



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 335 447**

51 Int. Cl.:

A61K 8/85 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07776975 .0**

96 Fecha de presentación : **10.05.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2015727**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.01.2009**

54 Título: **Formulaciones para protección solar resistentes al agua con sulfopoliésteres y tensioactivos de éster fosfato.**

30 Prioridad: **11.05.2006 US 799572 P**
08.05.2007 US 800859

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.03.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.03.2010

73 Titular/es: **EASTMAN CHEMICAL COMPANY**
200 South Wilcox Drive
Kingsport, Tennessee 37660, US

72 Inventor/es: **McEntire, Edward, Enns y**
McCaulley, James, Allen

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Formulaciones para protección solar resistentes al agua con sulfopoliésteres y tensioactivos de éster fosfato.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a fórmulas para protección solar que tienen una resistencia al agua mejorada.

10 Fundamento de la invención

Las fórmulas para protección solar, cuando se secan sobre la piel, tienen una resistencia al agua limitada cuando son sometidas al contacto directo con el agua. La eliminación por lavado al bañarse o al sudar tiene lugar en diversos grados, dependiendo de la formulación y de la naturaleza del absorbente de UV presente. Además, se sabe que los absorbentes de UV orgánicos penetran en el estrato córneo y entran en la epidermis, y pueden incluso entrar en la dermis.

Se han usado numerosos polímeros como materiales para mejorar las fórmulas para protección solar. Los polímeros pueden tanto aumentar el SPF (factor de protección solar) de una fórmula para protección solar colaborando en la extensión y la distribución de los filtros solares (absorbentes de la luz ultravioleta) en la piel, como aumentar la resistencia al agua, tanto mediante el aumento de la naturaleza hidrófoba de la fase oleosa como mediante el aumento de su viscosidad. Estos polímeros generalmente solubles en la fase oleosa existen en muchas formas, y se conocen en la técnica como ceras, poliolefinas, copolímeros de olefina y vinil pirrolidinona, olefinas y ésteres maleato, copolímeros de acrilatos, siliconas y otros. Estos polímeros pueden ser eficaces en fórmulas en aceite, fórmulas en emulsión de aceite en agua, y fórmulas en emulsión de agua en aceite.

El documento US 2004/151673 describe formulaciones contra la acción del sol que comprenden un sulfopoliéster y un compuesto absorbente de la luz UV. Las composiciones pueden comprender adicionalmente agentes tensioactivos, si bien no se mencionan los agentes tensioactivos de éster fosfato.

El documento US 2003/161792 describe productos cosméticos para protección solar que comprenden compuestos absorbentes de la luz UV y agentes tensioactivos de éster fosfato. Las composiciones pueden comprender también polímeros, pero no se mencionan sulfopoliésteres.

El documento EP 1371355 describe composiciones formadoras de películas cosméticas, que comprenden un sulfopoliéster. Las composiciones pueden comprender adicionalmente agentes tensioactivos de éster fosfato y compuestos absorbentes de la luz UV.

Las formulaciones para protección solar son frecuentemente emulsiones. De ambas fases se derivan ventajas, cada una de las cuales ofrece beneficios para la piel, y cada fase puede ser portadora de distintos ingredientes para la piel. Para formar emulsiones, generalmente se usan agentes tensioactivos para proporcionar formulaciones estables frente a la separación. Los agentes tensioactivos adecuados son de muchos tipos y pueden ser no iónicos, aniónicos, anfóteros o catiónicos. Los más típicos para las emulsiones de aceite en agua son los agentes tensioactivos aniónicos. Estos agentes tensioactivos se usan en cantidades, basadas en el total de la formulación, de 1% a 10%. En general, cuanto más agente tensioactivo hay, tanto más estable es la formulación y, por el contrario, cuanto menos agente tensioactivo hay tanto peor es la estabilidad al agua de la fórmula para protección solar después de su aplicación a la piel.

Los presentes inventores han encontrado que la combinación de un agente tensioactivo de fosfato y un polímero de sulfopoliéster dispersable en agua resuelve los problemas discutidos anteriormente. Por ejemplo, las fórmulas para protección solar de la presente invención son estables en emulsiones de aceite en agua y requieren menos agente tensioactivo de fosfato. Además, se observa una mayor resistencia al agua en comparación con la del agente tensioactivo de fosfato sólo o la del sulfopoliéster sólo. Las fórmulas que contienen sulfopoliéster dispersable en agua de la presente invención son significativamente mejores en resistencia al agua que los típicos polímeros solubles en fase oleosa cuyo uso ha sido recomendado en la fórmulas para protección solar.

55

Sumario de la invención

Una realización de la invención se refiere a una composición para la absorción de la radiación solar. La composición incluye un polímero de sulfopoliéster, un agente tensioactivo de éster fosfato, y un compuesto que absorbe la luz ultravioleta.

Otra realización se refiere a un método para preparar una composición para la absorción de la radiación solar. El método incluye mezclar y calentar un agente tensioactivo de éster fosfato o una mezcla de agentes tensioactivos de éster fosfato, y un compuesto que absorbe la luz ultravioleta, y un aceite para formar una fase oleosa; mezclar un polímero de sulfopoliéster y agua para formar una fase acuosa; y combinar y mezclar la fase oleosa y la fase acuosa para formar una emulsión.

65

Otra realización más se refiere a un método para preparar una composición para la absorción de la radiación solar. El método incluye mezclar un agente tensioactivo de éster fosfato o una mezcla de agentes tensioactivos de éster fosfato, un polímero de sulfopoliéster, y un compuesto que absorbe la luz ultravioleta.

- 5 Otra realización más se refiere a la composición de la invención para aplicarla a la piel.

