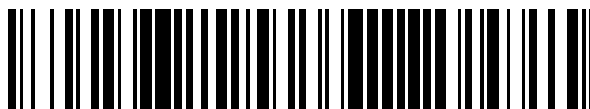


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 407**

51 Int. Cl.:

A61K 8/87 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2009** **PCT/EP2009/001814**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2009** **WO09118103**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2009** **E 09725742 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019** **EP 2271305**

54 Título: **Composiciones de protección solar**

30 Prioridad:

26.03.2008 EP 08153270

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

22.04.2020

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)

Kaiser-Wilhelm-Allee 60

51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

VIALA, SOPHIE;

DÖRR, SEBASTIAN y

HOFACKER, STEFFEN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 755 407 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

Composiciones de protección solar

La presente invención se refiere a composiciones de protección solar para la aplicación sobre la piel, que contienen poliuretanos especiales así como al uso de los poliuretanos mencionados para la preparación de productos de protección solar.

Desde hace años una piel bronceada es sinónimo de persona atractiva, sana, deportista y con éxito. Para conseguir esto, las personas exponen su piel a la radiación solar. Sin embargo, los rayos solares actúan de manera dañina sobre la piel, dado que éstos penetran con distinta profundidad en la piel dependiendo de la longitud de onda. La radiación de onda más corta en la región UVB (longitud de onda: 280-320 nm) alcanza la capa de la piel superior. Los rayos en la región UVB originan quemadura solar y son responsables de un elevado riesgo de cáncer de piel. Los rayos UVA de longitud más larga (longitud de onda: 320 - 400 nm) penetran en capas de la piel ubicadas de manera más profunda. Éstos conducen a daño de las fibras de colágeno y elastina, que son esencialmente importantes para la estructura y la resistencia de la piel. Esto conduce además a un envejecimiento de la piel prematuro (formación de arrugas y patas de gallo, relieve irregular de la piel, etc.). Para la protección de la piel frente a radiaciones solares se desarrollaron sustancias de filtro de protección frente a la luz (filtros UVA y UVB, incluidos en forma de listas positivas como el anexo 7 del reglamento de cosmética), que se usan en composiciones cosméticas y dermatológicas.

Los productos de protección solar se usan con frecuencia en vacaciones o en el tiempo libre en la playa o durante actividades deportivas en el exterior, donde el cuerpo está en contacto con agua o sudor. Por tanto existe la necesidad de desarrollar composiciones de protección solar resistentes al agua y/o resistentes al sudor. La preparación de tales productos se posibilita mediante el uso de tecnologías seleccionadas tal como por ejemplo emulsiones de agua en aceite (W/O) o mediante el uso de agentes formadores de película hidrófobos tal como por ejemplo polivinilpirrolidonas alquiladas.

La aplicación de poliuretanos en composiciones de protección solar se ha descrito ya en el estado de la técnica. El documento DE 10223693 describe la aplicación de un poliuretano que se forma de la poliadición de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil-1-isocianato y alcoholes polihidroxilados, glicéridos, hidroxiésteres, derivados de silicona y/o aminas. El documento EP 1214929 describe la aplicación de un poliuretano de formación de películas, soluble en agua o que puede dispersarse en agua para la mejora de la resistencia al agua de una preparación cosmética o dermatológica, que contiene al menos un filtro UV. El documento US 2003044364 describe el uso de poliuretanos para la mejora de la resistencia al agua de formulaciones de protección solar.

El documento WO 02/08327 A1 divulga una composición para el cuidado corporal, que comprende una fase tópicamente aceptable junto con una dispersión de poliuretano y puede obtenerse según un procedimiento que comprende: hacer reaccionar al menos un poliisocianato, que presenta en promedio dos o más grupos isocianato, al menos un compuesto que contiene hidrógeno activo y al menos un compuesto que eleva la capacidad de dispersión en agua, que presenta al menos un grupo hidrófilo, iónico o potencialmente iónico para formar un prepolímero con isocianato terminal; y a continuación dispersar el prepolímero en agua y alargar la cadena del prepolímero mediante reacción con al menos uno de los compuestos seleccionados de agua, poliamina inorgánica u orgánica que presenta en promedio dos o más grupos amino primarios y/o secundarios o combinaciones de los mismos.

El documento GB 1462597 divulga un procedimiento para la preparación de poliuretanos que presentan grupos sulfonato mediante reacción de poliisocianatos con dioles que presentan grupos sulfonato así como eventualmente otros compuestos al menos difuncionales en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato con átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato y el uso de los poliuretanos así obtenidos para el revestimiento de materiales textiles.

El documento WO 2007/115697 A1 divulga un procedimiento para la preparación de apósitos, en el que se espuman composiciones que contienen dispersiones de poliuretano acuosas, hidrófilas de manera aniónica (I) y se secan físicamente sin reticulación química. Los productos de protección solar del estado de la técnica tienen sin embargo una serie de inconvenientes:

- Las emulsiones W/O resistentes al agua son difíciles de distribuir y dejan tras la aplicación una sensación en la piel cerosa desagradable.
- El uso de agentes formadores de película hidrófobos modifica drásticamente la sensación en la piel de composiciones de protección solar. Las composiciones forman durante la distribución sobre la piel con frecuencia rollitos (el denominado "*Balling Effect*") y dejan una sensación en la piel pegajosa, grasienta y untuosa.

Por tanto, la presente invención se basa en el objetivo de desarrollar una composición de protección solar cosmética o dermatológica, que presente una resistencia al agua excelente. Al mismo tiempo tampoco se desprecian, sin embargo, otras propiedades importantes tal como fácil aplicación, comodidad, sensación en la piel no pegajosa ni untuosa así como ninguna formación de rollitos.

Sorprendentemente se soluciona el objetivo mediante el uso de poliuretanos especiales o bien dispersiones acuosas de los mismos, que pueden obtenerse mediante reacción de uno o varios prepolímeros de poliuretano A) con funcionalidad isocianato, insolubles en agua, que no pueden dispersarse en agua con uno o varios compuestos B) con funcionalidad amino.

- 5 La presente invención facilita por consiguiente una composición de protección solar, que contiene al menos un poliuretano, que puede obtenerse mediante reacción de uno o varios prepolímeros de poliuretano A) con funcionalidad isocianato, insolubles en agua, que no pueden dispersarse en agua, en la que la proporción de los grupos iónicos y/o ionógenos en el prepolímero de poliuretano A) asciende a menos de 15 miliequivalentes por 100 g de prepolímero de poliuretano A), con uno o varios compuestos B) con funcionalidad amino, en los que los
- 10 compuestos B) con funcionalidad amino comprenden al menos un compuesto B2) con funcionalidad amino, que presenta grupos sulfonato o ácido sulfónico, caracterizada porque la composición de protección solar una o varias sustancias de filtro solar.

- Preferentemente, la presente invención se refiere a la composición de protección solar de acuerdo con la invención, en la que los compuestos B) con funcionalidad amino se seleccionan de aminas y/o diaminas primarias y/o
- 15 secundarias.

Más preferentemente, la presente invención se refiere a la composición de protección solar de acuerdo con la invención, en la que los compuestos B) con funcionalidad amino comprenden al menos una diamina.

- En el contexto de la invención significa el término "prepolímero de poliuretano insoluble en agua, que no puede dispersarse en agua" en particular que la solubilidad en agua del prepolímero usado de acuerdo con la invención asciende a 23 °C a menos de 10 g / litro, más preferentemente a menos de 5 g / litro y el prepolímero a 23 °C no da como resultado ninguna dispersión estable frente a la sedimentación en agua, en particular agua desionizada. Con otras palabras se deposita el prepolímero en el intento de dispersarlo en agua.
- 20

- Preferentemente, el prepolímero de poliuretano A) usado de acuerdo con la invención presenta grupos isocianato terminales, es decir los grupos isocianato se encuentran en los extremos de cadena del prepolímero. De manera especialmente preferente, todos los extremos de cadena de un polímero presentan grupos isocianato.
- 25

- Además, el prepolímero de poliuretano A) usado de acuerdo con la invención no presenta esencialmente ni grupos iónicos ni ionógenos (capacitados para la formación de grupos iónicos), es decir el contenido en grupos iónicos y ionógenos se encuentra de manera conveniente por debajo de 15 miliequivalentes por 100 g de prepolímero de poliuretano A), preferentemente por debajo de 5 miliequivalentes, de manera especialmente preferente por debajo de un miliequivalente y de manera muy especialmente preferente por debajo de 0,1 miliequivalentes por 100 g de prepolímero de poliuretano A).
- 30

- Los compuestos B) con funcionalidad amino se seleccionan preferentemente de aminas y/o diaminas primarias y/o secundarias. En particular, los compuestos B) con funcionalidad amino comprenden al menos una diamina. Los compuestos B) con funcionalidad amino se seleccionan preferentemente de compuestos B2) con funcionalidad amino, que presentan grupos sulfonato o ácido sulfónico, y compuestos B1) con funcionalidad amino, que no presentan ningún grupo iónico o ionógeno.
- 35

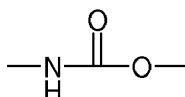
Los compuestos B) con funcionalidad amino comprenden al menos un compuesto B2) con funcionalidad amino, que presenta los grupos sulfonato o bien los grupos ácido sulfónico, aún más preferentemente los grupos sulfonato de sodio.

- Preferentemente, la presente invención se refiere a la composición de protección solar de acuerdo con la invención, en la que los compuestos B) con funcionalidad amino comprenden al menos un compuesto B2) con funcionalidad amino, que es ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico y/o sus sales.
- 40

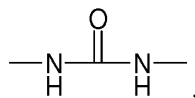
- Preferentemente, la presente invención se refiere a la composición de protección solar de acuerdo con la invención, en la que los compuestos B) con funcionalidad amino comprenden al menos un compuesto B1) con funcionalidad amino, que no presenta grupos iónicos y/o ionógenos, preferentemente una diamina, que no presenta grupos iónicos y/o ionógenos.
- 45

En otra forma de realización preferente de la invención, los compuestos B) con funcionalidad amino comprenden tanto compuestos B2) con funcionalidad amino, que presentan grupo iónico y/o ionógeno, como también compuestos B1) con funcionalidad amino, que no presentan ningún grupo iónico o ionógeno.

- Los poliuretanos en el sentido de la invención son según esto compuestos poliméricos que presentan al menos dos, preferentemente al menos tres unidades de repetición que contienen grupos uretano:
- 50



De acuerdo con la invención están incluidos también aquellos poliuretanos que presentan, de manera condicionada por la preparación, también unidades de repetición que contienen grupos urea:



5 tal como se forman en particular en la reacción de los prepolímeros con isocianato terminal A) con los compuestos B) con funcionalidad amino.

En el caso de las composiciones de protección solar de acuerdo con la invención se trata preferentemente de composiciones que contienen agua, es decir composiciones acuosas, en las que el poliuretano se encuentra dispersado, es decir esencialmente no disuelto. El agua forma en general junto con otros medios líquidos opcionalmente existentes, tal como por ejemplo disolventes, la parte constituyente principal (> 50 % en peso) de los
10 medios de dispersión, con respecto a la cantidad total de los medios de dispersión líquidos en las composiciones cosméticas de acuerdo con la invención, eventualmente también el único medio de dispersión líquido.

Las composiciones de protección solar de acuerdo con la invención presentan preferentemente un contenido en compuestos orgánicos volátiles (VOC) inferior al 80 % en peso, más preferentemente inferior al 55 % en peso, aún más preferentemente inferior al 40 % en peso, con respecto a la composición de protección solar.

15 Las dispersiones de poliuretano acuosas usadas para la preparación de las composiciones de protección solar de acuerdo con la invención presentan preferentemente un contenido en compuestos orgánicos volátiles (VOC) inferior al 10 % en peso, más preferentemente inferior al 3 % en peso, aún más preferentemente inferior al 1 % en peso, con respecto a la dispersión de poliuretano acuosa.

20 La determinación del contenido en compuestos orgánicos volátiles (VOC) se realiza en el contexto de la presente invención en particular mediante análisis por cromatografía de gases.

Los prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato, insolubles en agua y que no pueden dispersarse en agua usados de acuerdo con la invención, no presentan esencialmente ni grupos iónicos ni ionógenos. La insolubilidad en agua o bien la falta de capacidad de dispersión en agua se refiere a agua desionizada sin adición de tensioactivos. En el contexto se la presente invención significa esto que la proporción de los grupos iónicos y/o
25 ionógenos (formadores de iones), tal como en particular grupos aniónicos, tal como carboxilato o sulfonato, o grupos catiónicos asciende a menos de 15 miliequivalentes por 100 g de prepólímero de poliuretano A), preferentemente a menos de 5 miliequivalentes, de manera especialmente preferente a menos de un miliequivalente y de manera muy especialmente preferente a menos de 0,1 miliequivalentes por 100 g de prepólímero de poliuretano A).

En el caso de grupos iónicos y/o ionógenos ácidos asciende el índice de acidez del prepólímero de manera conveniente a menos de 30 mg de KOH/g de prepólímero, preferentemente a menos de 10 mg de KOH/g de prepólímero. El índice de acidez indica la masa de hidróxido de potasio en mg que es necesaria para la neutralización de 1 g de la muestra que va a someterse a estudio (medición según la norma DIN EN ISO 211). Los ácidos neutralizados, o sea las correspondientes sales no presentan de acuerdo con la naturaleza ningún índice de acidez o un índice de acidez reducido. En este caso es decisivo de acuerdo con la invención el índice de acidez del
35 correspondiente ácido libre.

