

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 548**

51 Int. Cl.:

A61K 8/27 (2006.01)
A61K 8/89 (2006.01)
A61K 8/02 (2006.01)
A61K 9/14 (2006.01)
A61K 9/16 (2006.01)
A61Q 17/04 (2006.01)
A61K 8/49 (2006.01)
A61K 8/891 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.05.2013 PCT/US2013/040949**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.11.2013 WO13173336**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2013 E 13791037 (8)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 2849716**

54 Título: **Polvo de óxido de zinc fácilmente formulado**

30 Prioridad:

15.05.2012 US 201261647099 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
 Carl-Bosch-Strasse 38
 67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**DROVETSKAYA, TATIANA y
 DE MUL, MARC, N.G.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 690 548 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

Polvo de óxido de zinc fácilmente formulado

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a polvos de óxido de zinc recubiertos con siloxano polimérico que tienen una distribución de número de tamaño de partícula promedio (D_{50}) que varía desde aproximadamente 300 nm hasta aproximadamente 650 nm. El polvo de óxido de zinc comprende partículas discretas de óxido de zinc sin estructura secundaria duradera o agregación cuando se dispersan en formulaciones. Las dispersiones resultan en una gran transparencia dentro de la dispersión y sobre la piel. La alta área superficial de las partículas evita la aglomeración, lo que resulta en una fácil formulación. Adicionalmente, la combinación de los polvos de óxido de zinc recubiertos con siloxano poliméricos con absorbentes de UV de bis(resorcinil)triazina muestra una absorbancia mejorada inesperada en el rango de UV-A (320 a 400 nm).

Antecedentes

15 El uso de óxido de zinc como protector solar es bien conocido en la técnica. Tiene una excelente capacidad de detección UV que cubre todo el rango de longitudes de onda UVA y UVB. También se considera uno de los activos UV más seguros y confiables. Adicionalmente, es altamente estable a la luz y prácticamente no muestra degradación por la exposición a la luz.

Por ejemplo, número de publicación de Estados Unidos 20030161795 y la patente de Estados Unidos 5,032,390 describe partículas de óxido de zinc para uso en la protección de la piel contra la radiación ultravioleta con base en agentes físicos de detección UV tales como el óxido de zinc.

20 Adicionalmente, es bien conocido recubrir óxido de zinc para proporcionarle un recubrimiento hidrófobo que mejora la sensación en la piel y ayuda a dispersar las partículas dentro de diversas formulaciones.

25 En particular, las patentes de Estados Unidos Nos. 6,045,650, 5,486,631, 5,756,788 describen óxidos de metal tratados con siloxano que dan como resultado un óxido metálico hidrófobo que no es reactivo, no se ve afectado por el agua y se puede aplicar a la piel para protegerlo de la luz ultravioleta del sol. La solicitud PCT 2006/1 05600 también enseña el recubrimiento de partículas de óxido metálico mediante el tratamiento de las partículas de óxido de metal con una solución acuosa de monómeros de organosilicio solubles en agua y la iniciación de la polimerización.

30 Las patentes y la aplicación citadas anteriormente se refieren a partículas de tamaño nano, es decir, partículas que se caracterizan por un tamaño de menos de 100 nm. Se sabe que las partículas de óxido de zinc en rangos de tamaño de partícula por encima de 100 nm causan un efecto blanqueador en la piel. El óxido de zinc de tamaño de partícula muy pequeño (<100 nm) permite la incorporación de cantidades significativas de óxido de zinc mientras se mantiene la transparencia de la formulación sobre la piel, un efecto altamente deseable.

35 Sin embargo, en los últimos años, las agencias públicas y reguladoras han expresado su preocupación con respecto al uso de nanopartículas (partículas <100 nm) en formulaciones de cuidado personal. Se están considerando cuestiones relacionadas con su absorbancia en la piel, su capacidad para impactar a nivel celular y su toxicidad intrínseca frente a la de sus homólogos macro. No existen respuestas definitivas disponibles actualmente.

40 Adicionalmente, la formulación de partículas de óxido de zinc nano (<100 nm) proporciona numerosos desafíos. El área superficial es extremadamente grande e incluso con un recubrimiento adecuado del óxido con materiales hidrófobos, las partículas tienden a aglomerarse, lo que requiere un coste adicional y etapas de procesamiento para dispersarse por completo para garantizar que las partículas se apliquen uniformemente como protección solar. Es importante proporcionar partículas que se dispersen más fácilmente.

La Solicitud de Patente WO9852525 divulga composiciones de protección solar que comprenden partículas de óxido de zinc. Sin embargo, el documento WO9852525 no divulga la distribución del tamaño de partícula de las partículas de óxido de zinc.

45 De acuerdo con lo anterior, todavía subsiste la necesidad de partículas de óxido de zinc que tengan un efecto de blanqueamiento aceptable en la formulación, pero de una distribución de tamaño de partícula que excluya partículas menores de 100 nm.

50 Adicionalmente, numerosos estudios en los últimos años han demostrado que la radiación ultravioleta en el rango de longitud de onda de 320 a 400 nm (rango UV-A) contribuye significativamente al daño de la piel provocado por la luz solar. Por lo tanto, existe un requisito creciente para una protección adecuada contra la radiación UV-A. Adicionalmente, la disponibilidad de preparaciones de protección solar que tienen un alto factor de protección solar (en lo sucesivo también SPF) ha llevado a la preocupación de que los usuarios puedan permanecer más tiempo al sol y, como resultado, estén expuestos a una mayor cantidad de radiación UV-A.

De acuerdo con lo anterior, sería muy deseable lograr una mayor absorbancia de UV-A en combinación con partículas de óxido de zinc de una distribución de tamaños que excluye partículas menores de 100 nm.

Resumen de la invención

5 Los solicitantes han resuelto las necesidades anteriores de mayor absorbancia de UV-A y evitación de nanopartículas.

Los solicitantes han descubierto que una partícula de óxido de zinc definida por una distribución particular del tamaño de partícula y sin una estructura o agregación secundaria duradera, ofrece una facilidad de formulación excelente y efectos de blanqueamiento aceptables en las formulaciones de protección solar.

10 De acuerdo con lo anterior la invención se dirige a una composición de protección solar como se define en las reivindicaciones 1 a 9, a una dispersión de concentrado como se define en la reivindicación 10, un método para formular una composición de protección solar como se define en la reivindicación 11, y para el uso de partículas de óxido de zinc para formular una composición de protección solar, el uso como se define en la reivindicación 12

De acuerdo con lo anterior la invención se dirige a una composición de protección solar que comprende:

15 a) una partícula de óxido de zinc definida por una distribución-D50 media de tamaño de partícula (volumen) de aproximadamente 400 nm a aproximadamente 650 nm, preferiblemente aproximadamente 450 a aproximadamente 625 y aún más preferiblemente aproximadamente 475 nm a aproximadamente 600 nm, medida por Dispersión Dinámica de Luz (DLS), en la que la partícula de óxido de zinc tiene estructura hexagonal de zincita y morfología alargada, y 0.0% de partículas de óxido de zinc en la distribución están por debajo de 100 nm en la que el % se basa en un número de partículas en la distribución

20 b) opcionalmente un adyuvante cosméticamente aceptable.

Adicionalmente, una dispersión concentrada es abarcada por la invención que comprende

25 a) partículas de óxido de zinc definidas por una distribución-D50 media de tamaño de partícula (volumen) de aproximadamente 400 nm a aproximadamente 650 nm, preferiblemente aproximadamente 450 a aproximadamente 625 y aún más preferiblemente aproximadamente 475 nm a aproximadamente 600 nm, medidas por Dispersión Dinámica de Luz (DLS), en la que la partícula de óxido de zinc tiene estructura hexagonal de zincita, y 0.0% de partículas de óxido de zinc en la distribución están por debajo de 100 nm en la que el % se basa en el número de partículas en la distribución y

30 b) un vehículo seleccionado del grupo que consiste de di- o tri-glicéridos, con base en di- o tri-glicéridos de ácidos grasos C₆-C₁₈, modificados por reacción con otros alcoholes (triglicérido caprílico/cáprico, glicéridos de germen de trigo, etc.), ésteres de ácido graso de poliglicerina (poligliceril-n tal como caprato de poligliceril-4, isostearato de poligliceril-2, etc. o aceite de ricino, aceite vegetal hidrogenada, aceite de almendra dulce, aceite de germen de trigo, aceite de sésamo, aceite de semilla de algodón hidrogenado, aceite de coco, aceite de aguacate, aceite de maíz, aceite de ricino hidrogenado, manteca de karité, manteca de cacao, aceite de soja, aceite de visón, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de nuez de macadamia, aceite de oliva, sebo hidrogenado, aceite de albaricoque, aceite de avellana y aceite de borago, preferiblemente di- o tri-glicéridos, con base en di- o tri-glicéridos de ácido graso C₆-C₁₈, modificados por reacción con otros alcoholes (triglicérido caprílico/cáprico, glicéridos de germen de trigo, etc.), en el que el porcentaje en peso de las partículas de óxido de zinc constituye por lo menos aproximadamente 50 a aproximadamente 90, preferiblemente aproximadamente 60 a aproximadamente 80 por ciento en peso del peso total de la dispersión concentrada.

40 Adicionalmente, se prevé un método para formular una composición de protección solar al agregar la partícula de óxido de zinc anterior a un vehículo cosméticamente aceptable, en la que el vehículo cosméticamente aceptable es en el que el vehículo cosméticamente aceptable es un líquido hidrófobo adecuado para contacto con la piel.

También se prevé el uso de las partículas de óxido de zinc anteriores del D50 (volumen) definido anteriormente para la formulación de composiciones de protección solar.

45 Y, por último, las combinaciones de las partículas de óxido de zinc anteriores con activos protectores solares particulares tales como bis(resorcinil)triazinas en combinación con el polvo de óxido de zinc de la invención se prevén en cualquiera del protector solar o en la dispersión concentrada anterior.

Descripción detallada de la invención

50 El término "que comprende" para los propósitos de esta solicitud significa que el término se utiliza de manera inclusiva, en el sentido de que puede haber otras características y/o etapas incluidas en la invención no expresamente definidas o comprendidas en las características o etapas definidas o descritas posteriormente.

El término "vehículo cosméticamente aceptable" significa líquido hidrófobo adecuado para contacto con la piel. Dichos vehículos adecuados serían, por ejemplo, siliconas líquidas o poliorganosiloxanos, aceites minerales,

poliisobuteno hidrogenado, polideceno, parafinas, isoparafinas de por lo menos 10 átomos de carbono y aceites de ésteres alifáticos o aromáticos (por ejemplo, miristato de isopropilo, miristato de laurilo, palmitato de isopropilo, sebecato de diisopropilo, adipato de diisopropilo, o benzoatos de alquilo C₈-C₁₈), cocoglicéridos, triglicéridos caprílicos/cápricos, caprilato de propilheptilo, carbonato de dicaprililo, palmitato de etilhexilo y octanoato de etilhexilo.

5 El agua, por ejemplo, se excluye del término "vehículo cosméticamente aceptable". Aunque, el agua también se puede formular con el vehículo cosmético aceptable. Por ejemplo, el vehículo cosméticamente aceptable puede ser una emulsión de aceite y agua o agua en aceite.

El líquido hidrófobo adecuado para el contacto con la piel se puede seleccionar de la lista de grupos anterior.

Óxido de zinc

10 El óxido de zinc para los propósitos de esta solicitud se puede obtener por cualquier medio conocido en la técnica. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos N^o 6,203,768 utiliza un proceso mecanoquímico para formar óxido de zinc. El procesamiento mecanoquímico implica una reacción química activada mecánicamente entre un compuesto de metal precursor y un reactivo adecuado durante la molienda mecánica o durante el posterior tratamiento térmico del polvo molido. La Publicación de Patente de Estados Unidos No. 2003/0161795 describe en detalle diversos procesos mecanoquímicos en los párrafos [00730 a [0081] y en el ejemplo 1.

15 Sin embargo, es muy preferible que el óxido de zinc de la presente solicitud se forme directamente a partir de carga de metal de zinc en un arco de plasma. El metal luego se vaporiza y se agrega oxígeno para producir óxido de zinc que al enfriarse se condensa para formar óxido de zinc nanocristalino.

20 Por lo tanto, el óxido de zinc se forma preferiblemente directamente como un polvo seco. No es molido, precipitado o derivado de precursores orgánicos (ahumado). Debido a esto, las superficies de las partículas son muy "limpias" químicamente, lo que facilita la obtención de dispersiones con una estabilidad excelente a lo largo del tiempo. Adicionalmente, existen menos impurezas que afectan el color del material final.

El plasma utilizado para producir el óxido de zinc puede ser, por ejemplo, arco de plasma de CC, plasma de RF, calentamiento eléctrico, calentamiento conductivo, reactor de llama, plasma de inducción o reactor de láser.