Descripción detallada de la invención

- 10 La presente invención se refiere a fórmulas para protección solar que tienen una resistencia al agua mejorada. La combinación de un polímero de sulfopoliéster dispersable en agua y una cantidad de un agente tensioactivo de fosfato o una mezcla de agentes tensioactivos de fosfato tiene efectos beneficiosos sobre las fórmulas para protección solar. Se encontró una superior resistencia al agua de la fórmula para pruebas *in vitro* con la combinación de ambos ingredientes, lo que indica un efecto sinérgico. De hecho, se ha demostrado que un polímero soluble en aceite desvirtúa la protección
15 de resistencia al agua, mientras que los poliésteres dispersables en agua realmente mejoran la resistencia al agua. Además, en la presente invención, las composiciones para protección solar incluyen cantidades significativamente menores de los agentes tensioactivos de fosfato, o mezclas, menores que las recomendadas por los fabricantes para estabilizar emulsiones. Cantidades de éster fosfato o mezclas de ésteres fosfato menores que el 10%, basándose en la fase oleosa, son útiles y aceptables.

- 20 Los polímeros de sulfopoliéster adecuados para su uso en la presente invención son los conocidos como polímeros Eastman AQ® y copoliésteres Eastman AQ. Un ejemplo de sulfopoliéster adecuado es Eastman AQ38® o un polímero de sulfopoliéster que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) o un punto de reblandecimiento de aproximadamente 38°C. El Eastman AQ®55 o un polímero de sulfopoliéster que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g)
25 o un punto de reblandecimiento de aproximadamente 55°C sería también útil en las presentes composiciones para protección solar. En general, polímeros adecuados son aquellos polímeros preparados a partir de dimetil-5-sodiosulfosulfato y sus ácidos y sales precursores, que pueden derivarse de comonomeros tales como ácido isoftálico, ácido tereftálico, y sus ésteres. Los dioles usados comúnmente con tales comonomeros de ácido son dietilenglicol, etilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, 2-metil propanodiol, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol y ciclohexano
30 dimetanol.

- El polímero puede elegirse entre sulfopoliésteres o poliesteramidas dispersables en agua o que se disipan en agua (denominadas en el presente texto en adelante de una forma colectiva como sulfopoliésteres) que contienen grupos éter y grupos sulfonato que tienen un resto de glicol y un resto de ácido dicarboxílico y al menos un comonomero difuncional que contiene un grupo sulfonato unido a un núcleo aromático y en forma de una sal metálica. Tales
35 polímeros son bien conocidos por los expertos en la técnica y son disponibles de Eastman Chemical Company bajo el nombre comercial de polímeros Eastman AQ. Tales sulfopoliésteres pueden disolverse, dispersarse o disiparse de cualquier otra forma en dispersiones acuosas, por ejemplo a temperaturas inferiores a aproximadamente 80°C. Tales poliésteres se describen con más detalle en la patente de EE.UU. n° 3.734.874 expedida a Charles Kibler el 22 de mayo de 1973. Un experto en la técnica entenderá que el término “resto” o “componente”, como se usa en el presente texto, se refiere al resto que es el producto resultante de la especie química en un esquema de reacción en particular o la subsiguiente formulación o producto químico, al margen de si el resto se obtiene realmente de la especie química. Así, por ejemplo, un resto de etilenglicol en un poliéster se refiere a una o más unidades -OCH₂CH₂O- repetidas en el
40 poliéster, al margen de si el etilenglicol se usa para preparar el poliéster.

- 45 El material de poliéster antes descrito se prepara de acuerdo con la tecnología de la preparación de poliéster descrita en las patentes de EE.UU. n° 3.734.874, n° 3.779.993, 3.828.010, 4.233.196, 5.006.598, 5.543.488, 5.552.511, 5.552.495, 5.571.876, 5.605.764, 5.709.940, 6.007.749 y 6.162.890, y el uso en el presente texto del término “ácido” incluye los diversos derivados formadores de ésteres o condensables de las sustancias reaccionantes ácidas, tales como dimetil ésteres de los mismos como se emplean en las preparaciones expuestas en estas patentes. Entre los sulfomonómeros útiles están aquellos en los que el grupo sulfonato está unido a un núcleo aromático tal como benceno, naftaleno o bifenilo, o en los que el núcleo es cicloalifático, tal como el ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico.

- Los materiales tensioactivos de éster fosfato adecuados, en adelante denominados agentes tensioactivos de éster fosfato, o las mezclas de tales agentes tensioactivos con otro de tales componentes de alcohol graso, son de los tipos
55 siguientes: ésteres fosfato de alcohol lineal, ésteres fosfato de alcohol alquílico ramificado, ésteres fosfato de aralquilo, ésteres fosfato de alcarilalquilo, y ésteres fosfato alcoxilados tales como ésteres fosfato de alcohol etoxilado, ésteres fosfato de alcohol propoxilado, en donde los ésteres fosfato se refieren a ésteres monofosfato, ésteres difosfato, y sus mezclas. Los grupos alquilo mencionados anteriormente en “ésteres fosfato de alcohol” y “ésteres fosfato alcoxilados”
60 son alcoholes alifáticos de la gama tensioactiva, derivados de 8 a 30 átomos de carbono. Del mismo modo, los aralquil, alcarilalquil ésteres fosfato mencionados anteriormente contienen en dichos restos grupos que contienen de 8 a 30 átomos de carbono, también aquí derivados de las olefinas o alcoholes de la gama tensioactiva.

- De estos agentes tensioactivos de éster fosfato especiales, una de estas combinaciones conocida como Crodafos®
65 CES (disponible de Croda, Inc, Edison, NJ 08837) ha probado ser especialmente útil. Esta composición es realmente una mezcla tensioactiva de un agente tensioactivo de fosfato, un alcohol graso y un éster fosfato de alcohol etoxilado. Tiene el siguiente nombre INCI: Cetearil Alcohol (y) Dicetil Fosfato (y) Ceteth-10 Fosfato.