Los prepolímeros A) usados para la preparación de los poliuretanos pueden obtenerse preferentemente mediante la reacción de uno o varios polioles, seleccionados del grupo que está constituido por poliéter-polioles, policarbonatopolioles, poliéter-policarbonato-polioles y/o poliésterpolioles, y poliisocianatos, tal como se explica a continuación en más detalle.

40 Los poliuretanos contenidos en las composiciones de protección solar de acuerdo con la invención contienen por medio del prepólímero A) según esto preferentemente al menos una secuencia que se selecciona del grupo que está constituido por: secuencias de poliéter, policarbonato, poliéter-policarbonato y poliéster. Esto significa de acuerdo con la invención en particular que los poliuretanos contienen unidades de repetición de grupos éter y/o de grupos carbonato o de grupos éster. Los poliuretanos pueden contener por ejemplo exclusivamente secuencias de poliéter o
45 exclusivamente secuencias de policarbonato o exclusivamente secuencias de poliéster. Éstos pueden presentar sin embargo también tanto secuencias de poliéter como también de policarbonato, tal como se forman por ejemplo en la preparación de policarbonato-polioles usando polieterdioles, tal como se describe a continuación aún en más detalle. Adicionalmente pueden presentar éstos secuencias de poliéter-policarbonato, que resultan del uso de poliéter-policarbonato-polioles, tal como se describe a continuación en más detalle.

50 Los poliuretanos especialmente preferentes se obtienen con el uso de poliéter-polioles poliméricos y/o policarbonato-polioles poliméricos y/o poliéter-policarbonato-polioles o poliésterpolioles, que presentan en cada caso pesos moleculares promediados en número preferentemente de aproximadamente 400 a aproximadamente 6000 g/mol (en este caso y en las siguientes indicaciones de peso molecular determinadas mediante cromatografía de permeación en gel frente a patrón de poliestireno en tetrahidrofurano a 23 °C). Su uso en la preparación de los poliuretanos o

bien prepolímeros de poliuretano conduce mediante reacción con poliisocianatos a la formación de correspondientes secuencias de poliéter y/o de policarbonato y/o de poliéter-policarbonato o secuencias de poliéster en los poliuretanos con correspondiente peso molar de estas secuencias. Se prefieren especialmente de acuerdo con la invención poliuretanos que se obtienen a partir de poliéter-dioles poliméricos y/o policarbonato-dioles poliméricos y/o poliéter-policarbonato-polióles o poliésterpoliíoles con estructura lineal.

Los poliuretanos de acuerdo con la invención son preferentemente de manera esencial moléculas lineales, sin embargo pueden estar también ramificados, lo que es menos preferente.

El peso molecular promediado en número de los poliuretanos usados preferentemente de acuerdo con la invención asciende por ejemplo a aproximadamente de 1000 a 200000, preferentemente de 5000 a 150000.

Los poliuretanos contenidos en las composiciones de protección solar de acuerdo con la invención se añaden a las composiciones mencionadas en particular como dispersiones acuosas.

Los poliuretanos o bien dispersiones de poliuretanos que van a usarse de acuerdo con la invención preferentes pueden obtenerse preparándose

A) prepolímeros con funcionalidad isocianato a partir de

A1) poliisocianatos orgánicos,

A2) poliíoles poliméricos, preferentemente con pesos moleculares promediados en número de 400 a 8000 g/mol (en este caso y en las siguientes indicaciones de peso molecular determinados mediante cromatografía de permeación en gel frente a patrón de poliestireno en tetrahidrofurano a 23 °C), más preferentemente de 400 a 6000 g/mol y de manera especialmente preferente de 600 a 3000 g/mol, y funcionalidades OH de preferentemente 1,5 a 6, más preferentemente de 1,8 a 3, de manera especialmente preferente de 1,9 a 2,1,

A3) eventualmente compuestos con funcionalidad hidroxí con pesos moleculares de preferentemente 62 a 399 g/mol, y

A4) eventualmente agentes de hidrofiliación no iónicos, y haciéndose reaccionar

B) sus grupos NCO libres entonces total o parcialmente con uno o varios compuestos B) con funcionalidad amino, tal como aminas y/o diaminas primarias y/o secundarias.

Los poliuretanos usados de acuerdo con la invención se dispersan preferentemente antes, durante o tras la etapa B) en agua.

De manera especialmente preferente se realiza en la etapa B) la reacción con una diamina o varias diaminas con alargamiento de la cadena. A este respecto pueden añadirse adicionalmente aminas monofuncionales como interruptores de cadena para el aumento del peso molecular.

Como componente B) pueden usarse en particular aminas, que no presentan grupos iónicos o bien ionógenos, como grupos de hidrofiliación aniónica (a continuación componente B1)) y pueden usarse aminas que presentan grupos iónicos o bien ionógenos, como en particular grupos de hidrofiliación aniónica (a continuación componente B2)).

Preferentemente, en la etapa B) de la reacción del prepolímero se lleva a reacción una mezcla de componente B1) y componente B2). Mediante el uso del componente B1) puede establecerse una alta masa molar sin que la viscosidad del prepolímero con funcionalidad isocianato preparado anteriormente aumente en una medida que se opusiera a un procesamiento. Mediante el uso de la combinación de los componentes B1) y B2) puede ajustarse un equilibrio óptimo entre la hidrofilia y la longitud de cadena y con ello una sensación en la piel agradable.

Los poliuretanos usados de acuerdo con la invención presentan preferentemente grupos aniónicos, preferentemente grupos sulfonato. Estos grupos aniónicos se introducen en los poliuretanos usados de acuerdo con la invención a través del componente de amina B2) que ha reaccionado en la etapa B). Los poliuretanos usados de acuerdo con la invención presentan dado el caso adicionalmente componentes no iónicos para la hidrofiliación. De manera especialmente preferente están contenidos en los poliuretanos usados de acuerdo con la invención para la hidrofiliación exclusivamente grupos sulfonato, que se introducen a través de las correspondientes diaminas como componente B2) en el poliuretano.

Para conseguir una buena estabilidad de sedimentación se encuentra el tamaño de partícula promediado en número de las dispersiones de poliuretano especiales preferentemente en menos de 750 nm, de manera especialmente preferente en menos de 500 nm, determinado por medio de espectroscopía de correlación con láser tras la dilución con agua desionizada (aparato: Malvern Zetasizer 1000, Malvern Inst. Limited).

El contenido en sólidos de las dispersiones de poliuretano, que se usa preferentemente para la preparación de la

composición de protección solar de la invención, asciende en general a del 10 al 70, preferentemente a del 30 al 65, de manera especialmente preferente a del 40 al 60 % en peso. Los contenidos en sólidos se determinan mediante calentamiento de una muestra pesada hasta 125 °C hasta obtener un peso constante. Con el peso constante se calcula el contenido en sólidos mediante nueva pesada de la muestra.

- 5 Preferentemente presentan estas dispersiones de poliuretano menos del 5 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 0,2 % en peso, con respecto a la masa de las dispersiones, de aminas orgánicas no unidas. El contenido en las composiciones de protección solar es correspondientemente aún más bajo.

Los poliisocianatos adecuados del componente A1) son en particular los poliisocianatos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos en sí conocidos por el experto de una funcionalidad NCO superior o igual a 2.

- 10 Ejemplos de tales poliisocianatos adecuados son 1,4-butilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos o sus mezclas de cualquier contenido en isómero, 1,4-ciclohexilendiisocianato, 4-isocianatometil-1,8-octandiisocianato (nonanotriisocianato), 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, 2,2'-y/o 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 1,3- y/o 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 1,3-bis(isocianato-metil)benceno (XDI) así como alquil-2,6-diisocianatohexanoatos (lisindiisocianatos) con grupos alquilo C1-C8.
- 15

Además de los poliisocianatos mencionados anteriormente pueden usarse proporcionalmente también diisocianatos modificados que presentan una funcionalidad ≥ 2 , con estructura uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona u oxadiazintriona así como mezclas de éstas.

- 20 Preferentemente se trata de poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo mencionado anteriormente con grupos isocianato unidos de manera alifática o cicloalifática exclusivamente o mezclas de éstos y una funcionalidad NCO promedio de la mezcla de 2 a 4, preferentemente de 2 a 2,6 y de manera especialmente preferente de 2 a 2,4, de manera muy especialmente preferente 2.

- 25 De manera especialmente preferente se usan en A1) hexametildiisocianato, isoforondiisocianato o los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos así como mezclas de los diisocianatos mencionados anteriormente.

En A2) se usan polioles poliméricos con un peso molecular promediado en número M_n de preferentemente 400 a 8000 g/mol, más preferentemente de 400 a 6000 g/mol y de manera especialmente preferente de 600 a 3000 g/mol. Éstos presentan preferentemente una funcionalidad OH de 1,5 a 6, de manera especialmente preferente de 1,8 a 3, de manera muy especialmente preferente de 1,9 a 2,1.

- 30 La expresión polioles "poliméricos" significa en este caso en particular que los polioles mencionados presentan al menos dos, más preferentemente al menos tres unidades de repetición unidas entre sí.

- 35 Tales polioles poliméricos son los poliesterpolioles, poliacrilatopolioles, poliuretanopolioles, policarbonatopolioles, polieterpolioles, poliesterpoliacrilatopolioles, poliuretanopoliacrilatopolioles, poliuretanopoliesterpolioles, poliuretanopolieterpolioles, poliuretanopolicarbonatopolioles y poliesterpolicarbonatopolioles en sí conocidos en la tecnología de laca de poliuretano. Éstos pueden usarse en A2) de manera individual o en mezclas discrecionales entre sí.

- 40 Los poliesterpolioles usados preferentemente son los policondensados en sí conocidos de dioles así como eventualmente trioles y tetraoles y ácidos di- así como eventualmente tri- y tetracarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres pueden usarse también los correspondientes anhídridos policarboxílicos o correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores para la preparación de los poliésteres.

- 45 Ejemplos de dioles adecuados son etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles tal como polietilenglicol, además 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, butanodiol(1,3), butanodiol(1,4), hexanodiol(1,6) e isómeros, neopentilglicol o hidroxipivalato de neopentilglicol, prefiriéndose hexanodiol(1,6) e isómeros, butanodiol(1,4), neopentilglicol e hidroxipivalato de neopentilglicol. Además pueden usarse también polioles tal como trimetilolpropano, glicerol, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenceno o trishidroxietilisocianurato.

- 50 Como ácidos dicarboxílicos pueden usarse ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico y/o ácido 2,2-dimetilsuccínico. Como fuente de ácido pueden usarse también los correspondientes anhídridos.

Siempre que la funcionalidad promedio del poliol que va a esterificarse sea $>$ de 2, pueden usarse de manera conjuntamente adicionalmente también ácidos monocarboxílicos, tal como ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico.

Los ácidos preferentes son ácidos alifáticos o aromáticos del tipo mencionado anteriormente. Se prefieren especialmente ácido adípico, ácido isoftálico y ácido ftálico.

- 5 Los ácidos hidroxicarboxílicos que pueden usarse conjuntamente como participantes de la reacción en la preparación de un poliesterpoliol con grupos hidroxilo terminales son por ejemplo ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxisteárico y similares. Las lactonas adecuadas son caprolactona, butirolactona y homólogos. Se prefiere caprolactona.

- 10 De acuerdo con la invención se prefieren especialmente como componente A2) para la preparación de los poliuretanos, poliesterpolioles con un peso molecular promediado en número de 600 a 3000 g/mol, en particular poliesterpolioles alifáticos a base de ácidos carboxílicos alifáticos y polioles alifáticos, en particular a base de ácido adípico y alcoholes alifáticos, tal como hexanodiol y/o neopentilglicol.

Igualmente pueden usarse como componente A2) policarbonatos que presentan grupos hidroxilo, preferentemente policarbonatodíoles, con pesos moleculares promediados en número M_n de preferentemente 400 a 8000 g/mol, preferentemente de 600 a 3000 g/mol. Éstos pueden obtenerse mediante reacción de derivados de ácido carbónico, tal como, tal como carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno, con polioles, preferentemente díoles.

- 15 Ejemplos de díoles de este tipo son etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A y díoles modificados con lactona del tipo mencionado anteriormente.

- 20 Preferentemente contiene el componente diol del 40 al 100 % en peso de hexanodiol, prefiriéndose 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol. Tales derivados de hexanodiol se basan en hexanodiol y presentan además de grupos OH terminales grupos éster o éter. Tales derivados pueden obtenerse mediante reacción de hexanodiol con caprolactona en exceso o mediante eterificación de hexanodiol consigo mismo para dar el di- o trihexilenglicol.

En lugar de o adicionalmente a policarbonatodíoles puros pueden usarse también polieter-policarbonatodíoles en A2).

- 25 Los policarbonatos que presentan grupos hidroxilo están contruidos preferentemente de manera lineal.

Igualmente pueden usarse como componente A2) polieterpolioles.

Especialmente adecuados son por ejemplo los politetrametilenglicolpoliéteres en sí conocidos en la química de poliuretano, tal como pueden obtenerse mediante polimerización de tetrahidrofurano por medio de apertura de anillo catiónica.

- 30 Los polieterpolioles igualmente adecuados son los productos de adición en sí conocidos de óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y/o epíclorhidrina a moléculas iniciadoras di- o polifuncionales. Así pueden aplicarse en particular polialquilenglicoles, tal como polietilen-, polipropilen- y/o polibutilenglicoles, en particular con los pesos moleculares preferentes mencionados anteriormente.

- 35 Como moléculas iniciadoras adecuadas pueden usarse todos los compuestos conocidos por el estado de la técnica, tal como por ejemplo agua, butildiglicol, glicerol, dietilenglicol, trimetilolpropano, propilenglicol, sorbitol, etilendiamina, trietanolamina, 1,4-butanodiol.

