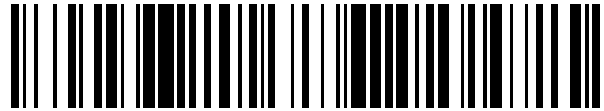


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 415**

51 Int. Cl.:

A61K 8/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2006** **E 06021516 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018** **EP 1917954**

54 Título: **Emulsiones acuosas metaestables de aceite en agua**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.05.2018

73 Titular/es:

**COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**AMELA CONESA, CRISTINA;
DOMINGO, MARTA y
BEUCHÉ, MARC**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 670 415 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

Emulsiones acuosas metaestables de aceite en agua

Objeto de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de las composiciones cosméticas y farmacéuticas, y más particularmente, se refiere a un proceso de preparación de emulsiones metaestables de aceite en agua, de baja viscosidad, que se invierten a emulsiones de agua en aceite cuando se aplican en la piel.

Estado de la técnica

10 A medida que los sistemas de emulsión de agua en aceite se aproximan a la película hidrolípida de la piel, son más efectivos desde el punto de vista dermatológico. Este tipo de emulsiones potencia la eficacia humectante de larga duración al proporcionar una película oclusiva, y refuerza la acción de los principios activos en el estrato córneo. Además, las emulsiones de agua en aceite dejan una película lipófila sobre la superficie cutánea que garantiza una alta repelencia al agua, que es un parámetro importante para mantener una alta protección UV en aplicaciones de protección solar. Sin embargo, la pegajosidad, combinada con la crasitud y la dispersión lenta son factores clave que tienden a reducir la aceptación cosmética, contrarrestando así los beneficios las emulsiones de agua en aceite.

15 La solicitud de patente europea EP 1174180 B1 (Clariant) reivindica un proceso de preparación de emulsiones finas que muestran un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 a 10 μm , que se caracterizan por una emulsión previa de agua en aceite que comprende al menos un emulsionante de agua en aceite seleccionado entre ésteres de sorbitol, ésteres de poliglicerol, ésteres de sorbitán, ésteres de ácidos grasos y/o dimeticoncopolióles, se trata con al menos un tensioactivo para invertir dicha emulsión fina de agua en aceite en una emulsión fina de aceite en agua con la
20 condición de que la inversión se realice sin aumentar la temperatura. Sin embargo, las emulsiones así obtenidas no presentan una estabilidad suficiente, en especial, cuando se almacenan a temperaturas superiores durante un par de días. Además, el proceso requiere la preparación de una emulsión de agua en aceite intermedia que se convierta en una emulsión de aceite en agua, haciendo que la fabricación consuma tiempo y sea poco eficiente.

25 También se hace referencia al documento DE 10252757 A1 (Beiersdorf), que desvela formulaciones para el cuidado personal, más particularmente, emulsiones de aceite en agua que cambian a emulsiones de agua en aceite al aplicarlas en la piel. Estos productos, no obstante, están exentos de tensioactivos aniónicos. El documento US 4.781.914 (Charles of the Ritz) desvela un proceso de obtención de emulsiones intercambiables, aunque, sin embargo, el emulsionante de agua en aceite se incorpora a la fase acuosa. Finalmente, el documento US 4.551.330 (Helene Curties) se refiere a la inversión de emulsiones que comprenden diversos iones metálicos. Ninguno de los
30 procesos citados en estos documentos desvela un proceso de fabricación que permita la obtención de emulsiones intercambiables de propiedades satisfactorias.

Por lo tanto, el problema complejo que subyace a la presente invención ha sido desarrollar un nuevo proceso de obtención de emulsiones de aceite en agua que presenten:

- viscosidades suficientemente bajas para formularse como pulverizados;
- 35 • efecto humectante de larga duración;
- alta resistencia al agua;
- mejor protección UV;
- mejor eficacia de los principios activos;
- estabilidad en condiciones normales de almacenamiento;
- 40 • pero que se invierte a una emulsión de agua en aceite cuando se aplica en la piel

mientras que, al mismo tiempo, se evitan las desventajas conocidas del estado de la técnica.

Descripción de la invención

45 La presente invención se refiere a un primer proceso de preparación de emulsiones metaestables acuosas de aceite en agua con la capacidad de invertirse a emulsiones de agua en aceite mediante la introducción de energía mecánica, que se pueden obtener mediante el siguiente método:

(i) se mezclan componentes oleosos, emulsionantes de agua en aceite y, opcionalmente, principios activos liposolubles a temperaturas en el intervalo de 50 a 90 °C, formándose una fase oleosa I;

5 (ii) se diluyen tensioactivos aniónicos, seleccionados del grupo que consiste en acilglutamatos, carboxilatos de alqu(en)il-oligoglicósido, citratos de alqu(en)il-polialquilenglicoléter y sus mezclas, en agua a temperaturas en el intervalo de 50 a 90 °C, formándose una fase acuosa, y se mantiene esta fase a estas temperaturas (II);

(iii) se añade la fase (I) a la fase (II) o, como alternativa, se añade la fase II a la fase I, mientras se mantienen estas temperaturas, obteniéndose una emulsión de aceite en agua;

(iv) se enfría dicha emulsión de aceite en agua hasta la temperatura ambiente;

(v) se añaden estabilizantes poliméricos y, opcionalmente, principios activos hidrosolubles; y

10 (vi) se homogeniza la emulsión final.

En una realización preferida de la presente invención, el estabilizante polimérico está presente durante el proceso de emulsificación.

15 La presente invención también se refiere a un segundo proceso de preparación de emulsiones metaestables acuosas de aceite en agua con la capacidad de invertirse a emulsiones de agua en aceite mediante la introducción de energía mecánica, que se pueden obtener mediante el siguiente método:

20 se mezclan componentes oleosos, emulsionantes de agua en aceite y, opcionalmente, principios activos liposolubles y/o estabilizantes poliméricos a temperaturas en el intervalo de 50 a 90 °C, formándose una fase oleosa I; se diluyen tensioactivos aniónicos, seleccionados del grupo que consiste en acilglutamatos, carboxilatos de alqu(en)il-oligoglicósido, citratos de alqu(en)il-polialquilenglicoléter y sus mezclas, y opcionalmente, estabilizantes poliméricos, en agua a temperaturas en el intervalo de 50 a 90 °C, formándose una fase acuosa (II), se añade la fase (I) a la fase (II) mientras se mantienen estas temperaturas, obteniéndose una emulsión de aceite en agua; se enfría dicha emulsión de aceite en agua hasta la temperatura ambiente, opcionalmente, se añaden principios activos hidrosolubles, y se homogeniza la emulsión final con la condición de que dichos estabilizantes poliméricos están presentes en la fase acuosa u oleosa o en ambas.

25 Las temperaturas son preferentemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 80 °C.

30 Sorprendentemente, se ha encontrado que las composiciones producidas de acuerdo con la presente invención permiten la formulación de emulsiones de aceite en agua de protección solar, estables y pulverizables, cuyo interés reside en su capacidad para invertirse muy rápidamente a una emulsión de agua en aceite mientras se frota en la piel. La formación de una película lipófila sobre la superficie cutánea es mucho más rápida que el proceso de inversión normal que tiene lugar cuando se aplica una emulsión de aceite en agua convencional y se evapora la fase acuosa. La emulsión pulverizable permite reivindicar un efecto de resistencia al agua sin incluir ningún ingrediente resistente al agua. Esto permite aumentar la protección de SPF de larga duración sin que se retire al bañarse. Los experimentos que apoyan la presente invención también concluyen la capacidad de las composiciones para reducir la TEWL mostrando el efecto humectante a largo plazo de la epidermis. Por lo tanto, este sistema emulsionante específico es aplicable en todas aquellas aplicaciones en las que se requiera una alta protección de la piel (por ejemplo, loción corporal para pieles secas, loción para bebés y niños). Por último, y respaldado por su perfil sensorial positivo (principalmente, en términos de absorción, pegajosidad y untuosidad), esta emulsión de agua en aceite *in situ* genera las características sensoriales de una emulsión de aceite en agua con los beneficios de una de agua en aceite.