Otras de tales combinaciones de éster fosfato adecuadas pueden encontrarse en la patente de EE.UU. n° 6.117.915. Se cree que tales materiales, incluyendo aquellos que contienen tanto ésteres fosfato como alcoholes grasos, forman estructuras de cristal líquido en medio acuoso. Esta característica de estos materiales puede ser responsable de la resistencia al agua relativa encontrada. Pueden encontrarse referencias a esta estructura descrita de cristal líquido en "Sunscreen Formulas with Multilayer Lamella Structure", T. Gao, J. Tien y Y. Choi, *Cosmetics and Toiletries Magazine*, volumen 118, n° 10, octubre, 2003.

Otros agentes tensioactivos de éster fosfato adecuados son ofrecidos por Croda como Crodafos® CP-50 (Cetil Fosfato (y) Acido Esteárico), CS20 (Cetearil Alcohol (y) Ceteth-20 Fosfato (y) Dicetil Fosfato), N10 (Oleth-10 Fosfato), N5 (oleth-5 Fosfato (y) Dioleil Fosfato) y N3 (Oleth-3 Fosfato). Estos pueden usarse solos o con alcoholes grasos adecuados. Otros de tales agentes tensioactivos de éster fosfato adecuados son ofrecidos por DSM, y se conocen por el nombre comercial Amphisol. Un ejemplo es el cetil fosfato potásico. Otro éster fosfato adecuado es PPG-5 Ceteth-10 Fosfato.

También son ésteres fosfato adecuados los fosfolípidos, que son un tipo especial de agente tensioactivo de fosfato, formado a partir de cuatro componentes: ácidos grasos, un grupo fosfato cargado negativamente, un alcohol y una cadena principal. Pueden ser fosfoglicéridos, esfingomielina y otro de tales ésteres fosfato relacionados. Son ejemplos específicos la lecitina y la cefalina. Los fosfolípidos tienen en común grupos alifáticos de cadena larga (derivados de ácidos grasos) de 12 a 20 átomos de carbono en cada cadena, y tienen dos de tales cadenas unidas al fósforo a través de un átomo de oxígeno en un resto de glicerol y pueden ser anfóteros o aniónicos.

La combinación de agentes tensioactivos de fosfato y sulfopoliésteres es adecuada con clases conocidas de absorbentes de UV. Una lista no exhaustiva de tales clases de absorbentes de UV incluye antranilato, benzofenona, benzotriazol, alcanfor, cinamato, dibenzopimetano, imidazol, material en partículas inorgánico, manonato, ácido paraaminobenzoico, fenol, feniltiazona, salicilato y triazona.

Una lista no exhaustiva de absorbentes de UV que son compatibles con la combinación de agentes tensioactivos y sulfopoliésteres incluye mentil antranilato, benzofenona, benzofenona-3, benzofenona-4, benzofenona-5, benzofenona-9, drometrizol, drometrizol trisiloxano, bencilideno alcanfor, alcanfor metosulfato de benzalconio, ácido bencilideno alcanfor sulfónico, cinoxato, etilhexil metoxicinamato, ácido ferúlico, octocrileno, butil metoxidibenzoilmetano, fenil dibencilimidaxol tetrasulfonato disódico, ácido fenilbencimidazol sulfónico, polisilicona-15, PABA, etilhexil dimetil PABA, trioleato de digalofilo, bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina, salicilato de etilhexilo, homosalato, TEA salicilato, etilhexil triazona, metileno bis-benzotriazol tetrametilbutilfenol, ácido tereftalidileno dialcanfor sulfónico, bis-(etilhexiloxifenol metoxi)fenil triazina, dióxido de titanio y óxido de zinc.

La combinación de agentes tensioactivos de fosfato y sulfopoliésteres es adecuada para muchos tipos de fórmulas para protección solar. Por ejemplo, la combinación es adecuada para emulsiones de aceite en agua, para aerosoles para protección solar, cremas, lociones, maquillajes y otros productos para el cuidado de la piel y los labios. Los sulfopoliésteres no contribuyen sustancialmente a la viscosidad a las concentraciones usadas en las fórmulas de aceite en agua para protección solar, típicamente de 1 a 3%. Incluso concentraciones de sulfopoliéster mucho más elevadas (hasta el 25% de la fórmula total) no contribuyen sustancialmente a la viscosidad. Aunque los agentes tensioactivos de fosfato pueden contribuir a la viscosidad a concentraciones más altas, a concentraciones por debajo de 10% de la formulación, hay cierta contribución a la viscosidad a concentraciones de 5%, menor contribución a la viscosidad, y a concentraciones de 3% incluso menor contribución a la viscosidad. Los agentes tensioactivos de éster fosfato adecuados son típicamente agentes tensioactivos aniónicos o anfóteros. Un ejemplo de una mezcla de agentes tensioactivos de éster fosfato adecuada incluye alcohol cetearílico, dicetil fosfato y ceteth-10 fosfato. Un ejemplo de un agente tensioactivo de fosfato es el cetil fosfato, que puede estar en forma de sal.

Cuando la composición de la presente invención está en forma de emulsión, la emulsión puede tener una fase oleosa en una cantidad de 15 a 50% o de 25 a 50%. Además, el éster fosfato puede ser menos del 10% del peso de la fase oleosa.

Pueden incluirse plastificantes para influir en las propiedades de formación de películas de sulfopoliéster y que pueden influir en la velocidad de suministro del absorbente de ultravioleta a la piel. Estos plastificantes incluyen, pero sin limitarse a ellos, ingredientes tales como propilenglicol, glicerina, metil pentanodiol, butilenglicol, hexilenglicol, octanodiol, fenoxietanol, ciclohexano dimetanol, ácido glicólico, ácido láctico, ácido acético, ácido propiónico, ácido salicílico, citrato de trietilo, acetoxi citrato de trietilo, citrato de tributilo, triacetina, ésteres de glicerol de los ácidos acético y propiónico, y mezclas de los mismos.