Los componentes especialmente preferentes en A2) son politetrametilenglicolpoliéteres y policarbonatopoliol o bien sus mezclas y se prefieren especialmente politetrametilenglicolpoliéteres.

En formas de realización preferentes de la invención se trata en el caso del componente A2) según esto de:

- 40 - mezclas que contienen al menos un polieter-poliol y al menos un policarbonatopoliol,
- mezclas que contienen más de un polieter-poliol, o bien una mezcla de varios polieterpolioles con distintos pesos moleculares, tratándose en particular de poli(tetrametilenglicol)polieterpolioles (tal como $(HO-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O))_x-H$),
- mezclas que contienen más de un polieter-poliol, y al menos un policarbonatopoliol, así como
- 45 - poliesterpolioles especialmente preferentes con un peso molecular promediado en número de 600 a 3000 g/mol, en particular poliesterpolioles alifáticos a base de ácidos carboxílicos alifáticos y polioles alifáticos, en particular a base de ácido adípico y alcoholes alifáticos, tal como hexanodiol y/o neopentilglicol,

no presentando el componente A) de acuerdo con la definición esencialmente ni grupos iónicos ni ionógenos.

- 50 Como componente A3) pueden usarse opcionalmente polioles, en particular polioles no poliméricos, del intervalo de peso molecular mencionado preferentemente de 62 a 399 mol/g con hasta 20 átomos de carbono, tal como

etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, hidroquinonadihidroxietiléter, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), trimetilolpropano, trimetiloletano, glicerol, pentaeritritol así como sus mezclas discrecionales entre sí.

- 5 Son adecuados también esteroides del intervalo de peso molecular mencionado tal como éster de ácido α -hidroxibutil- ϵ -hidroxi-caprónico, éster de ácido ω -hidroxihexil- γ -hidroxibutírico, adipato de β -hidroxietilo o tereftalato de bis(β -hidroxietilo).

- Además pueden usarse como componente A3) también compuestos que contienen grupos hidroxilo reactivos frente a isocianato monofuncionales. Ejemplos de tales compuestos monofuncionales son etanol, n-butanol, 10 etilenglicolmonobutiléter, dietilenglicolmonometiléter, dietilenglicolmonobutiléter, propilenglicolmonometiléter, dipropilenglicol-monometiléter, tripropilenglicolmonometiléter, dipropilenglicolmono-propiléter, propilenglicolmonobutiléter, dipropilenglicolmonobutiléter, tripropilenglicolmonobutiléter, 2-etilhexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol.

- 15 En una forma de realización preferente de la invención contiene el poliuretano usado de acuerdo con la invención menos de aproximadamente el 10 % en peso del componente A3), preferentemente menos del 5 % en peso del componente A3), en cada caso con respecto a la masa total del poliuretano, aún más preferentemente no se usa componente A3) para la preparación del poliuretano.

- Como componente A4) se usan para la preparación de los poliuretanos usados de acuerdo con la invención eventualmente uno o varios agentes de hidrofiliación no iónicos en particular reactivos frente a isocianato. Los 20 agentes de hidrofiliación usados como componente A4) se diferencian en particular de los componentes A2) y A3).

- Los compuestos de hidrofiliación no iónicos adecuados como componente A4) son por ejemplo polioxiálquilenéteres, que disponen de grupos reactivos frente a isocianato, tal como grupos hidroxilo, amino o tiol. Se prefieren polietilalcoholes de poli(óxido de alquileo) con funcionalidad monohidroxilo, que presentan en promedio estadístico de 5 a 70, preferentemente de 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula, tal como son accesibles 25 de manera en sí conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, Verlag Chemie, Weinheim pág. 31-38). Éstos son o bien éteres de poli(óxido de etileno) puros o éteres de poli(óxido de alquileo) mixtos, conteniendo éstos al menos el 30 % en mol, preferentemente al menos el 40 % en mol, con respecto a todas las unidades de óxido de alquileo contenidas, de unidades de óxido de etileno.

- 30 Los compuestos no iónicos especialmente preferentes son poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos monofuncionales, que presentan del 40 al 100 % en mol de unidades de óxido de etileno y del 0 al 60 % en mol de unidades de óxido de propileno.

- Las moléculas iniciadoras adecuadas para tales agentes de hidrofiliación no iónicos son en particular monoalcoholes saturados tal como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los 35 pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico, dietilenglicol-monoalquiléter, tal como por ejemplo dietilenglicolmonobutiléter, alcoholes insaturados tal como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleico, alcoholes aromáticos tal como fenol, los cresoles isoméricos o metoxifenoles, alcoholes aralífáticos tal como alcohol 40 bencílico, alcohol anísico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias tal como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o diciticlohexilamina así como aminas secundarias heterocíclicas tal como morfina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Las moléculas iniciadoras preferentes son monoalcoholes saturados del tipo mencionado anteriormente. De manera especialmente preferente se usan dietilenglicolmonobutiléter o n-butanol como moléculas iniciadoras.

- 45 Los óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son en particular óxido de etileno y óxido de propileno, que pueden usarse en cualquier orden o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.

El componente B) se selecciona preferentemente de amina y/o diaminas primarias o secundarias. Éste comprende en particular diaminas.

- Como componente B) pueden usarse en particular aminas que no presentan grupos iónicos o bien ionógenos, tal como grupos de hidrofiliación aniónica (a continuación componente B1)), y pueden usarse aminas que presentan 50 grupos iónicos o bien ionógenos, como en particular grupos de hidrofiliación aniónica (a continuación componente B2)). Preferentemente, en la etapa B) de la reacción del prepolímero se lleva a reacción una mezcla de componente B1) y componente B2).

- Por ejemplo pueden usarse como componente B1) di- o poliaminas orgánicas tal como por ejemplo 1,2- 55 etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isofocondiamina, mezclas de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, dietilentriamina, 4,4-diaminodiciticlohexilmetano, hidrato de hidrazina y/o dimetiletildiamina.

Además pueden usarse como componente B1) también compuestos que además de un grupo amino primario presentan también grupos amino secundarios o además de un grupo amino (primario o secundario) presentan también grupos OH. Ejemplos de esto son aminas primarias/secundarias, tal como dietanolamina, 3-amino-1-metilaminopropano, 3-amino-1-etilaminopropano, 3-amino-1-ciclo-hexilaminopropano, 3-amino-1-metilaminobutano, alcanolaminas tal como N-aminoetiletanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol, neopentanolamina.

Además pueden usarse como componente B1) también compuestos de amino reactivos frente a isocianato monofuncionales, tal como por ejemplo metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, N-metilaminopropilamina, dietil(metil)aminopropilamina, morfolina, piperidina, o bien derivados sustituidos adecuados de las mismas, amidaminas de diaminas primarias y ácidos monocarboxílicos, monocetima de diaminas primarias, aminas primaria/terciarias, tal como N,N-dimetilaminopropilamina.

Preferentemente se usan como componente B1) 1,2-etilendiamina, bis(4-aminociclohexil)metano, 1,4-diaminobutano, isoforondiamina, etanolamina, dietanolamina y dietilentriamina.

De manera especialmente preferente comprende el componente B) al menos un componente B2). Los compuestos de hidrofiliación aniónica adecuados como componente B2) contienen un grupo ácido sulfónico o grupo sulfonato, de manera especialmente preferente un grupo sulfonato de sodio. Los compuestos de hidrofiliación aniónica adecuados como componente B2) son en particular las sales de metal alcalino de los ácidos mono- y diaminosulfónicos. Ejemplos de tales agentes de hidrofiliación aniónicos son sales del ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico, ácido etilendiamin-propil- o -butil sulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamin-β-etilsulfónico o taurina. Además puede usarse la sal del ácido ciclohexilaminopropanosulfónico (CAPS) del documento WO-A 01/88006 como agente de hidrofiliación aniónico.

Los agentes de hidrofiliación aniónicos B2) especialmente preferentes son aquéllos que contienen grupos sulfonato como grupos iónicos y dos grupos amino, tal como las sales del ácido 2-(2-aminoetilamino)etilsulfónico y ácido 1,3-propilendiamin-β-etilsulfónico.

De manera especialmente preferente, los poliuretanos usados de acuerdo con la invención contienen al menos un grupo sulfonato.

Eventualmente puede ser el grupo aniónico en el componente B2) también un carboxilato o bien grupo ácido carboxílico. El componente B2) se selecciona entonces preferentemente de ácidos diaminocarboxílicos. Sin embargo, esta forma de realización se prefiere menos, dado que los componentes B2) a base de ácido carboxílico deben usarse en concentraciones más altas.

Para la hidrofiliación pueden usarse también mezclas de agentes de hidrofiliación aniónicos B2) y agentes de hidrofiliación no iónicos A4).

En una forma de realización preferente para la preparación de las dispersiones de poliuretano especiales se usan los componentes A1) a A4) y B1) a B2) en las siguientes cantidades, añadiéndose las cantidades individuales siempre hasta el 100 % en peso:

del 5 al 40 % en peso de componente A1),

del 55 al 90 % en peso de A2),

del 0,5 al 20 % en peso de la suma de los componentes A3) y/o B1)

del 0,1 al 25 % en peso de la suma de los componentes A4) y/o B2), usándose con respecto a las cantidades totales de los componentes A1) a A4) y B1) a B2) de manera especialmente preferente del 0,1 al 5 % en peso de agentes de hidrofiliación aniónicos o bien potencialmente aniónicos B2).

En una forma de realización especialmente preferente para la preparación de las dispersiones de poliuretano especiales se usan los componentes A1) a A4) y B1) a B2) en las siguientes cantidades, añadiéndose las cantidades individuales siempre hasta el 100 % en peso:

del 5 al 35 % en peso de componente A1),

del 60 al 90 % en peso de A2),

del 0,5 al 15 % en peso de la suma de los componentes A3) y/o B1)

del 0,1 al 15 % en peso de la suma de los componentes A4) y/o B2), usándose con respecto a las cantidades totales de los componentes A1) a A4) y B1) a B2) de manera especialmente preferente del 0,2 al 4 % en peso de agentes de hidrofiliación aniónicos o bien potencialmente aniónicos B2).

En una forma de realización muy especialmente preferente para la preparación de las dispersiones de poliuretano

especiales se usan los componentes A1) a A4) y B1) a B2) en las siguientes cantidades, añadiéndose las cantidades individuales siempre hasta el 100 % en peso:

del 10 al 30 % en peso de componente A1),

del 65 al 85 % en peso de A2),

5 del 0,5 al 14 % en peso de la suma de los componentes A3) y/o B1)

del 0,1 al 13,5 % en peso de la suma de los componentes A4) y/o B2), usándose con respecto a las cantidades totales de los componentes A1) a A4) y B1) a B2) de manera especialmente preferente del 0,5 al 3,0 % en peso de agentes de hidrofiliación aniónicos o bien potencialmente aniónicos de B2).

10 La preparación de las dispersiones de poliuretano puede realizarse en una o varias etapas en fase homogénea o en el caso de reacción de múltiples etapas, parcialmente en fase dispersa. Tras realizar de manera completa o parcial la poliadición de A1) a A4) se realiza preferentemente una etapa de dispersión, de emulsión o de solución. A continuación se realiza eventualmente otra poliadición o modificación en fase dispersa.

15 A este respecto pueden usarse todos los procedimientos conocidos por el estado de la técnica, tal como por ejemplo procedimiento de mezclado de prepolímeros, procedimiento de acetona o procedimiento de dispersión de masa fundida. Preferentemente se aplica según el procedimiento de acetona.

20 Para la preparación según el procedimiento de acetona se disponen total o parcialmente de manera habitual las partes constituyentes A2) a A4) y el componente de poliisocianato A1) para la preparación de un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato y eventualmente se diluyen con un disolvente miscible con agua sin embargo inerte frente a grupos isocianato y se calientan hasta temperaturas en el intervalo de 50 a 120 °C. Para la aceleración de la reacción de adición de isocianato pueden usarse los catalizadores conocidos en la química de poliuretano.

25 Los disolventes adecuados son los disolventes alifáticos, con funcionalidad ceto habituales tal como acetona, 2-butanona, que pueden añadirse no sólo al inicio de la preparación, sino eventualmente en partes también posteriormente. Se prefieren acetona y 2-butanona, se prefiere especialmente acetona. También la adición de otros disolventes sin grupos reactivos frente a isocianato es posible, sin embargo no preferente.

A continuación se dosifican las partes constituyentes aún no añadidas eventualmente al inicio de la reacción de A1) a A4).

30 En la preparación del prepolímero de poliuretano a partir de A1) a A4) asciende la relación de cantidad de sustancia de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianato en general a de 1,05 a 3,5, preferentemente a de 1,1 a 3,0, de manera especialmente preferente a de 1,1 a 2,5.

La reacción de los componentes A1) a A4) con respecto al prepolímero se realiza parcial o completamente, preferentemente sin embargo completamente. Se obtienen así prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato libres, en sustancia o en solución.

35 En la etapa de neutralización para la transferencia parcial o completa de grupos aniónicos potenciales en grupos aniónicos se usan bases tal como aminas terciarias, por ejemplo trialkilaminas con 1 a 12, preferentemente de 1 a 6 átomos de C, de manera especialmente preferente de 2 a 3 átomos de C en cualquier resto alquilo o de manera muy especialmente preferente bases de metal alcalino tal como los correspondientes hidróxidos.

El uso de aminas orgánicas no es preferente.

40 Como agentes de neutralización se usan preferentemente bases inorgánicas, tal como solución de amoníaco acuosa o hidróxido de sodio o bien de potasio.