40 Componentes oleosos

Los componentes oleosos adecuados (componente a) son, por ejemplo, alcoholes de Guerbet a base de alcoholes grasos que tienen de 6 a 18, preferentemente de 8 a 10, átomos de carbono, ésteres de ácidos grasos C₆-C₂₂ lineales con alcoholes grasos C₆-C₂₂ lineales o ramificados, o ésteres de ácidos carboxílicos C₆-C₁₃ ramificados con alcoholes grasos C₆-C₂₂ lineales o ramificados, tales como, por ejemplo, miristato de miristilo, palmitato de miristilo, estearato de miristilo, isoestearato de miristilo, oleato de miristilo, behenato de miristilo, erucato de miristilo, miristato de cetilo, palmitato de cetilo, estearato de cetilo, isoestearato de cetilo, oleato de cetilo, behenato de cetilo, erucato de cetilo, miristato de estearilo, palmitato de estearilo, estearato de estearilo, isoestearato de estearilo, oleato de estearilo, behenato de estearilo, erucato de estearilo, miristato de isoestearilo, palmitato de isoestearilo, estearato de isoestearilo, isoestearato de isoestearilo, oleato de isoestearilo, behenato de isoestearilo, oleato de isoestearilo, miristato de oleílo, palmitato de oleílo, estearato de oleílo, isoestearato de oleílo, oleato de oleílo, behenato de oleílo, erucato de oleílo, miristato de behenilo, palmitato de behenilo, estearato de behenilo, isoestearato de behenilo, oleato de behenilo, behenato de behenilo, erucato de behenilo, miristato de erucilo, palmitato de erucilo, estearato

de erucilo, isoestearato de erucilo, oleato de erucilo, behenato de erucilo y erucato de erucilo. También son adecuados los ésteres de ácidos grasos C₆-C₂₂ lineales con alcoholes ramificados, en particular, 2-etilhexanol, ésteres de ácidos alquilhidroxicarboxílicos C₁₈-C₃₈ con alcoholes grasos C₆-C₂₂ lineales o ramificados, en particular, dioctilmalato, ésteres de ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polihídricos (tales como, por ejemplo, propilenglicol, dimerdol o trimertriol) y/o alcoholes de Guerbet, triglicéridos a base de ácidos grasos C₆-C₁₀, mezclas líquidas de mono-/di-/triglicéridos a base de ácidos grasos C₆-C₁₈, ésteres de alcoholes grasos C₆-C₂₂ y/o alcoholes de Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, en particular, ácido benzoico, ésteres de ácidos dicarboxílicos C₂-C₁₂ con alcoholes lineales o ramificados que tienen de 1 a 22 átomos de carbono o polioles que tienen de 2 a 10 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo, aceites vegetales, alcoholes primarios ramificados, ciclohexanos sustituidos, carbonatos de alcoholes grasos C₆-C₂₂ lineales y ramificados tales como, por ejemplo, carbonato de dicaprilo (Cetiol® CC), carbonatos de Guerbet, a base de alcoholes grasos que tienen de 6 a 18, preferentemente de 8 a 10, átomos de carbono, ésteres de ácido benzoico con alcoholes C₆-C₂₂ lineales y/o ramificados (por ejemplo, Finsolv® TN), dialquiléteres lineales o ramificados, simétricos o asimétricos, que tienen de 6 a 22 átomos de carbono por grupo alquilo, tales como, por ejemplo, dicaprilléter (Cetiol® OE), productos de apertura de anillo de ésteres de ácidos grasos epoxidados con polioles, aceites de silicona (ciclometiconas, grados de meticona de silicona, etc.), hidrocarburos alifáticos o nafténicos tales como, por ejemplo, escualano, escualeno o dialquilociclohexanos, y/o aceites minerales. Los componentes oleosos preferidos, que proporcionan el mayor beneficio desde el punto de vista de la aplicación, se pueden escoger del grupo que consiste en triglicéridos o glicéridos parciales, dialquiléteres, carbonatos de dialquilo, filtros UV liposolubles como, por ejemplo, filtros químicos y/o soluciones de pigmentos, preferentemente TiO₂ en aceites cosméticos, y sus mezclas.

Emulsionantes de agua en aceite

Por lo general, los emulsionantes de agua en aceite (componente b) se escogen del grupo que consiste en ésteres de sorbitán y ésteres de poliglicerol.

• Ésteres de sorbitán

Los ésteres de sorbitán adecuados son monoisoestearato de sorbitán, sesquiisoestearato de sorbitán, diisoestearato de sorbitán, triisoestearato de sorbitán, monooleato de sorbitán, sesquioleato de sorbitán, dioleato de sorbitán, trioleato de sorbitán, monoerucato de sorbitán, sesquierucato de sorbitán, dierucato de sorbitán, trierucato de sorbitán, monorricinoleato de sorbitán, sesquirricinoleato de sorbitán, dirricinoleato de sorbitán, trirricinoleato de sorbitán, monohidroxiestearato de sorbitán, sesquihidroxiestearato de sorbitán, dihidroxiestearato de sorbitán, trihidroxiestearato de sorbitán, monotartrato de sorbitán, sesquitartrato de sorbitán, ditartrato de sorbitán, tritartrato de sorbitán, monocitrato de sorbitán, sesquicitrato de sorbitán, dicitrato de sorbitán, tricitrato de sorbitán, monomaleato de sorbitán, sesquimaleato de sorbitán, dimaleato de sorbitán, trimaleato de sorbitán y mezclas técnicas de los mismos. También son adecuados los productos de adición de 1 a 30 moles, y preferentemente de 5 a 10 moles de óxido de etileno a los ésteres de sorbitán mencionados.

35 • Ésteres de poliglicerol

Los ejemplos típicos de ésteres de poliglicerol adecuados son poligliceril-2-dipolihidroxiestearato (Dehymuls® PGPH), poliglicerina-3-diisoestearato (Lameform® TGI), poligliceril-4-isoestearato (Isolan® GI 34), poligliceril-3-oleato, diisoestearoil-poligliceril-3-diisoestearato (Isolan® PDI), Poligliceril-3-metilglucosa-distearato (Tego Care® 450), Poligliceril-3-cera de abeja (Cera Bellina®), Poligliceril-4-Caprato (Poliglicerol-caprato T2010/90), Poligliceril-3-cetiléter (Chimexane® NL), poligliceril-3-distearato (Cremophor® GS 32) y poligliceril-polirricinoleato (Admul® WOL 1403), poligliceril-dimerato-isoestearato y mezclas de los mismos. Son ejemplos de otros polioésteres adecuados los mono-, di- y tri-ésteres de trimetilolpropano o pentaeritritol con ácido láurico, ácido graso de coco, ácido graso de sebo, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido behénico y similares, opcionalmente, reaccionados con de 1 a 30 mol de óxido de etileno.

45 Tensioactivos aniónicos

La naturaleza de los tensioactivos aniónicos (componente C) es de mayor importancia, pues, de lejos, no todos los tipos muestran efectos similares con respecto a la estabilidad y el poder para inducir una inversión de fase espontánea de la emulsión cuando se aplica en la piel. Los tensioactivos aniónicos se seleccionan del grupo que consiste en N-acilaminoácidos, en particular, acilglutamatos, carboxilatos de alqu(en)ilologlucósido, citratos de poliglicoléter y sus mezclas.

• N-acilaminoácidos

Básicamente, los N-acilaminoácidos que forman el componente (c1) se pueden derivar de cualquier α-aminoácido que se pueda acilar con haluros de ácidos grasos para formar N-acilaminoácidos. Los aminoácidos preferidos son ácido glutámico, sarcosina, ácido aspártico, alanina, valina, leucina, isoleucina, prolina, hidroxiprolina, lisina, glicina,

serina, cisteína, cistina, treonina, histidina y sus sales y, más particularmente, ácido glutámico, sarcosina, ácido aspártico, glicina, lisina y sus sales. Los aminoácidos se pueden usar en forma ópticamente pura o como mezclas racémicas. Los componentes de aminoácidos de los N-acilaminoácidos se derivan preferentemente de ácido glutámico y/o ácido aspártico, es decir, se usan preferentemente N-acil-glutamatos y N-acil-aspartatos. Además, los grupos acilo de los N-acilaminoácidos pueden derivarse de ácidos grasos correspondientes a la fórmula (I):

R¹CO-OH (I)

en la que R¹ es un grupo acilo lineal o ramificado que contiene de 6 a 22 átomos de carbono y 0 y/o 1 a 3 dobles enlaces. Los ejemplos típicos son grupos acilo derivados del ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido gadoleico, ácido araquidónico, ácido behénico y ácido erúcico, y mezclas técnicas de los mismos. Los N-acilaminoácidos se derivan preferentemente de ácidos grasos de aceite de coco C₁₂₋₁₈ técnicos. Los N-acilaminoácidos pueden estar presentes en forma ácida, pero, en general, se usan en forma de sus sales, preferentemente sales de metal alcalino o de amonio. En particular, se prefieren las sales de sodio y trietanolamina. En general, el N-cocoilglutamato es el N-acilaminoácido preferido.