25 La generación de partículas en plasma es bien conocida en la técnica. En particular, las patentes de Estados Unidos números Nos. 5,200,595, 6,669,823 y 7,517,513 enseñan el uso de sistemas de plasma para generar partículas inorgánicas bien controladas. Adicionalmente, las patentes de Estados Unidos Nos. 5,460,701, 5,514,349 y 5,874,684 son también referencias excelentes para revisar la generación controlada de partículas inorgánicas sin agregación utilizando un arco de plasma.

30 Distribución media del tamaño de partícula

La distribución media del tamaño de partícula a menudo se abrevia D50. La desviación media del tamaño de partícula puede ser una distribución de número o volumen. Cuando el término "distribución media del tamaño de partícula" utilizado en la presente solicitud, a menos que se especifique lo contrario, el D50 se basa en el volumen.

35 Las mediciones de la distribución media del tamaño de partícula dependen del método de medición. Diferentes medidas llegarán a diferentes valores. Por ejemplo, el tamaño medio de partícula puede calcularse a partir de BET (adsorción de N₂), Dispersión de Luz Estática o Dispersión de Luz Dinámica. La determinación de D50 (Volumen) utilizada por los Solicitantes se basa en la Dispersión de Luz Dinámica (DLS) utilizando un instrumento Malvern® Nano ZS.

40 Las partículas de óxido de zinc enseñadas en este documento una distribución-D50 media de tamaño de partícula (volumen) de aproximadamente 4 nm a aproximadamente 650 nm, preferiblemente aproximadamente 450 a aproximadamente 625 y aún más preferiblemente aproximadamente 475 nm a aproximadamente 600 nm, medida por Dispersión Dinámica de Luz (DLS). Debido a que la distribución del tamaño está altamente controlada, prácticamente sin partículas que caen por debajo de 100 nm, las partículas de óxido de zinc forman excelentes dispersiones de las partículas primarias (sin aglomeración), lo que se traduce en una mayor transparencia en la formulación.

45 Como se explicó anteriormente, es muy preferido que prácticamente ninguna partícula de <100 nm componga la distribución media de partículas. Por ninguna partícula de <100 nm se entiende que el 0.0% de las partículas caen por debajo de 100 nm. El porcentaje se basa en la distribución numérica total.

Morfología del óxido de zinc

50 La estructura cristalina de partículas de óxido de zinc es zincita (hexagonal) determinada por difracción de rayos X.

La morfología del cristal es alargada. Esto no es lo mismo que varillas o similar a varillas, pero los cristales tienen una baja relación de aspecto evidente a partir de micrografías electrónicas de transmisión.

El tamaño de cristal promedio (D_{XRD}) del óxido de zinc varía desde aproximadamente 150 nm hasta aproximadamente 350 nm, preferiblemente aproximadamente 175 nm a aproximadamente 320 nm, más preferiblemente de aproximadamente 200 nm a aproximadamente 300 nm.

Estructura secundaria o agregación

- 5 No hay sustancialmente estructura secundaria o agregación de las presentes partículas de óxido de zinc. El término "estructura secundaria o aglomeración" significa a los propósitos de esta solicitud que las partículas son discretas. Las partículas pequeñas no están obligadas a formar un agregado de material compuesto.

En estado seco, las partículas se aglomeran. Sin embargo, las partículas se dispersan en partículas primarias con un tratamiento adecuado en fluidos.

- 10 Por lo tanto, la composición de protección solar contendrá además preferiblemente un vehículo cosméticamente adecuado, preferiblemente hidrófobo, y las partículas de óxido de zinc están bien dispersadas en dicho vehículo de modo que sean evidentes partículas discretas sin estructura secundaria.

- 15 La agregación o la estructura secundaria es difícil de evitar en los nanomateriales, particularmente los nanomateriales recubiertos. Será probable que los nanomateriales se agreguen durante el procesamiento, especialmente si se producen por procesos mecanoquímicos, precipitación coloidal, molienda mecánica seguida de recubrimiento o tratamiento hidrofóbico que da como resultado agregados que se unen mediante el recubrimiento.

- 20 Sin embargo, los polvos de tamaño nanométrico que se utilizan en la presente solicitud se producen preferiblemente mediante vaporización y nucleación en fase gaseosa (sistemas de plasma) y crecimiento. Esto hace posible generar nanopartículas con distribución de tamaño controlada de las partículas primarias y controlar el grado de al controlar los parámetros del proceso tales como presión, temperatura y concentración que ayudan en la determinación de las propiedades de las partículas resultantes.

Tratamiento de las Partículas de Óxido de Zinc

- 25 Las partículas de óxido de zinc son, por su naturaleza, hidrófilas, lo que hace que las partículas no sean humectables con solventes orgánicos, aceites y plásticos que se utilizan con frecuencia como medios de vehículo en las aplicaciones cosméticas o de protección solar. Adicionalmente, el óxido de zinc tiene una alta fotoactividad, lo que puede dar como resultado efectos indeseados provocados por reacciones entre los óxidos metálicos y otros componentes en el protector solar o cosmético.

- 30 Adicionalmente, el óxido de zinc de tamaño nanométrico también puede tener una alta reactividad superficial, lo que conduce a un aumento de las interacciones entre partículas vecinas. Con el tiempo, esto puede dar como resultado la floculación de las partículas en la formulación.

Un método generalmente aceptado para superar dichos problemas ha sido recubrir superficialmente las partículas de óxido metálico para volverlas hidrófobas.

- 35 Se han utilizado compuestos de organosilicio tales como silicona y polisiloxano para tratar superficies de polvos de óxido de metal en un intento de superar este problema. Las siliconas son polímeros que tienen una estructura principal repetitiva regular de -Si-O- y contienen grupos laterales de funcionalidad variable. Más notablemente, se han utilizado compuestos de organosilicio que contienen grupos laterales de metilo (dimetilpolisiloxanos), grupos laterales de metilo e hidrógeno (metilhidrogenopolisiloxanos) y grupos alquilo (alquilpolisiloxanos). Adicionalmente, los grupos laterales de la silicona se pueden seleccionar para que coincidan con los medios de vehículo elegidos para permitir una mayor afinidad entre los polvos tratados en la superficie y los medios de soporte. Diversas técnicas se han desarrollado en la técnica anterior para recubrir partículas finas de óxido metálico con silicona u organosilicio.
- 40 Por ejemplo, se han utilizado polímeros de organosilicio en solventes o directamente sobre el polvo seco para recubrir partículas de óxido de zinc. Se pueden aplicar monómeros u oligómeros de organosilicio adicionales al polvo seco o al polvo dispersado y luego polimerizar.

- 45 Es preferible que el polvo seco o polvo disperso se trate con monómeros u oligómeros que se polimerizan en presencia de las partículas. Esto controla la aglomeración y es más probable que cubra completamente cada partícula discreta. De particular interés son los monómeros de silano trialcóxialquilo que se polimerizan para formar un recubrimiento de polialquilsilsesquioxano. Por ejemplo, el monómero trietoxialquilsilano se puede polimerizar para formar un recubrimiento de polisilsesquioxano sobre el óxido de zinc. Este monómero tras la polimerización forma un polisilsesquioxano, en particular un poli- n-octilsilsesquioxano o un policacilsilsesquioxano que es un recubrimiento preferido para el óxido de zinc.
- 50

El porcentaje en peso del recubrimiento o tratamiento de superficie del óxido de zinc varía desde .01 hasta aproximadamente 5% en peso, preferiblemente aproximadamente 0.1 a aproximadamente 3% en peso, y aún más preferiblemente aproximadamente 0.2 a aproximadamente 2% en peso con base en el óxido de zinc recubierto.

Preparaciones de protección solar cosmético de óxido de zinc

De especial importancia como preparación de protección solar son las preparaciones protectoras de luz para la piel, tales como leches solares, lociones, cremas, aceites, bloqueadores solares o tropicales, preparaciones de prebronceado o preparaciones para después del sol. De particular interés son las cremas de protección solar, las lociones de protección solar, la leche de protección solar y las preparaciones de protección solar en forma de aerosol.

Las preparaciones cosméticas o de protección solar pueden estar, por ejemplo, en forma de cremas, geles, lociones, soluciones alcohólicas/acuosas alcohólicas, emulsiones, composiciones de cera/grasa, preparaciones en barra, polvos o ungüentos. Adicionalmente a las partículas de óxido de zinc mencionadas anteriormente, las preparaciones cosméticas o de protección solar pueden contener adyuvantes adicionales cosméticamente aceptables.

Los coadyuvantes cosméticamente aceptables son prácticamente cualquier ingrediente que sea adecuado para la exposición de la piel. Por lo tanto, los adyuvantes cosméticamente aceptables se seleccionan del grupo que consiste de surfactantes, agentes super-engrasantes, aceites, emulsionantes, reguladores de consistencia, espesantes, polímeros, estabilizantes, ingredientes activos biogénicos, agentes de hinchazón, agentes protectores de luz UV adicionales, antioxidantes, agentes hidrotropicos, conservantes, solubilizantes, aceite de perfume, colorantes, agentes inhibidores de bacterias y mezclas de los mismos.

De particular interés son las composiciones de protección solar que contienen agua y aceite. Por ejemplo, emulsiones o microemulsiones W/O, O/W, O/W/O y W/O/W. estas emulsiones pueden contener, por ejemplo, desde 0.1 hasta 30% en peso, preferiblemente desde 0.1 hasta 15% en peso y especialmente desde 0.5 hasta 10% en peso, con base en el peso total de la composición, de uno o más absorbentes de UV adicionalmente a las partículas de óxido de zinc descritas anteriormente, desde 1 hasta 60% en peso, especialmente desde 5 hasta 50% en peso y preferiblemente desde 10 hasta 35% en peso, con base en el peso total de la composición, de por lo menos un componente de aceite, desde 0 hasta 30% en peso, especialmente desde 1 hasta 30% en peso y preferiblemente desde 4 hasta 20% en peso, con base en el peso total de la composición, de por lo menos un emulsionante, desde 10 hasta 90% en peso, especialmente desde 30 hasta 90% en peso, con base en el peso total de la composición, de agua, y desde 0 hasta 88.9% en peso, especialmente desde 1 hasta 50% en peso, de adyuvantes cosméticamente aceptables adicionales.

Se pueden agregar partículas de óxido de zinc de la invención a cosméticos o composiciones de protección solar que incluyen composiciones de protección solar en prácticamente cualquier cantidad. Por ejemplo, el porcentaje en peso de las partículas de óxido de zinc en una in a composición de protección solar, cosmética que incluye composiciones de protección solar variará desde aproximadamente 0.01 hasta aproximadamente 25 por ciento en peso, preferiblemente 0.1 a aproximadamente 20 por ciento en peso, aún más preferiblemente 1.0 a aproximadamente 15 por ciento en peso en la que el porcentaje en peso se basa en el peso total de la formulación.

Las composiciones/preparaciones cosméticas o de protección solar de acuerdo con la invención también pueden contener uno o más compuestos adicionales como se describe a continuación.

Alcoholes grasos

Los alcoholes de Guerbet se basan en alcoholes grasos que tienen de 6 a 18, preferiblemente desde 8 hasta 10 átomos de carbono que incluyen alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol cetearílico, alcohol oleílico, octildodecanol, benzoato de alcoholes C₁₂-C₁₅, alcohol de lanolina acetilado, etc.

Ésteres de ácidos grasos

Ésteres de ácidos grasos C₆-C₂₄ lineales con alcoholes C₃-C₂₄ lineales, ésteres de ácidos carboxílicos C₆-C₁₃ ramificados con alcoholes grasos C₆-C₂₄ lineales, ésteres lineales de ácidos grasos C₆-C₂₄ con alcoholes ramificados, especialmente 2-etilhexanol, ésteres de ácidos hidroxicarboxílicos con alcoholes grasos C₆-C₂₂ lineales o ramificados, especialmente malatos de dioctilo, ésteres de ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polihídricos (por ejemplo propilenglicol, dímero diol o trímero triol) y/o alcoholes de Guerbet, por ejemplo ácido capríco, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido isosteárico, ácido oleico, ácido elaidico, ácido petroselinico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido elaeostearico, ácido araquídico, ácido gadoleico, ácido behénico y ácido erúxico y mezclas de grado técnico de los mismos (obtenidos, por ejemplo, en la eliminación de presión de grasas y aceites naturales, en la reducción de aldehídos de oxosíntesis de Roelen o en la dimerización de ácidos grasos insaturados) con alcoholes, por ejemplo, alcohol isopropílico, alcohol capríco, alcohol caprílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol cáprico, alcohol laurílico, alcohol isotridecílico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, alcohol palmoleílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol oleílico, alcohol elaidílico, alcohol petroselinílico, alcohol linoílico, alcohol linolenílico, alcohol elaeostearílico, alcohol araquídico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol erucílico y alcohol brasidílico y mezclas de grado técnico de los mismos (obtenidos, por ejemplo, en la hidrogenación a alta presión de ésteres metílicos de calidad técnica a base de grasas y aceites o aldehídos de la oxosíntesis de Roelen y como fracciones monoméricas en la dimerización de alcoholes grasos insaturados.

