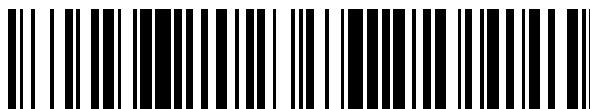


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 365**

51 Int. Cl.:

A61K 8/40 (2006.01)

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: **01.03.2011** **PCT/EP2011/053004**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.09.2011** **WO11107462**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2011** **E 11705604 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018** **EP 2542212**

54 Título: **Composiciones de protección solar**

30 Prioridad:

05.03.2010 EP 10002287

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

28.03.2018

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 2 661 365 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 y combinaciones de filtros solares especiales así como al uso de los mencionados poliuretanos y combinaciones de filtros solares para la producción de productos de protección solar.

Desde hace años, una piel bronceada es sinónimo de personas atractivas, sanas, deportistas y exitosas. Para conseguir la misma, las personas exponen su piel a la radiación solar. Sin embargo, los rayos solares actúan de forma perjudicial sobre la piel, ya que en función de la longitud de onda penetran con diferente profundidad en la piel. La radiación de longitud de onda más corta en el intervalo de UVB (longitud de onda: 280-320 nm) alcanza la capa más alta de la piel. Los rayos en el intervalo de UVB causan quemaduras solares y son responsables de un mayor riesgo de cáncer de piel. Los rayos UVA de longitud de onda más larga (longitud de onda: 320-400 nm) penetran en capas de la piel situadas a más profundidad. Conducen al daño de las fibras de colágeno y de elastina, que son de importancia fundamental para la estructura y la firmeza de la piel. Además, esto conduce a un envejecimiento prematuro de la piel (formación de pliegues y arrugas, relieve irregular de la piel, etc.). Para la protección de la piel frente a radiaciones solares se han desarrollado sustancias de filtro fotoprotector (filtro UVA y UVB, contenidos en forma de listas positivas tales como el anexo 7 del Reglamento de Productos Cosméticos), que se emplean en composiciones cosméticas y dermatológicas.

Los productos de protección solar se usan con frecuencia en vacaciones o en el tiempo de ocio 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 a agua y/o resistentes a sudor. La producción de tales productos se posibilita gracias al uso de tecnologías seleccionadas, tales como por ejemplo emulsiones de aceite en agua (W/O) o mediante el empleo de formadores de película hidrófobos, tales como por ejemplo polivinilpirrolidonas alquiladas.

La aplicación de poliuretanos en composiciones de protección solar ya se ha descrito en el estado de la técnica. El documento DE-A 10223693 describe la aplicación de un poliuretano, que se forma a partir de la poliadición de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil-1-isocianato y alcoholes polihidroxílicos, glicéridos, hidroxiésteres, derivados de silicona y/o aminas. El documento EP-A 1214929 describe la aplicación de un poliuretano formador de película, soluble en agua o dispersable 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-A 2003044364 describe el uso de poliuretanos para la mejora de la resistencia al agua de formulaciones de protección solar. El documento EP-A 2 105 124 y así como el documento WO 2002/53118 A2 describen el uso de poliuretanos especiales para la mejora de la aplicación así como la sensación en la piel con el empleo de las formulaciones de protección solar con elevado SPF.

Sin embargo, sigue existiendo el problema de que los productos de protección solar del estado de la técnica, en particular en caso de un elevado factor de protección solar (SPF), a causa del contenido con frecuencia elevado necesario de sustancias de filtro de protección solar, son difíciles de distribuir y dejan después de la aplicación una desagradable sensación cética, pegajosa en la piel. Además, el contenido en determinadas sustancias de filtro de protección solar con frecuencia está limitado por requisitos legales, de tal manera que a la consecución de un elevado SPF se plantean a este respecto límites en la selección de la composición.

Por tanto, la presente invención tiene el objetivo de desarrollar una composición de protección solar cosmética o dermatológica que presente un elevado SPF y que al mismo tiempo presente, aparte de una excelente resistencia a agua, una buena sensación en la piel, es decir, una sensación no pegajosa ni grasienta en la piel. Al mismo tiempo tampoco se deben olvidar otras propiedades importantes, tales como una aplicación sencilla, comodidad de uso así como ausencia de formación de bolitas.