15 Carboxilatos de alqu(en)il-oligoglicósido

Los carboxilatos de alqu(en)il-oligoglicósido que se pueden usar en las composiciones producidas de acuerdo con la invención como componente (c2) corresponden a la fórmula (II):

R²O[G]_pO[(CH₂)_mCOO⁻X⁺]_n (II)

en la que R² es un radical alquilo o alqueno que tiene de 6 a 22 átomos de carbono, G es una unidad de azúcar que tiene 5 o 6 átomos de carbono, p es un número de 1 a 10, m y n son números del 1 al 5, y X es alcalino, alcalinotérreo, amonio, alquilamonio, alcanolamonio o glucamonio. Los productos se pueden obtener de acuerdo con los métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, mediante la reacción de alqu(en)iloligoglicósidos con ácidos carboxílicos de halógenos o sus sales en medio alcalino en presencia de disolventes. Los carboxilatos de alquil- o alquenoil-oligoglicósidos pueden derivarse de aldosas o cetosas que contienen 5 o 6 átomos de carbono, preferentemente glucosa. Por consiguiente, los carboxilatos de alquil- y/o alquenoil-oligoglicósidos preferidos son carboxilatos de alquil- o alquenoil-oligoglicósido. El índice p de la fórmula general (II) indica el grado de oligomerización (grado de DP), es decir, la distribución de mono- y oligo-glicósidos, y es un número del 1 al 10. Considerando que p en un compuesto dado siempre debe ser un número entero y, sobre todo, puede adoptar un valor de 1 a 6, el valor de p para una determinada fracción de alquil-oligoglicósido es una cantidad calculada determinada analíticamente que principalmente es una fracción. Preferentemente, se usan carboxilatos de alqu(en)il-oligoglicósido que tienen un grado medio de oligomerización p de 1,1 a 3,0. Se prefieren los carboxilatos de alqu(en)il-oligoglicósido que tienen un grado de oligomerización por debajo de 1,7 y, más particularmente, entre 1,2 y 1,4 desde un punto de vista de aplicación.

El radical alquilo o alqueno R² puede derivarse de alcoholes primarios que contienen de 4 a 22 átomos de carbono, y preferentemente, de 8 a 16 átomos de carbono. Los ejemplos típicos son butanol, alcohol caproico, alcohol caprílico, alcohol cáprico, alcohol undecílico, alcohol laurílico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, alcohol palmitoleílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol oleílico, alcohol elaídico, alcohol petroselinílico, alcohol araquílico, alcohol gadoleílico, alcohol behénico, alcohol erucílico y mezclas técnicas de los mismos tales como las que se forman, por ejemplo, en la hidrogenación de ésteres metílicos de ácidos grasos técnicos o en la hidrogenación de aldehídos a partir de la síntesis oxo de Roelen. Se prefieren los alquil-oligoglicósidos basados en alcohol C₈-C₁₆ de aceite de coco hidrogenado que tiene un DP de 1 a 3.

Más adelante, los carboxilatos de alqu(en)il-oligoglicósido pueden derivarse de ácidos carboxílicos, sus sales o ésteres, en los que la fracción acilo comprende de 1 a 5, preferentemente de 2 a 4 y más preferentemente 1 o 2 átomos de carbono, mientras que el número de grupos acilo del carboxilato de alqu(en)il-oligoglicósido puede ser de 1 a 5 y preferentemente de 1 a 3. Además, X significa preferentemente potasio, amonio, trietanolamonio y, lo más preferentemente, sodio. Los ácidos carboxílicos, que se pueden usar para preparar los carboxilatos de alqu(en)il-oligoglicósido, habitualmente comprenden de 1 a 4 átomos de carbono; preferentemente, se usan ácido acético, sus ésteres o sus sales, en particular, su sal de sodio o potasio. En una realización preferida de la presente invención, se usan carboxilatos de alqu(en)il-oligoglicósido que se obtienen mediante la reacción de una solución acuosa de un alqu(en)il-oligoglicósido, que tiene, por ejemplo, materia sólida del 20 al 70 % en peso, bajo nitrógeno y en presencia de un catalizador alcalino, por ejemplo, hidróxido alcalino o carbonato alcalino, a una temperatura de 50 a 100 °C con ácido ω-halogenocarboxílico, su éster o sal, como, por ejemplo, monocloroacetato de potasio o sodio en una proporción molar de 1:0,5 a 1:5, preferentemente de 1:1 a 1:3. La proporción molar de álcali:ácido carboxílico de halógeno, sus ésteres o sales, normalmente se ajusta hasta de 1:0,5 a 1:1,5 y preferentemente a 1:1,1. La preparación de los carboxilatos de alquil (C₁₂₋₁₄)-oligoglicósidos de cadena media normalmente tiene lugar en ausencia de disolventes orgánicos, mientras que los carboxilatos de alquil (C₁₆₋₁₈)-oligoglicósidos de cadena larga se preparan en presencia de alcoholes grasos de cadena larga o 1,2-propilenglicol. Estos productos se pueden obtener

en el mercado, por ejemplo, con la marca registrada Plantapon® LGC (Cognis Deutschland GmbH & Co. KG).

• Citratos de alquilpoliglicoléter

Los citratos de alqu(en)il-polialquilenglicoléter, que forman el componente (c3) representan mezclas de mono, di y triésteres de ácido cítrico y alcoholes alcoxilados que siguen la fórmula (III):



5

en la que R³, R⁴ y R⁵ representan independientemente hidrógeno o un radical (IV):



10

15

20

en la que R⁶ es un grupo alquilo y/o alqueno lineal o ramificado que contiene de 6 a 22 átomos de carbono, R⁷ es hidrógeno o metilo, y n es un número de 1 a 20, con la condición de que al menos R³, R⁴ o R⁵ sean diferentes de hidrógeno. Los ejemplos típicos para la parte de alcohol de los ésteres son los productos de adición de 1 a 20 moles, como media, y más particularmente, de 5 a 10 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno a alcohol caproico, alcohol caprílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol cáprico, alcohol laurílico, alcohol isotridecílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol palmitoleico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol olefílico, alcohol elaidílico, alcohol petroselinílico, alcohol araquílico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol erucílico y alcohol brasidílico, y mezclas técnicas de los mismos. Los éteres pueden tener tanto una distribución de homólogos convencional como una distribución de homólogos limitada. En particular, se prefiere usar alquilpolialquilenglicoléteres basados en los productos de adición de, como media, de 5 a 10, y más particularmente, de aproximadamente 7 moles de óxido de etileno con fracciones técnicas de alcohol graso C₁₂-C₁₈, preferentemente C₁₂-C₁₄. Estos productos se pueden obtener en el mercado, por ejemplo, con la marca registrada Plantapon® LC7 (Cognis Deutschland GmbH & Co. KG).

Principios activos

25

La naturaleza de los principios activos (componente D) no es de importancia fundamental, ya que la selección depende completamente de las propiedades requeridas del producto final. Por lo general, los principios activos se seleccionan del grupo que consiste en antioxidantes, pigmentos, extractos vegetales y filtros UV (factores de protección solar primarios y secundarios), que se explican con más detalle a continuación:

• Factores de protección solar primarios

30

Los factores de protección solar primarios en el contexto de la invención son, por ejemplo, sustancias orgánicas (filtros de luz) que son líquidos o cristalinos a temperatura ambiente, y que son capaces de absorber la radiación ultravioleta y de liberar la energía absorbida en forma de radiación de onda más larga, por ejemplo, de calor. Los filtros UV-B pueden ser liposolubles o hidrosolubles. Los siguientes son ejemplos de sustancias liposolubles:

35

- 3-bencilidenalcanfor o 3-bencilidennoralcanfor y sus derivados, por ejemplo, 3-(4-metilbenciliden)alcanfor;
- derivados del ácido 4-aminobenzoico, preferentemente 2-etilhexiléster de ácido 4-(dimetilamino)benzoico, 2-octiléster de ácido 4-(dimetilamino)benzoico y amiléster de ácido 4-(dimetil-amino)benzoico;
- ésteres del ácido cinámico, preferentemente 2-etilhexiléster de ácido 4-metoxicinámico, propiléster de ácido 4-metoxicinámico, isoamiléster de ácido 4-metoxicinámico, 2-etilhexiléster de ácido 2-ciano-3,3-fenilcinámico (octocrileno);
- ésteres del ácido salicílico, preferentemente 2-etilhexiléster de ácido salicílico, 4-isopropilbenciléster de ácido salicílico, homomentiléster de ácido salicílico;

40

- derivados de benzofenona, preferentemente 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metilbenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona;

- ésteres de ácido benzalmalónico, preferentemente di-2-etilhexiléster de ácido 4-metoxibenzalmalónico;
 - derivados de triazina tales como, por ejemplo, 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etil-1'-hexiloxi)-1,3,5-triazina y octiltriazona o dioctilbutamido-triazona (Uvasorb® HEB);
 - propano-1,3-dionas tales como, por ejemplo, 1-(4-*terc*-butilfenil)-3-(4'-metoxifenil)-propano-1,3-diona;
- 5 ◦ derivados de cetotriciclo(5.2.1.0)decano.