Ejemplos de dichos aceites de éster son isopropilmiristato, isopropilpalmitato, isopropilestearato, isopropilisostearato, isopropiloleato, n-butilestearato, n-hexilaurato, n-decilooleato, isoocilestearato, iso-nietilestearato, isononil

isononanoato, 2-etilhexilpalmitato, 2-hexilaurato, 2-hexildeesiloestearato, 2-2-octildodecilpalmitato, oleiloleato, oleilerucato, eruciloleato, erucilerucato, octanoato de cetearilo, palmitato de cetilo, estearato de cetilo, oleato de cetilo, behenato de cetilo, acetato de cetilo, miristato de miristilo, behenato de miristilo, oleato de miristilo, estearato de miristilo, palmitato de miristilo, lactato de miristilo, dicaprilato/caprato de propilenglicol, heptanoato de estearilo, malato de diisostearilo, hidroxiestearato de octilo, etc.

Otros adyuvantes

2,6-naftalato de dietilhexilo, adipato de di-n-butilo, di(2-etilhexil)-adipato, di(2-etilhexil)-succinato y acelato de diisotridecilo, y también ésteres de diol, tales como dioleato de etilenglicol, diisotridecanoato de etilenglicol, di(2-etilhexanoato) de propilenglicol, diisostearato de propilenglicol, dipelargonato de propilenglicol, diisostearato de butanodiol y dicaprilato de neopentilglicol. Ésteres de alcoholes grasos C_6-C_{24} y/o alcoholes Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, ácidos saturados y/o insaturados, especialmente ácido benzoico, ésteres de ácidos C_2-C_{12} dicarboxílicos con alcoholes lineales o ramificados que tienen desde 1 hasta 22 átomos de carbono o polioles que tiene desde 2 hasta 10 átomos de carbono y desde 2 hasta 6 grupos hidroxilo.

Triglicéridos naturales o sintéticos que incluyen ésteres de glicerilo y derivados

Los di- o tri-glicéridos, se basan en ácidos grasos C_6-C_{18} , modificados por reacción con otros alcoholes (triglicéridos caprílico/cáprico, glicéridos de germen de trigo, etc.). Ésteres de ácidos grasos de poliglicerina (poligliceril-n tales como caprato de poligliceril-4, isoestearato de poligliceril-2, etc. o aceite de ricino, aceite vegetal hidrogenada, aceite de almendra dulce, aceite de germen de trigo, aceite de sésamo, aceite de semilla de algodón hidrogenado, aceite de coco, aceite de aguacate, aceite de maíz, aceite de ricino hidrogenado, manteca de karité, manteca de cacao, aceite de soja, aceite de visón, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de nuez de macadamia, aceite de oliva, sebo hidrogenado, aceite de albaricoque, aceite de avellana, aceite de borago, etc.

Las ceras que incluyen ésteres de ácidos y alcoholes de cadena larga, así como compuestos que tienen propiedades similares a ceras, por ejemplo, cera de carnauba, cera de abeja (blanca o amarilla), cera de lanolina, cera de candellila, ozoquerita, cera de Japón, cera de parafina, cera microcristalina, ceresina, cera de ésteres de cetearilo, cera de abeja sintética, etc. Adicionalmente, ceras hidrófilas como alcohol cetearílico o glicéridos parciales.

Ceras perladas

Ésteres de alquilenglicol, especialmente diestearato de etilenglicol; alcanolamidas de ácidos grasos, especialmente dietanolamida de ácidos grasos de coco; glicéridos parciales, especialmente monoglicérido de ácido esteárico; ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes, no sustituidos o sustituidos con hidroxilo con alcoholes grasos que tienen desde 6 hasta 22 átomos de carbono, especialmente ésteres de cadena larga de ácido tartárico; sustancias grasas, por ejemplo, alcoholes grasos, cetonas grasas, aldehídos grasos, éteres grasos y carbonatos grasos, que en total tienen por lo menos 24 átomos de carbono, especialmente éter de laurilo y diestearilo; ácidos grasos, tales como ácido esteárico, ácido hidroxisteárico o ácido behénico, productos de apertura de anillo de epóxidos de olefina que tienen desde 12 hasta 22 átomos de carbono con alcoholes grasos que tienen desde 12 hasta 22 átomos de carbono y/o polioles que tienen desde 2 hasta 15 átomos de carbono y desde 2 hasta 10 grupos hidroxilo y mezclas de los mismos.

Aceites de hidrocarburos:

Aceite mineral (ligero o pesado), vaselina (amarilla o blanca), cera microcristalina, compuestos parafínicos e isoparafínicos, moléculas isoparafínicas hidrogenadas como polidecenos y polibuteno, poliisobuteno hidrogenado, escualano, isohexadecano, isododecano y otros del reino vegetal y animal.

Siliconas o siloxanos (polisiloxanos organosustituidos)

Dimetilpolisiloxanos, metilfenilpolisiloxanos, siliconas cíclicas, y también compuestos de silicona modificados con amino, ácido graso, alcohol, poliéter, epoxi, flúor, glucósido y/o alquilo, que a temperatura ambiente pueden estar en forma líquido o de resina. Polisiloxanos lineales, dimeticona (fluido Dow Corning 200, Rhodia Mirasil DM), dimeticonol, fluidos de silicona cíclicos, volátiles de ciclopentasiloxanos (fluido Dow Corning 345), feniltrimeticona (fluido Dow Corning 556). También son adecuadas las simeticonas, que son mezclas de dimeticonas que tienen una longitud de cadena promedio desde 200 hasta 300 unidades de dimetilsiloxano con silicatos hidrogenados. Una encuesta detallada por Todd et al. de siliconas volátiles adecuadas también se pueden encontrar en Cosm. Toil. 91, 27 (1976).

Emulsionantes

Se puede utilizar cualquier emulsionante convencionalmente utilizable para las composiciones. Los sistemas emulsionantes pueden comprender, por ejemplo: ácidos carboxílicos y sales de los mismos: jabón alcalino de sodio, potasio y amonio, jabón metálico de calcio o magnesio, jabón de base orgánica tal como ácido láurico, palmítico, esteárico y oleico, etc ... Fosfatos de alquilo o ésteres de ácido fosfórico, fosfato ácido, fosfato de dietanolamina, fosfato de cetilo de potasio. Ácidos carboxílicos etoxilados o ésteres de polietilenglicol, acilatos de PEG-n. Alcoholes

grasos lineales que tienen desde 8 hasta 22 átomos de carbono, ramificados desde 2 hasta 30 moles de óxido de etileno y/o desde 0 hasta 5 moles de óxido de propileno con ácidos grasos que tienen desde 12 hasta 22 átomos de carbono y con alquilfenoles que tienen desde 8 hasta 15 átomos de carbono en el grupo alquilo. Poliglicoletero de alcohol graso tal como laurath-n, cetareth-n, estearath-n, oleth-n. Poliglicoleter de ácido graso tal como estearato de PEG-n, oleato de PEG-n, cocoato de PEG-n. Monoglicéridos y ésteres de polioles. Mono- y di-ésteres de ácidos grasos C₁₂-C₂₂ de productos de adición desde 1 hasta 30 moles de óxido de etileno con polioles. Ácido graso y éster de poliglicerol tales como monoestearato de glicerol, poligliceril-3-diisostearatos de diisostearoilo, poligliceril-3-diisostearatos, diisostearatos de triglicerilo, poligliceril-2-sesquiestearatos o dimeratos de poliglicerilo. Las mezclas de compuestos de una pluralidad de aquellas clases de sustancias también son adecuadas.

Poliglicolesteres de ácidos grasos tales como monoestearato de dietilenglicol, ácidos grasos y ésteres de polietilenglicol, ácidos grasos y ésteres de sacarosa tales como sucroésteres, glicerol y ésteres de sacarosa tales como sucro-glicéridos. Sorbitol y sorbitán, mono- y di-ésteres de sorbitán de ácidos grasos saturados e insaturados que tienen desde 6 hasta 22 átomos de carbono y productos de adición de óxido de etileno. Series de polisorbato-n, ésteres de sorbitán tales como sesquiestearato, sorbitán, PEG-(6)-isostearato de sorbitán, laurato de PEG-(10)-sorbitán, PEG-17-dioleato de sorbitán. Derivados de glucosa, mono y oligoglicosidos de alquilo C₈-C₂₂ y análogos etoxilados, prefiriéndose la glucosa como componente de azúcar. Emulsionantes O/W tales como gluceth-20 sesquiestearato de metilo, estearatote sorbitán/cocoato de sacarosa, sesquiestearato de metil glucosa, alcohol cetearílico/glucósido cetearílico. Emulsionantes W/O tales como dioleato de metil glucosa/isostearato de metil glucosa. Sulfatos y derivados sulfonados, dialquilsulfosuccinatos, succinato de dioctilo, lauril sulfonato de alquilo, parafinas lineales sulfonadas, tetrapropileno sulfonato sulfonado, lauril sulfatos de sodio, lauril sulfatos de amonio y etanolamina, lauril éter sulfatos, laurith sulfatos de sodio, sulfosuccinatos, isotionatos de acetilo, sulfatos de alcanolamida, taurinas, taurinas de metilo, sulfatos de imidazol. Copolímeros de polisiloxano/polialquil/poliéter y derivados, dimeticona, copolios, copolímero de óxido de polietileno de silicona, copolímero de silicona y glicol. Éteres propoxilados o POE-n (Merxapoles), Polaxámeros o poli(oxietileno)m-bloque-poli(oxipropileno)n-bloque(oxietileno). Surfactantes de ión bipolar que llevan por lo menos un grupo de amonio cuaternario y por lo menos un grupo carboxilato y/o sulfonato en la molécula. Los surfactantes de ión bipolar que son especialmente adecuados son las betaínas, tales como glicinato de N-alkil-N, N-dimetilamonio, glicinato de cocoalquildimetilamonio, glicinato de N-acilaminopropil-N,N-dimetilamonio, glicinato de cocoacilaminopropildimetilamonio y 2-alkil-3-carboximetil-3-hidroxiethylimidazolininas teniendo cada uno desde 8 hasta 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo y también cocoacilaminoethylhidroxietilcarboximetilglicinato, N-alkilbetaína, N-alkilaminobetainas. Alquilimidazolininas, alquilopéptidos, lipoaminoácidos, bases autoemulsionantes y los compuestos como se describe en K. F. DePolo, A short textbook of cosmetology, Chapter 8, Table 8-7, p250-251.

Bases no iónicas tales como cera de abeja PEG-6 (y) estearato de PEG-6 (y) isostearato de poliglicerilo-2, estearato de glicerilo (y) estearato de PEG-100, estearato de glicerilo PEG-5, oleato de sorbitán (y) ricinoleato de poliglicerilo-3, estearato de sorbitán y cocoato de sacarosa, estearato de glicerilo y laurith-23, alcohol cetearílico y ceteth-20, alcohol cetearílico y colisorbato 60 y PEG-150 y estearato-20, alcohol cetearílico y poliglucósido de cetearilo, alcohol cetearílico y cetareth-20, alcohol cetearílico y aceite de ricino PEG-40, alcohol cetearílico y aceite de ricino PEG-40 y sulfato de cetearilo de sodio, alcohol estearílico y estearath-7 y estearath-10, alcohol cetearílico y steareth-7 y estearath-10, estearato de glicerilo y estearato de PEG-75, acetato de propilenglicol ceteth-3, acetato de propilenglicol isoceth-3, alcohol cetearílico y ceteth-12 y oleth-12, estearato de PEG-6 y estearato de PEG-32, estearato de PEG-6 y ceteth-20 y estearath-20, estearato de PEG-6 y ceteth-20 y estearato de glicerilo y estearath-20, estearato de glicerilo y cetareth-20.

Bases alcalinas aniónicas tales como estearato de PEG-2 SE, estearato de glicerilo SE, estearato de propilenglicol. Bases de ácido aniónico tales como alcohol cetearílico y cetearil sulfato de sodio, alcohol cetearílico y lauril sulfato de sodio, fosfato de trilaneth-4 y estearato de glicol y estearato PEG-2, estearato de glicerilo y lauril sulfato de sodio. Bases de ácido catiónico tales como alcohol cetearílico y bromuro de cetrimonio.