Sorprendentemente se resuelve el objetivo gracias al empleo de poliuretanos especiales o dispersiones acuosas de los mismos, obtenibles mediante la reacción de uno o varios prepolímeros de poliuretano A) insolubles en agua, no dispersables en agua, con funcionalidad isocianato con uno o varios compuestos con funcionalidad amino B), caracterizados porque la composición de protección solar contiene en total del 16 al 35 % en peso de sustancias de filtro de protección solar, con respecto al peso total de la composición de protección solar y en el caso de una de estas sustancias de filtro de protección solar se trata de octocrileno que está contenido en una cantidad del 4 al 12 % en peso con respecto al peso total de la composición de protección solar.

La presente invención facilita por tanto una composición de protección solar que contiene al menos un poliuretano, obtenible mediante la reacción de uno o varios prepolímeros de poliuretano A) insolubles en agua, no dispersables en agua, con funcionalidad isocianato con uno o varios compuestos con funcionalidad amino B), comprendiendo los compuestos con funcionalidad amino B) al menos un compuesto con funcionalidad amino B2), que presenta grupos iónicos y/o ionógenos, que contiene en total del 16 al 35 % en peso de sustancias de filtro de protección solar, con respecto al peso total de la composición de protección solar y en el caso de una de estas sustancias de filtro de protección solar se trata de octocrileno que está contenido en una cantidad del 4 al 12 % en peso, con respecto al peso total de la composición de protección solar, presentando el poliuretano unidades de repetición que contienen

grupos urea.

Además, la presente invención facilita una composición de protección solar que contiene al menos un poliuretano, obtenible mediante la reacción de uno o varios prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato A), que en esencia no presentan ni grupos iónicos ni ionógenos, con uno o varios compuestos con funcionalidad amino B), comprendiendo los compuestos con funcionalidad amino B) al menos un compuesto con funcionalidad amino B2), que presenta grupos iónicos y/o ionógenos, que contiene en total del 16 al 35 % en peso de sustancias de filtro de protección solar, con respecto al peso total de la composición de protección solar, y en el caso de una de estas sustancias de filtro de protección solar se trata de octocrileno que está contenido en una cantidad del 4 al 12 % en peso con respecto al peso total de la composición de protección solar, presentando el poliuretano unidades de repetición que contienen grupos urea.

La composición de acuerdo con la invención que contiene el poliuretano así como las cantidades especiales de las sustancias de filtro de protección solar, sorprendentemente, presenta un SPF claramente mayor que la mezcla de las sustancias de filtro de protección solar en solitario, denominado en lo sucesivo efecto de refuerzo de SPF. Un aumento significativo de este tipo del factor de protección solar (SPF) mediante combinación de las sustancias de filtro de protección solar con los poliuretanos no era de esperar a partir del estado de la técnica y ofrece la ventaja de conseguir un alto SPF mediante cantidades reducidas de sustancias de filtro de protección solar de lo que sería necesario en composiciones de protección solar que contienen otras sustancias de filtro de protección solar, en particular ningún octocrileno o ningún poliuretano.

En el marco de la invención, la expresión "prepolímero de poliuretanos insoluble en agua, no dispersable en agua" significa en particular que la solubilidad en agua del prepolímero usado de acuerdo con la invención a 23 °C asciende a menos de 10 g/litro, preferentemente a menos de 5 g/litro y que el prepolímero a 23° no da ninguna dispersión estable a sedimentación en agua, en particular en agua desionizada. En otras palabras, el prepolímero se sedimenta al intentar dispersarlo en agua.

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 la cadena del prepolímero. De forma particularmente preferente, todos los extremos de cadena de un polímero presentan grupos isocianato.