Las sustancias hidrosolubles adecuadas son:

- ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, alquilamonio, alcanolamonio y glucamonio del mismo;
- 10 ◦ derivados de ácido sulfónico de benzofenonas, preferentemente ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfónico y sales del mismo;
- derivados de ácido sulfónico del alcanfor de 3-bencilideno tales como, por ejemplo, ácido 4-(2-oxo-3-bornilidenometil)-benceno-sulfónico y ácido 2-metil-5-(2-oxo-3-bornilideno)-sulfónico y sales de los mismos.

15 Los filtros UV-A típicos son, en particular, derivados de benzoilmetano tales como, por ejemplo, 1-(4'-*terc*-butilfenil)-3-(4'-metoxifenil)-propano-1,3-diona, 4-*terc*-butil-4'-met-oxidibenzoilmetano (Parsol® 1789) o 1-fenil-3-(4'-isopropilfenil)-propano-1,3-diona y los compuestos de enamina (BASF). Como es evidente, los filtros UV-A y UV-B también se pueden usar en forma de mezclas. Las combinaciones particularmente favorables consisten en los derivados de benzoilmetano, por ejemplo, 4-*terc*-butil-4'-metoxidibenzoilmetano (Parsol® 1789) y 2-etilhexiléster de ácido 2-ciano-3,3-fenilcinámico (Octocrylene®), en combinación con ésteres de ácido cinámico, preferentemente 2-etilhexiléster de ácido 4-metoxicinámico y/o propiléster de ácido 4-metoxicinámico e/o isoamiléster de ácido 4-metoxicinámico. Las combinaciones de este tipo se combinan ventajosamente con filtros hidrosolubles tales como, por ejemplo, ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, alquilamonio, alcanolamonio y glucamonio del mismo.

• Factores de protección solar secundarios

25 Además de los grupos de factores de protección solar primarios mencionados anteriormente, también se pueden usar factores de protección solar secundarios del tipo de los antioxidantes. Los factores de protección solar secundarios de tipo antioxidante interrumpen la cadena de reacción fotoquímica que se inicia cuando los rayos UV penetran en la piel. Son ejemplos típicos los aminoácidos (por ejemplo, glicina, histidina, tirosina, triptófano) y sus derivados, imidazoles (por ejemplo, ácido urocánico) y sus derivados, péptidos tales como D,L-carnosina, D-carnosina, L-carnosina y sus derivados (por ejemplo, anserina), carotinoides, carotenos (por ejemplo, alfa-caroteno, beta-caroteno, licopeno) y sus derivados, ácido clorogénico y sus derivados, ácido lipónico y sus derivados (por ejemplo, ácido dihidrolipónico), aurotioglucosa, propiltiouracilo y otros tioles (por ejemplo, tiorredoxina, glutatona, cisteína, cistina, cistamina y sus ésteres de glicosilo, de N-acetilo, de metilo, de etilo, de propilo, de amilo, de butilo y de laurilo, de palmitoilo, de oleilo, de alfa-linoleilo, de colesterilo y de glicerilo) así como sus sales, dilauriliodipropionato, diesteariliodipropionato, ácido tioidiopropiónico y sus derivados, (ésteres, éteres, péptidos, lípidos, nucleótidos, nucleósidos y sales) y compuestos de sulfoximina (por ejemplo, butioninsulfoximinas, homocisteinsulfoximina, butioninsulfona, penta-, hexa-, hepta-tioninsulfoximinina) en dosis compatibles muy bajas, además quelantes (de metales) (por ejemplo, ácidos alfa-hidroxigrasos, ácido palmítico, ácido fítico, lactoferrina), alfa-hidroxiácidos (por ejemplo, ácido cítrico, ácido láctico, ácido málico), ácido húmico, ácido biliar, extractos biliares, bilirrubina, biliverdina, EDTA, EGTA, y sus derivados, ácidos grasos insaturados y sus derivados (por ejemplo, ácido linolénico, ácido oleico), ácido fólico y sus derivados, ubiquinona y ubiquinol y sus derivados, vitamina C y sus derivados, (por ejemplo, ascorbilpalmitato, ascorbilfosfato de Mg, ascorbilacetato), tocoferoles y derivados, (por ejemplo, acetato de vitamina E), vitamina A y derivados (palmitato de vitamina A), y coniferilbenzoato de la resina benzoica, ácido rutínico y sus derivados, glicosilrutina, ácido ferúlico, furfurilidenglucitol, carnosina, butilhidroxitolueno, butilhidroxi-anisol, ácido de resina de nordihidroguayaico, ácido nordihidroguayarético, trihidroxibutirolfenona, ácido úrico y sus derivados, manosa y sus derivados, superóxido-dismutasa, dióxido de titanio (por ejemplo, dispersiones en aceites, agua o etanol), cinc y sus derivados (por ejemplo, ZnO, ZnSO₄), selenio y sus derivados (por ejemplo, metionina de selenio), estilbenos y sus derivados (por ejemplo, óxido de estilbeno, óxido de trans-estilbeno) y los derivados de estas sustancias activas adecuadas a los efectos de la invención (sales, ésteres, éteres, azúcares, nucleótidos, nucleósidos, péptidos y lípidos).

50 • Agentes biogénicos

En el contexto de la invención, los agentes biogénicos son, por ejemplo, tocoferol, acetato de tocoferol, palmitato de tocoferol, ácido ascórbico, ácido (desoxi)ribonucleico y productos de fragmentación del mismo, β -glucanos, retinol, bisabolol, alantoína, fitantriol, pantenol, ácidos AHA, aminoácidos, ceramidas, pseudoceramidas, aceites esenciales, extractos vegetales, por ejemplo, extracto de ciruela pasa, extracto de nuez de bamba y complejos vitamínicos.

5 Estabilizantes poliméricos

Los estabilizantes poliméricos adecuados (componente e) se pueden seleccionar del grupo que consiste en poliacrilatos y polisacáridos. Los ejemplos típicos de productos que se encuentran en el mercado son Cosmedia[®] SP, Cosmedia[®] SPL, Rheocare[®] ATH o Keltrol[®] T.

Emulsiones metaestables de aceite en agua

10 En una realización preferida de la presente invención, las emulsiones metaestables de aceite en agua muestran la siguiente composición:

- (a) del 10 al 35, preferentemente del 10 al 30 % en peso de componentes oleosos;
- (b) del 1 al 7, preferentemente del 2 al 5 % en peso de emulsionantes de agua en aceite;
- (c) del 0,1 al 5, preferentemente del 0,5 al 3,5 % en peso de tensioactivos aniónicos;
- 15 (d) del 0,1 al 10, preferentemente del 0,5 al 8 % en peso de principios activos;
- (e) del 0,05 al 1,5, preferentemente, del 0,5 al 1 % en peso de estabilizantes poliméricos.

con la condición de que los componentes sumen hasta el 100 % en peso con agua y, opcionalmente, otros ingredientes cosméticos típicos. Las emulsiones de acuerdo con la presente invención muestran una viscosidad de acuerdo con Brookfield inferior a 3.000 mPas (20 °C, husillo 5, 10 rpm) que permite su aplicación en forma de pulverizado. Sin embargo, al añadir espesantes, también se pueden obtener cremas o lociones que muestren un comportamiento de intercambio similar.

20

Aplicación industrial

Una realización final de la presente invención se refiere al uso de dichas emulsiones metaestables de aceite en agua para la preparación de composiciones cosméticas y/o farmacéuticas, en particular, para la preparación de composiciones para el cuidado de la piel o composiciones para el cuidado capilar, o composiciones de protección solar (resistentes al agua), que pueden estar presentes en forma de una loción o un pulverizado. Para cada fin específico, los productos finales pueden comprender ingredientes adicionales, como, por ejemplo, tensioactivos adicionales, cuerpos oleosos adicionales, emulsionantes adicionales, agentes de reengrasado, ceras nacarantes, generadores de consistencia, polímeros, compuestos de silicona, ceras, estabilizantes, hidrótrofos, conservantes, solubilizantes, aceites perfumantes, colorantes y similares.