Los emulsionantes se pueden utilizar en una cantidad de, por ejemplo, desde 1 hasta 30% en peso, especialmente desde 4 hasta 20% en peso y preferiblemente desde 5 hasta 10% en peso, con base en el peso total de la composición.

Cuando se formula en emulsiones O/W, preferiblemente la cantidad de dicho sistema emulsionante podría representar del 5% a 20% de la fase oleosa.

Adyuvantes y aditivos

Las composiciones de protección solar cosméticas, por ejemplo cremas, geles, lociones, soluciones alcohólicas y acuosas/alcohólicas, emulsiones, composiciones de cera/grasa, preparaciones en barra, polvos o ungüentos, pueden contener adicionalmente, como adyuvantes y aditivos adicionales tales como surfactantes suaves, agentes superengrasantes, reguladores de consistencia, espesantes, polímeros, estabilizantes, ingredientes activos biogénicos, agentes de hinchamiento, otros factores protectores de la luz ultravioleta, antioxidantes, agentes hidrotrópicos, conservantes, agentes autobronceadores, solubilizantes, aceites de perfume, colorantes, agentes inhibidores de bacterias y similares.

Agentes superengrasantes

5 Las sustancias adecuadas para utilizar como agentes superengrasantes son, por ejemplo, lanolina y lecitina y también derivados de lanolina y lecitina polietoxilados o acrilados, ésteres de ácidos grasos de polioles, monoglicéridos y alcanolamidas de ácidos grasos, actuando los últimos simultáneamente como estabilizantes de espuma.

Surfactantes

10 Ejemplos de surfactantes suaves adecuados, es decir surfactantes especialmente bien tolerados por la piel, incluyen sulfatos de poliglicoléteres de alcoholes grasos, sulfatos de monoglicéridos, sulfosuccinatos de mono y/o di-alquilo, isetionatos de ácidos grasos, sarcosinatos de ácidos grasos, tauridas de ácidos grasos, glutamatos de ácidos grasos, sulfonatos de .alpha.-olefina, ácidos etercarboxílicos, alquiloligoglucósidos, glucamidas de ácidos grasos, alquilamidobetainas y/o productos de condensación de ácidos grasos de proteínas, el último preferiblemente basado en proteínas de trigo.

Reguladores de consistencia/espesantes y modificadores de reología

15 Dióxido de silicio, silicatos de magnesio, silicatos de aluminio, polisacáridos o derivados de los mismos, por ejemplo, ácido hialurónico, goma de xantano, guar-guar, agar-agar, alginatos, carragenina, gelan, pectinas o celulosa modificada tal como hidroxixelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa. Adicionalmente, poliacrilatos u homopolímeros de ácidos acrílicos entrecruzados y poliacrilamidas, carbómeros (CARBOPOL tipos 980, 981, 1382, ETD 2001, ETD2020, ULTREZ 10) o rango SALCARE, tal como SALCARE SC80 (copolímero de esteareth-10 alil éter/acrilatos), Salcare SC81 (copolímero de acrilatos), Salcare SC91 y Salcare AST (copolímero de acrilatos de sodio/PPG-1 trideceth-6), SEPIGEL 305 (poliacrilamida/laureth-7), SIMULGEL NS y SIMULGEL EG (copolímero de acrilato de hidroxietilo/ taurato acrilodimetil de sodio), STABILEN 30 (crosopolímero de acrilatos/isodecanoato de vinilo), PEMULEN TR-1 (crosopolímero de acrilatos/acrilato de alquilo C10-30), LUVIGEL EM (copolímero de acrilatos de sodio), ACULYN 28 (copolímero de acrilatos/beheneth-25 metacrilato), etc.

Polímeros

25 Como polímeros aniónicos, de ión bipolar, anfóteros y no iónicos entran en consideración, por ejemplo, copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotónico, copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo/maleato de butilo/acrilato de isobornilo, copolímeros de metilviniléter/anhídrido maleico y ésteres de los mismos, ácidos poliacrílicos no entrecruzados y ácidos poliacrílicos entrecruzados con polioles, copolímeros de cloruro/acrilato de acrilamidopropiltrimetilamonio, copolímero de metacrilato de octil acrilamida/metil-metacrilato de tert-butilaminoetil/metacrilato de 2-hidroxipropilo, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona/acetato de vinilo, terpolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminoetil metacrilato/vinil caprolactama y también opcionalmente éteres de celulosa derivatizados y siliconas. Adicionalmente, se pueden utilizar los polímeros como se describe en el documento EP 1093796 (páginas 3-8, párrafos 17-68).

Ingredientes activos biogénicos

35 Por ingredientes activos biogénicos se entienden, por ejemplo, tocoferol, acetato de tocoferol, palmitato de tocoferol, ácido ascórbico, ácido desoxirribonucleico, retinol, bisabolol, alantoína, fitantriol, pantenol, ácidos AHA, aminoácidos, ceramidas, pseudoceramidas, aceites esenciales, extractos de plantas y complejos vitamínicos.

Antioxidantes

40 Además de las sustancias primarias protectoras de la luz, también es posible utilizar sustancias secundarias protectoras de la luz del tipo antioxidante que interrumpen la cadena de reacción fotoquímica que se activa cuando la radiación UV penetra la piel o el cabello. Ejemplos típicos de dichos antioxidantes son aminoácidos (por ejemplo, glicina, histidina, tirosina, triptófano) y derivados de los mismos, imidazoles (por ejemplo, ácido urocánico) y derivados de los mismos, péptidos, tales como D,L-carnosina, D-carnosina, L-carnosina y derivados de los mismos (por ejemplo, anserina), carotinoides, carotenos, licopeno y derivados de los mismos, ácido clorogénico y derivados de los mismos, ácido lipoico y derivados de los mismos (por ejemplo, ácido dihidrolipoico), aurotioglicósfera, propiltiouracilo y otros tioles (por ejemplo, tiorredoxina, glutatión, cisteína, cistina, cistamina) y los ésteres de glicosilo, N-acetilo, metilo, etilo, propilo, amilo, butilo, laurilo, palmítico, oleilo, linoleilo, colesterilo y glicerilo de los mismos) y también sales de los mismos, tioldipropionato de dilaurilo, tioldipropionato de diestearilo, ácido tioldipropiónico y derivados de los mismos (ésteres, éteres, péptidos, lípidos, nucleótidos, nucleósidos y sales) y también compuestos de sulfoximina (por ejemplo butionina sulfoximinas, homocisteína sulfoximina, butionina sulfona es, penta-, hexa-, hepta-tionina sulfoximina), también agentes quelantes (metálicos) (por ejemplo ácidos grasos hidroxilo, ácido fólico ácido palmítico, lactoferrina), hidroxiacidos (por ejemplo, ácido cítrico, ácido láctico, ácido málico), ácido húmico, ácido biliar, extractos biliares, bilirrubina, biliverdina, EDTA, EDDS, EGTA y derivados de los mismos, grasa no saturada ácidos y derivados de los mismos (por ejemplo, ácido linoléico, ácido linoleico, ácido oleico), ácido fólico y derivados de los mismos, ubiquinona y ubiquinol y derivados de los mismos, vitamina C y derivados (por ejemplo, palmitato de ascorbilo, ascorbilfosfato de magnesio, acetato de ascorbilo), tocoferoles y derivados (por ejemplo, acetato de vitamina E), vitamina A y derivados (por ejemplo, palmitato de vitamina A) y también benzoato

de coniferilo de resina de benzoína, ácido rutínico y derivados de los mismos, rutina glicosilada, ácido ferúlico, furfuralideno glucitol, carnosina, hidroxitolueno butílico, hidroxianisol butílico, ácido nordihidroguaiarético, trihidroxibutirofenona, ácido úrico y derivados de los mismos, manosa y derivados de los mismos, superóxido dismutasa, N-[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionil] ácido sulfanílico (y sales de los mismos, por ejemplo, las sales disódicas), selenio y derivados del mismo (p. selenio metionina), estilbena y derivados de los mismos (por ejemplo, óxido de estilbena, óxido de trans-estilbena) y los derivados adecuados de acuerdo con la invención (sales, ésteres, éteres, azúcares, nucleótidos, nucleósidos, péptidos y lípidos) de aquellos mencionados ingredientes activos. También se pueden mencionar los compuestos HALS (=“Estabilizadores de luz de amina bloqueada”). La cantidad de antioxidantes presente es habitualmente desde 0.001 hasta 30% en peso, preferiblemente desde 0.01 hasta 3% en peso, basado en el peso de la composición de protección solar.

Los antioxidantes particularmente preferidos son aquellos de la línea Tinogard® disponible de BASF. Por ejemplo, Tinogard® TT (pentaeritritil tetra-di-t-butil hidroxihidrocinnamato) y Tinogard® TL (Benzotriazolil Dodecil p-Cresol)

Agentes hidrotropicos

Para mejorar el comportamiento del flujo, también es posible emplear agentes hidrotropicos, por ejemplo, monoalcoholes, dioles o polioles etoxilados o no etoxilados con un bajo número de átomos de carbono o sus éteres (por ejemplo, etanol, isopropanol, 1,2-dipropanodiol, propilenglicol, glicerina, etilenglicol, etilenglicol monoetiléter, etilenglicol monobutiléter, propilenglicol monometiléter, propilenglicol monoetiléter, propilenglicol monobutiléter, dietilenglicol monometiléter, dietilenglicol monoetiléter, dietilenglicol monobutiléter y productos similares. Los polioles que se tienen en cuenta para este propósito tienen preferiblemente desde 2 hasta 15 átomos de carbono y por lo menos dos grupos hidroxilo. Los polioles también pueden contener grupos funcionales adicionales, especialmente grupos amino, y/o pueden modificarse con nitrógeno. Ejemplos típicos son los siguientes: glicerol, alquilenglicoles, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol y también polietilenglicoles que tienen un peso molecular promedio desde 100 hasta 1000 Dalton; mezclas técnicas de oligoglicerol que tienen un grado intrínseco de condensación desde 1,5 hasta 10, por ejemplo mezclas técnicas de diglicerol que tienen un contenido de diglicerol desde 40 hasta 50% en peso; compuestos de metilol, tales como, especialmente, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol y dipentaeritritol; alquil-glucósidos inferiores, especialmente aquellos que tienen desde 1 hasta 8 átomos de carbono en el radical alquilo, por ejemplo, metil y butil glucósido; alcoholes de azúcar que tienen desde 5 hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo sorbitol o manitol; azúcares que tienen desde 5 hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo, glucosa o sacarosa; aminoazúcares, por ejemplo, glucamina; dialcohol aminas, tales como dietanolamina o 2-amino-1,3-propanodiol.

Conservantes y Agentes Inhibidores de Bacterias

Los conservantes adecuados incluyen, por ejemplo, metil-, etil-, propil-, butil-parabenos, cloruro de benzalconio, 2-Bromo-2-nitro-propano-1,3-diol, ácido dehidroacético, diazolidinil-urea, alcohol 2-dicloro-bencílico, DMDM hidantoina, solución de formaldehído, metildibromoglutanitrilo, Fenoxietanol, Hidroximetilglicinato de sodio, Imidazolidinil Urea, Triclosan y otras clases de sustancias enumeradas en la siguiente referencia: K. F. DePolo--A short textbook of cosmetology, Chapter 7, Table 7-2, 7-3, 7-4 y 7-5, p210-219.

Agentes Inhibidores de Bacterias

Ejemplos típicos de agentes inhibidores de bacterias son conservantes que tienen una acción específica contra bacterias gram-positivas, tales como 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil éter, clorhexidina (1,6-di(4-clorofenil-biguanido)hexano) o TCC (3,4,4'-triclorocarbanilida). Una gran cantidad de sustancias aromáticas y aceites etéreos también tienen propiedades antimicrobianas. Ejemplos típicos son los ingredientes activos eugenol, mentol y timol en aceite de clavo de olor, aceite de menta y aceite de tomillo. Un agente desodorizante natural de interés es el terpeno alcohol farnesol (3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol), que está presente en el aceite de lima. El monolaurato de glicerol también ha demostrado ser un agente bacteriostático. La cantidad de agentes inhibidores de bacterias adicionales presentes es usualmente desde 0,1 hasta 2% en peso, con base en el contenido de sólidos de las preparaciones.