Se prefieren hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

La cantidad de sustancia de las bases asciende al 50 y al 125 % en mol, preferentemente a entre el 70 y el 100 % en mol de la cantidad de sustancia de los grupos ácido que van a neutralizarse. La neutralización puede realizarse también de manera simultánea con la dispersión, conteniendo el agua de dispersión ya el agente de neutralización.

45 A continuación se disuelve en otra etapa de procedimiento, en el caso de que aún no se haya realizado o se haya realizado solo parcialmente, el prepolímero obtenido con ayuda de cetonas alifáticas tal como acetona o 2-butanona.

La reacción de los componentes A1) a A4) para dar el prepolímero se realiza parcial o completamente, preferentemente sin embargo completamente. Se obtienen así prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato libres, en sustancia o en solución.

50 En el alargamiento de la cadena en la etapa B) se hacen reaccionar componentes con funcionalidad NH_2 y/o NH con los grupos isocianato del prepolímero que aún quedan. Preferentemente se realiza el alargamiento/terminación de la

cadena antes de la dispersión en agua.

Los componentes B) adecuados para el alargamiento de cadena son en particular di- o poliaminas orgánicas B1) tal como por ejemplo etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isoforondiamina, mezcla de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2-metilpentametildiamina, dietilentriamina, diaminod ciclohexilmetano y/o dimetiletilendiamina.

Además pueden usarse también compuestos B1), que además de un grupo amino primario presentan también grupos amino secundarios o además de un grupo amino (primario o secundario) presentan también grupos OH. Ejemplos de esto son aminas primarias/secundarias, tal como dietanolamina, 3-amino-1-metilaminopropano, 3-amino-1-etilaminopropano, 3-amino-1-ciclohexilaminopropano, 3-amino-1-metilaminobutano, alcanolamina tal como N-aminoetiletanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol, neopentanolamina para el alargamiento o bien terminación de la cadena.

Para la terminación de la cadena se usan habitualmente aminas B1) con un grupo reactivo frente a isocianatos tal como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, N-metilaminopropilamina, dietil(metil)aminopropilamina, morfolina, piperidina, o bien derivados sustituidos adecuados de las mismas, amidaminas de diaminas primarias y ácidos monocarboxílicos, monocetima de diaminas primarias, aminas primaria/terciaria, tal como N,N-dimetilaminopropilamina.

Si se usan para el alargamiento de la cadena agentes de hidrofiliación aniónicos de manera correspondiente a la definición B2) con grupos NH_2 o NH , se realiza el alargamiento de la cadena de los prepolímeros preferentemente antes de la dispersión.

El grado de alargamiento de la cadena, o sea la relación en equivalentes de grupos reactivos frente a NCO de los compuestos usados para el alargamiento de la cadena y la terminación de la cadena con respecto a grupos NCO libres del prepolímero, se encuentra en general entre el 40 y el 150 %, preferentemente entre el 50 y el 110 %, de manera especialmente preferente entre el 60 y el 100 %.

Los componentes amínicos B1) y B2), pueden usarse eventualmente en forma diluida en agua o diluida en disolvente en el procedimiento de acuerdo con la invención de manera individual o en mezclas, siendo posible básicamente cualquier orden de la adición.

Cuando se usan conjuntamente agua o disolvente orgánico como agente diluyente, entonces asciende el contenido en agente de dilución en el componente usado en B) para el alargamiento de la cadena preferentemente a del 40 al 95 % en peso.

La dispersión se realiza preferentemente a continuación del alargamiento de la cadena. Para ello, el polímero de poliuretano disuelto y con cadena alargada se introduce eventualmente con fuerte cizallamiento, tal como por ejemplo fuerte agitación, o bien en el agua de dispersión o se agita a la inversa el agua de dispersión con respecto a las soluciones de polímero de poliuretano con cadena alargada. Preferentemente se añade el agua en el polímero de poliuretano disuelto con cadena alargada.

El disolvente aún contenido en las dispersiones tras la etapa de dispersión se separa de manera destilativa habitualmente a continuación. Una separación es igualmente posible ya durante la dispersión.

El contenido residual en disolventes orgánicos en las dispersiones de poliuretano así preparadas asciende normalmente a menos del 10 % en peso, preferentemente a menos del 3 % en peso, con respecto a toda la dispersión.

El valor de pH de las dispersiones de poliuretano acuosas usadas de acuerdo con la invención asciende normalmente a menos de 8,0, preferentemente a menos de 7,5 y se encuentra de manera especialmente preferente entre 5,5 y 7,5.

Ventajosamente, las composiciones de protección solar pueden encontrarse en el sentido de la presente invención en las siguientes formas: crema, loción, leche, gel, aceite, bálsamo, solución acuosa.

La composición de protección solar de acuerdo con la invención contiene preferentemente del 0,1 al 20 % en peso del poliuretano descrito anteriormente y en particular del 0,5 al 10 % en peso en cada caso respecto al peso total de la composición.

La composición de protección solar de acuerdo con la invención, que contiene el poliuretano descrito anteriormente o bien su dispersión acuosa, debe cumplir las propiedades mencionadas anteriormente del producto de protección solar. La composición de protección solar de acuerdo con la invención permanece tras la aplicación de acuerdo con la naturaleza al menos en parte sobre la piel, y se diferencia por consiguiente por ejemplo de productos cosméticos, que se separan tras su uso sobre la piel, tal como por ejemplo máscaras faciales cosméticas y productos de limpieza, tal como jabones etc.. La composición de protección solar de acuerdo con la invención tampoco

comprende además en general ningún producto para el cuidado del cabello, composiciones de maquillaje, tal como maquillaje etc., ninguna barra de labios de maquillaje y ninguna laca de uñas o similares.

5 En el sentido de la presente invención se diferencian las composiciones de protección solar en particular mediante su consistencia: crema (viscosa), loción y leche (puede fluir), gel (semisólido) así como formulaciones muy fluidas tal como por ejemplo pulverización, bálsamo y soluciones acuosas.

Las composiciones de protección solar pueden encontrarse por ejemplo en forma de emulsión de aceite en agua, de agua en aceite, de agua en silicona, de silicona en agua, de aceite en agua en aceite, de agua en aceite en agua.

La composición de protección solar puede espumarse además con un gas expansor.

10 Las emulsiones descritas anteriormente pueden estar estabilizadas por ejemplo mediante emulsionante O/W, W/O o W/Si, agente espesante (tal como por ejemplo hidrodispersión) o sólidos (tal como por ejemplo emulsión de Pickering).

Las composiciones de protección solar pueden contener uno o varios emulsionantes o bien agentes tensioactivos.

Así, en particular las emulsiones de aceite en agua (O/W) de acuerdo con la invención contienen al menos un emulsionante con un valor HLB > 7 y eventualmente un coemulsionante.

15 Los emulsionantes O/W pueden seleccionarse ventajosamente del grupo de los emulsionantes no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros.

Entre los emulsionantes no iónicos se encuentran por ejemplo:

- a) éster de ácido graso parcial y éster de ácido graso de alcoholes polihidroxiados y sus derivados etoxilados
- b) alcoholes grasos etoxilados y ácidos grasos
- 20 c) aminas grasas etoxiladas, amidas de ácidos grasos, alcanolamidas de ácidos grasos
- d) alquilfenolpoliglicoléteres (por ejemplo Triton® X)
- e) éteres de alcohol graso etoxilados.

25 Los emulsionantes O/W no iónicos especialmente ventajosos son alcoholes grasos etoxilados o ácidos grasos, preferentemente estearato de PEG-100, estearato de PEG-40, estearato de PEG-50, Cetareth-20, Ceteth-20, Steareth-20, Cetareth-12, Ceteth-12, Steareth-12, ésteres de mono-, oligo- o polisacáridos con ácidos grasos, preferentemente cetearilglucósido, glucosadiestearato de metilo, monoestearato de glicerilo (autoemulsionante), ésteres de sorbitano tal como por ejemplo estearato de sorbitano (Tween® 20 y Tween® 60 de la empresa Uniqema), palmitato de sorbitano (Span® 40, Uniqema), citrato de glicerilestearilo, ésteres de sacarosa tal como por ejemplo estearatos de sacarosa, metilglucosa sequeiestearatos de PEG-20), ésteres de ácido dicarboxílico de alcohol

30 graso (tartrato de dimiristilo).

Los emulsionantes aniónicos ventajosos son jabones (por ejemplo sales de sodio o de trietanolamina del ácido esteárico o palmítico), ésteres del ácido cítrico tal como estearatocitrato de glicerilo, sulfatos de alcohol graso así como ésteres de ácido mono-, di- y trialkilfosfórico y sus etoxilatos.

35 Entre los emulsionantes catiónicos se encuentran compuestos de amonio cuaternarios con un resto alifático de cadena larga por ejemplo cloruro de diestearildimonio.

Entre los emulsionantes anfóteros se encuentran por ejemplo:

- a) ácidos alquilaminoalcanocarboxílicos
- b) betaínas, sulfobetaínas
- c) derivados de imidazolina.

40 Además existen emulsionantes que se producen de manera natural a los que pertenecen cera de abejas, lanolina, lecitina y esteroides.

45 Como coemulsionantes adecuados para las emulsiones O/W de acuerdo con la invención pueden usarse alcoholes grasos con 8 a 30 átomos de carbono, ésteres de monoglicerol de ácidos alcanocarboxílicos saturados o insaturados, ramificados o no ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24 átomos de carbono, en particular de 12 a 18 átomos de carbono, ésteres de propilenglicol de ácidos alcanocarboxílicos saturados o insaturados, ramificados o no ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24 átomos de carbono, en particular de 12 a 18 átomos de carbono, así como ésteres de sorbitano de ácidos alcanocarboxílicos saturados o insaturados, ramificados o no ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24 átomos de carbono, en particular de 12 a 18 átomos de carbono.

50 Los coemulsionantes especialmente ventajosos son monoestearato de glicerilo, monooleato de glicerilo, monoestearato de glicerilo, monoisoestearato de sorbitano, diestearato de sacarosa, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol behenílico, alcohol isobehenílico y polietilenglicol(2)esteariléter (Steareth-2).

- Puede ser ventajoso en el sentido de la presente invención usar otros emulsionantes. Así puede elevarse de esta manera, por ejemplo, la resistencia al agua de las preparaciones de acuerdo con la invención. Los emulsionantes adecuados son por ejemplo alquilméticonacopoliol y alquildimeticonacopoliol, en particular cetildimeticonacopoliol, laurilméticonacopoliol, emulsionantes W/O tal como estearato de sorbitano, estearato de glicerilo, estearato de glicerol, oleato de sorbitano, lecitina, isoestearato de glicerilo, oleato de poliglicerilo-3, diisoestearato de poliglicerilo-3, aceite de ricino hidrogenado de PEG-7, isostearato de poliglicerilo-4, polímero cruzado de acrilato/acrilato de alquilo C₁₀₋₃₀, isoestearato de sorbitano, poloxámero 101, dipolihidroxiestearato de poliglicerilo-2, diisoestearato de poliglicerilo-3, dipolihidroxiestearato de poliglicerilo-4, dipolihidroxiestearato de PEG-30, diisostearato de diisoestearoilpoliglicerilo-3, diestearato de glicol y dipolihidroxiestearato de poliglicerilo-3.
- 5 Las composiciones de acuerdo con la invención, tal como en particular las composiciones O/W pueden contener espesantes ventajosos de la fase acuosa. Los espesantes ventajosos son:
- Homo- o copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico reticulado o no reticulado. A esto pertenecen homopolímeros reticulados de ácido metacrílico o ácido acrílico, copolímeros de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y monómeros que derivan de otros monómeros acrílicos o vinílicos, tal como acrilatos de alquilo C₁₀₋₃₀, metacrilatos de alquilo C₁₀₋₃₀, acetato de vinilo y vinilpirrolidona.
 - Polímeros espesantes de origen natural por ejemplo a base de celulosa, goma guar, goma xantana, escleroglucano, goma gelan, goma rhaman y goma karaya, alginatos, maltodextrina, almidón y sus derivados, harina de algarrobo, ácido hialurónico, carragenano.
 - Polímeros asociativos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros por ejemplo a base de polietilenglicoles y sus derivados, o poliuretanos.
 - Homopolímeros o copolímeros reticulados o no reticulados a base de acrilamida o metacrilamida, tal como homopolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, copolímeros de acrilamida o metacrilamida y cloruro de metacrililoioxietiltrimetilamonio o copolímeros de acrilamida y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.
- 15 Los espesantes especialmente ventajosos son polímeros espesantes de origen natural, homo- o copolímeros de ácido acrílico o metacrílico reticulado y copolímeros reticulados de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.
- Los espesantes muy especialmente ventajosos son goma xantana, tal como los productos ofertados por las denominaciones Keltrol® y Kelza® de la empresa CP Kelco o los productos de la empresa RHODIA con la denominación Rhodopol y goma guar, tal como los productos que pueden obtenerse con la denominación Jaguar® HP105 de la empresa RHODIA.
- 20 Los espesantes muy especialmente ventajosos son también homopolímeros reticulados del ácido metacrílico o ácido acrílico que pueden obtenerse en el comercio por la empresa Lubrizol con las denominaciones Carbopol® 940, Carbopol® 941, Carbopol® 980, Carbopol® 981, Carbopol® ETD 2001, Carbopol® EDT 2050, Carbopol® 2984, Carbopol® 5984 y Carbopol® Ultrez 10, de la empresa 3V, que pueden obtenerse en el comercio con las denominaciones Synthalen® K, Synthalen® L y Synthalen® MS.
- 25 Los espesantes muy especialmente ventajosos son copolímeros reticulados de ácido acrílico o ácido metacrílico y un acrilato de alquilo C₁₀₋₃₀ o metacrilato de alquilo C₁₀₋₃₀ y copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico y vinilpirrolidona. Tales copolímeros pueden obtenerse en el comercio por ejemplo por la empresa Lubrizol con las denominaciones Carbopol® 1342, Carbopol® 1382, Pemulen® TR1 o Pemulen® TR2 y por la empresa ISP con las denominaciones Ultrathix® P-100 (INCI: polímero cruzado de ácido acrílico/VP).
- 30 Los espesantes muy especialmente ventajosos son copolímeros reticulados de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Tales copolímeros pueden obtenerse por ejemplo por la empresa Clariant con las denominaciones Aristoflex® AVC (INCI: copolímeros de acriloldimetiltaurato de amonio/VP) que pueden obtenerse. Estos espesantes están presentes en general en una concentración de aproximadamente el 0 % al 2 % en peso, preferentemente del 0 % al 1 % en peso, con respecto al peso total de la composición de acuerdo con la invención.
- 35 Otras composiciones de acuerdo con la invención pueden ser emulsiones de agua en aceite o de agua en silicona. Se prefieren emulsiones de agua en aceite (W/O) o de agua en silicona (W/Si), que contienen uno o varios emulsionantes de silicona (W/S) con un valor HLB ≤ 8 o uno o varios emulsionantes W/O con un valor HLB < 7 y eventualmente uno o varios emulsionantes de O/W con un valor HLB > 10.
- 40 Los emulsionantes de silicona pueden seleccionarse ventajosamente del grupo que contiene alquildimeticonacopoliol tal como por ejemplo cetil PEG/PPG 10/1 dimeticonacopoliol (ABIL® EM 90 de la empresa Evonik) o lauril PEG/PPG- 18/18 dimeticona (Dow Corning® 5200 de la empresa Dow Corning Ltd.) y dimeticonacopoliol tal como por ejemplo PEG-10 dimeticona (KF-6017 de la empresa Shin Etsu), PEG/PPG- 18/18 dimeticona (Dow Corning 5225C de la empresa Dow Corning Ltd.), PEG/PPG-19/19 dimeticona (Dow Corning BY-11 030 de la empresa Dow Corning Ltd.) o trimetilsililamodimeticona.
- 45
- 50
- 55