25

30

Agentes de reengrasado

Se pueden emplear agentes de reengrasado de sustancias tales como, por ejemplo, lanolina y lecitina, así como derivados de lanolina y lecitina polietoxilados o acilados, ésteres de ácidos grasos de poliol, monoglicéridos y alcanolamidas de ácidos grasos, sirviendo también las alcanolamidas de ácidos grasos como estabilizantes de la espuma.

35

Generadores de consistencia

Los generadores de consistencia principalmente usados son alcoholes grasos o alcoholes hidroxigrasos con de 12 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 16 a 18 átomos de carbono y, además, glicéridos parciales, ácidos grasos o ácidos hidroxigrasos. Preferentemente, se usa una combinación de estas sustancias con alquiloligoglucósidos y/o N-metilglucamidas de ácidos grasos de la misma longitud de cadena y/o poli-12-hidroxiestearatos de poliglicerol.

40

Agentes espesantes

Los espesantes adecuados son espesantes poliméricos tales como los de tipos Aerosil[®] (sílices hidrófilos), polisacáridos, en especial, goma de xantano, guar-guar, agar-agar, alginatos y tilosas, carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa, monoésteres y diésteres de polietilenglicol de elevado peso molecular de ácidos grasos,

45

poliacrilatos (por ejemplo, Carbopole® [Goodrich] o Synthalene® [Sigma]), poliacrilamidas, alcohol polivinílico y polivinilpirrolidona, tensioactivos tales como, por ejemplo, glicéridos de ácidos grasos etoxilados, ésteres de ácidos grasos con polioles, por ejemplo, pentaeritritol o trimetilolpropano, etoxilatos de alcoholes grasos de intervalo limitado y electrolitos tales como cloruro de sodio y cloruro de amonio.

5 Polímeros

Los polímeros catiónicos adecuados son, por ejemplo, derivados catiónicos de celulosa tales como, por ejemplo, la hidroxietilcelulosa cuaternizada que se puede obtener en Amerchol con la denominación Polymer JR 400®, almidón catiónico, copolímeros de sales de dialilamonio y acrilamidas, polímeros de vinilpirrolidona/vinilimidazol cuaternizados tales como, por ejemplo, Luviquat® (BASF), productos de condensación de poliglicoles y aminas, polipéptidos de colágeno cuaternizados tales como, por ejemplo, colágeno hidrolizado de hidroxipropilo de laurildimonio (Lamequat®/Grünau), polipéptidos de trigo cuaternizados, polietilenimina, polímeros catiónicos de silicona tales como, por ejemplo, amidometicona, copolímeros del ácido adípico y dimetilamino-hidroxi-propildietilentriamina (Cartaretine®/Sandoz), copolímeros de ácido acrílico con cloruro de dimetildialilamonio (Merquat® 550/Chemviron), poliaminopoliamidas y sus polímeros hidrosolubles, reticulados, derivados catiónicos de quitina tales como, por ejemplo, quitosano cuaternizado, opcionalmente, en distribución microcristalina, productos de condensación de dihaloalquilos, por ejemplo, dibromobutano con bisdialquilaminas, por ejemplo, bis-dimetilamino-1,3-propano, goma guar catiónica tal como, por ejemplo, Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 de Celanese, polímeros cuaternarios de sales de amonio tales como, por ejemplo, Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 de Miranol.

Son polímeros aniónicos, zwitteriónicos, anfóteros y no iónicos adecuados, por ejemplo, los copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotonico, copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo/maleato de butilo/acrilato de isobornilo, copolímeros de metilviniléter/anhidrido maleico y sus ésteres, ácidos poliacrílicos no reticulados y reticulados con polioles, copolímeros de cloruro de acrilamidopropilmetilamonio/acrilato, copolímeros de octilacrilamida/metacrilato de metilo/metacrilato de *terc*-butilaminoetilo/metacrilato de 2-hidroxipropilo, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona/acetato de vinilo, terpolímeros de vinilpirrolidona/metacrilato de dimetilaminoetilo/vinilcaprolactama, y éteres de celulosa opcionalmente derivados y siliconas.

Ceras nacarantes

Son ceras nacarantes adecuadas, por ejemplo, los alquilenglicolésteres, en especial, diestearato de etilenglicol; alcanolamidas de ácidos grasos, en especial, dietanolamida de ácidos grasos de coco; glicéridos parciales, en especial, monoglicérido del ácido esteárico; ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes, opcionalmente sustituidos con hidroxilo, con alcoholes grasos que contienen de 6 a 22 átomos de carbono, en especial, ésteres de cadena larga del ácido tartárico; compuestos grasos tales como, por ejemplo, alcoholes grasos, cetonas grasas, aldehídos grasos, éteres grasos y carbonatos grasos que contienen, en total, al menos 24 átomos de carbono, en especial, laurona y diesteariléter; ácidos grasos tales como ácido esteárico, ácido hidroxiesteárico o ácido behénico, productos de apertura del anillo de epóxidos de olefinas que contienen de 12 a 22 átomos de carbono con alcoholes grasos que contienen de 12 a 22 átomos de carbono y/o polioles que contienen de 2 a 15 átomos de carbono y de 2 a 10 grupos hidroxilo o sus mezclas.

Siliconas

Son compuestos de silicona adecuados, por ejemplo, los dimetilpolisiloxanos, metilfenilpolisiloxanos, siliconas cíclicas y compuestos de silicona modificados con amino, ácidos grasos, alcohol, poliéter, epoxi, flúor, glicósido y/o alquilo, que pueden presentarse a temperatura ambiente tanto en estado líquido como en forma de resina. Otros compuestos de silicona adecuados son las simeticonas, que son mezclas de dimeticonas con una longitud media de cadena de 200 a 300 unidades de dimetilsiloxano y silicatos hidrogenados. Se puede encontrar una descripción detallada de las siliconas volátiles adecuadas en Todd *et al.* en *Cosm. Toil.* 91, 27 (1976).

45 Ceras

Además de los aceites naturales usados, también puede haber ceras presentes en los preparados, más especialmente, ceras naturales tales como, por ejemplo, cera de candelilla, cera de carnauba, cera de Japón, cera de esparto, cera de corcho, cera de Guaruma, cera de aceite de arroz, cera de caña de azúcar, cera Ouricury, cera de montana, cera de abeja, cera de goma laca, espermaceti, lanolina (cera de lana), grasa uropigial, ceresina, ozocerita (cera de tierra), vaselina, ceras de parafina y microceras; ceras modificadas químicamente (ceras duras) tales como, por ejemplo, ceras de éster de montana, ceras de sasol, ceras de jojoba hidrogenadas y ceras sintéticas tales como, por ejemplo, ceras de polialquileno y ceras de polietilenglicol.

Estabilizantes

Se pueden usar como estabilizantes las sales metálicas de ácidos grasos tales como, por ejemplo, estearato o ricinoleato de magnesio, de aluminio y/o de cinc.

Hidrótropos

5 Además, se pueden usar hidrótropos, por ejemplo, etanol, alcohol isopropílico o polioles, para mejorar el comportamiento de flujo. Los polioles adecuados contienen preferentemente de 2 a 15 átomos de carbono y al menos dos grupos hidroxilo. Los polioles pueden contener otros grupos funcionales, más especialmente, grupos amino, o pueden modificarse con nitrógeno. Son ejemplos típicos:

- glicerol;
- 10 • alquilenglicoles tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol y polietilenglicoles con un peso molecular medio de 100 a 1000 Da;
- mezclas técnicas de oligoglicerol con un grado de autocondensación de 1,5 a 10, tales como, por ejemplo, mezclas técnicas de diglicerol con un contenido de diglicerol del 40 al 50 % en peso;
- compuestos de metilol tales como, en particular, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol y dipentaeritritol;
- 15 • alquilglucósidos inferiores, en particular, aquellos que contienen de 1 a 8 átomos de carbono en el grupo alquilo, por ejemplo, metil- y butil-glucósido;
- alcoholes de azúcar que contienen de 5 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, sorbitol o manitol;
- azúcares que contienen de 5 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, glucosa o sacarosa;
- aminoazúcares, por ejemplo, glucamina;
- 20 • dialcoholaminas, tales como dietanolamina o 2-aminopropano-1,3-diol.

Conservantes

Los conservantes adecuados son, por ejemplo, fenoxietanol, solución de formaldehído, parabenos, pentanodiol o ácido sórbico y las otras clases de compuestos indicadas en el anexo 6, partes A y B de la Kosmetikverordnung ("Directiva de cosméticos").