Aceites de perfume

Se pueden mencionar mezclas de aceites perfumados de sustancias aromáticas naturales y/o sintéticas. Las sustancias aromáticas naturales son, por ejemplo, extractos de flores (lirios, lavanda, rosas, jazmines, neroli, ylang-ylang), de tallos y hojas (geranio, pachulí, petitgrain), de frutas (anís, cilantro, alcaravea, enebro), de cáscara de fruta (bergamota, limones, naranjas), de raíces (macis, angélica, apio, cardamomo, costus, iris, calmo), de madera (madera de pino, sándalo, guayacán, cedro, palo de rosa), de hierbas y hierbas (estragón, hierba de limón, salvia, tomillo), de agujas y ramitas (picea, pino, pino silvestre, pino de montaña), de resinas y bálsamos (gálibano, elemi, benjuí, mirra, olibano, opoponax). Las materias primas animales también entran en consideración, por ejemplo, civeta y castóreo. Las sustancias aromáticas sintéticas típicas son, por ejemplo, productos del tipo éster, éter, aldehído, cetona, alcohol o hidrocarburo. Compuestos de sustancias aromáticas del tipo éster son, por ejemplo, acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, acetato de p-tert-butilciclohexilo, acetato de linalilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo, acetato de feniletilo, benzoato de linalilo, formiato de bencilo, glicinato de etilmetilfenilo,

propionato de alilciclohexilo, propionato de estirililo y bencilo, salicilato. Los éteres incluyen, por ejemplo, bencil etil éter; los aldehídos incluyen, por ejemplo, los alcanales lineales que tienen desde 8 hasta 18 átomos de hidrocarburo, citral, citronelal, citronelil oxiacetaldehído, ciclamen aldehído, hidroxicitronelal, lialial y bourgeonal; las cetonas incluyen, por ejemplo, las iononas, isometilionona y metil cedrilcetona; los alcoholes incluyen, por ejemplo, anetol, citroneolol, eugenol, isoeugenol, geraniol, linalol, fenil alcohol etílico y terpinol; y los hidrocarburos incluyen principalmente los terpenos y bálsamos. Sin embargo, es preferible utilizar mezclas de diversas sustancias aromáticas que juntas producen un aroma atractivo. Los aceites etéreos de volatilidad relativamente baja, que se utilizan principalmente como componentes de aroma, también son adecuados como aceites de perfume, por ejemplo, aceite de salvia, aceite de manzanilla, aceite de clavo de olor, aceite de melisa, aceite de hojas de canela, aceite de flor de lima, aceite de bayas de enebro, aceite de vetiver, aceite de olibano, aceite de gálibano, aceite de labolanum y aceite de lavandina. Se le da preferencia al uso de aceite de bergamota, dihidromircenol, lialial, liral, citroneolol, alcohol fenil etílico, hexil cinamaldehído, geraniol, bencil acetona, ciclamen aldehído, linalool, boisambrene forte, ambroxan, indol, hediona, sandelice, aceite de limón, aceite de mandarina, aceite de naranja, glicolato de amilo y alilo, ciclovertico, aceite de lavanda, aceite de salvia moscatel, damasco, aceite de geranio bourbon, salicilato de ciclohexilo, coeur vertofix, iso-E-Super, NP de fixolida, evernilo, ácido gamma de iraldeína, ácido fenilacético, acetato de geraniol, acetato de bencilo, óxido de rosa, romilato, irotilo y floramat solos o en mezcla entre ellos.

Colorantes

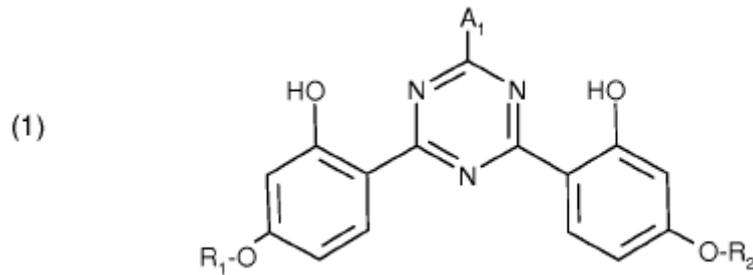
Se pueden utilizar como colorantes las sustancias que son adecuadas y permitidas para propósitos cosméticos, tal como se compila, por ejemplo, en la publicación "Kosmetische Farbmittel" de la Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, páginas 81 a 106. Los colorantes se utilizan generalmente en concentraciones desde 0.001 hasta 0,1% en peso, en base a la mezcla total.

Agentes de detección UV adicionales

Los agentes de protección solar que se pueden combinar con las partículas de óxido de zinc en las composiciones de protección solar descritas anteriormente incluirían una gama de agentes de detección UV orgánicos seleccionados del grupo que consiste en 1(+/-)-1,7,7-trimetil-3-[(4-metilfenil)metileno]bicyclo[2.2.1]heptan-2-ona; p-metil bencilideno cánfor, 1,7,7-trimetil-3-(fenilmetileno)bicyclo[2.2.1]heptan-2-ona; bencilideno cánfor, (2-Hidroxo-4-metoxifenil)(4-metilfenil)metanona, 2,4-dihidroxobenzofenona, 2,2',4,4'-tetrahidroxobenzofenona, 2-Hidroxo-4-metoxi benzofenona, ácido 2-Hidroxo-4-metoxi benzofenona-5-sulfónico, 2,2'-dihidroxo-4,4'-dimetoxibenzofenona, 2,2'-Dihidroxo-4-metoxibenzofenona, ácido Alfa-(2-oxoborn-3-iludeno)tolueno-4-sulfónico y sus sales, 1-[4-(1,1-dimetiletíl) fenil]-3-(4-metoxifenil)propano-1,3-diona, N,N,N-trimetil-4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobicyclo[2,2,1]hept-2-iludeno)metil]anilinio sulfato de metilo, ciclohexil-2-hidroxo benzoato de 3,3,5-Trimetilo, p-metoxicinnamato de Isopentilo, Mentil-o-aminobenzoato, 2-ciano,3,3-difenilacrilato de 2-Etilhexilo, 4-(dimetilamino)benzoato de 2-etilhexilo, 4-metoxicinnamato de 2-etilhexilo, salicilato de 2-etilhexilo, ácido Benzoico, 4,4',4''-(1,3,5-triazina-2, 4,6-triiltrimino) tris-,tris(2-etilhexil)éster, ácido 4-aminobenzoico, ácido Benzoico, 4-amino-, etil éster, polímero con oxirano, ácido 2-fenil-1H-bencimidazol-5-sulfónico, 2-Propenamida, N-[[4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobicyclo[2.2.1]hept-2-iludeno)metil] fenil]metil]-, homopolímero. Salicilato de trietanolamina, 3,3'-(1,4-fenilendimetileno)bis[ácido 7,7-dimetil-2-oxobicyclo[2.2.1]heptane-1 metanesulfónico], Dióxido de titanio, 2,2'-Metileno-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol], Bis-Etilhexiloxifenol Metoxifenil Triazina, ácido 1H-Bencimidazol-4,6-disulfónico, 2,2'-(1,4-fenileno)bis-, sal de disodio, ácido Benzoico, 4,4'-[[6-[[4-[(1,1-dimetiletíl)amino]carbonil]-fenil]amino]1,3,5-triazina-2,4-diil]diimino]bis-, Fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-[2-metil-3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil]-, Dimeticodietilbenzalmalonato, ácido Benzenosulfónico, 3-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxo-5-(1-metilpropil)-, sal de monosodio, ácido benzoico, 2-[4-(dietilamino)-2-hidroxobenzoil]-, hexil éster, 1-Dodecanaminio, N-[3-[[4-(dimetilamino)benzoil]amino]-propil]-N,N-dimetil-, sal con ácido 4-metilbenzenosulfónico (1:1), 1-Propanaminio, N,N,N-trimetil-3-[(1-oxo-3-fenil-2-propenil)amino]-. cloruro, ácido 1H-Bencimidazol-4,6-disulfónico, 2,2'-(1,4-fenileno)bis-, 1,3,5-Triazina, 2,4,6-tris(4-metoxifenil)-,1,3,5-Triazina, 2,4,6-tris[4-[(2-etilhexil)oxi]fenil]-, 1-Propanaminio, 3-[[3-[3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletíl)-4-hidroxofenil]-1-oxopropil]amino]-N,N-dietil-N-metil-, sulfato de metilo (sal), ácido 2-Propenoico, 3-(1H-imidazol-4-il)-, ácido benzoico, 2-hidroxo-,[4-(1-metiletíl)fenil]metil éster, 1,2,3-Propanotriol, 1-(4-aminobenzoato), ácido Benzenoacético, ácido 3,4-dimetoxi-a-oxo-, 2-Propenoio, 2-ciano-3,3-difenil-, éster de etilo, ácido Antralínico, p-menth-3-il éster, ácido 2,2'-bis(1,4-fenileno)-1H-bencimidazol-4,6-disulfónico sal de mono sodio o tetrasulfonato de Disodio fenil dibencimidazol, 1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina y N,N'-bis[4-[5-(1,1-dimetilpropil)-2-benzoxazolil]fenil]-N''-(2-etilhexil).

De particular interés son los absorbentes de UV de bis(resorcínil)s-triazinas que tienen la fórmula (1) en combinación con el óxido de zinc descrito anteriormente.

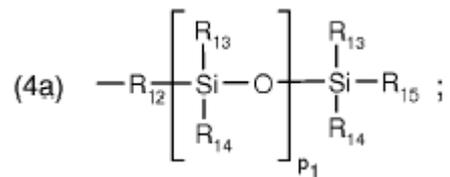
La Fórmula (1) representa una bis resorcínil s-triazina definida como a continuación.



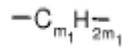
en la que

R₁ y R₂, independientemente uno del otro, son alquilo C₃-C₁₈; alqueno C₂-C₁₈; un radical de la fórmula -CH₂-CH(-OH)-CH₂-O-T₁; o

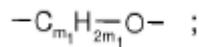
5 R₁ y R₂ son un radical de la fórmula



R₁₂ es un enlace directo; un radical alqueno C₁-C₄ de cadena recta o ramificada o un radical de la fórmula

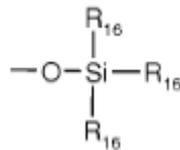


o



10

R₁₃, R₁₄ y R₁₅, independientemente uno del otro, son alquilo C₁-C₁₈; alcoxi C₁-C₁₈ o un radical de la fórmula

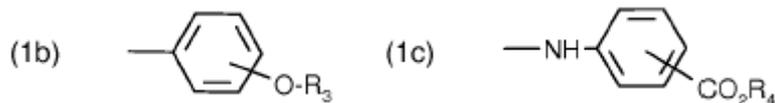


R₁₆ es alquilo C₁-C₅;

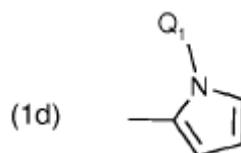
m₁ y m₃, independientemente uno del otro, son 1 a 4;

15 p₁ es 0 o un número desde 1 hasta 5;

A₁ es un radical de la fórmula



o de la fórmula



20 R₃ es hidrógeno; alquilo C₁-C₁₀, -(CH₂CHR₅-O)_{n1}-R₄; o un radical de la fórmula -CH₂-CH(-OH)-CH₂-O-T₁;

R₄ es hidrógeno; M; alquilo C₁-C₅; o un radical de la fórmula -(CH₂)_{m2}-O-T₁;

R₅ es hidrógeno; o metilo;

T₁ es hidrógeno; o alquilo C₁-C₈;

Q₁ alquilo C₁-C₁₈;

5 M es un catión metálico;

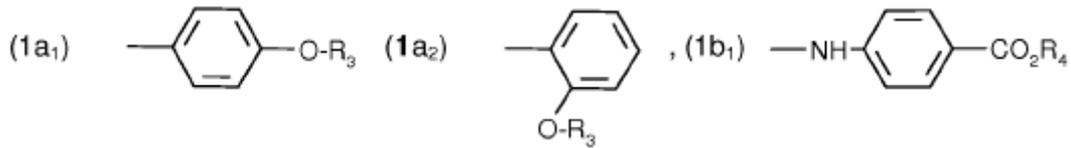
m₂ es 1 a 4; y

n₁ es 1-16.

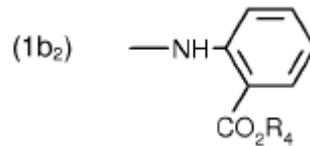
10 alquilo C₁-C₅, alquilo C₁-C₈, alquilo C₁-C₁₀, y alquilo C₃-C₁₈ son radicales alquilo de cadena recta o ramificada tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, tert-butilo, amilo, isoamilo o tert-amilo, heptilo, octilo, isooctilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo o octadecilo.

El alquenilo C₂-C₁₈ es, por ejemplo, alilo, metalilo, isopropenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, n-penta-2,4-dienilo, 3-metil-but-2-enilo, n-oct-2-enilo, n-dodec-2-enilo, iso-dodecenilo, n-dodec-2-enilo o n-octadec-4-enilo.