El nivel típico de plastificante incorporado a la formulación, basado en el peso de polímero de sulfopoliéster, es de cero a 25% o más. En realidad, el nivel de plastificantes puede tener que limitarse de manera que se suministre menos absorbente de UV a la superficie de la piel. Normalmente, el plastificante se usa en una cantidad efectiva para preservar a la película de polímero de la rotura o de la formación de escamas, o para evitar ser eliminada prematuramente de la piel de cualquier otra forma, pero que dicha cantidad no sea tanta como para que la película formada se vuelva pegajosa al tacto. Otra forma de calibrar qué cantidad de plastificante se precisa es añadir varios niveles de plastificante a la dispersión del polímero, y luego medir la Tg de la película formada a partir de la misma. Si la película de polímero tiene una Tg (medida mediante DSC de la película seca [secada durante al menos 8 horas a temperatura ambiente] a partir de la dispersión de polímero) de 40°C o menos, se requiere poco o nada de plastificante. Sin embargo, si la

Tg de la película de polímero seca es mayor que 40°C, para lograr una buena formación de película y películas con un alargamiento suficiente debe añadirse plastificante para reducir la Tg a 40°C o menos, a 30°C o menos e incluso a 25°C o menos, lo cual se determina experimentalmente. Una vez que el plastificante ha sido añadido a la fórmula, de manera que se obtenga una Tg de la película seca de 40 grados C o menos, la película tendrá entonces una tendencia

5 mínima a romperse o a descamarse de la piel.

Para calibrar la máxima cantidad de plastificante a añadir a una formulación, si la cantidad de plastificante hace que la película sea pegajosa o tenga una superficie de fricción muy alta, entonces se ha añadido mucho plastificante. Una directriz es que la Tg de la película de polímero debe ser superior a -20°C, o superior a -10, e incluso ser cero

10 grados C o superior.

Sin embargo, el plastificante añadido puede ser innecesario ya que el absorbente de UV puede actuar también como plastificante para el polímero, reduciendo la Tg de la película formada sobre la piel (u otro sustrato) a 40 grados o menos. Esto también puede determinarse experimentalmente, y depende de los absorbentes de UV deseados que se

15 usen en la fórmula.

Los niveles de uso típicos de sulfopoliéster y agente tensioactivo de fosfato, basados en el peso total de la fórmula, son de 1 a 25%, de 1 a 10% o de 1 a 5% de sulfopoliéster, y para el agente tensioactivo de fosfato de 1 a 5%, más preferentemente de 1 a 4% o e incluso más preferentemente de 1 a 3%.

20

Las ventajas de la combinación del agente tensioactivo de fosfato y el sulfopoliéster sobre la técnica anterior son que las fórmulas son emulsiones de aceite en agua estables. Las emulsiones son estables generalmente durante más de 60 días. La composición de la presente invención requiere también menos agente tensioactivo de fosfato que las cantidades para la elaboración requeridas de agente tensioactivo para estabilizar emulsiones. Además, se observa una mayor resistencia al agua (incluyendo al agua de mar) sobre el agente tensioactivo de fosfato sólo, o sobre el sulfopoliéster sólo. Las fórmulas que contienen sulfopoliéster son significativamente mejores en resistencia al agua que los típicos polímeros solubles en fase oleosa que han sido recomendados para ser usados en fórmulas para protección solar.

25

Los sulfopoliésteres con agentes tensioactivos de fosfato son también muy resistentes al agua en agua de mar o en agua de fuerza iónica elevada. El agua de mar contiene típicamente sales inorgánicas tales como cloruro sódico, cloruro potásico y sales de magnesio, en una concentración total de 3,5% en peso. Así, el baño en el mar tendrá menos efecto sobre los absorbentes de UV retenidos en la matriz de polímero/agente tensioactivo en la piel después de la aplicación a partir de una fórmula para protección solar, que con otras combinaciones de polímero y agente tensioactivo.

30

Además, es menos probable que los absorbentes de UV sean eliminados por la sudoración cuando están presentes en la piel con sulfopoliésteres en combinación con agentes tensioactivos de fosfato. El sudor tiene a veces la desafortunada consecuencia de llevar a los ojos por lavado absorbentes de UV que han sido aplicados al rostro procedentes de una fórmula. Como el sudor tiene una fuerza iónica elevada, la combinación del sulfopoliéster y el agente tensioactivo de fosfato ayuda a retener los absorbentes de UV sobre la piel cuando habrían sido aplicados a partir de la fórmula para protección solar o de tratamiento del rostro. La fuerza iónica típica del sudor es de 50 a 130 milimoles/litro, y consiste en cloruro sódico, lactato sódico, cloruro potásico y otras sales orgánicas. Típicamente se encuentran en el sudor otros compuestos tales como bicarbonatos y urea.

35

Además, los sulfopoliésteres con agentes tensioactivos de fosfato en las fórmulas para protección solar retienen mayor cantidad de absorbente de UV en la superficie de la piel que una fórmula similar aplicada desde fórmulas sin sulfopoliésteres. Los sulfopoliésteres parecen incorporar absorbentes orgánicos de UV dentro de la capa de polímero sobre la piel, donde los absorbentes prefieren permanecer, en vez de penetrar en la piel.

45

Pueden incluirse otros ingredientes en las formulaciones para protección solar, tales como emolientes, perfumes, conservantes, agentes quelantes, neutralizantes para ajustar el pH, tampones, absorbentes de luz ultravioleta orgánicos e inorgánicos, colorantes o pigmentos, alcoholes tales como etanol, siliconas, lubricantes para la piel, nutrientes para la piel y vitaminas.

