
<b>SPF observado</b> Disolvente + Kraton® + ZnO	62,46	55,11	66,16	123,48	133,04
<b>Diferencia en unidades de SPF</b>	<b>+54,60</b>	<b>+39,77</b>	<b>+43,31</b>	<b>+29,78</b>	<b>+44,87</b>

5 En las Figuras 2-4 se muestran ejemplos de barridos de SPF generados por el Analizador de Transmitancia UV Labsphere 1000S. El SPF se corresponde con la absorbancia en la región UVB, es decir, aproximadamente 290 nm – 320 nm. Como se muestra en las Figs. 2-4, las dispersiones de la presente descripción, tanto con el semiconductor como con el compuesto fenílico, presentan características de absorción en el UVB significativamente mejoradas en comparación con las dispersiones sin los compuestos fenólicos.

10 Un posible método para confirmar los resultados del SPF in vitro fue comparar la constante dieléctrica de las diversas dispersiones. La polaridad del disolvente puede afectar al espectro de absorción UV de los materiales activos de protección solar en que generalmente el aumento de la polaridad mejora el rendimiento de la protección solar. Por consiguiente, el conocimiento de la polaridad del disolvente expresada como la constante dieléctrica ayuda a comprender sistemas simples tales como las dispersiones enumeradas anteriormente. Es importante observar que factores distintos al tamaño de partícula afectan a la constante dieléctrica de los polvos de ZnO. Estos factores incluyen diversos defectos de la red cristalina y el dopado no deliberado. A continuación se muestra la polaridad de varios aceites vehiculares de la presente descripción.

Tabla IV. Polaridad del disolvente	
Disolvente	Constante dieléctrica
Miristato de isopropilo	3,25
Isonanoato de isononilo	3,25
Benzoato de etilhexilo	4,61
Salicilato de butiloctilo	5,27
Salicilato de etilhexilo	6,25

15 Para las pruebas de SPF in-vitro, los disolventes descritos anteriormente se aplicaron con una tasa de dosificación de 0,233 – 0,236 mg/cm<sup>2</sup> sobre placas de superficies rugosas de PMMA.

20 La determinación de la polaridad de una mezcla o una emulsión se puede realizar de diversas maneras. Por ejemplo, determinar una polaridad puede incluir medir una propiedad que es una función de la polaridad, tal como una constante dieléctrica. La medida de una constante dieléctrica de un líquido se puede realizar mediante diversos sensores, tales como sondas de inmersión, sondas de circulación y sondas de tipo copa, unidas a diversos medidores tales como los disponibles en Brookhaven Instruments Corporation de Holtsville, N.Y. (por ejemplo, el modelo BI-870) y en la Scientifica Company de Princeton, N.J. (por ejemplo, los modelos 850 y 870). Por coherencia de la comparación, preferiblemente todas las medidas para un sistema de filtro particular se realizan sustancialmente a la misma temperatura de muestra, por ejemplo mediante el uso de un baño de agua. En general, la constante dieléctrica medida de una sustancia aumentará a temperaturas más bajas y disminuirá a temperaturas más altas.

30 Los datos de la Tabla IV mostraron que la tendencia en la polaridad de las dispersiones de la presente descripción medida por la constante dieléctrica se corresponde con las tendencias observadas para el SPF, incluyendo la pequeña disminución cuando se añade Kraton al disolvente polar. Se ha de señalar que la adición de polvo de ZnO con su baja constante dieléctrica de 3,83 debería aumentar la constante dieléctrica global de las dispersiones. Para que las constantes dieléctricas de las dispersiones de ZnO/Kraton/disolvente sean de tan alta magnitud, tiene que haber un cambio en la polaridad de la dispersión a nivel molecular (red cristalina).

Tabla V. Polaridad de las dispersiones		
Medida por la constante dieléctrica		
	Constante dieléctrica	
Muestra	BHB	OS
Pura	5,27	6,25
+ Kraton	5,21	5,98
+ Kraton + ZnO	8,30	10,63
Constante dieléctrica de polvo de ZnO (sin secar): 3,83		

5 También, y bastante sorprendentemente, las dispersiones de la presente descripción presentaron un aumento significativo en la absorción del UVA entre 340 nm y 400 nm cuando se comparaban dispersiones con y sin compuestos fenílicos, como se muestra en las Figuras 5-7. Obviamente ésta puede ser una propiedad muy  
 10 beneficiosa de las composiciones de protección solar. Lo más notable fue el aumento de absorción para la región UVA1 de 360-400 nm. Aparece un pico en los espectros con un aumento inicial aproximado que comienza en 360 nm, alcanza un máximo que depende de la presencia de Kraton®, y después disminuye bruscamente a aproximadamente 370 nm, y después va decreciendo a través de 400 nm. La magnitud de la diferencia en la absorción fue sorprendente con valores que varían entre 38-93% como se muestra en la Tabla VI. La fotoconductividad definitivamente se mejoró en la región UVA en general, y especialmente en la región UVA1.

Tabla VI. Efecto de Kraton® sobre la máxima absorción en UVA1 de ZnO/disolvente						
	EB		BHB		OS	
Muestra	$\lambda$ nm	Abs. Máx.	$\lambda$ nm	Abs. Máx.	$\lambda$ nm	Abs. Máx.
ZnO	366	1,46	365	1,56	365	1,23
ZnO + Kraton	362	2,02	362	2,20	362	2,38
Diferencia		38,4%		41,0%		93,5%

15 Además de la magnitud de la absorción en la región UVA, hubo un notable y sorprendente aumento en la anchura (desplazamiento hacia el rojo) en la banda de absorción. Para caracterizar el desplazamiento hacia el rojo, se seleccionó un valor de absorción fijo de 0,5 unidades y se registró la longitud de onda correspondiente como se muestra en la Tabla VII. Los datos indicaron que la influencia de Kraton® sobre el ZnO causó un desplazamiento hacia el rojo en la longitud de onda de la absorción, expandiendo de este modo el intervalo de eficacia de absorción del ZnO en las dispersiones. En resumen, los resultados de absorción en términos de magnitud y anchura en la región de absorción UVA y UVA1 apoyan una mejora sinérgica de la fotoconductividad del ZnO.

Tabla VII. Efecto de Kraton® sobre la anchura de la absorción en el UVA1 de dispersiones de ZnO/disolvente			
Muestra	$\lambda$ nm para abs. 0,5 en EB	$\lambda$ nm para abs. 0,5 en BHB	$\lambda$ nm para abs. 0,5 en OS
ZnO	383,5	382,5	379,5
ZnO + Kraton®	384,0	384,5	385,0
Diferencia	+0,5	+2,5	+5,5

20 Para caracterizar adicionalmente la fotoconductividad de las dispersiones de ZnO, se usó un horno de microondas como una fuente de excitación de baja energía. El calentamiento dieléctrico (también conocido como calentamiento electrónico, calentamiento por radiofrecuencia, calentamiento por alta frecuencia) es el fenómeno por el cual la radiación electromagnética de ondas de radio o microondas calienta un material dieléctrico, especialmente debido a  
 25 la rotación dipolar. Las frecuencias usadas en el calentamiento dieléctrico por microondas son 918 MHz y 2450 MHz.

Los hornos de microondas domésticos utilizan 2450 MHz. Para estos estudios se utilizó un horno de microondas Panasonic de 1100 vatios de alta potencia. La irradiación de microondas induce a las partículas cargadas a migrar o rotar, lo que da como resultado la polarización de las partículas polares, y el desfase entre esta polarización y las reversiones rápidas del campo de microondas crea fricción entre las moléculas para generar calor. En los sistemas de dispersión, los electrones del ZnO y Kraton® pueden vibrar intensamente con la absorción de microondas, y los electrones en el disolvente polar pueden vibrar y rotar intensamente, generando así calor de fricción.