25 Agentes complejantes

Los agentes complejantes usados se pueden seleccionar de EDTA, NTA, ácidos fosfónicos, Triton B, Turpinal y fenacetina. Además, pueden estar presentes agentes reductores tales como, por ejemplo, ácido ascórbico, sulfato de sodio, tiosulfato de sodio y similares. Los agentes alcalinizantes adecuados son amoníaco, monoetanolaminas, (L) arginina, AMP, etc.

30 Aceites perfumantes

Son aceites perfumantes adecuados las mezclas de perfumes naturales y sintéticos. Los perfumes naturales son extractos de flores (flor de lirio, lavanda, rosa, jazmín, neroli, Ylang-Ylang), tallos y hojas (geranio, pachulí, petit grain), frutas (anís, cilantro, alcaravea, enebro), cáscara de fruta (bergamota, limón, naranja), raíces (nuez moscada, angélica, apio, cardamomo, costus, iris, calmo), maderas (madera de pino, de sándalo, de guayacán, de cedro, de rosal), hierbas y gramas (estragón, hierba de limón, salvia, tomillo), agujas y ramas (abeto, abeto, pino, pino enano), resinas y bálsamos (gálbano, elemi, benjuí, mirra, olibanum, opoponax). También se pueden usar materias primas animales, por ejemplo, civeta y castor. Los compuestos perfumantes sintéticos típicos son productos del tipo éster, éter, aldehído, cetona, alcohol e hidrocarburo. Son ejemplos de compuestos perfumantes del tipo éster el acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, ciclohexilacetato de p-*terc*-butilo, acetato de linalilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo, acetato de feniletilo, benzoato de linalilo, formiato de bencilo, glicinato de etilmetilfenilo, propionato de alilciclohexilo, propionato de estirenilo y salicilato de bencilo. Los éteres incluyen, por ejemplo, benciletiléter, mientras que los aldehídos incluyen, por ejemplo, los alcanales lineales que contienen de 8 a 18 átomos de carbono, citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, ciclamenaldehído, hidroxicitronelal, lilial y bourgeonal. Son ejemplos de cetonas adecuadas las iononas, □-isometilionona y metilcedril-cetona. Los alcoholes adecuados son anetol, citronelol, eugenol, isoeugenol, geraniol, linalol, alcohol feniletílico y terpineol. Los hidrocarburos incluyen principalmente los terpenos y bálsamos. Sin embargo, se prefiere usar mezclas de diferentes compuestos

5 perfumantes que, juntos, produzcan un perfume agradable. Otros aceites perfumantes adecuados son aceites
 esenciales de volatilidad relativamente baja que se usan principalmente como componentes aromáticos. Son
 ejemplos el aceite de salvia, de manzanilla, de clavo, de melisa, de menta, de hojas de canela, de flores de tilo, de
 10 enebro, de vetiver, de olíbano, de gálbano, de láudano y de lavandina. Los siguientes se usan preferentemente de
 manera individual o en forma de mezclas: aceite de bergamota, dihidromircenol, lialial, liral, citronelol, alcohol
 fenilético, hexilcinamaldehído, geraniol, acetona de bencilo, aldehído de ciclamen, linalool, Biosambrene Forte,
 ambroxano, indol, hediona, sandelice, aceite de cítricos, aceite de mandarina, aceite de naranja, glicolato de
 alilamilo, ciclovertal, aceite de lavandina, aceite de salvia, damascona, bourbon de geranio, salicilato de ciclohexilo,
 15 Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, evernyl, iraldein gamma, ácido fenilacético, acetato de geranilo, acetato de
 bencilo, óxido de rosa, romilato, irotilo y floramat.

Colorantes

15 Son colorantes adecuados cualquiera de las sustancias adecuadas y admitidas con fines cosméticos, como las
 enumeradas, por ejemplo, en la publicación "Kosmetische Färbemittel" de Farbstoffkommission der Deutschen
 Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, páginas a to 106. Los ejemplos incluyen rojo cochinilla A
 (C.I. 16255), azul patente V (C.I. 42051), indigotina (C.I. 73015), clorofilina (C.I. 75810), amarillo de quinolina (C.I.
 47005), dióxido de titanio (C.I. 77891), azul de indantreno RS (C.I. 69800) y lago Madder (C.I. 58000). El luminol
 también puede estar presente como un colorante luminiscente. Estos colorantes se usan normalmente a
 concentraciones del 0,001 al 0,1 % en peso, en función de la mezcla como un todo.

20 El porcentaje de contenido total de los productos auxiliares y aditivos puede ser del 1 al 50 % en peso, y es
 preferentemente del 5 al 40 % en peso, basado en la composición en particular.

Ejemplos

Ejemplos 1 a 10

Emulsiones metaestables de aceite en agua (cantidades calculadas en % en peso)

Fase	Compuesto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	Dehymuls® PGPH Poligliceril-2- Dipolihidroxiestearato	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
	Cetiol® CC Dicaprilil-carbonato	2,0	2,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	9,0
	Cetiol® B Dibutil-adipato	2,0	2,0								
	Myritol® 331 Cocoglicéridos	2,0	2,0								6,0
	Cegesoft® PS 6 Aceite vegetal										3,0
	DC 245 Ciclometicona			4,0	4,0	4,0	4,0	2,0	4,0	2,0	
	DC 200 Hexametildisiloxano										0,5
	Neo Heliopan® AV Octilmetoxicinnamato	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	
	Neo Heliopan® E 1000 Isoamil-p-metoxicinnamato	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	
	Neo Heliopan® 357 Metil- Butoxidibenzoilmetano	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	
Neo Heliopan® MBC 4-Metil- bencilidenalcanfor	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5		

Fase	Compuesto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Cosmedia® DC Copolímero dilinoil/dimetilcarbonato dimérico hidrogenado	2,0	2,0								
	Cosmedia® SP Poliacrilato de sodio					0,6					
B	Agua					Añadir hasta	100				
	Plantapon® ACG 35 Cocoilglutamato de sodio	1,5	1,5	3,0	3,0					1,1,	
	Plantapon® LGC sorb Carboxilato de laurilglucosa de sodio (y) laurilglucósido					1,5	1,5	1,5			1,5
	Plantapon® LC7 Citrato de laureth-7								3,0		
	NaOH (10 % en peso)								0,6		
	Glicerol	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
	Phenonip	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	Cosmedia® SP Poliacrilato sódico						0,6	0,6			0,6
C	Cosmedia SPL Poliacrilato sódico (y) polideceno hidrogenado (y) PPG-5-Laureth-5								1,5	0,8	
D	Tioveil® AQ-N Dióxido de titanio (y) alúmina (y) sílice (y) poliacrilato sódico			14,0	14,0						
	Cetiol® Sun Dióxido de titanio (y) dioctilcarbonato							14,0			
	Etanol	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	Keltrol® T Goma de xantano	0,4	0,2	0,3	0,2						
	Acetato de tocoferilo	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Perfume	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Las composiciones de acuerdo con los Ejemplos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 10 se prepararon mediante el calentamiento de los ingredientes de la fase A hasta aproximadamente 80 °C con el fin de obtener una fase oleosa I. Los ingredientes de la fase B también se mezclaron y se calentaron hasta aproximadamente 80 °C con el fin de obtenerse una fase acuosa II. Seguidamente, se administró la fase I a la fase II sin enfriamiento, obteniéndose una fase de aceite en agua. Una vez que el producto resultante se enfrió hasta aproximadamente 25 °C, se añadieron los ingredientes de la fase D. Finalmente, se homogeneizó la emulsión. Las composiciones de acuerdo con los Ejemplos 8 y 9 se prepararon de la misma manera, a excepción de que la fase C se añadió junto con la fase D a la emulsión de aceite en agua.

Aplicación de las emulsiones metaestables de aceite en agua

10 Esta emulsión de aceite en agua pulverizable de acuerdo con el Ejemplo 5 se convierte en una emulsión de agua en aceite muy rápidamente durante la aplicación en la piel. Para caracterizar los efectos de esta emulsión después de la aplicación en la piel, se realizaron la medición del ángulo de contacto, de la eficacia de impermeabilización con la determinación del factor de protección solar (SPF), ensayos de pérdida de agua transepidérmica (TEWL) y perfiles sensoriales. La emulsión de aceite en agua mostró una conductividad final de aproximadamente 2.000 µS/cm (conductímetro Crisol, Modelo Basic 30, RT) y una viscosidad de acuerdo con Brookfield (RVT, 23 °C, Husillo 5, 10 rpm) de 2.000 mPas.