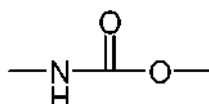
Además, el prepolímero de poliuretano A) usado de acuerdo con la invención en esencia preferentemente no presenta grupos iónicos ni ionógenos (capacitados para la formación de grupos iónicos), es decir, el contenido de grupos iónicos e ionógenos se encuentra de forma apropiada por debajo de 15 miliequivalentes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

Los compuestos con funcionalidad amino B) se seleccionan preferentemente a partir de aminas y/o diaminas primarias y/o secundarias. En particular, los compuestos con funcionalidad amino B) comprenden al menos una diamina. Los compuestos con funcionalidad amino B) se seleccionan de compuestos con funcionalidad amino B2), que presentan grupos iónicos o ionógenos, y dado el caso compuestos con funcionalidad amino B1), que no presentan grupos iónicos o ionógenos.

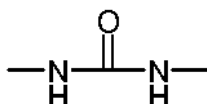
De acuerdo con la invención, los compuestos con funcionalidad amino B) comprenden al menos un compuesto con funcionalidad amino B2) que presenta grupos iónicos y/o ionógenos (formadores de iones). De forma particularmente preferente se usa como grupo iónico y/o ionógeno el grupo sulfonato o ácido sulfónico, aún más preferentemente el grupo sulfonato sódico.

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

Por consiguiente, son poliuretanos en el sentido de la invención los compuestos poliméricos que presentan al menos dos, preferentemente al menos tres unidades de repetición que contienen grupos uretano:



y, debido a la producción, también unidades de repetición que contienen grupos urea:



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

En el caso de las composiciones de protección solar de acuerdo con la invención se trata preferentemente de composiciones que contienen agua, es decir, acuosas, en las que el poliuretano está presente de forma dispersada, es decir, en esencia no disuelto. El agua forma en general, aparte de otros medios líquidos opcionalmente presentes, tales como por ejemplo disolventes, el constituyente principal (>50 % en peso) de los medios de dispersión con respecto a la cantidad total de los medios de dispersión líquidos en las composiciones cosméticas de acuerdo con la invención, dado el caso 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) de menos del 80 % en peso, preferentemente de menos del 55 % en peso, aún más preferentemente de menos del 40 % en peso con respecto a la composición de protección solar.

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) de menos del 10 % en peso, preferentemente de menos del 3 % en peso, aún más preferentemente de menos del 1 % en peso con respecto a la dispersión de poliuretano acuosa.

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

Los prepolímeros de poliuretano no solubles en agua y no dispersables en agua, con funcionalidad isocianato usados de acuerdo con la invención en esencia no presentan ni grupos iónicos ni ionógenos. La insolubilidad en agua o la ausencia de capacidad de dispersión en agua se refiere a agua desionizada sin adición de tensioactivos. En el marco de la presente invención, esto significa que la proporción de los grupos iónicos y/o 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 prepolímero de poliuretano A), preferentemente a menos de 5 miliequivalentes, de forma particularmente preferente a menos de un miliequivalente y de forma muy particularmente preferente a menos de 0,1 miliequivalentes por 100 g de prepolímero de poliuretano A).

En el caso de grupos iónicos y/o ionógenos ácidos, el índice de acidez del prepolímero de forma apropiada se encuentra por debajo de 30 mg KOH/g de prepolímero, preferentemente por debajo de 10 mg KOH/g de prepolímero. 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 se va a examinar (medición de acuerdo con la norma DIN EN ISO 211). Los ácidos neutralizados, es decir, las correspondientes sales, de forma natural no presentan ningún índice de acidez o un índice de acidez reducido. En este caso de acuerdo con la invención es decisivo el índice de acidez del correspondiente ácido libre.

Los prepolímeros A) usados para la preparación de los poliuretanos se pueden obtener preferentemente mediante la reacción de uno o varios polioles, seleccionados del grupo que se compone de polioléteres, poliolicarbonatos, poliéter-policarbonato-polioles y/o poliolésteres y poliisocianatos, tal como se explica más adelante.

Los poliuretanos contenidos en las composiciones de protección solar de acuerdo con la invención contienen, a través del prepolímero A), por consiguiente, preferentemente al menos una secuencia que se selecciona del grupo compuesto 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 que contienen grupos éter y/o grupos carbonato o grupos éster. Los poliuretanos pueden contener por ejemplo en exclusiva secuencias de poliéter o en exclusiva secuencias de policarbonato o en exclusiva secuencias de poliéster. Pero pueden presentar también secuencias tanto de poliéter como de policarbonato, tal como se forman por ejemplo durante la preparación de poliolicarbonatos con uso de poliéterdioles, tal como se describe más adelante aún de forma más detallada. Adicionalmente pueden presentar secuencias de poliéter-policarbonato, que se desprenden del uso de los poliéter-policarbonato-polioles, tal como se describe más adelante con más detalle.