Los emulsionantes W/O con un valor HLB < 7 pueden seleccionarse ventajosamente de los siguientes grupos: alcoholes grasos con 8 a 30 átomos de carbono, ésteres de monoglicerol de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados de una longitud de cadena de 8 a 24 átomos de carbono, en particular de 12 a 18 átomos de carbono, ésteres de propilenglicol de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados de una longitud de cadena de 8 a 24 átomos de carbono, en particular de 12 a 18 átomos de carbono, monogliceroléteres de alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados de una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12 - 18 átomos de C, digliceroléteres de alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados de una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12 - 18 átomos de C, ésteres de propilenglicol de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados de una longitud de cadena de 8 a 24 átomos de carbono, en particular de 12 a 18 átomos de carbono así como ésteres de sorbitano de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados de una longitud de cadena de 8 a 24 átomos de carbono, en particular de 12 a 18 átomos de carbono.

Los emulsionantes W/O especialmente ventajosos son: monoestearato de glicerilo, monoisoestearato de glicerilo, monomiristato de glicerilo, monooleato de glicerilo, monoestearato de diglicerilo, monoisoestearato de diglicerilo, monoestearato de propilenglicol, monoisoestearato de propilenglicol, monocaprilato de propilenglicol, monolaurato de propilenglicol, monoisoestearato de sorbitano, monolaurato de sorbitano, monocaprilato de sorbitano, monoisooleato de sorbitano, diestearato de sorbitano, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol araquidílico, alcohol behenílico, alcohol isobehenílico, alcohol selaquílico, alcohol quimílico, polietilenglicol(2)esteariléter (Steareth-2), monolaurato de glicerilo, monocaprinato de glicerilo y monocaprilato de glicerilo.

Otros posibles emulsionantes W/O se seleccionan del grupo de los compuestos de dipolihidroxiestearato de poliglicerilo-2, dipolihidroxiestearato de PEG-30, cetil dimeticona copoliol y diisoestearato de poliglicerilo-3.

Los emulsionantes O/W con un valor HLB > 10 pueden seleccionarse ventajosamente del grupo que contiene lecitina, fosfato de Trilaureth-4, polisorbato-20, polisorbato-60, copolímero de PEG-22-dodeciliglicol, estearato sacarosa y laurato de sacarosa.

Para la estabilización de la emulsión W/O de acuerdo con la invención frente a la sedimentación o floculación de las gotas de agua puede usarse ventajosamente un espesante de aceite.

Los espesantes de aceite especialmente ventajosos son arcillas organomodificadas tal como bentonitas organomodificadas (Bentone® 34 de la empresa Rheox) hectoritas organomodificadas (Bentone® 27 y Bentone® 38 de la empresa Rheox) o montmorillonita organomodificada, ácido silícico pirogénico hidrófobo, estando sustituidos los grupos silanol por grupos trimetilsiloxi (AEROSIL® R812 de la empresa Degussa) o por grupos dimetilsiloxi o polidimetilsiloxano (AEROSIL® R972, AEROSIL® R974 de Degussa, CAB-O-SIL® TS-610, "CAB-O-SIL® TS-720 de Cabot), estearato de magnesio o de aluminio o copolímeros de estireno tal como por ejemplo estireno-butadieno-estireno, estireno-isopropeno-estireno, estireno-etileno/buteno-estireno o estireno-etileno/propeno-estireno.

El agente espesante para la fase grasa puede estar contenido en una cantidad del 0,1 al 5 % en peso, con respecto al peso total de la emulsión y mejor del 0,4 al 3 % en peso.

La fase acuosa puede contener además agentes de estabilización. El agente de estabilización puede ser por ejemplo cloruro de sodio, cloruro de magnesio o sulfato de magnesio y sus mezclas.

Pueden usarse aceites en emulsiones W/O, W/Si y O/W.

Cuando esté presente, la fase grasa de la composición de acuerdo con la invención puede contener un aceite no volátil y/o aceites volátiles y ceras. La composición O/W contiene ventajosamente del 0,01 al 45 % en peso de aceites, con respecto al peso total de la composición, y de manera especialmente ventajosa del 0,01 al 20 % en peso de aceites. La composición W/O o W/Si contiene ventajosamente al menos el 20 % en peso de aceites, con respecto al peso total de la composición.

El aceite no volátil se selecciona ventajosamente del grupo de aceites de origen mineral, animal, vegetal o sintético, polares o no polares y sus mezclas.

La fase lipídica de las emulsiones cosméticas o dermatológicas de acuerdo con la invención puede seleccionarse ventajosamente del siguiente grupo de sustancia:

aceites minerales, ceras minerales, aceites polares, tal como triglicéridos del ácido cáprico o del ácido caprílico, además aceites naturales tal como por ejemplo aceite de ricino; grasas, ceras y otros cuerpos sólidos naturales y sintéticos, preferentemente ésteres de ácidos grasos con alcoholes de bajo número de C, por ejemplo con isopropanol, propilenglicol o glicerol, o ésteres de alcoholes grasos con ácidos alcanóicos de bajo número de C o con ácidos grasos; alquilbenzoatos; aceites de silicona tal como dimetilpolisiloxanos, dietilpolisiloxanos, difenilpolisiloxanos así como formas mixtas de éstos.

Los aceites polares se seleccionan ventajosamente del grupo:

a) ésteres de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados de una longitud de cadena de 3 a 30 átomos de C y alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados de una longitud de cadena de 3 a 30 átomos de C,

5 b) ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos y alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados de una longitud de cadena de 3 a 30 átomos de C.

Tales aceites de éster pueden seleccionarse entonces ventajosamente del grupo:

10 miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, estearato de isopropilo, oleato de isopropilo, estearato de n-butilo, laurato de n-hexilo, oleato de n-decilo, estearato de isooctilo, estearato de isononilo, isononanoato de isononilo, isononanoato de isotridecilo, palmitato de 2-etilhexilo, laurato de 2-etilhexilo, isoestearato de 2-etilhexilo, estearato de 2-hexildecilo, palmitato de 2-octildodecilo, cocoato de 2-etilhexilo, oleato de oleilo, erucato de oleilo, oleato de erucilo, erucato de erucilo, carbonato de dicaprililo (Cetiol® CC) y cocoglicéridos (Myritol® 331) así como mezclas sintéticas, semisintéticas y naturales de tales ésteres, por ejemplo aceite de jojoba.

c) Benzoatos de alquilo, benzoato de alquilo C12-15 (Finsolv® TN de Finetex) o benzoatos de 2-feniletilo (X-Tend® 226 de ISP)

15 d) Lecitinas y los triglicéridos de ácidos grasos, concretamente se seleccionan de los ésteres de triglicerol de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados de una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12 a 18 átomos de C. Por ejemplo pueden seleccionarse los triglicéridos de ácidos grasos del grupo de cocoglicérido, aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de cacahuete, aceite de colza, aceite de almendra, aceite de palma, aceite de coco, aceite de ricino, aceite de germen de trigo, aceite de pepita de uva, aceite de cártamo, aceite de onagra, aceite de nuez de Macadamia, aceite de hueso de albaricque, aceite de aguacate y otros similares.

20 e) de los dialquiléteres y carbonatos de dialquilo, sin ventajosos por ejemplo dicaprililéter (Cetiol® OE de la empresa Cognis) y/o carbonato de dicaprililo (por ejemplo Cetiol® CC de la empresa Cognis).

f) alcoholes saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, tal como por ejemplo octildodecanol.

25 El aceite no volátil puede ser de manera igualmente ventajosa también un aceite no polar, que se selecciona del grupo de los hidrocarburos ramificados y no ramificados, en particular aceite mineral, aceite de vaselina, aceite de parafina, escualano y escualeno, poliolefinas por ejemplo polideceno, poliisobutenos hidrogenados, isoparafina C13-16 e isohexadecano.

El aceite no polar no volátil puede seleccionarse entre los aceites de silicona no volátiles.

30 De los aceites de silicona no volátiles pueden indicarse los polidimetilsiloxanos (PDMS), que eventualmente están fenilados, tal como la feniltrimeticona, o eventualmente están sustituidos con grupos alifáticos y/o aromáticos o con grupos funcionales, por ejemplo grupos hidroxilo, grupos tiol y/o grupos amino; polisiloxanos modificados con ácidos grasos, alcoholes grasos o polioxialquilenos y sus mezclas.

35 Los aceites especialmente ventajosos son isoestearato de 2-etilhexilo, octildodecanol, isononanoato de isotridecilo, isoeicosano, cocoato de 2-etilhexilo, benzoato de alquilo C12-15, triglicérido caprílico/cáprico, dicaprililéter, aceite mineral, carbonatos de dicaprililo, cocoglicéridos, dicaprilatos/dicapratos de butileno glicol, poliisobutenos hidrogenados, isononanoatos de cetearilo, neopentanoato de isodecilo, escualano, isoparafina C13-16.

La composición de acuerdo con la invención puede contener además una cera.

40 En el sentido del presente documento una cera se define como sustancia grasa lipófila, que es sólida a temperatura ambiente (25 °C) y a una temperatura de fusión entre 30 °C y 200 °C muestra una modificación de estado reversible sólido/líquido. Por encima de este punto de fusión se vuelve la cera menos viscosa y puede mezclarse con aceites.

45 La cera se selecciona ventajosamente de los grupos de ceras naturales tal como por ejemplo cera de algodón, cera carnauba, cera candelilla, cera de esparto, cera japonesa, cera montana, cera de caña de azúcar, cera de abejas, lanolina, goma laca, microceras, ceresina, ozoquerita, cera ouricuri, cera de fibras de alcorque, ceras de lignita, cera Berren, manteca de karité o ceras sintéticas tal como ceras de parafina, ceras de polietileno, ceras preparadas mediante síntesis de Fischer-Tropsch, aceites hidrogenados, ésteres de ácidos grasos y glicéridos que son sólidos a 25 °C, ceras de silicona y derivados (derivados de alquilo, derivados de alcoxi y/o éteres de polimetilsiloxano) y sus mezclas. Las ceras pueden encontrarse en forma de dispersiones estables de partículas de cera coloidales que pueden prepararse según procedimientos conocidos, por ejemplo de acuerdo con "Microemulsions Theory and Practice", L.M. Prince Ed., Academic Press (1977), páginas 21-32.

50 Las ceras pueden estar contenidas en cantidades del 0 al 10 % en peso, con respecto al peso total de la composición y preferentemente del 0 al 5 % en peso.

La composición de acuerdo con la invención puede contener además un aceite volátil que se selecciona del grupo de aceites de hidrocarburos volátiles, aceites siliconados o aceites fluorados.

El aceite volátil puede estar contenido en una cantidad del 0 al 25 % en peso, con respecto al peso total de la emulsión, preferentemente del 0 al 20 % en peso y aún más preferentemente del 0 al 15 % en peso.

5 En el sentido del presente documento, un aceite volátil es un aceite que en contacto con la piel a temperatura ambiente y presión atmosférica evapora en menos de una hora. El aceite volátil es líquido a temperatura ambiente y a temperatura ambiente y presión atmosférica tiene una presión de vapor de 0,13 a 40.000 Pa (10^{-3} a 300 mg de Hg), preferentemente de 1,3 a 13.000 Pa (0,01 a 100 mm de Hg) y de manera especialmente preferente de 1,3 a 1300 Pa (0,01 a 10 mm de Hg) y un punto de ebullición de 150 a 260 °C y preferentemente de 170 a 250 °C.