La cantidad de energía de microondas absorbida por una muestra dada (o carga) depende de muchos factores. Entre éstos se encuentran el tamaño de la carga, su orientación con respecto a las ondas, y las propiedades dieléctricas y térmicas del material. Dependiendo del material, las microondas pueden ser reflejadas, transmitidas, o absorbidas. La energía de microondas absorbida hace que las moléculas bipolares giren (vibren) a la velocidad de 2,45 miles de millones de ciclos por segundo. La interacción entre las moléculas dipolares rotatorias, iones y moléculas no móviles induce la fricción, que a su vez produce el calor que calienta la disolución.

El ZnO comercialmente disponible para el cuidado personal tiene defectos de tipo de red cristalina que varían significativamente de un fabricante a otro. Se sabe que el polvo de ZnO solo es transparente a la energía de microondas para transiciones electrónicas a estados excitados en la banda de conducción. Sin embargo, no es transparente a los modos vibraciones de excitación que ocurren en niveles de energía de banda de valencia más bajos, y no es transparente a la parte magnética del campo electromagnético.

Las condiciones experimentales para los estudios de microondas se realizaron de la manera más rutinaria posible para minimizar las variaciones entre los conjuntos de datos. Las muestras se expusieron a 30 segundos de energía de microondas y la temperatura se registró inmediatamente con un termómetro tipo K. Se registró el valor máximo de temperatura y el experimento se repitió en n=5 nuevas muestras para cada conjunto de datos. En estos experimentos, decidimos no secar el polvo de ZnO y usarlo como tal, porque ese es el modo de uso en la fabricación para el producto formulado. Los resultados de IR (espectroscopía infrarroja) confirmaron la presencia de moléculas de agua en el polvo de ZnO. Los datos compendiados en la Tabla VIII indicaron que la combinación de ZnO/Kraton®/disolvente polar fue sorprendentemente mucho más eficaz en la absorción de energía de microondas que cualquier componente solo. La tendencia en la absorción de energía de microondas entre las dispersiones siguió las tendencias observadas para el SPF, UVA, UVA1, y constante dieléctrica.

Tabla VIII. Absorción de energía de microondas por dispersiones de ZnO

Muestra	Temperatura máxima (°C)		
	EB	BHB	OS
Disolvente puro	55,2 ± 1,6 desv. est.	65,62 ± 1,8 desv. est.	74,8 ± 1,9 desv. est.
Disolvente + ZnO + Kraton®	106,4 ± 2,7 desv. est.	110,02 ± 3,1 desv. est.	141,4 ± 2,7 desv. est.
Polvo de Kraton®: 28,4°C ± 1,5 desv. est.			
Polvo de ZnO (sin secar): 43,2°C ± 0,8 desv. est.			

La siguiente etapa implicó añadir las mezclas de ZnO/Kraton®/BHB y ZnO/Kraton®/OS a formulaciones de protección solar para pruebas in-vitro e in-vivo para ayudar a lograr SPF máximo en condiciones de alta resistencia al agua. Aunque el SPF in-vitro se determinó usando el Labsphere 1000S que dio valores altos (poco realistas) para el SPF, fue útil como un indicador relativo para el desarrollo de la formulación. Las formulaciones se enviaron a un centro de pruebas independiente para pruebas in vivo muy resistentes al agua de acuerdo con el método esbozado en la Monografía de la Administración de Alimentos y Fármacos (FDA) para las pruebas de protección solar publicada en el Federal Register, Vol. 64, No. 98, 21 de Mayo, 1999.

Antes de este trabajo, varias formulaciones que no eran de ZnO se enviaron a un laboratorio independiente para realizar pruebas de SPF in-vivo muy resistentes al agua (VWR). Las formulaciones de protección solar que no eran de zinc eran emulsiones de aceite-en-agua que incluían los aditivos normalmente esperados de emulsionantes, espesantes, estabilizantes, formadores de película y agentes acondicionadores de la piel. En varios estudios los agentes activos de protección solar en las formulaciones incluían homosalato (10 – 12%), octisalato (5%), oxibenzona (6%), avobenzona (3%), y octocrileno (6 – 10%). Los resultados de las pruebas de SPF in-vivo de un laboratorio independiente fueron bastante sorprendentes en que se usaron cantidades menores de agentes orgánicos de protección solar junto con las dispersiones de ZnO para lograr resultados de SPF y PFA (factor de protección UVA) significativamente superiores como se muestra en la Tabla IX.

Agentes activos de protección solar	Avobenzona al 3,0% Homosalato al 10,0% Octocrileno al 6,0%	Octisalato al 5,0% Oxibenzona al 6,0% Oxido de zinc al 3,0%	
Prueba in-vivo	Método		Resultado
SPF estático	Monografía de la FDA	3 sujetos, eficacia en el UVB	115 ± 5 unidades de SPF
SPF VWR	Monografía de la FDA	20 sujetos, eficacia en el UVB	102,63 promedio 100,33 al 95% de nivel de confianza
PFA	Método de la JCIA (Asociación Japonesa de la Industria Cosmética)	10 sujetos, eficacia en el UVA	45,58 promedio 40,87 al 95% de nivel de confianza

Otro indicador del rendimiento es la eficacia de la protección solar, que es una relación de unidades de SPF a la cantidad de agentes activos de protección solar. El producto comercialmente disponible con niveles algo similares de agentes activos de protección solar orgánicos y sin agentes activos de protección solar de óxido metálico tiene generalmente un valor de SPF VWR de 80 – 85, produciendo una eficacia de protección solar de 2,4 – 2,5:1. Estos productos que no son de zinc contienen niveles de homosalato al 12 – 15%. La eficacia de protección solar en las composiciones de protección solar de la presente descripción, que contienen una combinación de filtros UV orgánicos y dispersiones de óxido de zinc exclusivas, fue un sorprendente 3,0:1. La formulación de protección solar SPF VWR 100 que contiene ZnO es el único producto combinado con filtros orgánicos de protección solar y óxido metálico que logra tener un SPF notable y sorprendentemente alto en condiciones de prueba resistentes al agua y la absorción más ancha en el espectro UVR. Esta relación de eficacia de protección solar demostró el valor de rendimiento del “producto final” y haber mejorado la fotoconductividad de los semiconductores.

Otra ventaja de las dispersiones de óxido de zinc es que el sistema permite que los cristales de óxido de zinc permanezcan como agregados con tamaños de partícula superiores a 100 µm. Esto es significativo debido a las preocupaciones planteadas sobre las partículas de tamaño nanométrico. Los resultados de los análisis de los tamaños de partícula usando un Horiba LA-920 indicaron que no hay nanopartículas presentes en las dispersiones o en la formulación terminada. Una comparación de las Figuras 8-11 indicó la presencia de un pico asociado con el ZnO cuando se comparan muestras de ZnO con la muestra de control que es la emulsión de aceite-en-agua sin presencia de ZnO. El primer tamaño de partícula registrado para cada muestra se presenta en la Tabla X.