Se obtienen poliuretanos particularmente preferentes mediante el uso de polioléteres poliméricos y/o poliolicarbonatos poliméricos y/o poliéter-policarbonato-polioles o poliolésteres, que presentan en cada caso pesos moleculares promedio en número de, con preferencia, aproximadamente 400 a aproximadamente 6000 g/mol (aquí y en las siguientes indicaciones de peso molecular determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a patrón de poliestireno en tetrahidrofurano a 23 °C). Su uso durante la preparación de los poliuretanos o prepolímeros de poliuretano conduce mediante reacción con poliisocianatos a la formación de las correspondientes secuencias de poliéter y/o policarbonato y/o poliéter-policarbonato o secuencias de poliéster en los poliuretanos con el correspondiente peso molar de estas secuencias. Son particularmente preferentes de acuerdo con la invención poliuretanos que se obtienen a partir de poliéter-dioles poliméricos y/o policarbonato-dioles poliméricos y/o poliéter-policarbonato-polioles o poliolésteres con estructura lineal.

Los poliuretanos de acuerdo con la invención preferentemente son en esencia moléculas lineales, sin embargo, también pueden estar ramificados, lo cual es menos preferente.

El peso molecular promedio en número de los poliuretanos usados preferentemente de acuerdo con la invención asciende por ejemplo a aproximadamente a 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.

- 5 Los poliuretanos o las dispersiones de poliuretano que se van a emplear de acuerdo con la invención preferentes se pueden obtener al prepararse

A) prepolímeros con funcionalidad isocianato de

- A1) poliisocianatos orgánicos,
- 10 A2) polioles poliméricos, preferentemente con pesos moleculares promedio en número de 400 a 8000 g/mol (aquí y en las siguientes indicaciones de peso molecular determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a patrón de poliestireno en tetrahidrofurano a 23 °C), preferentemente de 400 a 6000 g/mol y de forma particularmente preferente de 600 a 3000 g/mol y funcionalidades OH de preferentemente 1,5 a 6, más preferentemente de 1,8 a 3, de forma particularmente preferente de 1,9 a 2,1,
- 15 A3) dado el caso compuestos con funcionalidad hidroxil con pesos moleculares de preferentemente 62 a 399 g/mol y
- A4) dado el caso agentes de hidrofiliación no iónicos
- y
- al hacer reaccionar

- 20 B) sus grupos NCO libres entonces completa o parcialmente

con uno o varios compuestos con funcionalidad amino B), tales como aminas y/o diaminas primarias y/o secundarias.

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

- 25 De forma particularmente preferente se realiza en la etapa B) la reacción con una diamina o con varias diaminas con prolongación de cadena. A este respecto se pueden añadir adicionalmente aminas monofuncionales como terminadores de cadena para el control del peso molecular.

- 30 Como componente B) se pueden usar en particular aminas, que no presentan grupos iónicos o ionógenos, tales como grupos hidrofiliantes de forma aniónica (en lo sucesivo componente B1)) junto con aminas que presentan grupos iónicos o ionógenos, tales como en particular grupos hidrofiliantes de forma aniónica (en lo sucesivo componente B2)).

- 35 Preferentemente, en la etapa B) de la reacción del prepolímero se hace reaccionar una mezcla del componente B1) y el componente B2). Mediante el uso del componente B1) se puede generar una elevada masa molar sin que aumente la viscosidad del prepolímero con funcionalidad isocianato preparado previamente en un grado que se contrapondría a un procesamiento. Mediante el uso de la combinación de los componentes B1) y B2) se puede ajustar un equilibrio óptimo entre hidrofilia y longitud de cadena y, por tanto, una sensación agradable en la piel.