10 Por un aceite de hidrocarburo se entiende un aceite que se forma esencialmente de átomos de carbono y átomos de hidrógeno y eventualmente átomos de oxígeno o átomos de nitrógeno y no contiene átomos de silicio o átomos de flúor, pudiendo estar constituido también por átomos de carbono y átomos de hidrógeno; puede contener grupos éster, grupos éter, grupos amino o grupos amida.

Por un aceite siliconado se entiende un aceite que contiene al menos un átomo de silicio y en particular grupos Si-O.

Por un aceite fluorado ha de entenderse un aceite que contiene al menos un átomo de flúor.

15 El aceite de hidrocarburo volátil de acuerdo con la invención puede seleccionarse entre los aceites de hidrocarburo con un punto de inflamación de 40 a 102 °C, preferentemente de 40 a 55 °C y aún más preferentemente de 40 a 50 °C.

20 Por ejemplo son los aceites de hidrocarburo volátiles aquéllos con 8 a 16 átomos de carbono y sus mezclas, en particular alcanos C_{8-16} ramificados, tal como los isoalcanos (que se designan también como isoparafinas) con 8 a 16 átomos de carbono, isododecano, isodecano, isohexadecano y por ejemplo los aceites, que se ofrecen con el nombre comercial Isopars® o Permetyls®; y los ésteres C_{8-16} ramificados, tal como neopentanoato de isohexilo y sus mezclas.

Son especialmente ventajosos los aceites de hidrocarburos volátiles tal como isododecano, isodecano e isohexadecano.

25 El aceite siliconado volátil de acuerdo con la invención puede seleccionarse entre los aceites siliconados con un punto de inflamación de 40 a 102 °C, preferentemente un punto de inflamación por encima de 55 °C y como máximo 95 °C y de manera especialmente preferente en el intervalo de 65 a 95 °C.

Por ejemplo son los aceites siliconados volátiles aceites de silicona de cadena lineal o cíclicos con 2 a 7 átomos de silicio, conteniendo estas siliconas eventualmente grupos alquilo o alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono.

30 Son especialmente ventajosos los aceites siliconados volátiles tal como octametildiclotetrasiloxano, decametildiclopentasiloxano, dodecametildiclohexasiloxano, heptametilhexiltrisiloxano, heptametiloctiltrisiloxano, hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano, dodecametilpentasiloxano y sus mezclas.

El aceite fluorado volátil en general no tiene punto de inflamación.

Por ejemplo, los aceites fluorados volátiles son nonafluoroetoxibutano, nonafluorometoxibutano, decafluoropentano, tetradecafluorohexano, dodecafluoropentano y sus mezclas.

35 El medio aceptable cosmético de la composición de acuerdo con la invención contiene agua y eventualmente un disolvente orgánico cosméticamente adecuado miscible en agua.

El agua usada en la composición de acuerdo con la invención puede ser un agua floral, agua desmineralizada pura, agua mineral, agua termal y/o agua marina.

40 En el caso de una composición O/W puede encontrarse la proporción de agua en el intervalo del 40 al 95 % en peso, preferentemente en el intervalo del 50 al 90 % en peso, muy preferentemente en el intervalo del 60 al 80 % en peso con respecto al peso total de la composición. En el caso de una composición W/O se encuentra la proporción de agua en el intervalo del 0 al 60 % en peso, preferentemente en el intervalo del 10 al 50 % en peso, muy preferentemente en el intervalo del 30 al 50 % en peso con respecto al peso total de la composición.

45 Los disolventes preferentes se seleccionan por ejemplo de los alcoholes alifáticos con C1-4 átomos de carbono tal como etanol e isopropanol; poliol y sus derivados tal como propilenglicol, dipropilenglicol, butilen-1,3-glicol, polipropilenglicol, glicoléter tal como alquil(C1-4)éter de mono-, di- o tripropilenglicol o mono-, di- o trietilenglicol, y sus mezclas.

50 La proporción de cantidad del disolvente o de los disolventes en la composición de acuerdo con la invención puede encontrarse por ejemplo en el intervalo del 0 al 25 % en peso y preferentemente del 0 al 10 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

La composición de protección solar de acuerdo con la invención contiene uno o varios filtros de protección solar o

bien sustancias de filtro de protección solar o bien sustancias que median la protección solar.

En el caso de los filtros de protección solar se trata en particular de filtros UV, que filtran la luz en el intervalo de longitud de onda UV, en particular inferior a 400 nm. Habitualmente se divide el intervalo de longitud de onda UV tal como sigue:

Luz UV	Intervalo de longitud de onda en nm
UV cercano	400-200 nm
UV-A	380-315 nm
UV-B	315-280 nm
UV-C	280-100 nm
UV lejano, radiación de vacío	200-10 nm
UV extremo	31-1 nm

5

La cantidad de los filtros de protección solar usados en la composición de protección solar de acuerdo con la invención, en particular filtros UV, se encuentra de manera conveniente en el intervalo de > 0 % en peso al 30 % en peso, ventajosamente de > 0 % en peso al 20 % en peso, de manera especialmente ventajosa de > 0 % en peso al 10 % en peso, con respecto al peso total de la composición de protección solar de acuerdo con la invención. Preferentemente, la composición de protección solar de acuerdo con la invención contiene más del 0,01 % en peso de uno o varios filtros de protección solar, en particular filtros UV.

10

Los filtros de protección solar (o filtros UV) pueden seleccionarse entre los filtros orgánicos, los filtros físicos y sus mezclas.

15

La composición de protección solar de acuerdo con la invención puede contener en particular filtros UV-A, UV-B o filtros de banda ancha. Los filtros UV usados pueden ser solubles en aceite o solubles en agua. La siguiente lista de los filtros UV mencionados lógicamente no está limitada.

Entre los filtros UV-B pueden mencionarse por ejemplo:

20

- (1) derivados de ácido salicílico, especialmente salicilato de homomentilo, salicilato de octilo y salicilato de 4-isopropilbencilo;
- (2) derivados de ácido cinámico, en particular p-metoxicinamato de 2-etilhexilo, que puede obtenerse por la empresa Givaudan con la denominación Parsol MCX® y 4-metoxicinamato de isopentilo;
- (3) derivados de β,β' -difetilacrilato líquidos, en particular α,β' -difetilacrilato de 2-etilhexilo u octocrileno, que puede obtenerse por la empresa BASF con la denominación UVINUL N539®.

25

- (4) derivados de ácido p-aminobenzoico, en particular 4-(dimetilamino)-benzoato de 2-etilhexilo, 4-(dimetilamino)benzoato de amilo;
- (5) derivados de 3-bencilidenalcanfor, en particular 3-(4-metilbenciliden)alcanfor que está en el comercio por la empresa Merck con la denominación EUSOLEX 6300®, 3-bencilidenalcanfor, ácido bencilidenalcanfor sulfónico y poliacrilamidometil bencilidenalcanfor;

30

- (6) ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico, que puede obtenerse con la denominación EUSOLEX 232® de Merck;
- (7) derivados de 1,3,5-triazina, en particular: - 2,4,6-tris[p-(2'-etilhexil-1'-oxicarbonil)anilino]-1,3,5-triazina, que se ofrece por la empresa BASF con la denominación UVINUL T150®, y - dioctilbutamidotriazona, que se ofrece por la empresa Sigma 3V con la denominación UVASORB HEB®;

35

- (8) ésteres del ácido benzalmalónico, en particular 4-metoxibenzalmalonato de di(2-etilhexilo) y copolímero de 3-(4-(2,2-bis-etoxicarbonilvinil)-fenoxy)propenil)-metoxisiloxano/dimetilsiloxano, que puede obtenerse por la empresa Roche Vitamines con la denominación Parsol® SLX; y
- (9) las mezclas de estos filtros.

Como filtros UV-A pueden mencionarse por ejemplo:

40

- (1) derivados de dibenzoilmetano, especialmente el 4-(t-butil)-4'-metoxidibenzoilmetano, que se ofrece por la empresa Givaudan con la denominación PARSOL 1789® y 1-fenil-3-(4'-isopropilfenil)propano-1,3-diona;
- (2) ácido beceno-1,4-[di(3-metilidenalcanfor-10-sulfónico)], eventualmente total o parcialmente neutralizado, con la denominación MEXORYL SX® de Chimex en el comercio.
- (3) 2-(4'-dietilamino-2'-hidroxibenzoil)-benzoato de hexilo (también aminobenzofenona);

- (4) derivados de silano o poliorganosiloxanos con grupos benzofenona;
- (5) antranilatos, especialmente antranilato de mentilo, que se ofrece por la empresa Symrise con la denominación NEO HELIOPAN MA®;
- 5 • (6) compuestos que contienen por molécula al menos dos grupos benzoazolilo o al menos un grupo benzodiazolilo, en particular ácido 1,4-bis-bencimidazolilfenilen-3,3',5,5'-tetrasulfónico así como sus sales que se están en el comercio por la empresa Symrise;
- (7) derivados de silicio de bencimidazolilbenzazoles, que están N-sustituídos, o de benzofuranilbenzazoles, en particular:
 - 2-[1-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]-propil]-1H-bencimidazol-2-il]-benzoxazol;
 - 10 - 2-[1-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]-propil]-1H-bencimidazol-2-il]-benzotiazol;
 - 2-[1-(3-trimetilsilanilpropil)-1H-bencimidazol-2-il]-benzoxazol;
 - 6-metoxi-1,1'-bis(3-trimetilsilanilpropil)1H,1'H-[2,2']dibencimidazolilbenzoxazol;
 - 2-[1-(3-trimetilsilanilpropil)-1H-bencimidazol-2-il]-benzotiazol;
 que se han descrito en la solicitud de patente EP-A-1 028 120;
- 15 • (8) derivados de triazina, en particular 2,4-bis-[5-1(dimetilpropil)benzoxazol-2-il-(4-fenil)-imino]-6-(2-etilhexil)-imino-1,3,5-triazina, que se ofrece por la empresa 3V con la denominación Uvasorb®K2A; y
- (9) sus mezclas.

Como filtros de banda ancha pueden mencionarse por ejemplo:

- (1) derivados de benzofenona, por ejemplo
 - 20 - 2,4-dihidroxibenzofenona (benzofenona-1);
 - 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona (benzofenona-2);
 - 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (benzofenona-3), que puede obtenerse por la empresa BASF con la denominación UNIVNUL M40®;
 - 25 - ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfónico (benzofenona-4), así como su forma sulfonato (benzofenona-5), en el comercio por la empresa BASF con la denominación UVINUL MS40®;
 - 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona (benzofenona-6-);
 - 5-cloro-2-hidroxibenzofenona (benzofenona-7-);
 - 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona (benzofenona-8);
 - la sal de disodio de ácido 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona-5,5'-disulfónico (benzofenona-9-);
 - 30 - 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metilbenzofenona (benzofenona-10);
 - benzofenona-11;
 - 2-hidroxi-4-(octiloxi)-benzofenona (benzofenona-12).
- (2) derivados de triazina, en particular la 2,4-bis[4-2-etilhexiloxi]-2-hidroxi-fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina, que se ofrece por la empresa Ciba Geigy con la denominación TINOSORB S® y el 2,2'-metilen-bis[6-(2H-benzotriazol-2-il)4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], que puede obtenerse de la empresa Ciba Geigy con la denominación TINOSORB M®; y
- 35 • (3) 2-(1H-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-[2-metil-3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil]-fenol con la denominación INCI drometrizol trisiloxano.

40 Pueden usarse también una mezcla de varios filtros y una mezcla de filtros UV-B, filtros UV-A y filtros de banda ancha así como mezclas con filtros físicos.

Entre los filtros físicos pueden indicarse por ejemplo los sulfatos de bario, óxidos de titanio (dióxido de titanio, amorfo o cristalino en forma de rutilo y/o anatasa), de cinc, de hierro, de zirconio, de cerio, de silicio, de manganeso o sus

mezclas. Los óxidos de metal pueden encontrarse en forma de partícula con un tamaño en el intervalo de micrómetros o intervalo de nanómetros (nanopigmentos). Los tamaños de partícula promedio ascienden para los nanopigmentos por ejemplo a de 5 a 100 nm.

Las composiciones de protección solar de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente uno o varios aditivos adicionales que son habituales en la cosmética, tal como antioxidantes, y/u otros coadyuvantes y aditivos tal como por ejemplo emulsionantes, sustancias de superficie límite activa, desespumantes, agentes espesantes, tensioactivos, principios activos, agentes de retención de la humedad, carga, agentes formadores de película, disolventes, agentes de coalescencia, sustancias aromáticas, absorbedores de olor, perfumes, agentes formadores de gel y/u otras dispersiones de polímero tal como por ejemplo dispersiones a base de poliacrilatos, cargas, plastificantes, pigmentos, colorantes, agentes de nivelación, agentes tixotrópicos, agentes de maleabilidad, plastificantes, conservantes etc.. Las cantidades de los distintos aditivos se conocen por el experto para el intervalo que va a usarse y se encuentran por ejemplo en el intervalo del 0 al 25 % en peso con respecto al peso total de la composición de protección solar.

La composición de protección solar de acuerdo con la invención puede contener también aditivo sensorial. Por aditivos sensoriales ha de entenderse en particular partículas inertes incoloras o blancas, minerales o sintéticas, lamelares, esféricas o alargadas o un aditivo sensorial no particulado, que mejoran adicionalmente las propiedades sensoriales de las formulaciones y por ejemplo dejan una sensación en la piel aterciopelada o sedosa.