Muestra	Tamaño de partícula (nm)
Dispersión de ZnO/Kraton®/BHB	197
Dispersión de ZnO/Kraton®/OS	172
Emulsión de O/W (aceite/agua) con dispersiones de ZnO	259
Emulsión de O/W (aceite/agua) sin ZnO, con Kraton/disolventes	766

20

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de protección solar, que comprende:  
una dispersión, en donde dicha dispersión comprende:
- 5 (a) un agente activo de protección solar semiconductor que es óxido de zinc, y está presente en una cantidad de 1,00% en peso a 5,00% en peso, basado en el peso total de la composición de protección solar;
- (b) un compuesto que tiene múltiples grupos fenilo, en donde dicho compuesto que tiene múltiples grupos fenilo es copolímero de bloques etileno/butadieno/estireno, y está presente en una cantidad de 0,05% en peso a 10,00% en peso, basado en el peso total de la dispersión; y
- 10 (c) un aceite vehicular polar, en donde dicho aceite vehicular polar se selecciona del grupo que consiste en miristato de isopropilo, salicilato de butiloctilo, octisalato, isononanoato de isononilo, y benzoato de etilhexilo, y cualquier combinación de los mismos; y
- un adicional agente activo de protección solar,
- en donde dicho protector solar adicional se selecciona del grupo que consiste en cinamatos, homosalato, octisalato, oxibenzona, avobenzona, y octocrileno, y cualquier combinación de los mismos, y está presente en  
15 una cantidad de 3% en peso a 12% en peso, basado en el peso total de la composición.
2. La composición de protección solar de la reivindicación 1, que además comprende uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en emulsionantes, espesantes, emolientes, ajustadores de pH, estabilizantes, y formadores de película.
3. La composición de protección solar de la reivindicación 1, en donde el tamaño mínimo de partícula de agregado de dicho semiconductor es 100  $\mu\text{m}$ .
- 20 4. La composición de protección solar de la reivindicación 1, en donde dicho semiconductor está presente en una cantidad de 20,00% en peso a 30,00% en peso, basado en el peso total de la dispersión.
5. La composición de protección solar de la reivindicación 1, en donde dicho compuesto que tiene múltiples grupos fenilo está presente en una cantidad de 0,10% en peso a 5% en peso, basado en el peso total de la dispersión.
- 25 6. La composición de protección solar de la reivindicación 1, en donde dicho aceite vehicular polar está presente en una cantidad de 65,00% en peso a 99,50% en peso, basado en el peso total de la dispersión.
7. La composición de protección solar de la reivindicación 6, en donde dicho aceite vehicular polar está presente en una cantidad de 75,00% en peso a 95,00% en peso, basado en el peso total de la dispersión.