Los compuestos bis(resorcínilo) preferidos de la fórmula (1) son aquellos en los que A₁ es un radical de la fórmula



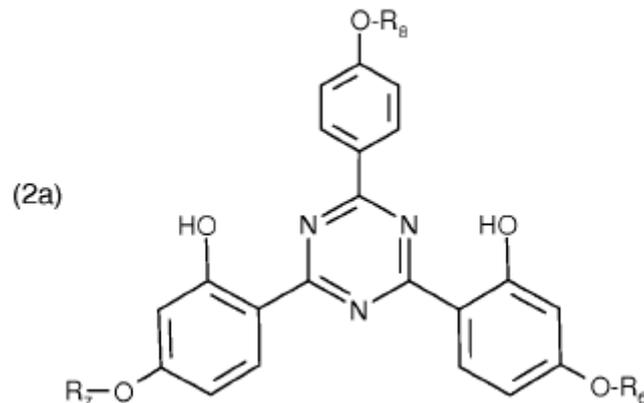
o

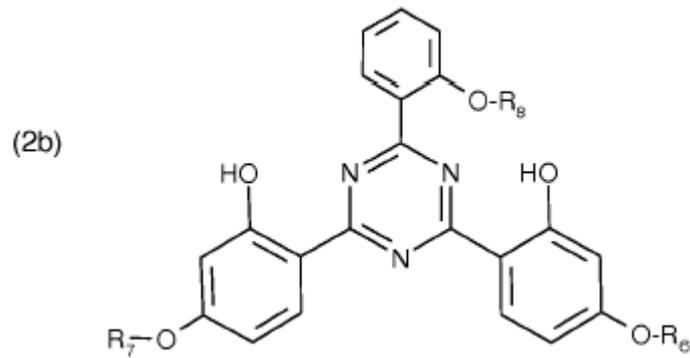


15

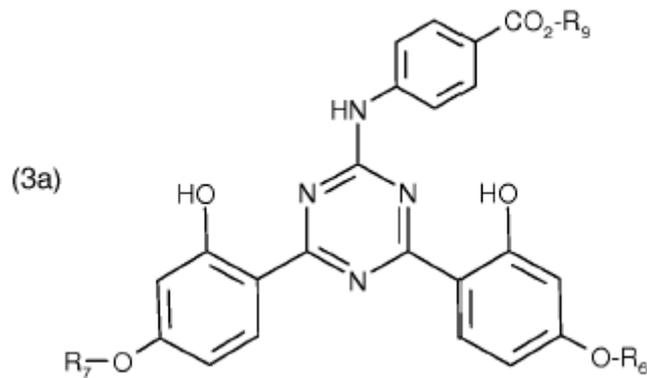
R₃ y R₄ en este documento son como se define en las fórmulas (1a) y (1b).

Los compuestos de bisresorcínilo importantes de acuerdo con la invención tienen la fórmula

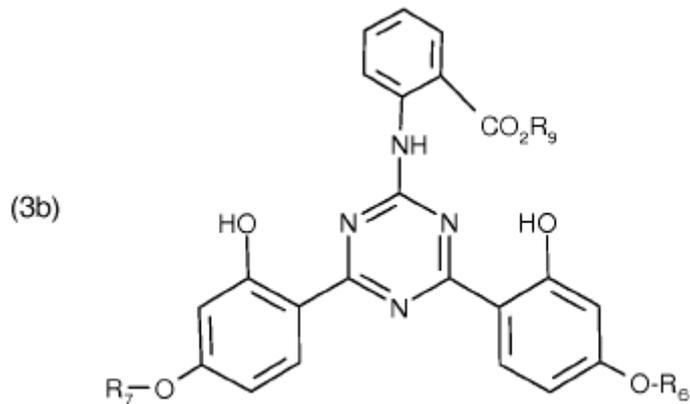




la fórmula



o la fórmula

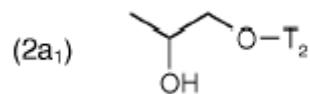


5

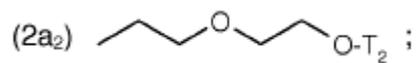
en la que

R₆ y R₇, independientemente uno del otro, son alquilo C₃-C₁₈; o -CH₂-CH(-OH)-CH₂-O-T₁;

R₈ es alquilo C₁-C₁₀ o un radical de la fórmula



10 o la fórmula



R₉ es hidrógeno; M; alquilo C₁-C₅; o un radical de la fórmula -(CH₂)_m-O-T₂;

T₁ y T₂, independientemente uno del otro, son hidrógeno; o alquilo C₁-C₅; y m es 1 a 4.

Los más importantes son los compuestos de las fórmulas (2a) y (2b), en las que

R₆ y R₇, independientemente uno del otro, son alquilo C₃-C₁₈; o -CH₂-CH(-OH)-CH₂-O-T₁;

R₈ es alquilo C₁-C₁₀;

5 y los compuestos de las fórmulas (3a) y (3b), en las que

R₆ y R₇, independientemente uno del otro, son alquilo C₃-C₁₈ o -CH₂-CH(-OH)-CH₂-O-T₁; y

T₁ es hidrógeno; o alquilo C₁-C₅.

Muy particularmente preferido en este caso son los compuestos de triazina de la fórmula (2) o (3), en la que R₆ y R₇ tienen los mismos significados.

10 Ejemplos de compuestos de la fórmula (1) que se pueden mencionar son:

2-(4'-metoxifenil)-4,6-bis(2'-hidroxo-4'-n-octiloxifenil)-1,3,5-triazina;

2,4-bis[[4-(3-(2-propiloxi)-2-hidroxopropiloxi)-2-hidroxo]fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina;

2,4-bis[[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxo]fenil]-6-[4-(2-metoxietilcarboxil)fenilamino]-1,3,5-triazina;

2,4-bis[[4-(tris(trimetilsiloxisililpropiloxi)-2-hidroxo]fenil)-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina;

15 2,4-bis[[4-(2"-metilpropeniloxi)-2-hidroxo]fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina;

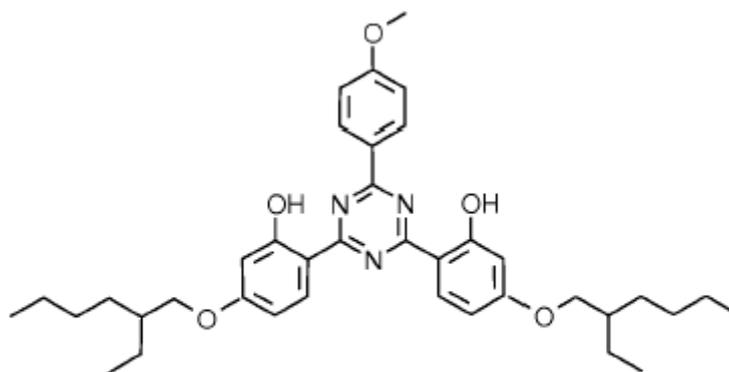
2,4-bis[[4-(1',1',1',3',5',5'-heptametiltrisilil-2"-metilpropiloxi)-2-hidroxo]fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina;

2,4-bis[[4-(3-(2-propiloxi)-2-hidroxopropiloxi)-2-hidroxo]fenil]-6-[4-etilcarboxil)-fenilamino]-1,3,5-triazina;

2,4-bis[[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxo]fenil]-6-(1-metilpirrol-2-il)-1,3,5-triazina o

2,4-Bis[[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxo]fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina.

20 De especial interés es el compuesto de la fórmula (1)



(1)

Sorprendentemente, la combinación de estas bisresorcinil s-triazinas proporciona un aumento inesperado en la absorbancia UV en la región UV-A cuando se combina con la distribución de partículas de óxido de zinc de la invención.

25 La relación en peso de la bisresorcinil triazina, preferiblemente las bisresorcinil triazinas de la fórmula (2a), (2b), (3a) o (3b), aún más preferiblemente bisresorcinil triazinas de las fórmulas (2a) o (2b) y especialmente 2,4-Bis[[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxo]fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina, con las partículas recubiertas con óxido de zinc puede ser prácticamente cualquier relación pero preferible la relación de óxido de zinc con bisresorcinil triazina variará desde aproximadamente 25:1 hasta 1:25 en la formulación de protección solar. Sin embargo, más normalmente, las

30 partículas de óxido de zinc excederán el peso de la bisresorcinil triazina en la formulación de protección solar. Por ejemplo, la relación en peso del óxido de zinc con bisresorcinil triazina variará desde aproximadamente 25:1 hasta aproximadamente 1:1 y aún más preferiblemente 20:1 a aproximadamente 5:1.

Ejemplos

Formación de polvo de óxido de zinc de acuerdo con la invención

5 En la primera etapa, se carga metal de zinc de alta pureza a un arco de plasma, en el que se vaporiza. Se agrega oxígeno al vapor metálico de zinc para producir óxido de zinc. Las moléculas de óxido de zinc recién formadas comienzan a asociarse entre sí y el óxido de zinc nanocristalino se condensa del vapor. Estas nanopartículas luego se enfrían rápidamente con el fin de obtenerlas por debajo de su temperatura de sinterización (para evitar el crecimiento de tamaño de partícula). En estado seco, las nanopartículas de ZnO se asocian entre sí en aglomerados electrostáticos sueltos y no duraderos, lo que permite la manipulación y el empaque del producto utilizando equipos tradicionales de transporte de polvo. No existen otras reacciones, subproductos o corrientes de desechos.

10 Las partículas de óxido de zinc de acuerdo con la invención (antes del recubrimiento) tienen una distribución de partículas medias en volumen D50 determinada por Dispersión de Luz Dinámica de 580.8 nm. 0.0% de las partículas en la distribución caen por debajo de 100 nm. La morfología del cristal es zincita (hexagonal) y el tamaño del cristal promedio es 286.3 nm determinado por difracción de rayos X utilizando la ecuación de Scherrer.

Formación de polvo de nanopartículas de óxido de zinc

15 Las nanopartículas de óxido de zinc se preparan como anteriormente, excepto que se recoge una distribución alternativa de las partículas. Las partículas antes del recubrimiento tienen una distribución media de partículas D50 en volumen determinada por Dispersión de Luz Dinámica de 378 nm. 2.5 % de las partículas en la distribución caen por debajo de 100 nm. La morfología del cristal es zincita (hexagonal) y el tamaño medio del cristal es 69.6 nm determinado por la difracción de rayos X utilizando la ecuación de Scherrer.

20 Recubrimiento del óxido de zinc

En la segunda etapa, utilizando diferentes equipos, el óxido de zinc de acuerdo con la invención y las nanopartículas de óxido de zinc se dejan reaccionar con el monómero de trietoxioctilsilano. En esta reacción, el monómero reacciona consigo mismo sobre y alrededor de la superficie del óxido de zinc produciendo etanol como un subproducto que se elimina.

25 Esta reacción produce partículas de óxido de zinc recubiertas con poli-n-octilsilsesquioxano.

Las partículas recubiertas y no revestidas se muestran discretas una vez formuladas. La transparencia de la dispersión de óxido de zinc antes del recubrimiento (en agua) y después del recubrimiento de las partículas (en aceite) es de transparencia comparable (% de transmisión).

30 El recubrimiento constituye aproximadamente 1% en peso con base en el peso total de la partícula recubierta tanto en el polvo de óxido de zinc de la invención como en el polvo de las nanopartículas de óxido de zinc.

Ejemplo 1

El polvo de óxido de zinc de acuerdo con la invención se produce en la primera etapa, y luego se recubre para hacerlo hidrófobo en la segunda etapa.

Ejemplo 2

35 El polvo de óxido de zinc en partículas nano se produce como en el ejemplo 1, excepto que la distribución de partículas cae por debajo de 100 nm, y el tamaño promedio de cristal determinado por difracción de rayos X utilizando la ecuación de Scherrer es diferente a aquel del ejemplo 1.

Tabla 1 - Comparación de partículas de óxido de zinc

Ejemplo	Distribución por debajo de 100 nm	Distribución de partícula en volumen ¹	Tamaño de cristal ²	Morfología ³	Recubrimiento en peso
1	0.0%	580.8 nm	286.3 nm	Alargada/zincita (hexagonal)	1%
2	2.5%	378 nm	69.6 nm	Alargada/zincita (hexagonal)	1%

1. D₅₀ en volumen determinado por Dispersión Dinámica de Luz sobre un Malvern Nano ZS.
2. Tamaño de cristal determinado por XRD; Tamaño de cristal por Ecuación Scherrer.
3. Morfología determinada por Microscopio de Transmisión por Electrones y pureza de fase determinada por difracción de rayos X.

Dispersión concentrada de Óxido de zinc en vehículo cosmético

Se mezclan 70 gramos de partículas de óxido de zinc recubiertas con poli-n-octilsilsesquioxano del ejemplo 1 vigorosamente con 30 gramos de triglicérido caprílico cáprico como un vehículo cosméticamente adecuado (Myritol® 312) para formar una dispersión estable.