50

En general, las composiciones para protección solar de la presente invención se producen mezclando y calentando a una temperatura de hasta 80 grados C ingredientes de la fase oleosa, incluyendo generalmente absorbente de UV, agente tensioactivo de fosfato y otros ingredientes solubles en aceite, tales como los emolientes. Cuando los ingredientes de la fase oleosa están en disolución, el aceite se vierte con agitación en la fase acuosa calentada, que contiene el sulfopoliéster y otros ingredientes solubles en agua tales como los conservantes o los agentes quelantes. El mezclado puede ser por agitación a baja cizalladura u homogeneización a cizalladura elevada, tal como la que se produce mediante mezcladores de rotor-estátor a alta velocidad, y mezcladores por choque. La fase acuosa puede también ser calentada a una temperatura de hasta 80 grados C, y la mezcla puede también calentarse a una temperatura de hasta 80 grados C.

60

Otros procedimientos adecuados incluyen verter la fase acuosa en la fase oleosa caliente, también en este caso con calentamiento opcional. El calentamiento puede ser también suministrado por el proceso de mezcla a cizalladura elevada, que también proporciona calor por fricción. El mezclado puede ser de cizalladura baja o alta, dependiendo de factores conocidos por los expertos en la técnica, y generalmente se ve influido por la naturaleza del agente tensioac-

65

ES 2 335 447 T3

tivo, la solubilidad del absorbente de UV, los aditivos, el contenido iónico y la configuración y tipo de agitador. Una vez que las dos fases están adecuadamente mezcladas, pueden añadirse otros ingredientes tales como conservantes, agentes neutralizantes y tampones.

5 Ejemplos

Ejemplos 1 a 5

Fórmulas

Las fórmulas que siguen fueron preparadas mezclando y calentando los ingredientes solubles en aceite, y después bajo las condiciones de mezcla proporcionadas por un mezclador de rotor-estátor de alta cizalladura (Janke and Kunkel GmbH, IKA-Labortechnik Ultra-Turrax T50) ajustado a la máxima velocidad, la fase oleosa se vertió lentamente en la fase acuosa que contiene los demás ingredientes de glicerina, EDTA, polímero AQ38 (predispersado en agua) y agua, y la agitación a cizalladura elevada prosiguió durante 10 minutos. La mezcla se puso después a baja agitación mediante un agitador de palas hasta que se enfrió a al menos 35 grados C. Se añadió trietanolamina para ajustar a un pH final de 6.

Ingredientes	Número de experimento				
	1	2	3	4	5
Alquil C12-15 benzoato (Finsolv® TN, Fintex)	5%	5%	5%	5%	5%
Octil metoxi cinamato (Escalol® 557, ISP)	7%	7%	7%	7%	7%
Butiloctil salicilato (Halbrite® BHD, RTD Hall Star, Inc.)	2%	2%	2%	2%	2%
Octocrileno (Neo Heliopan® 303, Symrise)	2%	2%	2%	2%	2%
Benzofenona 3 (Escalol 567, ISP)	4%	4%	4%	4%	4%
Avobenzona (Parsol® 1789, DSM)	2%	2%	2%	2%	2%
Cetearil alcohol y dicetil fosfato y Ceteth-10 fosfato (Crodafos® CES, Croda)	2%	2%	2%	2%	2%
Miristato de miristilo (Crodamol® MM, Croda, Inc.)	3%	3%	3%	3%	3%
Estearato de glicerilo y glicerina (Cerasynt SD, ISP)	1%	1%	1%	1%	1%
copolímero de olefina C30-38 /maleato de isopropilo/MA (Performa® V-1608)	0%	1%	0%	1%	0%
Copolímero de PVP/eicoseno (Antaron V-220F, ISP)	0%	0%	0%	0%	1%
Glicerina	3%	3%	3%	3%	3%
EDTA.2Na.2H ₂ O	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%
Tretanolamina	q. s.	q. s.	q. s.	q. s.	q. s.
Polímero Eastman AQ38®	0%	0%	3%	3%	0%
Agua	69%	69%	66%	65%	65%
Total	100,05%	100,05%	100,05%	100,05%	100,05%

q. s. = cantidad suficiente para que el pH de la formulación = $6 \pm 0,2$.

ES 2 335 447 T3

Las emulsiones eran estables cuando se ensayaron a 54 grados C durante dos meses. Todas las muestras eran de una viscosidad suficientemente baja como para poder ser atomizadas en una pulverización fina con una boquilla de pulverización por bomba desde un recipiente.

Ensayo de resistencia al agua in vitro de los Ejemplos 1 a 5 (ensayos realizados y descritos por un reconocido laboratorio de ensayos y desarrollo de protectores solares)

Muestras de cada fórmula de pulverización para protección solar fueron ensayadas en relación con el factor SPF y la resistencia al agua extendiendo cuidadosamente con la punta de un dedo enguantado, a razón de 1,5 mg/cm², la fórmula para protección solar en un portaobjetos de poli(metacrilato de metilo) esmerilado (disponible de Helioscience.com). Las muestras se dejaron secar durante 15 minutos y después se midió el SPF usando un Analizador de Transmitancia de Ultravioleta Labsphere UV-1000S. Después se sumergieron las muestras en un recipiente cargado con agua del grifo, mientras el agua se agitaba suavemente, y permanecieron en el mismo durante 20 minutos. Los paneles se recuperaron del baño, se dejaron secar, y después se volvieron a sumergir en el agua agitada, de nuevo durante 20 minutos, se retiraron y se dejaron secar. El SPF se volvió a medir y se comparó con el medido originalmente para la muestra.

Se registró el porcentaje de retención del SPF después de la inmersión en agua para cada muestra, y se expone en la tabla que sigue. Por comparación con protectores solares testigo, se consideró que las muestras tenían un SPF de aproximadamente 30.