Los aditivos sensoriales pueden estar contenidos en la composición de acuerdo con la invención por ejemplo en una cantidad de hasta el 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 10 % en peso y aún más preferentemente del 0,1 al 7 %, con respecto al peso total de la composición.

Los aditivos sensoriales particulados ventajosos en el sentido de la presente invención son talco, mica, óxido de silicio, caolín, almidón y sus derivados (por ejemplo almidón de tapioca, fosfato de dialmidón, almidón octenilsuccinato de aluminio o bien sodio y similares), ácido silícico pirogénico, pigmentos que ni tienen principalmente acción de filtro UV ni colorante (tal como por ejemplo nitrato de boro, etc.), nitrato de boro, carbonato de calcio, fosfato de dicalcio, carbonato de magnesio, hidrogenocarbonato de magnesio, hidroxiapatita, celulosa microcristalina, polvo de polímeros sintéticos, tal como poliamidas (por ejemplo los polímeros que pueden obtenerse con la denominación comercial "Nylon®"), polietileno, poli-β-alanina, politetrafluoroetileno ("Teflon®"), poliacrilato, poliuretano, lauroil-lisina, resina de silicona (por ejemplo los polímeros que pueden obtenerse con la denominación comercial "Tospearl®" de la empresa Kobo Products Inc.), partículas huecas de polivinilideno/acrilonitrilo (Expancel® de la empresa Akzo Nobel) o partículas huecas de óxido de silicio (Silica Beads® de la empresa MAPRECOS).

Los aditivos sensoriales no particulados ventajosos pueden seleccionarse del grupo de los dimeticonoles (por ejemplo Dow Corning 1503 Fluid de la empresa Dow Corning Ltd.), de los copolímeros de silicona (por ejemplo copolímero de divinildimeticona/dimeticona, Dow Corning HMW 2220 de la empresa Dow Corning Ltd.) o de los elastómeros de silicona (por ejemplo polímero cruzado de dimeticona, Dow Corning 9040 Silicone Elastomer Blend de la empresa Dow Corning Ltd.).

La composición de protección solar de acuerdo con la invención puede comprender uno o varios agentes de retención de la humedad (agentes hidratantes). Los agentes de retención de la humedad especialmente ventajosos en el sentido de la presente invención son por ejemplo glicerol, poliglicerol, sorbitol, dimetilisorbida, ácido láctico y/o lactato, en particular lactato de sodio, butilenglicol, propilenglicol, biosacárido goma-1, *Glycine soja*, hidroxietilurea, etilhexiloxiglicerol, ácido pirrolidondicarboxílico y urea. Además es ventajoso en particular usar agentes hidratantes poliméricos del grupo de los polisacáridos solubles en agua y/o que pueden hincharse en agua y/o que pueden gelificarse con ayuda de agua. En particular son ventajosos por ejemplo ácido hialurónico, quitosano y/o un polisacárido rico en fucosa que puede obtenerse con la denominación Fucogel™ 1000 de la compañía SOLABIA S.A..

De manera especialmente ventajosa en el sentido de la presente invención pueden usarse antioxidantes, tal como por ejemplo antioxidantes solubles en agua, tal como por ejemplo vitaminas, por ejemplo ácido ascórbico y sus derivados. Son muy especialmente ventajosos vitamina E y sus derivados así como vitamina A y sus derivados.

Otros principios activos ventajosos en la composición de acuerdo con la invención incluyen: ácidos α-hidroxicarboxílicos, tal como ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico y ácido mandélico, ácidos β-hidroxicarboxílicos, tal como ácido salicílico así como sus derivados acilados, el ácido 2-hidroxialcanoico y sus derivados; principios activos naturales y/o sus derivados, tal como por ejemplo ácido alfa-lipoico, ácido fólico, fitoeno, D-biotina, coenzima Q10, alfa-glucosilrutina, carnitina, carnosina, isoflavonoides naturales y/o sintéticos, creatina, creatinina, taurina y/o [beta]-alanina así como ácido 8-hexadecen-1,16-dicarboxílico (ácido dioico, número CAS 20701-68-2; denominación INCI preliminar ácido octadecendioico) y/o licochalcona A y los extractos de plantas.

La presente invención se refiere también a la composición de acuerdo con la invención, en la que la composición contiene al menos un poliuretano que puede obtenerse mediante reacción de uno o varios prepolímeros de poliuretano A) con funcionalidad isocianato, insolubles en agua, que no pueden dispersarse en agua, en la que la

- 5 proporción de los grupos iónicos y/o ionógenos en el prepolímero de poliuretano A) asciende a menos de 15 miliequivalentes por 100 g de prepolímero de poliuretano A), con uno o varios compuestos B) con funcionalidad amino, en los que los compuestos B) con funcionalidad amino comprenden al menos un compuesto B2) con funcionalidad amino, que presenta grupos sulfonato o ácido sulfónico, caracterizada porque la composición contiene una o varias sustancias de filtro solar, para la aplicación en un procedimiento para la protección de la piel frente a la acción negativa de la radiación solar.

- 10 La presente invención se refiere también al uso de poliuretanos, que pueden obtenerse mediante reacción de uno o varios prepolímeros de poliuretano A) con funcionalidad isocianato, insolubles en agua, que no pueden dispersarse en agua, en los que la proporción de los grupos iónicos y/o ionógenos en el prepolímero de poliuretano A) asciende a menos de 15 miliequivalentes por 100 g de prepolímero de poliuretano A), con uno o varios compuestos B) con funcionalidad amino, en los que los compuestos B) con funcionalidad amino comprenden al menos un compuesto B2) con funcionalidad amino, que presenta grupos sulfonato o ácido sulfónico, para la preparación de composiciones cosméticas de protección solar, caracterizadas porque la composición de protección solar contiene una o varias sustancias de filtro solar.
- 15 La presente invención se explica por medio de ejemplos, no habiéndose de entender éstos de manera limitativa. Todas las indicaciones de cantidad, proporciones y proporciones de porcentaje, en tanto que no se indique lo contrario, se refieren al peso y a la cantidad total o bien al peso total de las composiciones.

Ejemplos:

Siempre que no estén caracterizadas de manera diferente, se refieren todas las indicaciones de porcentaje al peso.

- 20 Siempre que no se apunte de manera diferente, se refieren todas las mediciones analíticas a mediciones a temperaturas de 23 °C.

Los contenidos en sólidos o bien cuerpos sólidos se determinan mediante calentamiento de una muestra pesada hasta 125 °C hasta obtener un peso constante. Con el peso constante se calcula el contenido en sólidos mediante nueva pesada de la muestra.

- 25 Los contenidos en NCO se determinaron, si no se menciona lo contrario de manera expresa, volumétricamente de acuerdo con la norma DIN-EN ISO 11909.

El control con respecto a los grupos NCO libres se realizó por medio de espectroscopía IR (banda a 2260 cm⁻¹).

Las viscosidades indicadas se determinaron por medio de viscosimetría de rotación según la norma DIN 53019 a 23 °C con un viscosímetro de rotación de la empresa Anton Paar Germany GmbH, Ostfildern, DE.

- 30 La determinación de los tamaños de partícula promedio (se indica el promedio en número) de las dispersiones de poliuretano se realizó tras diluciones con agua desionizada por medio de espectroscopía de correlación con láser (aparato: Malvern Zetasizer 1000, Malver Inst. Limited).

Sustancias usadas y abreviaturas:

- | | | |
|----|------------------------|--|
| | Diaminosulfonato: | NH ₂ -CH ₂ CH ₂ -NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Na (al 45 % en agua) |
| 35 | Desmophen® 2020/C2200: | policarbonatopoliol, índice de OH 56 mg de KOH/g, peso molecular promediado en número 2000 g/mol (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE) |
| | PolyTHF® 2000: | politetrametilenglicolpoliol, índice de OH 56 mg de KOH/g, peso molecular promediado en número 2000 g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, DE) |
| 40 | PolyTHF® 1000: | politetrametilenglicolpoliol, índice de OH 112 mg de KOH/g, peso molecular promediado en número 1000 g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, DE) |
| | polieter LB 25: | poliéter monofuncional a base de óxido de etileno/óxido de propileno de peso molecular promediado en número 2250 g/mol, índice de OH 25 mg de KOH/g (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE) |

Ejemplo 1: Dispersión de poliuretano 1

- 45 Se calentaron 987,0 g de PolyTHF® 2000 (componente A2)), 375,4 g de PolyTHF® 1000 (componente A2)), 761,3 g de Desmophen® C2200 (componente A2)) y 44,3 g de poliéter LB 25 (componente A4)) en un aparato de agitación estándar hasta 70 °C. A continuación se añadió una mezcla de 237,0 g de hexametildiisocianato (componente A1)) y 313,2 g de isoforondiisocianato (componente A1)) y se agitó a 120 °C hasta que se consiguió el valor de NCO teórico. El prepolímero acabado se disolvió con 4830 g de acetona y a este respecto se enfrió hasta 50 °C y a
- 50 continuación se dosificó una solución de 25,1 g de etilendiamina (componente B1)), 116,5 g de isoforondiamina (componente B1)), 61,7 g de diaminosulfonato (componente B2)) y 1030 g de agua. El tiempo de agitación posterior

ascendía a 10 min. Entonces se dispersó mediante adición de 1250 g de agua. Le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío.

La dispersión blanca obtenida tenía las siguientes propiedades:

Contenido en sólidos:	61 %
Tamaño de partícula (LKS):	312 nm
Viscosidad (viscosímetro, 23 °C):	241 mPas
pH (23 °C):	6,02
pH (23 °C):	7,15

5 Ejemplo 2: Dispersión de poliuretano 2

Se calentaron 450 g de PolyTHF® 1000 (componente A2)) y 2100 g de PolyTHF® 2000 (componente A2)) hasta 70 °C. A continuación se añadió una mezcla de 225,8 g de hexametilendiisocianato (componente A1)) y 298,4 g de isoforondiisocianato (componente A1)) y se agitó a 100-115 °C hasta que se quedó por debajo del valor de NCO teórico. El prepolímero acabado se disolvió con 5460 g de acetona a 50 °C y a continuación se dosificó una solución de 29,5 g de etilendiamina (componente B1)), 143,2 g de diaminosulfonato (componente B2)) y 610 g de agua. El tiempo de agitación posterior ascendía a 15 min. Después se dispersó mediante adición de 1880 g de agua. Le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío y se obtuvo una dispersión estable en almacenamiento.

Contenido en sólidos:	56 %
Tamaño de partícula (LKS):	276 nm
Viscosidad:	1000 mPas

15 Ejemplo 3: Dispersión de poliuretano 3

Se calentaron 1649,0 g de un poliéster de ácido adípico, hexanodiol y neopentilglicol con un peso molecular promedio de 1700 g/mol (componente A2)) hasta 65 °C. A continuación se añadieron 291,7 g de hexametilendiisocianato (componente A1)) y se agitó a 100-115 °C hasta que se quedó por debajo del valor de NCO teórico. El prepolímero acabado se disolvió con 3450 g de acetona a 50 °C y a continuación se dosificó una solución de 16,8 g de etilendiamina (componente B1)), 109,7 g de diaminosulfonato (componente B2)) y 425 g de agua. El tiempo de agitación posterior ascendía a 15 min. Después se dispersó mediante adición de 1880 g de agua. Le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío y se obtuvo una dispersión estable en almacenamiento.

Contenido en sólidos:	42 %
Tamaño de partícula (LKS):	168 nm
Viscosidad:	425 mPas
Valor de pH:	7,07

25 Ejemplo 4: Dispersión de poliuretano 4

Se calentaron 340 g de un poliéster de ácido adípico, hexanodiol y neopentilglicol con un peso molecular promedio de 1700 g/mol (componente A2)) hasta 65 °C. A continuación se añadieron 60,1 g de hexametilendiisocianato (componente A1)) y se agitó a 105 °C hasta que se quedó por debajo del valor de NCO teórico. El prepolímero acabado se disolvió con 711 g de acetona a 50 °C y a continuación se dosificó una solución de 2,1 g de etilendiamina (componente B1)), 32,4 g de diaminosulfonato (componente B2)) y 104,3 g de agua. El tiempo de agitación posterior ascendía a 15 min. Después se dispersó mediante adición de 1880 g de agua. Le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío y se obtuvo una dispersión estable en almacenamiento.

Contenido en sólidos:	40 %
Tamaño de partícula (LKS):	198 nm
Viscosidad:	700 mPas
Valor de pH:	6,31

Ejemplo 5: Dispersión de poliuretano 5

35 Se calentaron 450 g de PolyTHF® 1000 (componente A2)) y 2100 g de PolyTHF® 2000 (componente A2)) hasta 70 °C. A continuación se añadió una mezcla de 225,8 g de hexametilendiisocianato (componente A1)) y 298,4 g de isoforondiisocianato (componente A1)) y se agitó a 100-115 °C hasta que se quedó por debajo del valor de NCO teórico. El prepolímero acabado se disolvió con 5460 g de acetona a 50 °C y a continuación se dosificó una solución de 351 g de diaminosulfonato (componente B2)) y 610 g de agua. El tiempo de agitación posterior ascendía a 15

min. Después se dispersó mediante adición de 1880 g de agua. Le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío y se obtuvo una dispersión estable en almacenamiento.