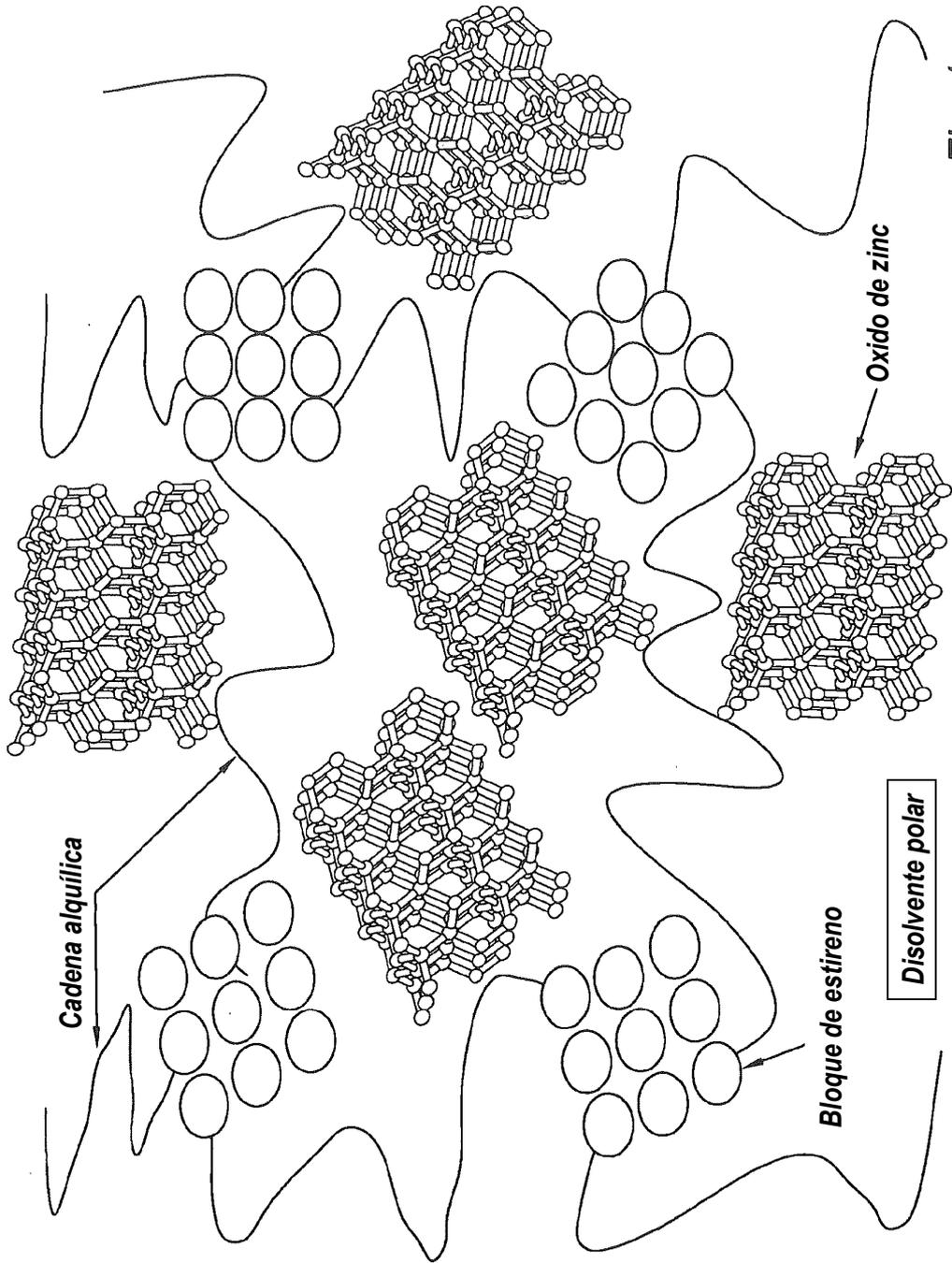
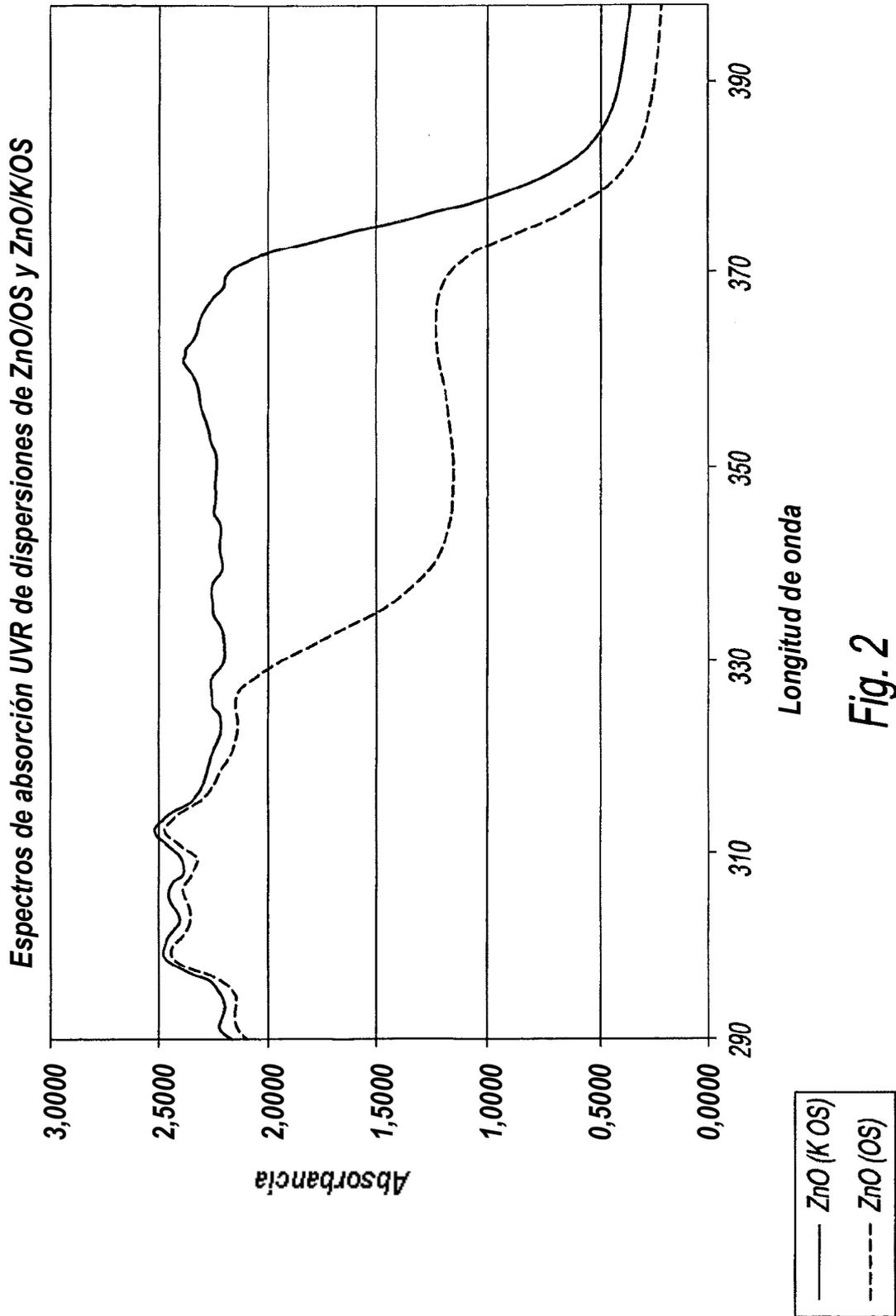
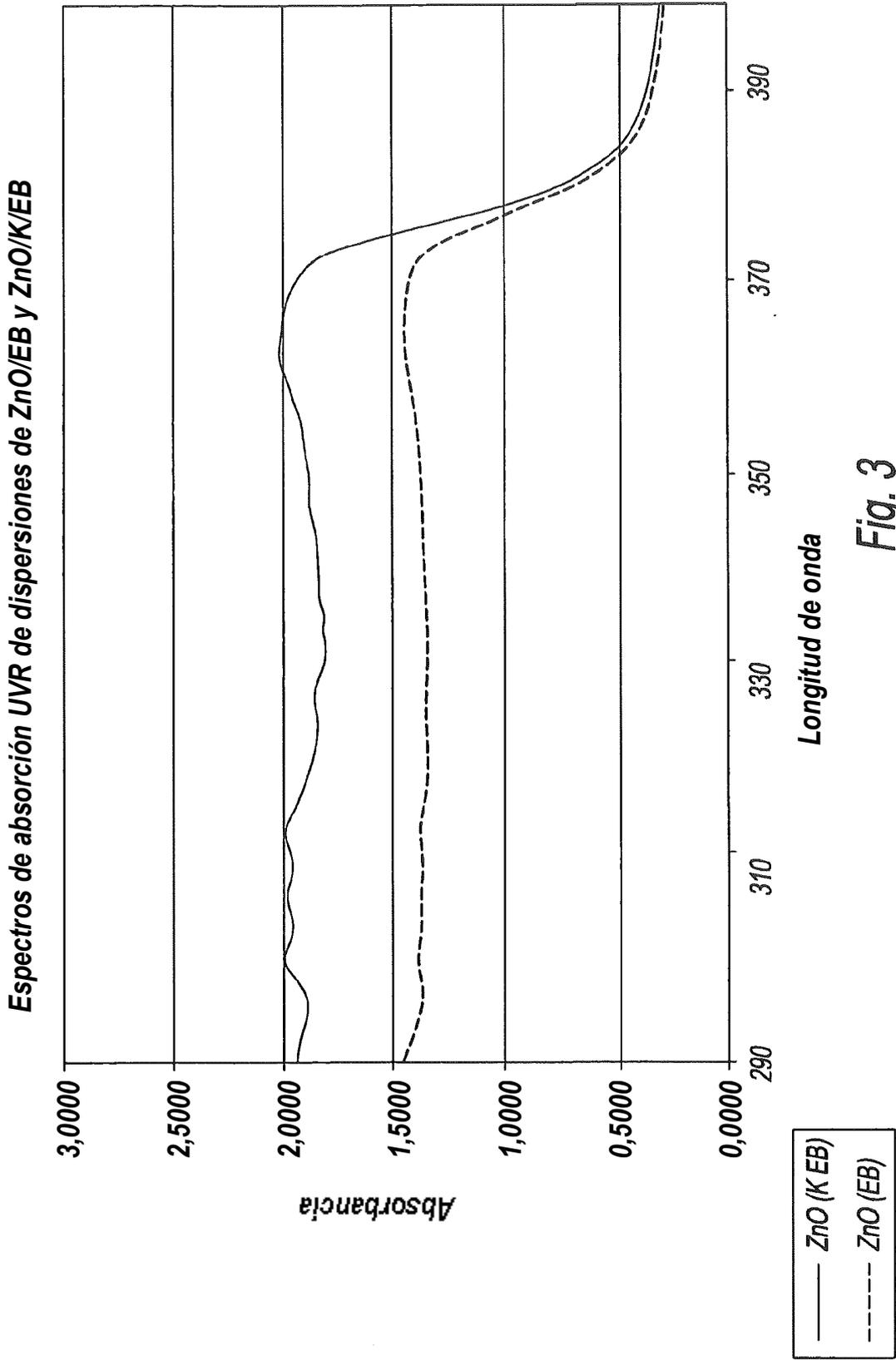