1. Concepto de ángulo de contacto

5 El ángulo de contacto de un líquido sobre un sólido depende de las tensiones interfaciales entre los materiales implicados. El ángulo de contacto del agua sobre la piel humana es una medida de la humectabilidad de la piel. La piel hidrófila muestra una alta humectabilidad, y la gota de agua se extiende rápidamente y forma un ángulo de contacto de equilibrio bajo. La piel hidrófoba muestra baja humectabilidad, y la gota de agua no se extiende, lo que produce un ángulo de contacto de equilibrio alto. La hidrofiliidad (humectabilidad) de la piel está fuertemente influenciada por la aplicación de productos para el cuidado de la piel. Una emulsión de agua en aceite aplicada sobre la piel muestra un alto ángulo de contacto, lo que se traduce en una baja humectabilidad, desde el comienzo de las mediciones. Por el contrario, el tratamiento de la piel con una emulsión de aceite en agua normalmente conduce a una rápida dispersión del agua, lo que se traduce en un ángulo de contacto bajo y una alta humectabilidad, es decir, baja resistencia al agua en el protector solar.

10 Sin embargo, cada emulsión de aceite en agua aplicada sobre la piel tiende a invertirse a una emulsión de agua en aceite debido a la evaporación del agua con el tiempo. Se aplicaron 200 μl de emulsión para su ensayo en la punta del dedo. Se vertieron 3 μl de agua/minuto sobre la punta del dedo y se midió el ángulo de contacto (el agua se absorbió con un tejido después de cada medida). Se realizaron 8 series. Finalmente, se representó el ángulo de contacto en función del tiempo. El estudio cinético mostró un punto de inflexión que indica el tiempo que requiere la emulsión de aceite en agua para convertirse en una emulsión de agua en aceite. Los resultados se muestran en la Figura 1.

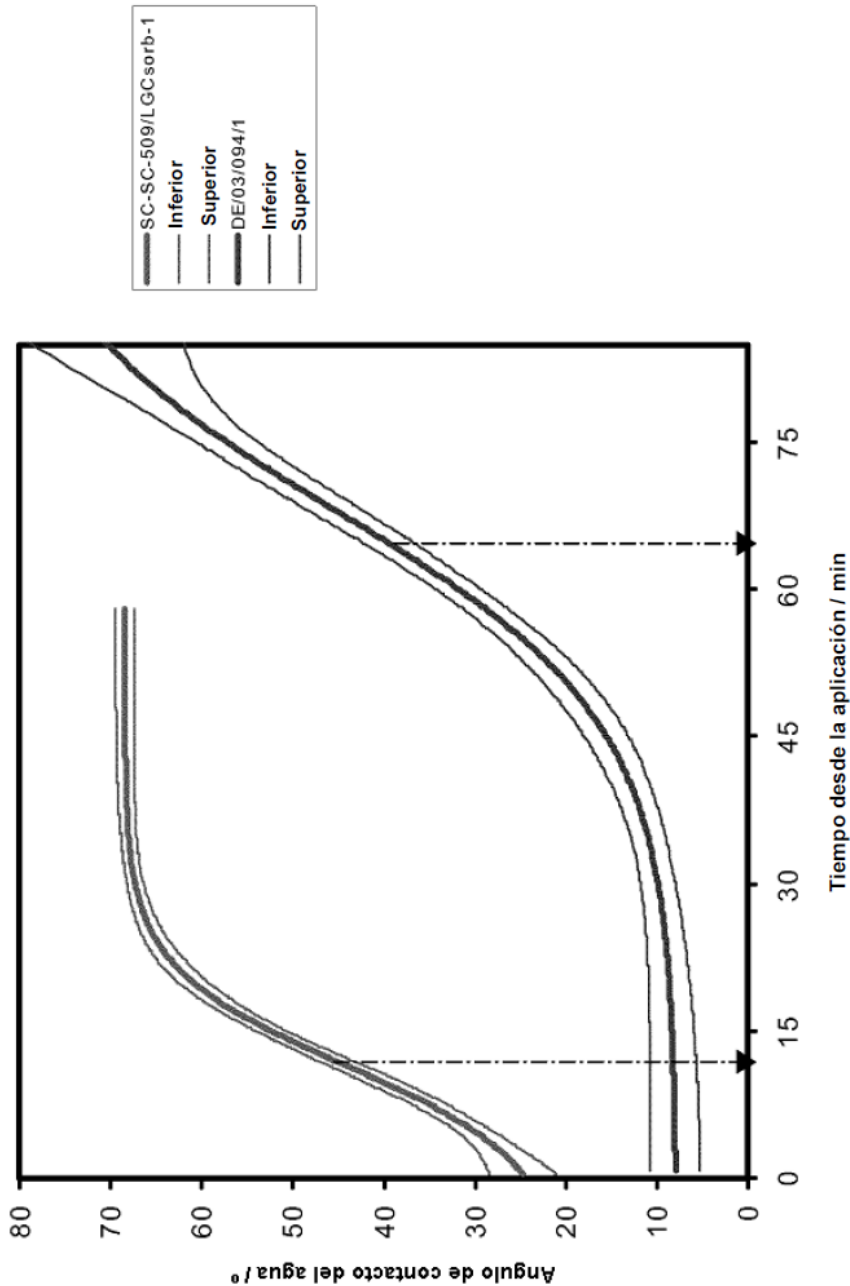


Fig.1
Punto de inflexión, TA, 3 µl de agua vertidos/ 30 s, 8 series

El punto de inflexión para el ejemplo de la invención es de 11,5 minutos; mientras que para la emulsión de aceite en agua convencional¹ (n.º de ref. DE/03/094/1) es de 68,2 minutos. La composición de acuerdo con la presente invención muestra una inversión significativamente más rápida de emulsión de aceite en agua a emulsión de agua en aceite, en comparación con la emulsión de aceite en agua convencional. ¹Ingredientes: laurilglucósido (y) poligliceril-2-dipolhidroxiestearato (y) glicerina: 3,00; triglicérido caprílico/cáprico: 2,00; estearato de 2-etilhexilo: 2,00; dicaprililcarbonato: 2,00; aceite de parafina: 6,00; acetato de tocoferilo: 0,10; dimeticona: 0,20; glicerina: 3,00; poliacrilato de sodio: 0,70; agua desionizada añadida hasta 100.

2. Ensayo de pérdida de agua transepidérmica (TEWL)

Este estudio tenía el objetivo principal de evidenciar el efecto de varias formulaciones cosméticas sobre la TEWL en voluntarios tras una sola aplicación convencional. El protocolo consistió en aplicar 3 µl/cm² de producto (una sola aplicación convencional) en el antebrazo de 11 voluntarios con edades comprendidas entre 18 y 46. La TEWL se midió con un Tewameter® en T0, T1h, T2h, T4h y T24h. Una reducción de la TEWL caracteriza una reducción de los intercambios de agua desde la epidermis al entorno externo. Esto se podría traducir en una mejora de la función de barrera de la piel o un efecto oclusivo del producto. Sin embargo, cuando la reducción de la TEWL sigue presente 24

horas después de la aplicación, la hipótesis de la mejora de la función de barrera de la piel es más probable. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Reducción de la TEWL de las composiciones cosméticas [g*m⁻²*h⁻¹]					
Tiempo [h]	0	1	2	4	24
Sin tratamiento	11,5	11,1	10,9	10,6	10,7
Emulsión de agua en aceite convencional	11,7	11,5	10,9	9,9	9,7
Emulsión metaestable de aceite en agua del Ejemplo 1	11,6	9,5	9,3	9,5	9,5

5 En comparación con una zona no tratada, la emulsión metaestable de aceite en agua de la invención indujo una reducción significativa de la TEWL una, dos, cuatro y veinticuatro horas después de una sola aplicación convencional (del -12 % al -16 % como media). En las mismas condiciones de aplicación, una emulsión de agua en aceite convencional no indujo ninguna variación significativa de la TEWL una y dos horas después de la aplicación.

3. Determinación del factor de protección solar y resistencia al agua

10 La determinación del factor de protección solar de la emulsión ensayada de acuerdo con el Ejemplo 5 se determinó de acuerdo con el Método de Ensayo Internacional del Factor de Protección Solar (SPF), COLIPA (12 voluntarios de edades comprendidas entre 18-56 años, fototipo I, II o III, fuente UV de luz solar xenón de 300 W). El procedimiento usado para el ensayo de resistencia al agua fue el método de la ducha con 2 min y 30 s en agua a una temperatura de 23 °C. El criterio de resistencia al agua fue SPF > 50 % del SPF sin inmersión en los mismos sujetos (10 voluntarios). Los resultados se muestran en la Tabla 4.