Formulaciones de aplicación

Ejemplo 2

Crema para cuidado solar con defensa UV

SPF 15

Ingredientes	% p/p
Fase A	
Agua desionizada	C/S
Fluido DC 193 (Dimeticona Copoliol) ²	0.10
EDETA® BD (EDTA de disodio) ¹	0.10
Fase B	
Glicerina (Glicerina) ³	3.00
Keltrol CG (Goma xantano) ⁴	0.20
Veegum Ultra (Silicato de magnesio aluminio) ⁵	0.60
Fase C	
Cremophor® GS 32 (Distearato de Poligliceril-3) ¹	3.00
Cremophor® A 20 (Ceteareth-20) ¹	1.75
Lanette O (Alcohol cetearílico) ¹	3.00
Cetiol B (Adipato de dibutilo) ¹	8.00
Cetiol A (Laurato de hexilo) ¹	5.00
UV CUT TiO ₂ -55-AC(Dióxido de titanio y Benzoato de alquilo C12-15 y Ciclopentasiloxano y Ácido esteárico y ácido Polihidroxosteárico y Alúmina) ⁶	8.00
	11.50

Ejemplo 1 (Óxido de zinc y Trietoxicaprilsilano)¹

Fase D

Deslizante Plus Líquido (DMDM Hidantoína (y) butilcarbamato de yodopropinilo) ⁷	0.50
Fragancia (Fragancia de manzanilla 6109505) ⁸	0.05

10 Procedimiento

Combinar fase A, utilizando mezcla de hélices, calentar a 75-80°C.

Agregar fase B a fase A y mezclar bien.

ES 2 690 548 T3

Combinar fase C, calentar a 75-80°C, y homogeneizar durante 1-3 minutos.

Agregar fase C a fase A/B utilizando homogeneizador y homogeneizar durante 4-5 minutos.

Transferir a mezcla de barrido y enfriar a 40°C.

Agregar fase D a la tanda y mezclar bien.

5 Enfriar a temperatura ambiente

Proveedores

1 BASF 2 Dow Corning Corp. 3 Jeen 4 CP Kelco 5 R.T. Vanderbilt 6 Grant 7 Lonza Inc 8 Bell Flavors and Fragrances

Ejemplo 3

Barra de protección solar para bebe

10 SPF 30

Ingredientes	% p/p
Fase A	
Lipovol® CO (Aceite de semilla Ricinus Communis (Ricino)) ²	c.s.
Cetiol® SB-45 (Butyrospermum Parkii (Manteca de karité)) ¹	4.33
Cera de abejas blanca SP422P (Cera de abejas) ³	6.00
Cera de Candelilla SP 75 (cera de Euphoria Cerifera (Candelilla)) ³	6.00
Pastillas SP273 de P Ozokerite ®Wax (Ozokerita) ³	4.50
Cetiol® A (Laurato de hexilo) ¹	2.13
Cetiol® SenSoft (Caprilato de Propilheptilo) ¹	3.26
Fase B	
Lipovol® CO (aceite de semilla de Ricinus Communis (Ricino) aceite) ²	10.00
Cetiol® B (Adipato de dibutilo) ¹	4.60
Pelemol® PHS-8 (Ácido Polihidroxosteárico) ⁴	0.50
Uvinul® MC 80 (Metoxicinnamato de Etilhexilo) ¹	7.50
Tinogard® TL (Benzotriazolil Dodecil p-Cresol) ¹	0.50
Uvinul® N 539T (Octocrileno) ¹	5.50
Lanette® 18 (Alcohol estearílico) ¹	3.00
Luvitol® Lite (Poliisobuteno hidrogenado) ¹	4.00
Ejemplo 1 (Óxido de zinc y Trietoxicaprililsilano) ¹	11.50
Tinogard® TT (Hidroxohidrocinnamato de Pentaeritritil Tetra-di-t-Buti) ¹	0.05
Cetiol® RLF (Caprilil-Caprilato Caprato) ¹	4.50
Acetato de Vitamina E(Acetato de tocoferol) ¹	0.75
Bisabolol Rac. (Bisabolol) ¹	0.75
Euxyl K 300 (Fenoxietanol y Metilparabeno y Etilparabeno y Butilparabeno y Propilparabeno e Isobutilparaben) ⁵	0.75
Polvo Cosmético Dow Corning EP 9261 TI (Copolímero de Dimeticona/Vinil Dimeticona y dióxido de	

ES 2 690 548 T3

titanio)⁶ 1.50

Procedimiento:

Combinar Fase A, mezclar bien y calentar a 85°C.

Combinar Fase B y calentar 85°C mientras que se mezcla, luego homogeneizar hasta uniformidad.

5 Agregar Fase B a fase A mientras a 85°C y homogeneizar a velocidad baja a media durante 3 minutos. Transferir a molde mientras se mezcla e iniciar enfriamiento.

Iniciar llenado a 60-65°C.

Proveedores

1 BASF 2 Lipo 3 Strahl & Pitsch 4 Phoenix Chemical 5 Schulke & Mayr 6 Dow Corning

Ejemplo 4

10 Crema de protección solar suave

SPF 15

Ingredientes % p/p

Fase A

Cetiol® SenSoft (Caprilato de Propilheptilo)¹ 5.00

Uvinul® MC 80 (Octinoxato)¹ 7.50

Cremophor® WO7 (PEG-7 Aceite de ricino hidrogenado)¹ 3.50

Luvitol® Lite (Poliisobuteno hidrogenado)¹ 5.00

Ejemplo 1 (Óxido de zinc (y) Trietoxicaprililsilano)¹ 6.00

Cremophor® GS32 (Distearato de Poligliceril-3)¹ 2.00

Dehymulse® LE (PEG-30 Dipolihidroxostearato)¹ 3.00

Cetiol® RLF (Caprilil-Caprilato Caprato)¹ 6.00

Cera de abejas blanca SP-422P (Cera de abejas)² 1.75

Myritol® 331 (Cocoglicéridos)¹ 5.00

Acetato de Vitamina E (Acetato de tocoferol)¹ 0.50

Bisabolol, rac (Bisabolol)¹ 0.20

Dow Corning 556 (Fenil Trimeticona)⁴ 2.00

Fase B

Agua desionizada C/S

Glicerina 99,7% (Glicerina)³ 2.00

Dow Corning 193 C Fluid (PEG-12 Dimeticona)⁴ 1.00

Sal (Cloruro de Sodio)⁵ 0.50

Oristar® MS (Sulfato de magnesio)⁶ 0.10

Fase C

Deslizante Plus Líquido (DMDM Hidantoína Butilcarbamato de Yodopropinilo)⁷ 0.50

Violeta ámbar y Fragancia de sándalo F-138398⁸ 0.20

PROCEDIMIENTO:

ES 2 690 548 T3

Combinar fase A y calentar a 75-80°C y homogeneizar hasta que sea liso y uniforme.

Combinar fase B y calentar a 75-80°C.

Agregar Fase B a fase A a 75-80°C y homogeneizar durante 1-3 minutos a velocidad baja/media. Transferir a mezcla de barrido e iniciar enfriamiento.

- 5 Agregar Fase C a 40°C o por debajo una por una, mezclar bien luego detener.

Proveedores

1 BASF 2 Strahl & Pitsch 3 Jeen 4 Dow Corning

5 Cargill 6 Orient Stars 7 Lonza Inc 8 Intarome

Ejemplo 5

- 10 Tratamiento SPF de uso diario

SPF 30 estimado

Ingredientes	% p/p
Fase A	
Agua desionizada	c.s.
D-Panthenol 75W (Pantanol) ¹	0.75
EDTA BD (EDTA de disodio) ¹	0.10
Fase B	
Glicerina (Glicerina 99%) ²	2.00
Keltrol® CG (Gima xantano) ³	0.25
Veegum® Ultra (Silicato de magnesio aluminio) ⁴	0.35
Fase C	
Lanette® 22 (Alcohol behenílico) ¹	2.00
Cremophor® GS 32 (goma de Distearato de Poligliceril-3) ¹	1.75
Emulgade® PL 68/50 (Cetearil Glucósido y Alcohol cetearílico) ¹	2.75
Cremophor® WO-7 (PEG-7 Aceite de ricino hidrogenado) ¹	0.20
Myritol 331 (Cocoglicéridos) ¹	3.50
Uvinul® 539T (Octocrileno) ¹	4.00
Cetiol® OE (Éter de Dicaprililo) ¹	3.00
Fase D	
Ejemplo 1 (Óxido de zinc y Trietoxicaprilsilano) ¹	11.50
Uvinul® MC 80 (Metoxicinnamato de Etilhexilo) ¹	7.50
Cetiol® RLF (Caprilil-Caprilato Caprato) ¹	3.50
Cetiol® Sensoft (Caprilato de Propilhetilo) ¹	3.50
Fase E	
Jeecide® P (Fenoxietanol y Metilparabeno y Etilparabeno y Butilparabeno y Propilparabeno y Isobutilparabeno) ² Esferas de llenado Marine (Tetraisostearato de Pentaeritritol y sílice	0.75

ES 2 690 548 T3

Silicato de Dimetilo y

Sodio sulfato de condroitina y atelocolágeno y Butilenglicol)¹ Deliner (Granos de Zea Mays (maíz) 1.00

Extracto y Butileno

Glycom y Goma xantano)¹ 1.00

Fragancia (Fragancia Unisex #2 para cuidado de la piel)⁵ 0.10

Procedimiento:

Combinar Fase A e iniciar calentamiento a 75-80°C

Mezclar previamente Fase B y agregar a fase A mientras calentamiento a 75-80°C.

Combinar Fase C y calentar a 75-80°C.

5 Combinar Fase D homogeneizar hasta que esté suave y calentar a 75-80°C.

Agregar Fase D a fase C mientras a 75-80°C y homogeneizar durante 1-3 minutos.

Agregar Fase C/D a la tanda bajo homogeneización, y homogeneizar hasta uniformidad Transferir a mezcla de barrido e iniciar enfriamiento

Agregar ingredientes de Fase E uno por uno y mezclar bien entre adiciones

10 Enfriar a temperatura ambiente y detener.

Proveedores

1 BASF 2 Jeen 3 CP Kelco 4 RT Vanderbilt 5 Intarome

Estudio Comparativo

Seis formulaciones de protección solar se compararon todas utilizando la misma formulación básica.

15 Tabla 2 - Formulaciones de protección solar para estudio comparativo

Nombre químico	INCI	Cont	1	2	3	4	5
Agua DI		c.s.	c.s.	c.s.	c.s.	c.s	c.s
Edeta BD	EDTA de disodio	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Pluracare® E 400 NF Polietileno ¹	PEG-8	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
Keltrol® CG ²	Goma xantano	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Vegum® Ultra ³	Silicato de magnesio aluminio hidratado	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Glicerina 95%	Glicerina	2	2	2	2	2	2
Cremophor® A6 ¹	Cetheareth-6 alcohol estearílico	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Cremophor® A25 ¹	Ceteareth-25	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Luvitol® Lite ¹	Poliisobuteno hidrogenado	5	5	5	5	5	5
Myritol® 3311	Caprilato de Glicerilo/Caprato/ Cocoato	5	5	5	5	5	5
Lanette® O ¹	Cetoalcohol estearílico	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Cetiol® RLF ¹	Caprilato/Caprato de Caprililo	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Óxido de zinc de la invención	Óxido de zinc (y) Trietoxycaprililsilano		15		15		

ES 2 690 548 T3

Nombre químico	INCI	Cont	1	2	3	4	5
Óxido de zinc - distribución de nanopartícula	Óxido de zinc (y) Trietoxicaprililsilano					15	15
Tinosorb® S ¹	Bemotrizinol			2	2		2
Euxyl® K300 ⁴	Propilparabeno y Isobutilparabeno	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Luvigel® Star ¹	Poliuretano-39	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Ajustador de pH		c.s.	c.s.	c.s.	c.s.	q.s	c.s.
Total		100	100	100	100	100	100
Proveedores 1. BASF 2. CP Kelco 3. RT Vanderbilt 4. Schulke & Mayr GmbH							

El control no contiene absorbente UV (control).

La formulación 1 contiene 15% en peso del óxido de zinc de ejemplo 1.

La formulación 2 contiene Tinosorb® S a 2% en peso, pero no óxido de zinc.

- 5 La formulación 3 contiene 15 por ciento en peso de óxido de zinc de ejemplo 1 y 2 % en peso de Tinosorb® S.

La formulación 4 contiene 15% en peso de óxido de zinc en la que la distribución de partícula es como en el ejemplo 2.

La formulación 5 contiene 15% en peso de óxido de zinc en la que la distribución de partícula es como en el ejemplo 2 y 2% en peso de Tinosorb® S.

- 10 Las placas de PMMA se recubren con formulaciones de muestra de -0.75 mg/cm² y glicerina para el control. El espectro de absorbancia de 290 nm a 400 nm se compara para el control y para cada muestra utilizando un Labsphere 2000S siguiendo el protocolo del FDA Sunscreen Analysis (2011).