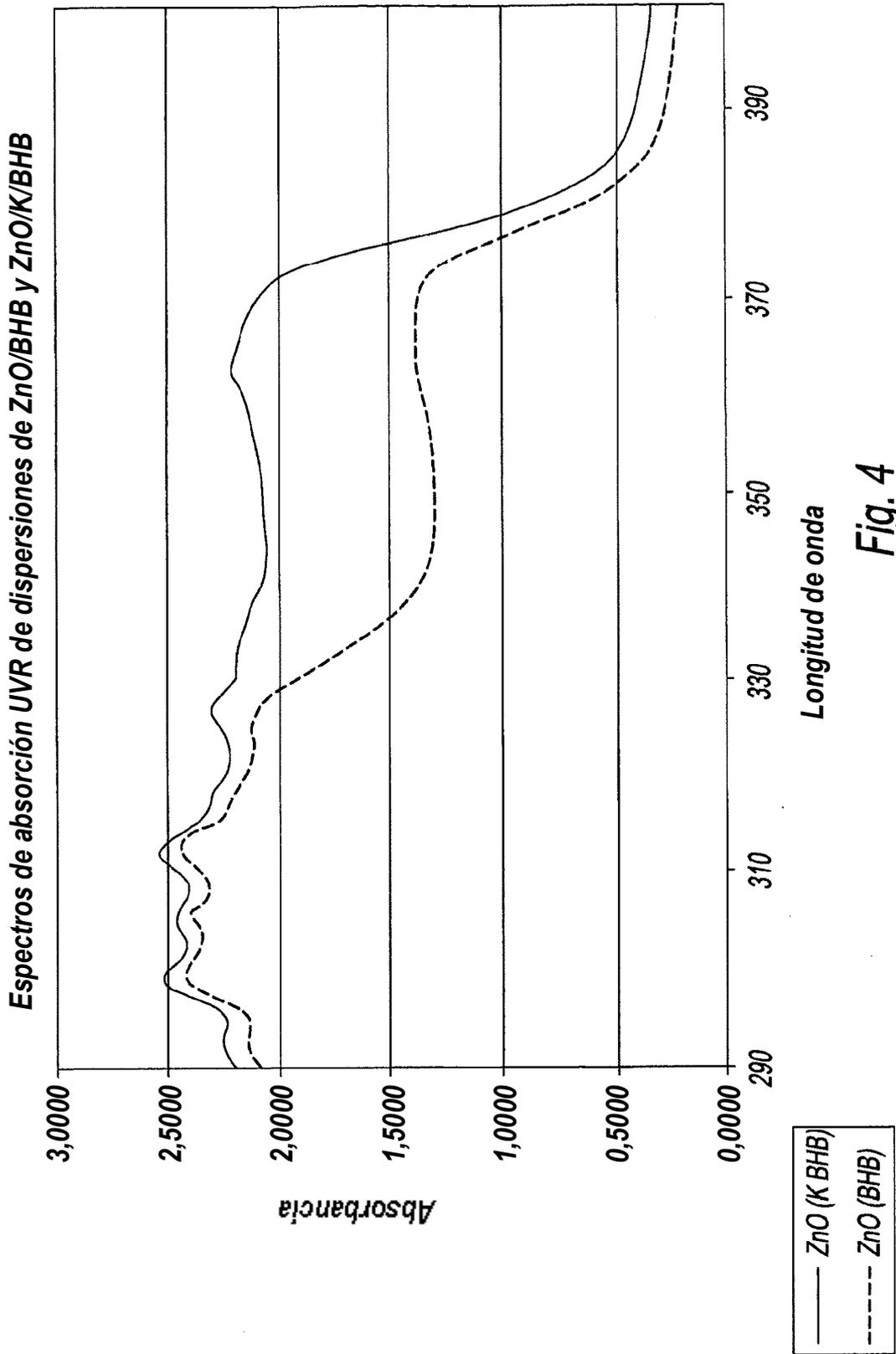
Fig. 1

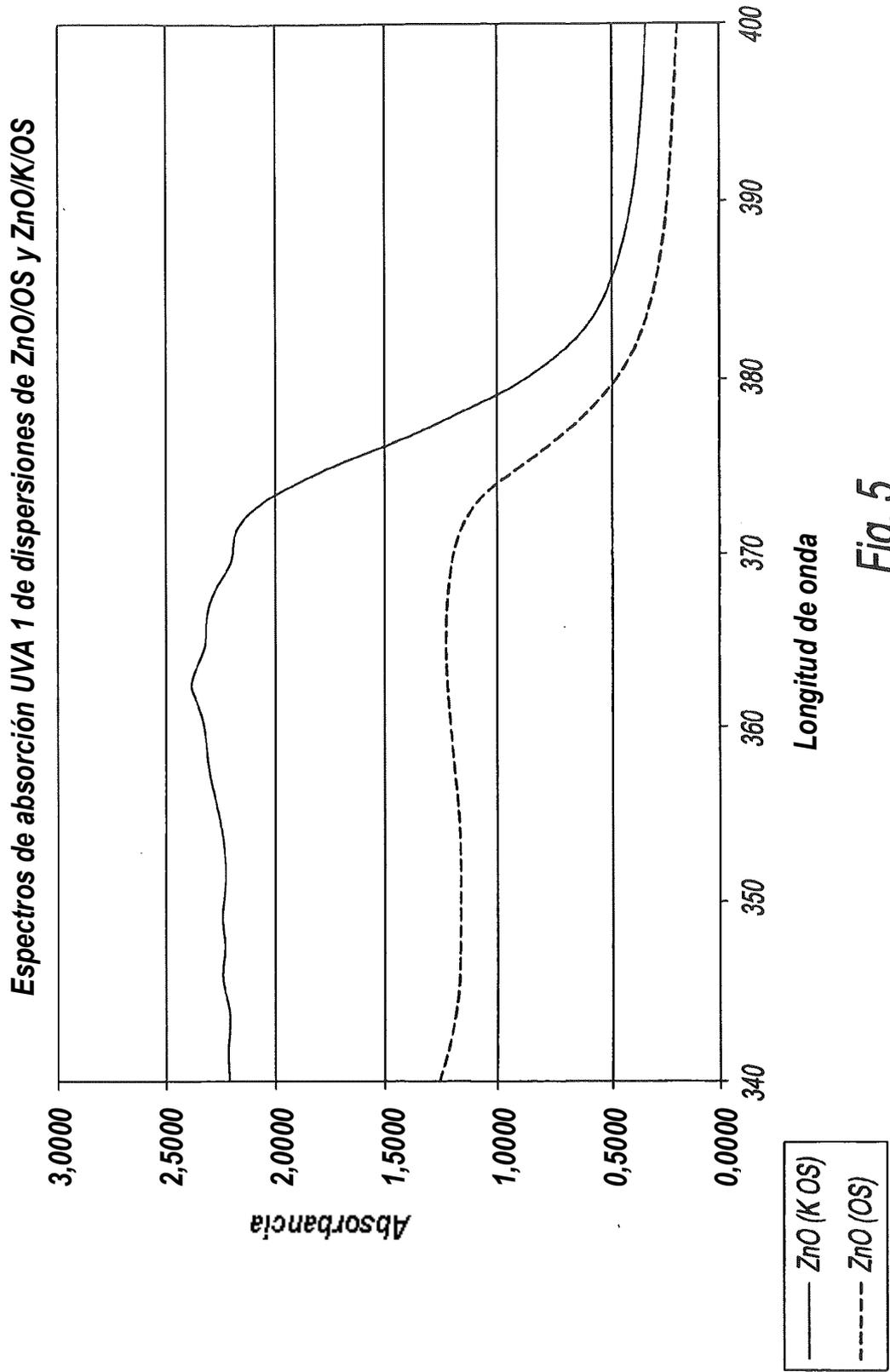


**Fig. 2**