- 40 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 se ha hecho reaccionar en la etapa B). Los poliuretanos usados de acuerdo con la invención presentan dado el caso adicionalmente componentes no iónicos para la hidrofiliación. De forma particularmente preferente, en los poliuretanos usados de acuerdo con la invención para la hidrofiliación están contenidos en exclusiva grupos sulfonato que se introducen a través de las correspondientes diaminas como componente B2) en el poliuretano.

- 45 Para conseguir una buena estabilidad a la sedimentación, el tamaño de partícula promedio en número de las dispersiones especiales de poliuretano se encuentra preferentemente en menos de 750 nm, de forma particularmente preferente en menos de 500 nm, determinado mediante espectroscopía de correlación de láser después de dilución con agua desionizada (aparato: Malvern Zetasizer 1000, Malvern Inst. Limited).

- 50 El contenido de 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 del 30 al 65, de forma particularmente preferente del 40 al 60 % en peso. Los contenidos de sólidos se establecen mediante calentamiento de una muestra pesada a 125 °C hasta la constancia de peso. Con la constancia de peso se calcula

mediante una nueva pesada de la muestra el contenido de sólidos.

Preferentemente, estas dispersiones de poliuretano presentan menos del 5 % en peso, de forma particularmente 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 menor.

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

10 Son ejemplos de tales poliisocianatos adecuados 1,4-butilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), isoforonadiisocianato (IPDI), 2,2,4 y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos o sus mezclas con un contenido discrecional de monómeros, 1,4-ciclohexilendiisocianato, 4-isocianatometil-1,8-octandiisocianato (nonantriisocianato), 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, 2,2'- y/o 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato, 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 (lisinadiisocianatos) con grupos alquilo C1-C8.

- 15 Aparte de los poliisocianatos que se han mencionado anteriormente se pueden emplear también diisocianatos modificados, que presentan una funcionalidad ≥ 2 , con estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona u oxadiazintriona así como mezclas de los mismos en partes proporcionales.

20 Preferentemente se trata de poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo que se ha mencionado anteriormente con grupos isocianato unidos en exclusiva de forma alifática o cicloalifática o mezclas de los mismos y una funcionalidad NCO media de la mezcla de 2 a 4, de forma preferente de 2 a 2,6 y de forma particularmente preferente de 2 a 2,4, de forma muy particularmente preferente de 2.

De forma particularmente preferente se emplean en A1) hexametildiisocianato, isoforonadiisocianato o los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos así como mezclas de los diisocianatos que se han mencionado anteriormente.

- 25 En A2) se emplean polioles poliméricos con un peso molecular promedio en número M_n preferentemente de 400 a 8000 g/mol, más preferentemente de 400 a 6000 g/mol y de forma particularmente preferente de 600 a 3000 g/mol. Estos presentan preferentemente una funcionalidad de OH de 1,5 a 6, de forma particularmente preferente de 1,8 a 3, de forma muy particularmente preferente de 1,9 a 2,1.

El término polioles "poliméricos" significa en el presente documento en particular que los polioles mencionados presentan al menos dos, más preferentemente al menos tres unidades de repetición unidas entre sí.

- 30 Tales polioles poliméricos son los poliolésteres, polioleracrilatos, polioleretanos, poliolerarbonatos, polioleréteres, poliesterpoliacrilatopolioles, poliuretanoliacrilatopolioles, poliuretanolipolimerpolioles, poliuretanolipolimerpolioles, poliuretanolipolimerpolioles y poliesterpoliacrilatopolioles en sí conocidos en la técnica de barnizado de poliuretanos. Estos se pueden emplear en A2) en solitario o en mezclas discrecionales entre sí.

- 35 Los poliolésteres usados preferentemente son los policondensados en sí conocidos de di- así como dado el caso tri- y tetraoles y ácidos di- así como dado el caso tri- y tetracarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas. En lugar de los poli(ácidos carboxílicos) libres se pueden usar también los correspondientes anhídridos de poli(ácidos carboxílicos) solos correspondientes ésteres de poli(ácidos carboxílicos) de alcoholes inferiores para la preparación de los poliésteres.