Contenido en sólidos: 40 %
Viscosidad: 1370 mPas

Ejemplos de formulaciones cosméticas

5

Emulsión O/W

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención (con respecto al % en peso de sólidos)	2,0	5,0	8,0	2,0	15,0	3,0	10,0	2,0	5,0	2,0	10,0	7,5	9,0
Laurato de sorbitano (y) laurato de poliglicerilo-10													2,5
Estearato citrato de glicerilo	2,0												
Estearato de glicerilo autoemulsionante		2,0									2,0		
Dipolihidroxiestearato de poliglicerilo-2												0,25	
Metilglucosa diestearato de poliglicerilo-3			2,5	2,0									
Estearato de sorbitano				1,0									
Isoestearato de glicerilo												3,5	
Isoceteth-20											0,5	2,0	
Ceteareth-12											5,0		
Estearato de PEG-40					0,5								
Estearato de glicerilo					2,5	0,5	2,0		2,0				
Estearato de PEG-100							2,0						
Estearoilglutamato de sodio								0,5	0,2				
Cloruro de diestearildimonio										1,0			
Ácido estearico		1,0											
Alcohol behenilico						1,0							
Alcohol cetilico										2,5	1,0		
Alcohol cetarilico		2,0			5,0	10,0	2,0						
Alcohol miristilico		2,0											
Alcohol estearilico	1,0		1,0						3,0	1,0			
Estearato de etilhexilo													7,0
Polímero cruzado de acrilato/acrilato de alquilo C10-30	0,1						0,8		0,3				0,2

(continuación)

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Copolímero de acríloildimetiltaurato de amonio/VP ²		0,5											
Polímero cruzado de ácido acrílico/VP ³				0,6				0,2					
Carbómero			0,8 ⁴		0,3 ⁵				0,5 ⁶				
Goma xantana													0,15
Dimetilpolisiloxano				5									
Dicaprilil éter	1,0	3,0								1,0			
Miristato de miristilo	3,0							1,0					
Octildodecanol	1,0			4,0	5,0	3,0			4,0		3,0		
Dicaprilato/dicaprato de butilen glicol		2		2,0	3,0			2		7,0			
Benzoato de alquilo C12-15		2			3,0	1	5,0	2	5,0			5,0	6,0
Isohexadecano			2,0				3,0						1,5
Triglicérido caprílico/cáprico				2,0				2,0					
Cicloteticona	4,0		2,0			2,0			1,0				
Dimeticona	2,0		1,0			2,0	5,0		1,0				
Aceite mineral						5,0				2,5			
Poliisobuteno hidrogenado						2,0							
Benzoato de fenetilo								5,0					
Neopentanoato de isodecilo									2,0				
Aceite de onagra										2,0			
Manteca de karité										2,0			
Butilenglicol				5,0									
Glicerol	10	7,5	5,0		3,0		10	8,0	5,0	5,0	5,0	7,0	5,0
Etilhexilglicerol	0,5					0,5							
Alcohol desnat.	3,0								4,0				
Almidón de tapioca ⁷	1,0		1,0										

(continuación)

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Fosfato de dialmidón		2,0											
Almidón ⁸ octenilsuccinato de aluminio								2,0					
Almidón octenilsuccinato de sodio ⁹					2,0								
Bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina			1						2,0	3,0			
Etilhexil triazona				2,0					2,0				
Butil metoxidibenzolmetano	3	3			2,5	4		2	3,0	1,0	2,0	3,0	2,0
Metoxicinamato de etilhexilo	4	4	3		5,0		5,0	5	5,0		5,0		7,0
Octocrileno					4,0	5						4,0	
Ácido fenilbencimidazol sulfónico				1,0	2,0	2	2,0						4,0
Dióxido de titanio+ trimetoxicaprilisilano						1							
Ácido tereftaliden dialcanfor sulfónico												3,0	
Hexilbenzoato de dietilamino hidrobenczoilo							1,0						
Ácido fenilen-1,4-bis-(2-bencimidazol)-3,3,5,5'-tetrasulfónico				1,0			2,0						
Polisilicona-15										3,0			
Benzofenone-3											2,0		
Dióxido de titanio				2,0									
EDTA trisodio	1	1	1				1	1	1	1	1		1
Principios activos	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.
Agentes neutralización	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.
Colorantes	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.
Perfume	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.
Conservantes	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.

(continuación)

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Agua	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100
¹ Pemulen TR-1, Lubrizol ² Aristoflex AVC, Clariant ³ UltraThix P-100, ISP ⁴ Carbopol 980, Lubrizol ⁵ Carbopol Ultrez 10, Lubrizol ⁶ Carbopol 981, Lubrizol ⁷ Tapioca Pure, National Starch ⁸ Dry Flo-PC, National Starch ⁹ Cleargum CO 01, Roquette													

Emulsión W/O

Ejemplo	1	2	3	4	5
Dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención (con respecto al % en peso de sólidos)	2,0	5,0	8,0	2,0	10,0
Diisoestearato de poliglicerilo-3	1,0				
Dipolihiidroxiestearato de poliglicerilo-2	3,0	3,0			
Sorbitano perisoestearato de PEG-40e		3,0			
Diisoestearato de triglicerol			0,5		
Dipolihiidroxiestearato de diglicerol			1,5		
Dipolihiidroxiestearato de PEG-30				0,25	
Copolímero de PEG-22 dodecil glicol					5,0
Copolímero de PEG-45 dodecil glicol					1,0
Alcohol lanolínico	1,0			0,3	0,5
Alcohol behenílico			0,5		
Triglicéridos caprílico/cáprico	15,0	15,0			
Aceite mineral	10,0	8,0	10,0	8,0	10,0
Cera microcristalina	5,0		1,0		
Carbonato de dicaprililo	1,0				
Estearato de isopropilo					8,0
Palmitato de isopropilo	1,0				
Aceite de ricino	1,0				
Vaselina			6,0	5,0	
Octildodecanol			1,0	3,0	
Cocoglicéridos hidrogenados				2,0	
Aceite de onagra					0,5
Dicaprilato/dicaprato de butilen glicol			2		
Benzoato de alquilo C12-15		4	2	1	4
Estearato de aluminio			0,3	0,6	0,5
Sulfato de magnesio	0,5	1,0	0,5	0,5	0,5
Citrato de sodio	0,5	0,3	0,05		0,2
Cloruro de sodio				10,0	
Ácido cítrico			0,1	0,2	0,2
Sorbato de potasio			0,15		0,4
Etilhexilglicerol	0,5				
Glicerol	3,0	8,0	5,0	3,0	
EDTA trisódico		1	1		
Etilhexil triazona					
Butil metoxidibenzoilmetano		2,5		4	2
Metoxicinamato de etilhexilo			3		5
Octocrileno	3			5	
Ácido fenilbencimidazol sulfónico		4		2	
Dióxido de titanio	1			1	
Talco				0,5	
Etanol			2,0		
EDTA trisódico		1	1		
Principios activos	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.
Agentes de neutralización	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.
Colorantes	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.
Perfume	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.
Conservantes	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.
Agua	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100

Emulsión W/Si

Ejemplo	1	2
Dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención (con respecto al % en peso de sólidos)	5,0	10,0
Cetil dimeticona copoliol	2,0	
Cetil PEG/PPG-10/1 dimeticona		3,0
Ciclometicona	15,0	25,0
Dimeticona	15,0	5,0
Feniltrimeticona	1,0	
Poliisobuteno hidrogenado		2,0
Dimeticonol		1,0
Goma xantana ¹⁰	0,1	
Etilhexilglicerol		0,5
Glicerol	5,0	2,0
Sulfato de magnesio	1,0	
Cloruro de sodio		0,7
Ácido cítrico		0,3
Citrato de sodio		0,9
Sorbato de potasio		0,3
EDTA trisódico		1
Etilhexil triazona	2	
Butil metoxidibenzoilmetano	3	
Metoxicinamato de etilhexilo		2
Dióxido de titanio	0,5	2
Principios activos	c.s.	c.s.
Agentes de neutralización	c.s.	c.s.
Colorantes	c.s.	c.s.
Perfume	c.s.	c.s.
Conservantes	c.s.	c.s.
Agua	añadir hasta 100	añadir hasta 100
¹⁰ Keltrol CG-T, CP Kelco		

Hidrodispersión

Ejemplo	1	2	3	4
Dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención (con respecto al % en peso de sólidos)	2,5	10,0	5,0	8,0
Alcohol cetearílico + aceite de ricino de PEG-40 - cetearil sulfato de sodio	2,5			
Estearato de sorbitano	1,0			
Cetareth-20			0,5	
Copolímero de acriloldimetiltaurato de amonio/VP ¹¹				1,0
Polímero cruzado de acrilato/acrilato de alquilo C10-30 ¹²	0,8	0,3	1,0	
Goma xantana ¹³		0,5		
Octildodecanol	2,0	2,0		2,0
Triglicérido caprílico/cáprico	3,0	3,0		2,0
Ciclometicona	4,0			2,0
Neopentanoato de isodecilo			3,0	
Dimeticona			2,0	
Carbonato de dicaprililo				2,0
Dicaprilato/dicaprato de butilen glicol	2,0		5,0	

(continuación)

Ejemplo	1	2	3	4
Benzoato de alquilo C12-15	2,0			5,0
Almidón octenilsuccinato de sodio	1,5			
Almidón de tapioca	3,0			1,0
Alcohol	3,0			
Glicerol	5,0	2,0	5,0	2,0
Metoxicinamato de etilhexilo	3,0	8,0		
Octocrileno		5,0		
Ácido fenilbencimidazol sulfónico		2,0		
Butil metoxidibenzoilmetano	2,0		3,0	3,0
Etilhexil triazona			2,0	2,0
Bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina				2,0
Dióxido de titanio			0,5	
EDTA trisódico	1,0		1,0	1,0
Etanol			5,0	
Almidón octenilsuccinato de sodio ¹⁴			0,5	
Principios activos	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.
Agentes de neutralización	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.
Colorantes	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.
Perfume	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.
Conservantes	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.
Agua	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100
¹¹ Aristoflex AVC, Clariant ¹² Pemulen TR-1, Lubrizol ¹³ Keltrol CG-T, CP Kelco ¹⁴ Cleargum CO 01, Roquette				

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de protección solar, que contiene al menos un poliuretano, que puede obtenerse mediante reacción de uno o varios prepolímeros de poliuretano A) con funcionalidad isocianato, insolubles en agua, que no pueden dispersarse en agua, en la que la proporción de los grupos iónicos y/o ionógenos en el prepolímero de poliuretano A) asciende a menos de 15 miliequivalentes por 100 g de prepolímero de poliuretano A), con uno o varios compuestos B) con funcionalidad amino, en los que los compuestos B) con funcionalidad amino comprenden al menos un compuesto B2) con funcionalidad amino, que presenta grupos sulfonato o ácido sulfónico, **caracterizada porque** la composición de protección solar contiene una o varias sustancias de filtro solar.
- 10 2. Composición de protección solar según la reivindicación 1, en la que los compuestos B) con funcionalidad amino se seleccionan de aminas y/o diaminas primarias y/o secundarias.
3. Composición de protección solar según una de las reivindicaciones 1 o 2, en la que los compuestos B) con funcionalidad amino comprenden al menos una diamina.
- 15 4. Composición de protección solar según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que los compuestos B) con funcionalidad amino comprenden al menos un compuesto B2) con funcionalidad amino, que es ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico y/o sus sales.
5. Composición de protección solar según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que los compuestos B) con funcionalidad amino comprenden al menos un compuesto B1) con funcionalidad amino, que no presenta grupos iónicos y/o ionógenos, preferentemente una diamina, que no presenta grupos iónicos y/o ionógenos.
- 20 6. Composición de protección solar según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que los compuestos B) con funcionalidad amino comprenden tanto compuestos B2) con funcionalidad amino, que presentan grupos iónicos y/o ionógenos, como también compuestos B1) con funcionalidad amino, que no presentan grupos iónicos y/o ionógenos.
7. Composición de protección solar según una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que los prepolímeros A) pueden obtenerse mediante la reacción de uno o varios polioles, seleccionados del grupo que está constituido por polieter-polioles, policarbonatopolioles, polieter-policarbonato-polioles y/o poliesterpolioles, y uno o varios poliisocianatos.
- 25 8. Composición de protección solar según una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el poliuretano contiene al menos un grupo ácido sulfónico y/o sulfonato, preferentemente contiene un grupo sulfonato de sodio.
9. Composición, en la que la composición contiene al menos un poliuretano, que puede obtenerse mediante reacción de uno o varios prepolímeros de poliuretano A) con funcionalidad isocianato, insolubles en agua, que no pueden dispersarse en agua, en la que la proporción de los grupos iónicos y/o ionógenos en el prepolímero de poliuretano A) asciende a menos de 15 miliequivalentes por 100 g de prepolímero de poliuretano A), con uno o varios compuestos B) con funcionalidad amino, en los que los compuestos B) con funcionalidad amino comprenden al menos un compuesto B2) con funcionalidad amino que presenta grupos sulfonato o ácido sulfónico, **caracterizada porque** la composición contiene una o varias sustancias de filtro solar para la aplicación en un procedimiento para la protección de la piel frente a la acción negativa de radiación solar.
- 30 10. Uso de poliuretanos que pueden obtenerse mediante reacción de uno o varios prepolímeros de poliuretano A) con funcionalidad isocianato, insolubles en agua, que no pueden dispersarse en agua, en los que la proporción de los grupos iónicos y/o ionógenos en el prepolímero de poliuretano A) asciende a menos de 15 miliequivalentes por 100 g de prepolímero de poliuretano A), con uno o varios compuestos B) con funcionalidad amino, en los que los compuestos B) con funcionalidad amino comprenden al menos un compuesto B2) con funcionalidad amino que presenta grupos sulfonato o ácido sulfónico para la preparación de composiciones cosméticas de protección solar, **caracterizado porque** la composición de protección solar contiene una o varias sustancias de filtro solar.
- 35 40