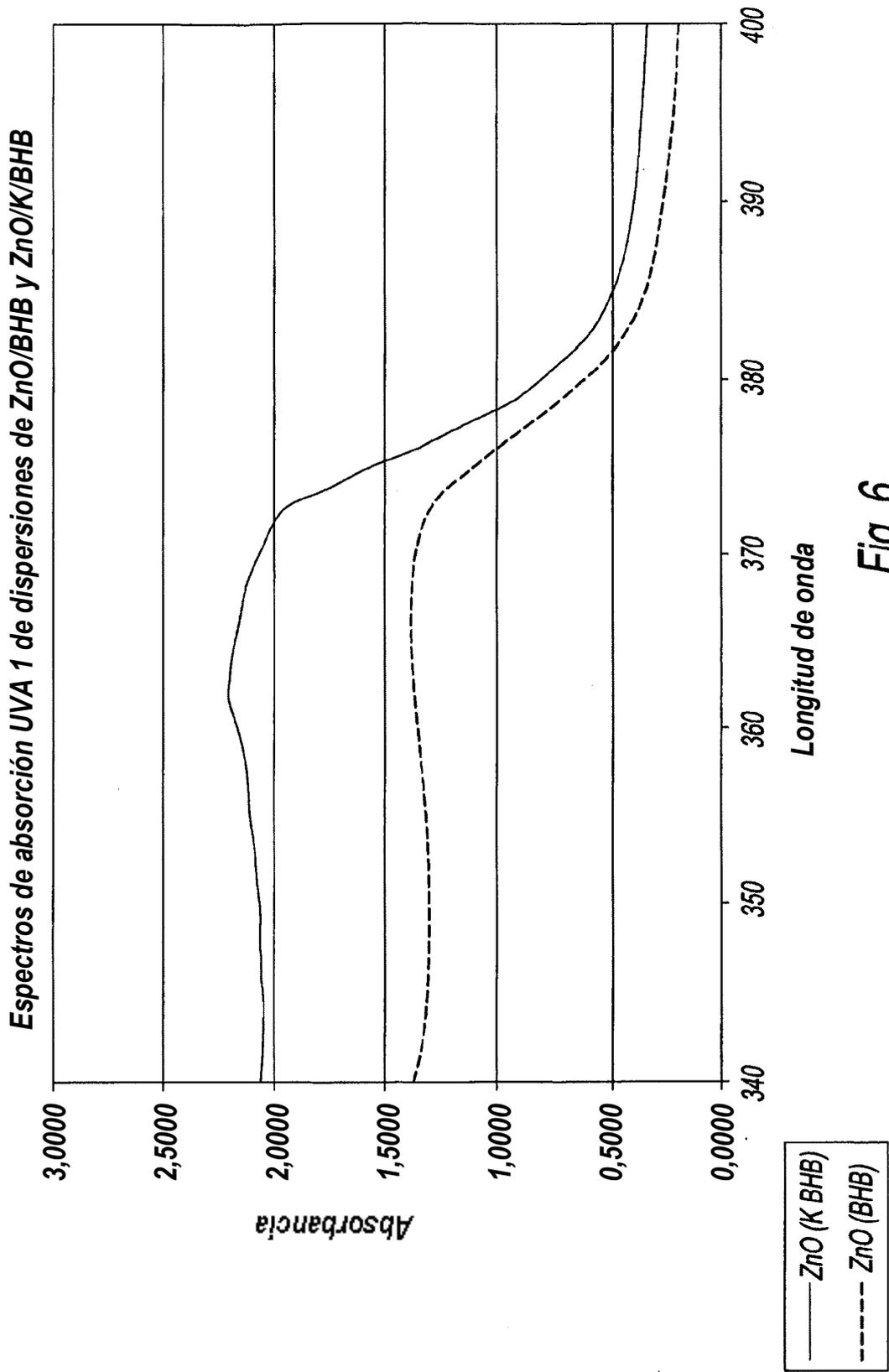


**Fig. 3**

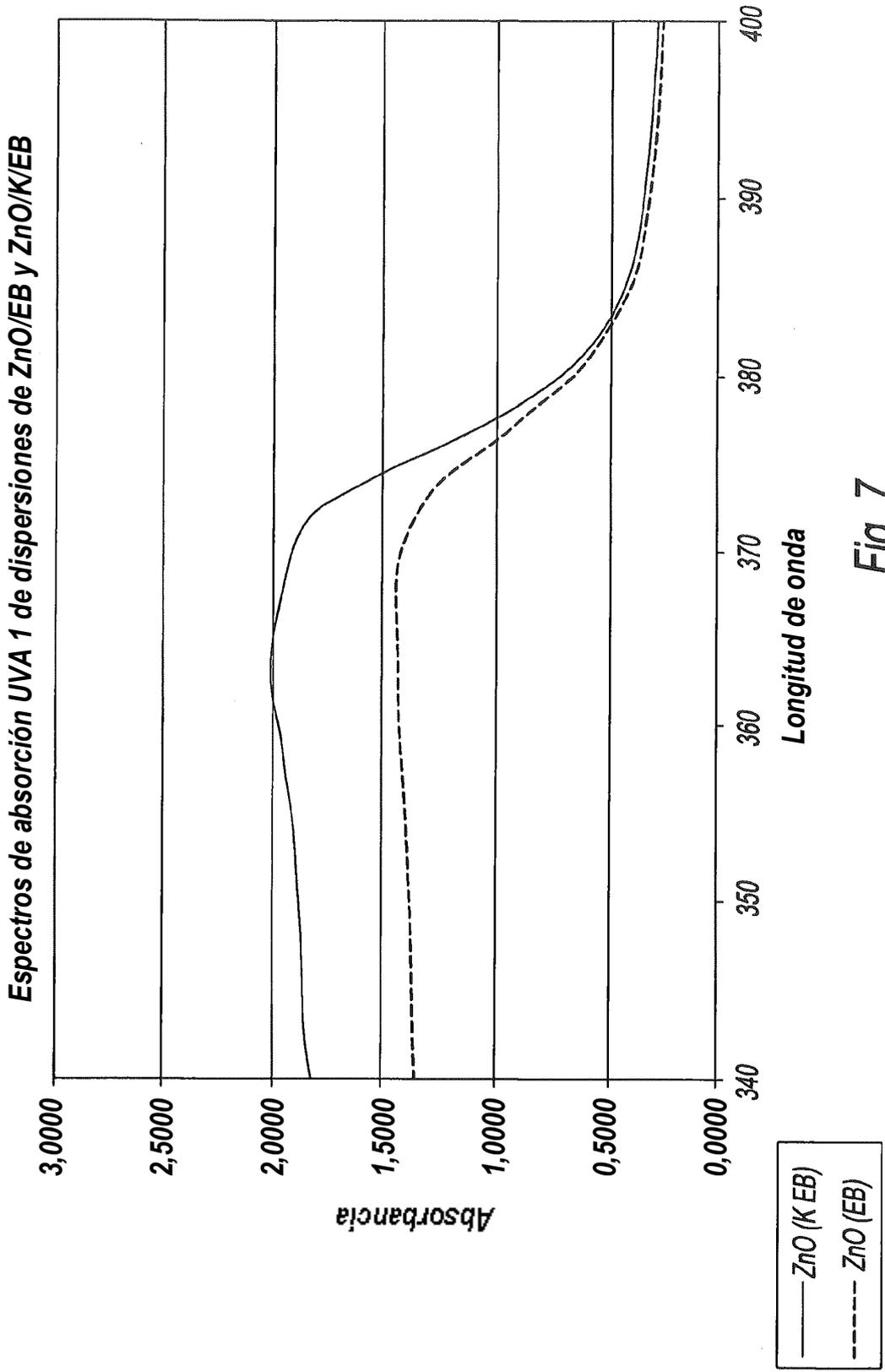




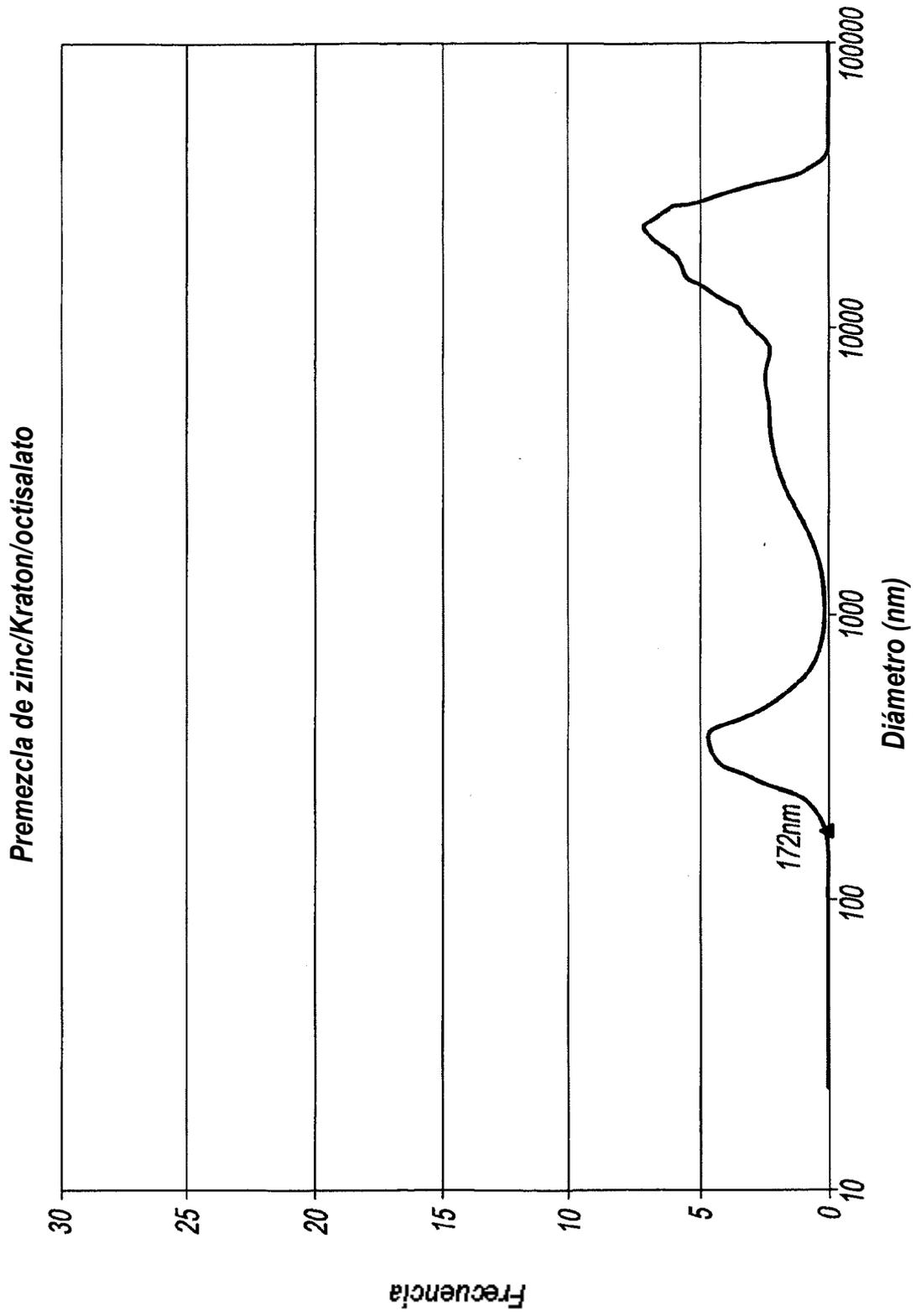