Los datos del instrumento en bruto se promedian en 9 ubicaciones en cada placa de prueba para obtener la absorbancia promedio Para cada muestra, la absorbancia de la formulación sin ningún protector solar se deduce a partir de los datos para corregir cualquier antecedente (suponiendo linealidad).

- 15

La absorbancia en exceso para la formulación 3 se determina al tomar la absorbancia de la formulación 3 (que contiene el óxido de zinc de ejemplo 1 y Tinosorb® S), luego al deducir las absorbancias de las formulaciones 1 y 2.

La absorbancia en exceso es claramente positiva en la formulación 3 que contiene el óxido de zinc de ejemplo 1 y Tinosorb® S a longitudes de onda por debajo de 370 nm (en la región UVA).

- 20 La absorbancia en exceso también se determina para la formulación 5 (que contiene nanopartículas de óxido de zinc y Tinosorb® S) en una forma similar como anteriormente.

La absorbancia en exceso para la formulación 5 se determina al tomar la absorbancia de la formulación 5 (que contiene el óxido de zinc de ejemplo 2 y Tinosorb® S), luego al deducir las absorbancias de las formulaciones 4 y 2.

- 25 La absorbancia en exceso es claramente positiva en la formulación 3 que contiene el óxido de zinc de ejemplo 1 y Tinosorb® S a longitudes de onda por debajo de 370 nm (en la región UVA).

También existe un exceso de absorbancia en la formulación 5 a longitudes de onda por encima de 380 nm (pero no tan significativa como la mostrada por la combinación de la fórmula 5 de la invención). Pero más significativamente, existe un rendimiento de absorbancia claramente inferior en el rango desde 290 nm hasta 375 nm para la formulación 5 en comparación con la formulación 3.

- 30 Los resultados se dan en la Tabla 3 a continuación.

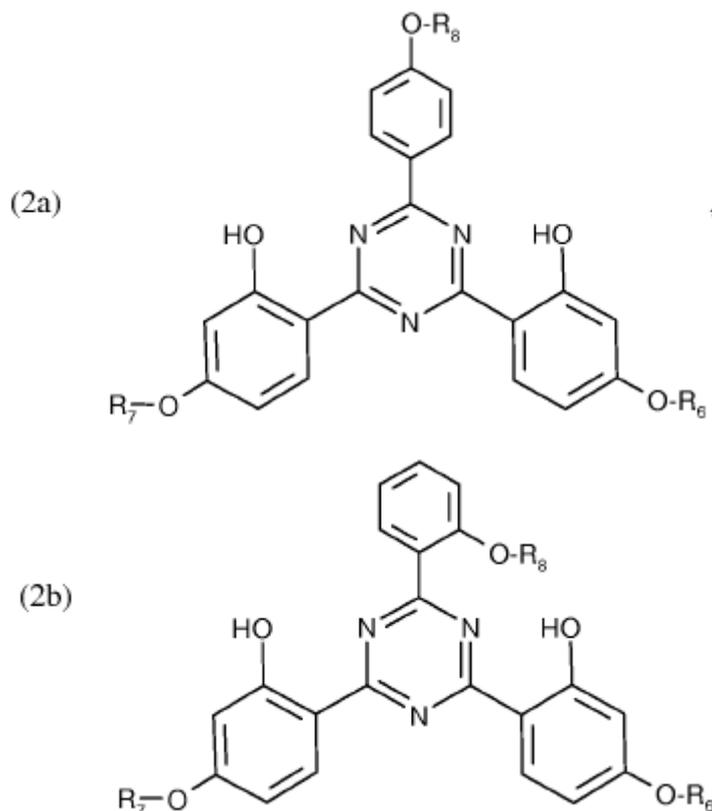
Tabla 3 - Valores de Absorbancia UV Determinados por la Absorbancia de la Formulación 3 - Formulación 2 Formulación 1

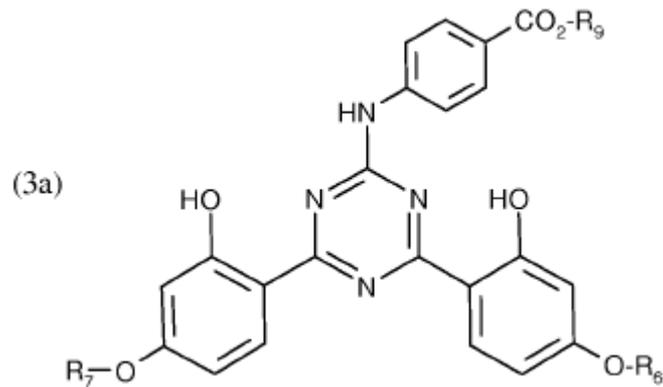
ES 2 690 548 T3

Longitud de onda (nm)	Cont	1 (ej. 1)	2 (Tin. S)	3 ej. 1 + Tin S)	Ab. en exceso (formulación 3-formulación 1-formulación 2)	5 (ej. 2)	6 (ej. 2 + Tin S)	Ab. en exceso (formulación 5-formulación 4-formulación 2)
290	0.4	46.0	39.7	81.1	-4.5	61.8	87.0	-14.5
295	0.6	45.4	45.4	86.9	-3.8	60.8	91.2	-15.0
300	1.8	43.0	47.8	89.5	-1.3	58.5	93.1	-13.2
305	1.9	43.1	51.8	93.7	-1.2	58.3	96.3	-13.9
310	1.5	44.0	54.5	96.5	-2.0	58.7	97.8	-15.4
315	2.4	42.2	51.3	93.3	-0.3	57.0	95.1	-13.2
320	2.7	41.7	49.4	91.3	0.2	56.3	93.4	-12.3
325	2.6	41.9	48.9	90.8	-0.1	56.3	92.8	-12.4
330	2.7	41.9	48.6	90.5	0.0	56.1	92.5	-12.3
335	2.4	42.5	49.7	91.7	-0.6	56.6	93.2	-13.1
340	2.5	42.4	50.1	92.2	-0.3	56.5	93.7	-12.9
345	2.2	43.3	51.3	93.5	-1.0	57.3	94.8	-13.8
350	2.4	43.3	50.8	93.3	-0.8	57.6	94.9	-13.5
355	2.3	44.0	50.7	93.7	-1.0	58.7	95.5	-14.0
360	2.0	45.4	50.2	93.9	-1.6	60.9	96.2	-14.9
365	2.4	45.7	45.8	90.8	-0.8	61.7	94.2	-13.4
370	2.3	47.3	39.0	85.6	-0.6	62.8	89.6	-12.2
375	2.4	46.0	27.6	74.4	0.9	54.9	75.0	-7.5
380	2.3	35.1	15.6	54.6	3.8	33.7	49.8	0.5
385	2.5	24.7	6.0	38.6	7.8	22.3	33.6	5.4
390	2.3	22.0	1.0	30.3	7.3	18.9	25.2	5.2
395	2.7	19.9	-2.9	24.3	7.3	16.5	19.6	6.1
400	2.9	19.0	-4.7	21.3	7.0	15.0	16.5	6.1

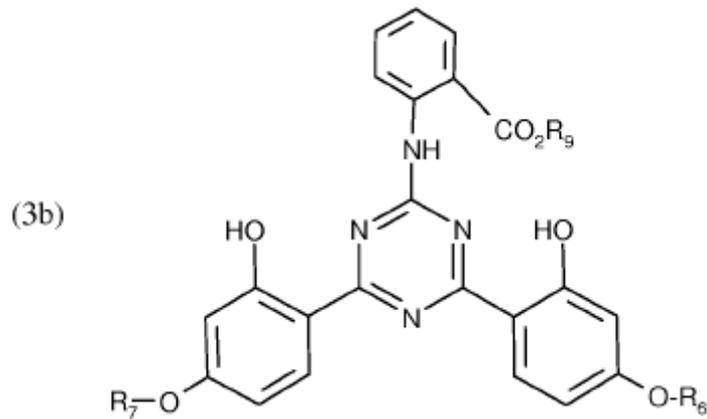
REIVINDICACIONES

1. Una composición de protección solar que comprende:
 - a) partículas de óxido de zinc definidas por una distribución-D50 media de tamaño de partícula (volumen) de aproximadamente 400 nm a aproximadamente 650 nm medida por Dispersión Dinámica de Luz (DLS), en la que las partículas de óxido de zinc tienen estructura hexagonal de zincita y morfología alargada; en la que 0.0% de las partículas de óxido de zinc caen por debajo de 100 nm y el % se basa en un número de partículas en la distribución,
 - b) y opcionalmente, un adyuvante cosméticamente aceptable.
2. La composición de protección solar de la reivindicación 1, en la que las partículas de óxido de zinc tienen un tamaño de cristal promedio que varía desde aproximadamente 150 nm hasta aproximadamente 350 nm determinado por XRD y la ecuación Scherrer.
3. La composición de protección solar de una cualquiera de la reivindicación 1 o 2, en la que las partículas de óxido de zinc constituyen aproximadamente 0.1 a aproximadamente 25% en peso de la composición de protección solar.
4. La composición de protección solar de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la composición de protección solar contiene adyuvantes cosméticamente aceptables seleccionados del grupo que consiste de surfactantes, agentes super-engrasantes, aceites, emulsionantes, reguladores de consistencia, espesantes, polímeros, estabilizantes, ingredientes activos biogénicos, agentes de hinchazón, adicionalmente agentes protectores de luz UV, antioxidantes, agentes hidrotrópicos, conservantes, solubilizantes, aceite de perfume, colorantes, agentes inhibidores de bacterias y mezclas de los mismos y el adyuvante cosméticamente aceptable que comprende un líquido hidrófobo adecuado para contacto con la piel.
5. La composición de protección solar de la reivindicación 4, en la que el adyuvante cosméticamente aceptable es un agente protector de luz UV seleccionado de un grupo definido por las fórmulas



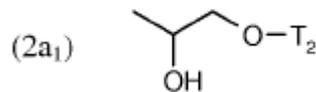


y

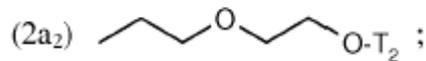


en las que

- 5 R_6 y R_7 , independientemente uno del otro, son alquilo C_3-C_{18} ; o $-CH_2-CH(-OH)-CH_2-O-T_1$;
 R_8 es alquilo C_1-C_{10} o un radical de la fórmula



o la fórmula



- 10 R_9 es hidrógeno; M; alquilo C_1-C_5 ; o un radical de la fórmula $-(CH_2)_m-O-T_2$;
 T_1 y T_2 , independientemente uno del otro, son hidrógeno; o alquilo C_1-C_5 ; y
 m es 1 a 4.

6. La composición de protección solar de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que las partículas de óxido de zinc se recubren hidrófobamente.

- 15 7. La composición de protección solar de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el recubrimiento hidrofóbico sobre las partículas de óxido de zinc varía desde 0.01 hasta aproximadamente 5% en peso con base en un peso total de las partículas de óxido de zinc recubiertas.

8. La composición de protección solar de acuerdo con cualquiera de la reivindicación 7 o 8, en la que el recubrimiento hidrofóbico es un polisiloxano.

9. La composición de protección solar de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la composición comprende una crema, gel, loción, soluciones alcohólicas/acuosas alcohólicas, emulsiones, composiciones de cera/grasa, preparaciones en barra, polvos o ungüentos.

10. Una dispersión concentrada que comprende

5 a) las partículas de óxido de zinc de acuerdo con la reivindicación 1

y

10 b) un vehículo cosméticamente aceptable seleccionado de un grupo que comprende di- o tri-glicéridos, con base en di- o tri-glicéridos de ácidos grasos C₆-C₁₈, modificados por reacción con otros alcoholes, ésteres de ácido graso de poliglicerina, aceite vegetal hidrogenada, aceite de almendra dulce, aceite de germen de trigo, aceite de sésamo, aceite de semilla de algodón hidrogenado, aceite de coco, aceite de aguacate, aceite de maíz, aceite de ricino hidrogenado, manteca de karité, manteca de cacao, aceite de soja, aceite de visón, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de nuez de macadamia, aceite de oliva, sebo hidrogenado, aceite de albaricoque, aceite de avellana y aceite de borago,

15 en el que las partículas de óxido de zinc constituyen por lo menos aproximadamente 50 a aproximadamente 90 por ciento en peso de un peso total de la dispersión concentrada.

11. Un método para formular una composición de

protección solar al agregar las partículas de óxido de zinc de acuerdo con la reivindicación 1 a un vehículo cosméticamente aceptable, en el que el vehículo cosméticamente aceptable es un líquido hidrófobo adecuado para contacto con la piel.

20 12. Uso de las partículas de óxido de zinc de acuerdo con la reivindicación 1 para formulación de una composición de protección solar.