Fórmula del experimento n°	Porcentaje de retención del SPF
1	84
2	84
3	96
4	88
5	87

Como puede observarse por los datos, la mejor resistencia al agua (o retención del SPF) se observa para la fórmula que contiene AQ38.

Ejemplos 6 a 9

Se obtuvieron fórmulas preparadas exactamente como las de los Ejemplos 1 a 5, pero los polímeros de las fórmulas anteriores fueron eliminados y reemplazados con los que se indican a continuación, de forma que las únicas diferencias en las fórmulas son las que se señalan en la tabla siguiente:

Ingrediente	Ejemplo n°			
	6	7	8	9
Copolímero de PVP/eicoseno (Antaron V-220F, ISP)	1%	0%	2%	0%
Eastman AQ38	0%	1%	0%	2%

La resistencia al agua se determinó como para los ejemplos precedentes, y se muestra en la tabla que sigue. Para comparar, un protector solar comercial adquirido en 2005 fue sometido a las mismas condiciones de ensayo como testigo. Este producto de SPF 30, de una importante compañía de productos para el consumidor, tenía un porcentaje de retención del SPF de 46%.

Fórmula del experimento n°	Porcentaje de retención del SPF
6	86,6

ES 2 335 447 T3

7	92, 4
8	89, 5
9	96, 6

También en este caso los mejores datos de resistencia al agua y de retención del SPF se observaron como resultado del polímero AQ38.

Ejemplo 10

Se preparó una fórmula idéntica a la del Ejemplo 3, excepto que el 2% de cetil fosfato, sal potásica, Amphisol® K (disponible de DSM) sustituyó al 2% de Crodafos CES. La muestra demostró ser estable al almacenamiento durante más de seis meses a temperatura ambiente y estable al almacenamiento acelerado en una estufa a 54°C durante al menos 2 meses.

Ejemplo 11

Se preparó una fórmula idéntica a la del Ejemplo 3, excepto que se añade un 1% de citrato de trietilo para plastificar el polímero, y el AQ38 se sustituye por Eastman AQ55 en la misma cantidad.

Ejemplo 12

La fórmula del Ejemplo 1 se ensaya en relación con la movilidad de los absorbentes de UV aplicando a la piel facial en un lado del rostro a razón de aproximadamente 2 mg/cm² a un parche de piel de 4 cm² adyacente al ojo, a aproximadamente 1 cm del lado del ojo. Esta aplicación se compara con una aplicación similar de la fórmula del Ejemplo 3 a la piel del rostro en el lado opuesto del mismo. Bajo condiciones de calor y humedad durante 30 minutos, tiene lugar la sudoración de la piel del rostro. Al cesar las condiciones de calor y humedad, la sudoración cesa. El examen de las áreas a las cuales se aplicaron las fórmulas para protección solar de los Ejemplos 1 y 3 usando una lámpara de UV que ilumina con luz ultravioleta de 365 nm, revela que el área del Ejemplo 1 se expande a un área mayor de aproximadamente 5 cm² a causa de la migración lateral de los absorbentes de UV en la piel. Sin embargo, se observa que los absorbentes de UV de la fórmula 3 están en la misma área en la que fueron aplicados, de forma que tiene lugar una escasa o nula migración de los absorbentes de UV en este producto que contiene polímero AQ38.

La comparación de la fórmula de los Ejemplos 8 y 9 en esta misma comparación en la piel muestra poca o nula migración de los absorbentes de UV con la fórmula que contiene AQ38 del Ejemplo 9, pero muestra algo de migración de los absorbentes de UV del Ejemplo 8 que contiene el polímero testigo, Antaron V220.

Ejemplo 13

Preparación de Sulfopoliéster A. Un matraz de fondo redondo equipado con un cabezal de vidrio esmerilado, un eje de agitador, entrada de nitrógeno y un brazo lateral, fue cargado con 82 por ciento en moles de ácido isoftálico, 18 por ciento en moles de dimetil-5-sodiosulfoisofthalato (SIP), 54 por ciento en moles de dietilenglicol (DEG) y 46 por ciento en moles 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), basados en 100 por ciento en moles de ácido dicarboxílico y 100 por ciento en moles de diol. Se añadió un catalizador y el matraz se sumergió en un baño de Belmont a 200°C durante una hora bajo una corriente de nitrógeno. La temperatura del baño se subió a 280°C y el matraz se calentó durante 45 minutos más, bajo una presión reducida de 0,5 a 0,1 mm de Hg. El matraz se dejó enfriar a temperatura ambiente. El copoliéster se sacó del matraz y se molió para formar gránulos de menos de 3 mm. El sulfopoliéster A tenía una Tg de 53°C (determinada por calorimetría diferencial de barrido, DSC) y la viscosidad inherente (I. V.) de 0,33 dl/g se midió a 23°C usando 0,50 gramos de polímero por 100 ml de un disolvente consistente en 60% en peso de fenol y 40% en peso de tetracloroetano.

Se preparó una dispersión de los gránulos de polímero de Sulfopoliéster A calentando a 80°C 136 gramos de agua desionizada en un vaso de precipitados de 500 mililitros. Después se añadieron 64 gramos de los gránulos de polímero, con agitación, y la agitación prosiguió durante 30 minutos. El peso del agua que se evaporó al calentar se reemplazó cuando se enfrió la mezcla, dando una dispersión de polímero casi transparente.

Ejemplo 14

De acuerdo con la presente invención, se preparó una formulación que proporciona una película sobre la piel, que contiene un absorbente de luz ultravioleta, combinando los siguientes constituyentes: (a) 47,7 gramos de la dispersión del Ejemplo 13; y (b) 2,81 g de citrato de trietilo. Esto se mezcló para producir 50,3 g de una mezcla de polímero y plastificante. A esto se añadió (c) 4,08 g de metoxicinamato de etilhexilo (Uninul® MC-80, disponible de BASF, Inc.). Después de un mezclado adicional y un calentamiento a 60°C durante una hora, la mezcla se enfrió. Se produjo una dispersión viscosa, ligeramente opaca.