**Fig. 5**



**Fig. 6**

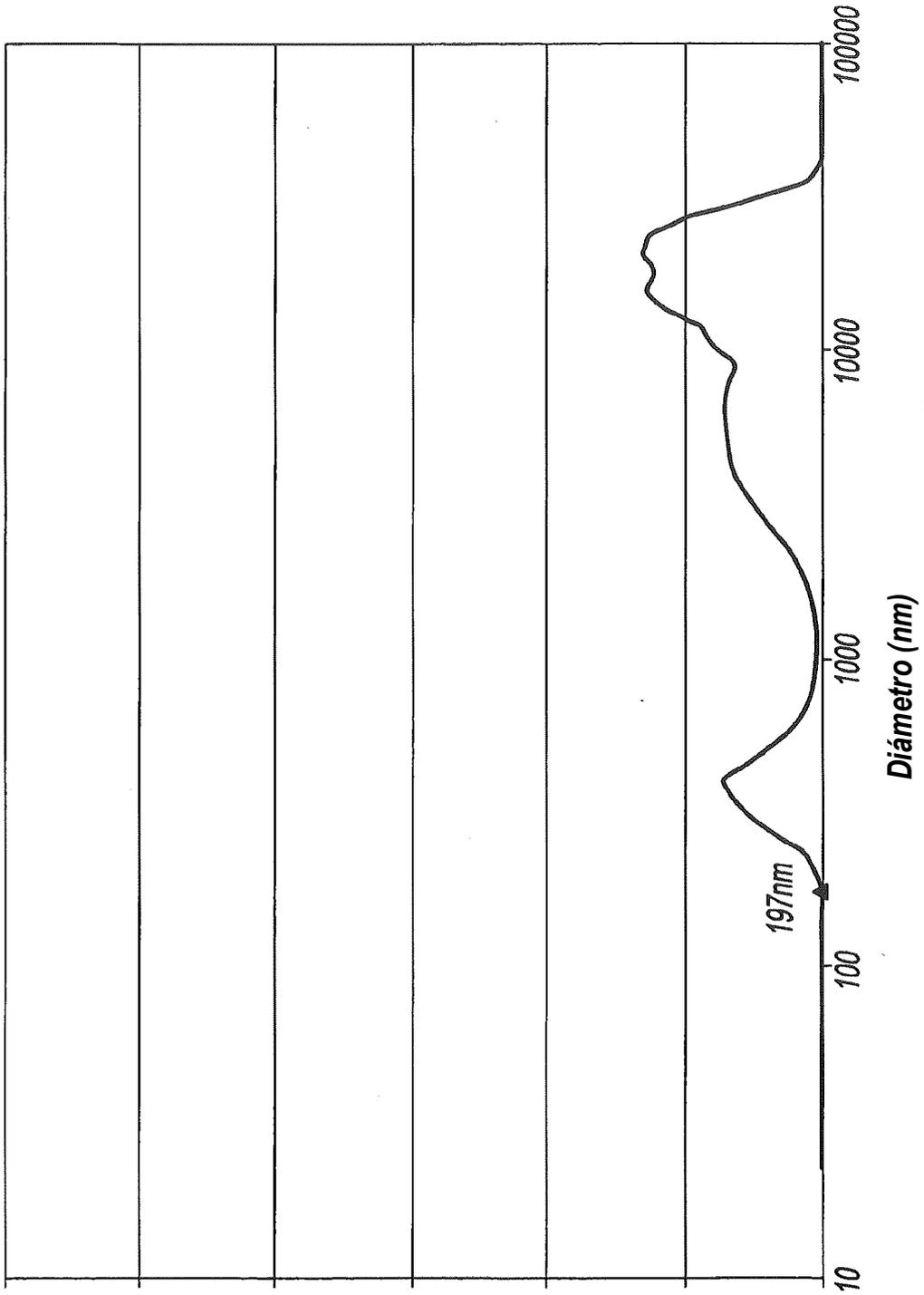


**Fig. 7**

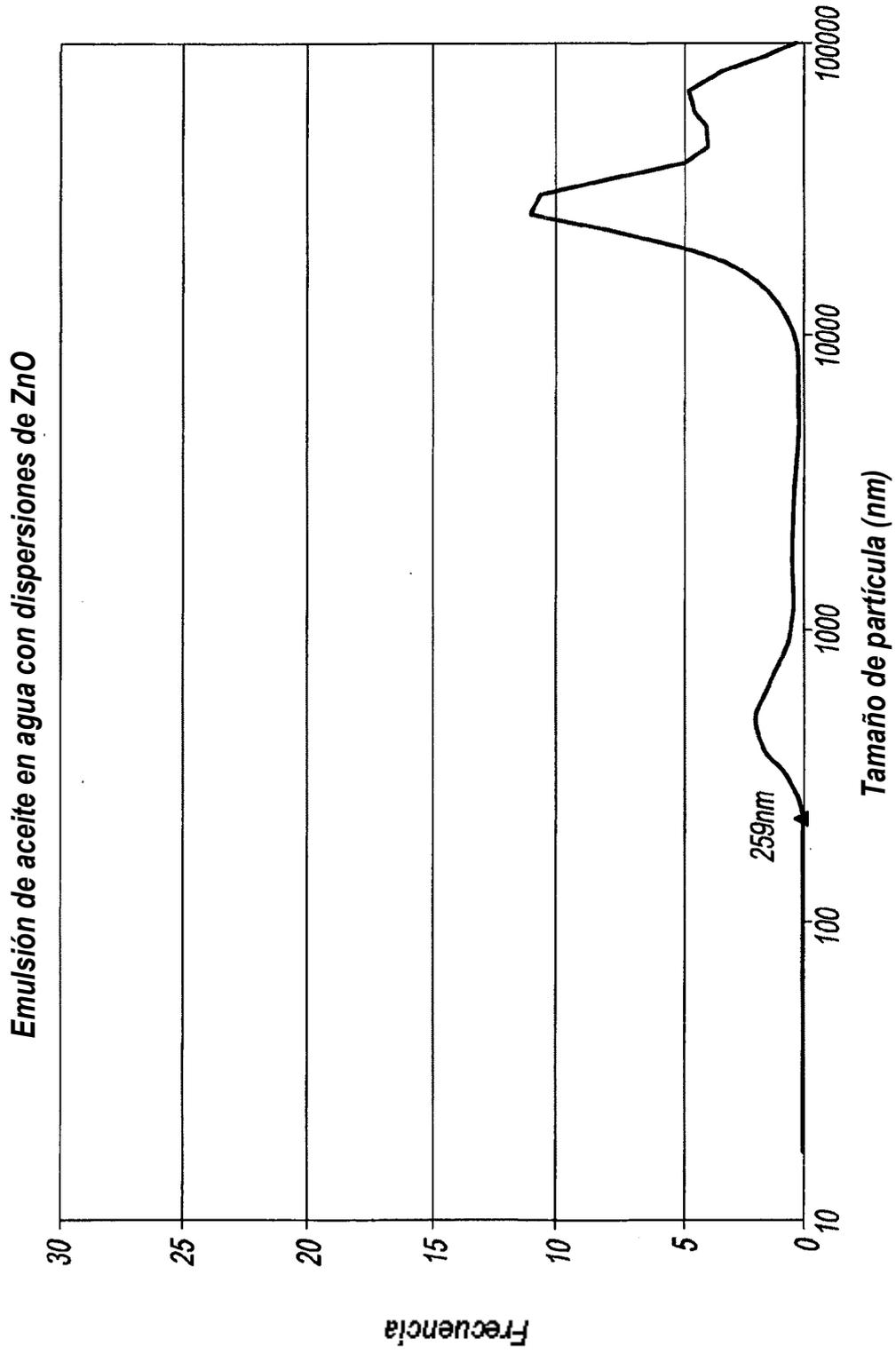