15

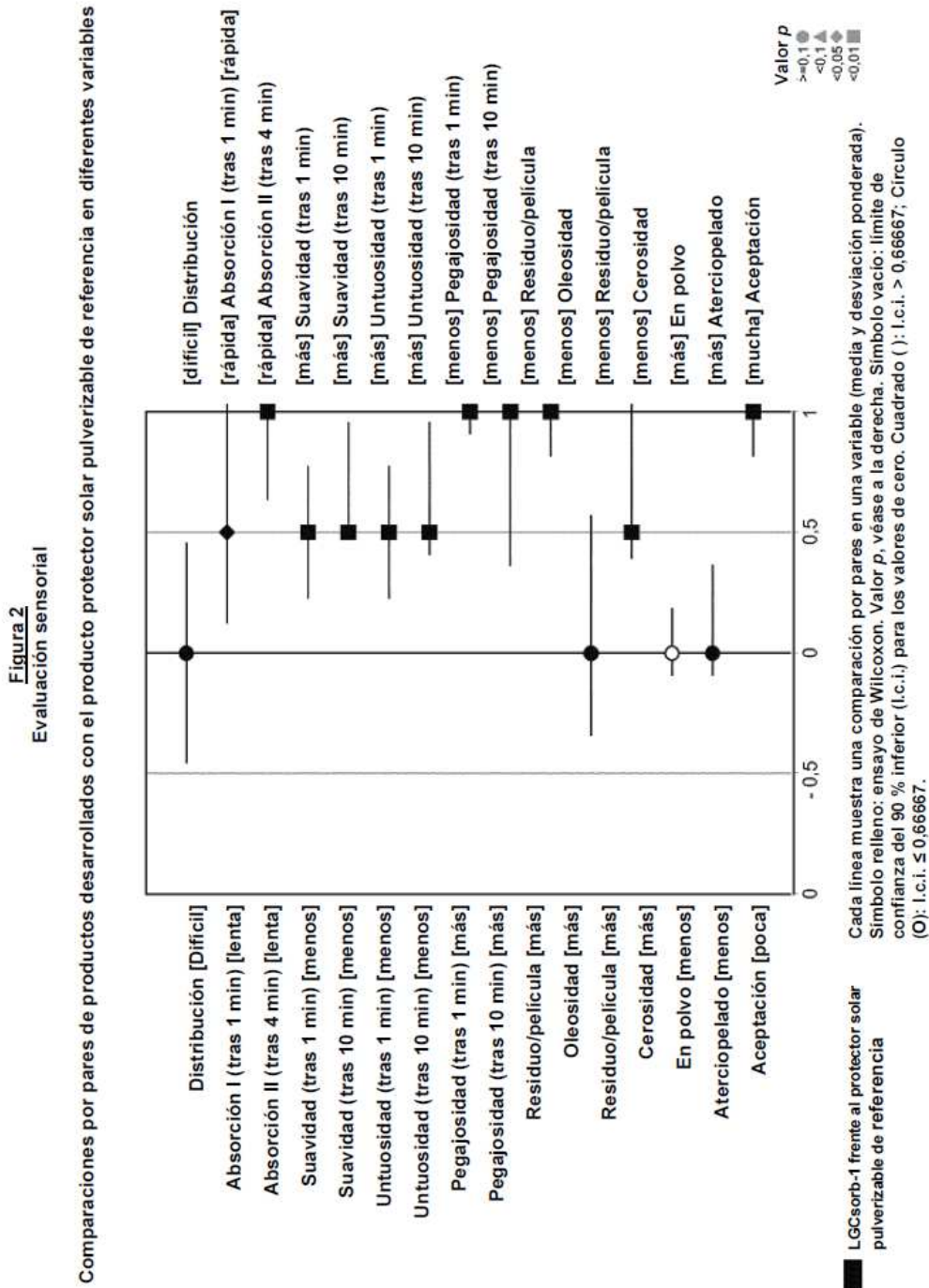
Tabla 4

SPF de acuerdo con Colipa, 12 voluntarios;						
Ensayo de la ducha: agua corriente a 23 °C 70 %, 2 min 30 s						
Producto	SPF (media)	SPF (de la etiqueta)	DT	IC del 95 %	PCD	Resistencia al agua
Emulsión de acuerdo con el Ejemplo 1	<i>Antes de la inmersión</i>					
	26,2	25,0	6,1	21,8-30,5	alto	
	<i>Después de la inmersión</i>					
	15,3		13,2	13,0-17,6		sí

Basándose en el valor medio de SPF de 26,2 determinado, el SPF máximo de la etiqueta recomendado (Recomendación de Colipa n.º 11) para el producto de ensayo es un SPF de 25. El resultado para el producto de ensayo tras la inmersión en agua evidencia que esta formulación cumple los criterios de resistencia al agua.

4. Ensayo sensorial

20 Para evaluar la percepción sensorial en la piel, se ensayaron la emulsión de acuerdo con el Ejemplo 5 y el protector solar pulverizable de referencia en 11 personas de ensayo preparadas (grupo de expertas con edades comprendidas entre 25 a 50 años) en una evaluación sensorial. El procedimiento de ensayo tuvo lugar en una sala con aire acondicionado a 22 °C y con 40 % de humedad relativa. Los resultados se muestran en la Figura 2.



5 En los productos de protección solar, los parámetros como la absorción, la pegajosidad, la suavidad y la untuosidad son muy importantes. El ensayo de comparación sensorial del Ejemplo 5 de la invención con un producto de pulverización de protección solar de referencia del mercado muestra una mayor aceptación del producto de la invención con claramente menor pegajosidad, absorción más rápida, mayor suavidad y mayor untuosidad.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de preparación de emulsiones metaestables acuosas de aceite en agua con la capacidad de invertirse a emulsiones de agua en aceite mediante la introducción de energía mecánica, que se pueden obtener mediante el siguiente método:

- 5 (i) se mezclan componentes oleosos, emulsionantes de agua en aceite y, opcionalmente, principios activos liposolubles a temperaturas en el intervalo de 50 a 90 °C, formándose una fase oleosa I;
- (ii) se diluyen tensioactivos aniónicos, seleccionados del grupo que consiste en acilglutamatos, carboxilatos de alqu(en)il-oligoglicósido, citratos de alqu(en)il-polialquilenglicoléter y sus mezclas, en agua a temperaturas en el intervalo de 50 a 90 °C, formándose una fase acuosa, y se mantiene esta fase a estas temperaturas (II);
- 10 (iii) se añade la fase (I) a la fase (II) o, como alternativa, se añade la fase II a la fase I, mientras se mantienen estas temperaturas, obteniéndose una emulsión de aceite en agua;
- (iv) se enfría dicha emulsión de aceite en agua hasta la temperatura ambiente;
- (v) se añaden estabilizantes poliméricos y, opcionalmente, principios activos hidrosolubles; y
- (vi) se homogeniza la emulsión final.

15 2. Proceso de preparación de emulsiones metaestables acuosas de aceite en agua con la capacidad de invertirse a emulsiones de agua en aceite mediante la introducción de energía mecánica, que se pueden obtener mediante el siguiente método:

- 20 (i) se mezclan componentes oleosos, emulsionantes de agua en aceite y, opcionalmente, principios activos liposolubles y/o estabilizantes poliméricos a temperaturas en el intervalo de 50 a 90 °C, formándose una fase oleosa I;
- (ii) se diluyen tensioactivos aniónicos, seleccionados del grupo que consiste en acilglutamatos, carboxilatos de alqu(en)il-oligoglicósido, citratos de alqu(en)il-polialquilenglicoléter y sus mezclas, y opcionalmente, estabilizantes poliméricos, en agua a temperaturas en el intervalo de 50 a 90 °C, formándose una fase acuosa (II);
- 25 (iii) se añade la fase (I) a la fase (II) mientras se mantienen estas temperaturas, obteniéndose una emulsión de aceite en agua;
- (iv) se enfría dicha emulsión de aceite en agua hasta la temperatura ambiente;
- (v) opcionalmente, se añaden principios activos hidrosolubles; y
- (vi) se homogeniza la emulsión final.

con la condición de que dichos estabilizantes poliméricos están presentes en la fase oleosa o acuosa, o en ambas.

30 3. Procesos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizados por que** los componentes oleosos se seleccionan del grupo que consiste en triglicéridos o glicéridos parciales, dialquiléteres, carbonatos de dialquilo, filtros UV liposolubles y sus mezclas.

4. Procesos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizados por que** los emulsionantes de agua en aceite representan ésteres de sorbitol y/o ésteres de poliglicerol.

35 5. Procesos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizados por que** los principios activos se seleccionan del grupo que consiste en antioxidantes, pigmentos, extractos vegetales y filtros UV.

6. Procesos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizados por que** los estabilizantes poliméricos se seleccionan del grupo que consiste en poliacrilatos y polisacáridos.