ES 2 335 447 T3

La dispersión se aplicó a la piel de la parte anterior del antebrazo de un sujeto de ensayo, a razón de 0,01 gramos por cm² usando un pincel. El líquido se secó rápidamente (en menos de cinco minutos) formando una película. La película seca se mantuvo sobre la piel durante 3 horas y luego se retiró, se recogió completamente y se analizó mediante cromatografía de líquidos en relación con metoxicinamato de etilhexilo. La película retuvo la mayor parte de la sustancia química absorbente de la luz ultravioleta (69 - 78% en dos experimentos).

En cambio, cuando el ingrediente activo, metoxicinamato de etilhexilo, fue aplicado a la piel a aproximadamente el doble de la dosis anterior, 0,00143 gramos por centímetro cuadrado, la cantidad total de ingrediente activo fue absorbida en la piel en una hora. Esto demuestra que se absorbe en la piel mucho menos de la sustancia química absorbente de la luz ultravioleta cuando el producto químico está contenido en la película seca, incluso aunque la formulación se aplique como un líquido.

Ejemplo 15

A1. Este ejemplo ilustra el uso y la resistencia al agua de la fórmula, de absorbentes de UV sustancialmente insolubles en agua en combinación con un sulfopoliéster.

Se preparó una fase oleosa que contiene los absorbentes de UV añadiendo secuencialmente los ingredientes siguientes con agitación y calentando a aproximadamente 80 grados C.

Ingredientes	% en peso
C12-15 alquil benzoato (Finsolv® TN de Finetex, Inc.	5
Butiloctil salicilato (Hallbrite® BHB de RTD HallStar, Inc.)	2
Etilhexil metoxicinamato (Parsol® MCX de DSM)	7,5
Octacrileno (Parsol 340 de DSM)	2,39
Octilsalicilato (Eusolex® OS de Merck)	5
Avobenzona (Parsol® 1789 de DSM)	3
Miristato de miristilo (Crodamol® MM, Croda)	3
Estearato de glicerilo (Cutina® GMS V, Cognis)	3
Alcohol cetearílico (Lanette® O, Cognis)	1

Después se preparó una fase acuosa combinando primero el agua y todos los ingredientes excepto el polímero AQ y calentando a aproximadamente 75 grados C.

Agua desmineralizada	60,02
Sulfopoliéster dispersable en agua Eastman AQ® 38S	2
Glicerina	3
EDTA disódico (agente quelante Versene® NA2 de Dow)	0,05
Cetil fosfato potásico (Amphisol K®, DSM)	2
Agua, hidróxido sódico (solución acuosa de NaOH al 30%)	0,04

Las pellas de polímero AQ38 se añadieron después y se siguió agitando hasta su disolución. Después se añadió la fase oleosa a la fase acuosa con agitación a alta velocidad para formar una preemulsión. Después, la mezcla caliente se homogeneizó durante 10 minutos usando un homogeneizador de rotor y estator, y luego se restableció la agitación lenta hasta que la emulsión se enfrió a temperatura ambiente. Después se agitó el conservante en la solución.

Mezcla conservante (Phenonip® de Clariant).

Se comprobó el pH y se ajustó en caso necesario con hidróxido sódico, entre 6 y 7.

A2. Se preparó un testigo de loción para protección solar que era idéntica a la anterior, pero en la que el polímero Eastman AQ38 fue reemplazado por agua.

ES 2 335 447 T3

Ejemplo 16

B. Este ejemplo ilustra el uso y la resistencia al agua en la fórmula de un absorbente de UV soluble en agua en combinación con un sulfopoliéster.

Se preparó una fase oleosa que contiene los absorbentes de UV solubles en aceite añadiendo secuencialmente los ingredientes que siguen, con agitación y calentando a aproximadamente 75 grados C.

Ingrediente (nombre INCI)	% en peso
Benzoato de alquilo C12-15	4,89
Etilhexil metoxicinamato	7,34
Octocrileno	2,74
Avobenzona	2,94
Naftoato de dietilhexilo (Corapan®, TQ, Symrise GmbH and Co.)	2,94
Miristato de miristilo	2,94
Estearato de glicerilo	2,94
Alcohol cetearílico	0,98

También se preparó una fase acuosa combinando los ingredientes que se indican más abajo, incluyendo el absorbente de UV soluble en agua. Primero se preparó una dispersión de polímero Eastman AQ38 calentando en primer lugar una parte del agua (4,57%) a 70 grados C, añadiendo después las pellas de polímero Eastman AQ38 (Poliéster 5) y agitando hasta que las pellas se disolvieron. El resto del agua y los demás ingredientes se añadieron después secuencialmente y se disolvieron para formar una dispersión clara, usando la solución de hidróxido sódico final para ajustar el pH en 6,1.

Ingrediente (nombre INCI)	% en peso
Agua	57,16
Benzofenona 4 (Uvinul® MS-40 de BASF, Inc.)	4,89
Glicerina	2,94
EDTA disódico	0,05
Cetil fosfato potásico	1,96
Conservante (Phenonip® de Clariant Inc.)	0,98
Poliéster 5 (Sulfopoliéster dispersable en agua Eastman AQ® 38S)	1,96
Agua, hidróxido sódico (solución al 30%)	2,35

La fase oleosa caliente (80°C) se vertió en la fase acuosa caliente (70°C) con una agitación rápida. La mezcla de emulsión combinada fue después homogeneizada mezclando a 3000 rpm durante 10 minutos en un aparato Janke and Kunkel IKA-Labortechnik Ultra-Turrax, modelo T-50, que tiene un diámetro de cabezal de mezclado de 4,5 cm y una abertura de rendija de 0,2 cm. La emulsión de aceite en agua resultante tenía un pH de 6,2.