**Fig. 8**

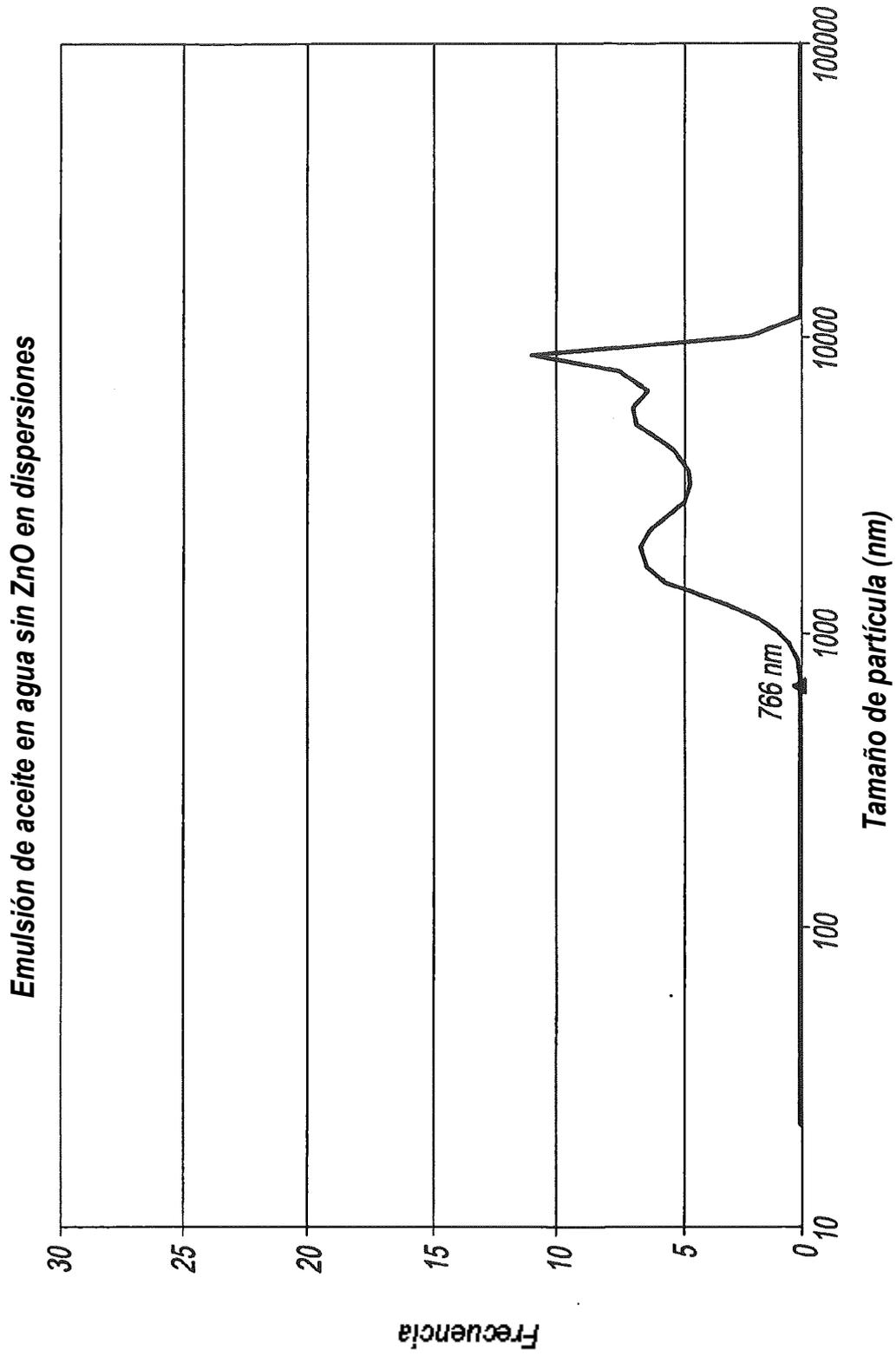
**Premezcla de zinc/Kraton/BHB**



**Fig. 9**



**Fig. 10**



*Fig. 11*