Las muestras de fórmula de loción para protección solar fueron enviadas para las pruebas del factor SPF al laboratorio independiente de pruebas clínicas, AMA Laboratories, New City, NY. Usando protocolos de la FDA, realizaron pruebas ciegas sobre cinco sujetos usando las fórmulas remitidas para SPF estático (antes de exponer al agua a ningún sujeto) y para SPF de resistencia al agua muy alta (Very Water Resistant SPF) (después de que los sujetos recibiesen cuatro inmersiones en agua de 20 minutos con periodos de secado al aire después de cada inmersión en agua). El porcentaje de retención del SPF después de la exposición al agua se calculó dividiendo el SPF de resistencia al agua muy alta por el SPF estático, y multiplicando después el resultado por 100. Se cree que este valor simula la protección del SPF que se puede esperar después de aplicar una fórmula para protección solar, dejarla secar y exponerla después al agua como consecuencia de la sudoración o el baño.

Se presentan los resultados de las pruebas *in vivo* para las lociones de protección solar en la tabla que sigue. Como comparación se incluye un protector solar comercial con un factor SPF de 30 comercializado en 2006, de un importante suministrador de EE.UU., anunciado como resistente al agua con protección contra UVA.

ES 2 335 447 T3

Composición del Ejemplo	SPF estático	SPF VWR*	% de retención del SPF
A1	30,8	29,2	94,8
A2 (testigo)	29,2	27,2	93,2
B	31,3	28,8	92,0
Loción comercial con SPF 30	30,8	28,7	93,2

* VWR: protocolo Very Water Resistant (muy resistente al agua) .

Obsérvese que todos, excepto el testigo, tenían un SPF estático elevado, y todos tenían muy buena retención del SPF después de la exposición al agua en el protocolo muy resistente al agua (VWR). Incluso la fórmula del Ejemplo B que contiene una parte significativa de un absorbente de UV soluble en agua (Benzofenona 4) proporcionó un SPF VWR y un % de retención del SPF excelentes.

REIVINDICACIONES

1. Una composición para la absorción de la radiación solar, que comprende:

- a) un polímero de sulfopoliéster;
- b) un agente tensioactivo de éster fosfato o una mezcla de agentes tensioactivos de éster fosfato; y
- c) un compuesto absorbente de la luz ultravioleta.

2. La composición según la reivindicación 1ª, en la que la composición es una emulsión que tiene una fase oleosa en una cantidad de 15 a 50%, y en donde dicho agente tensioactivo es menos del 10% del peso de la fase oleosa.

3. La composición según la reivindicación 2ª, en la que la cantidad de sulfopoliéster es de 1% a 5%, basado en el peso total de la composición.

4. La composición según la reivindicación 1ª, en la que el agente tensioactivo incluye al menos uno de los componentes alcohol cetearílico, dicetil fosfato, ceteth-10 fosfato y cetil fosfato.

5. La composición según la reivindicación 1ª, que comprende además un plastificante elegido entre el grupo que consiste en propilenglicol, glicerina, metil pentanodiol, butilenglicol, hexilenglicol, octanodiol, fenoxietanol, ciclohexano dimetanol, ácido glicólico, ácido láctico, ácido acético, ácido propiónico, ácido salicílico, tartrato de dietilo, citrato de trietilo, acetoxi citrato de trietilo, citrato de tributilo, triacetina, ésteres de glicerol de ácido acético y de ácido propiónico.

6. La composición según la reivindicación 1ª, que comprende además al menos un alcohol graso.

7. La composición según la reivindicación 1ª, en la que el agente tensioactivo es un agente tensioactivo que forma cristal líquido.

8. La composición según la reivindicación 1ª, en la que la composición está en forma de emulsión, pulverización, crema, loción, maquillaje y producto para el cuidado de los labios.

9. Un método para preparar una composición para la absorción de la radiación solar, que comprende:

mezclar y calentar un agente tensioactivo de éster fosfato o una mezcla de agentes tensioactivos de éster fosfato, y un compuesto absorbente de la luz ultravioleta y un aceite para formar una fase oleosa;

mezclar un polímero de sulfopoliéster y agua para formar una fase acuosa;

combinar y mezclar la fase oleosa y la fase acuosa para formar una emulsión.

10. El método según la reivindicación 9ª, en el que la fase oleosa está en una cantidad de 15% a 50%, y en el que el agente tensioactivo es menos del 10% del peso de la fase oleosa.

11. El método según la reivindicación 9ª, en el que la cantidad de sulfopoliéster es del 1% al 5% basado en el peso total de la composición.

12. El método según la reivindicación 9ª, en el que el agente tensioactivo incluye al menos uno de los componentes alcohol cetearílico, dicetil fosfato, ceteth-10 fosfato y cetil fosfato.

13. El método según la reivindicación 9ª, en el que dicha composición incluye un plastificante elegido entre el grupo consistente en propilenglicol, glicerina, metil pentanodiol, butilenglicol, hexilenglicol, octanodiol, fenoxietanol, ciclohexano dimetanol, ácido glicólico, ácido láctico, ácido acético, ácido propiónico, ácido salicílico, tartrato de dietilo, citrato de trietilo, acetoxi citrato de trietilo, citrato de tributilo, triacetina, ésteres de glicerol de ácido acético y de ácido propiónico.

14. Un método para preparar una composición para la absorción de radiación solar, que comprende mezclar un agente tensioactivo de éster fosfato o una mezcla de agentes tensioactivos de éster fosfato, un polímero de sulfopoliéster y un compuesto absorbente de la luz ultravioleta.

15. La composición según la reivindicación 1ª, para aplicación a la piel.