- 40 Son ejemplos de dioles adecuados etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles tales como polietilenglicol, además 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, butanodiol(1,3), butanodiol(1,4), hexanodiol(1,6) e isómeros, neopentilglicol o éster de neopentilglicol de ácido hidroxipivalínico, prefiriéndose hexanodiol(1,6) e isómeros, butanodiol(1,6), neopentilglicol y éster de neopentilglicol de ácido hidroxipivalínico. Además se pueden emplear también polioles tales como trimetilolpropano, glicerina, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenceno o trishidroxietilisocianurato.

- 45 Como ácidos dicarboxílicos se pueden usar 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 se pueden usar también los correspondientes anhídridos.

- 50 Siempre que la funcionalidad media del poliol que se va a esterificar sea >2 , se pueden usar adicionalmente también ácidos monocarboxílicos, tales como ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico.

Son ácidos preferentes los ácidos alifáticos o aromáticos del tipo que se ha mencionado anteriormente. Se prefieren en particular ácido adípico, ácido isoftálico y ácido ftálico.

Los ácidos hidroxicarboxílicos que se pueden usar también como participantes en la reacción durante la preparación

de un poliéster con grupos hidroxilo terminales son, por ejemplo, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxisteárico y similares. Son lactonas adecuadas caprolactona, butirolactona y homólogos. Se prefiere caprolactona.

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

- 10 Así mismo se pueden emplear como componente A2) policarbonatos que presentan grupos hidroxilo, preferentemente policarbonatodiolos, con pesos moleculares promedio en número M_n de preferentemente 400 a 8000 g/mol, preferentemente de 600 a 3000 g/mol. Estos se pueden obtener mediante reacción de derivados de ácido carbónico, tales como carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno, con polioles, preferentemente diolos.

- 15 Son ejemplos de tales diolos etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A y diolos modificados con lactona del tipo que se ha mencionado anteriormente. Preferentemente, el componente de diol contiene del 40 al 100 % en peso de hexanodiol, se prefieren 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol. Tales derivados de hexanodiol se basan en hexanodiol y presentan aparte de grupos OH terminales grupos éster o éter. Tales derivados se pueden obtener mediante reacción de hexanodiol con un exceso de caprolactona o mediante eterificación de hexanodiol consigo mismo hasta dar el di- o trihexilenglicol.

- 20 En lugar de o adicionalmente a los policarbonato diolos puros se pueden emplear también poliéter-policarbonatodiolos en A2). Los policarbonatos que presentan grupos hidroxilo preferentemente tienen una estructura lineal.

- 25 Así mismo se pueden emplear poliésteres como componente A2). Son particularmente adecuados por ejemplo los politetrametilenglicolpoliéteres en sí conocidos de la química de poliuretanos, tal como se pueden obtener mediante la polimerización de tetrahidrofurano mediante apertura de anillo catiónica.

- 30 Así mismo son poliésteres adecuados los productos de adición en sí conocidos de óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y/o epiclorhidrina en moléculas iniciadoras di- o polifuncionales. Así se pueden aplicar en particular polialquilenglicoles, tales como polietilen-, polipropilen- y/o polibutilenglicoles, en particular con los pesos moleculares preferentes que se han mencionado anteriormente.

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

- 40 Son componentes particularmente preferentes en A2) politetrametilenglicolpoliéteres y poliolicarbonatos o sus mezclas y son particularmente preferentes politetrametilenglicolpoliéteres.

En formas de realizaciones preferentes de la invención, en el caso del componente A2) por consiguiente se trata de:

- mezclas que contienen al menos un poliéster y al menos un poliolicarbonato,
- mezclas que contienen más de un poliéster o una mezcla de varios poliésteres con diferentes pesos moleculares, tratándose en particular de poli(tetrametilenglicol)poliésteres (tales como $(HO-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O)_x-H)$),
- mezclas que contienen más de un poliéster y al menos un poliolicarbonato así como
- de forma particularmente preferente poliésteres con un peso molecular promedio en número de 600 a 3000 g/mol, en particular poliésteres alifáticos a base de ácidos carboxílicos alifáticos y polioles alifáticos, en particular a base de ácido adípico y alcoholes alifáticos, tales como hexanodiol y/o neopentilglicol,

- 45 no presentando el componente A) de acuerdo con la definición en esencia ni grupos iónicos ni ionógenos.

- 50 Como componente A3) se pueden emplear 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, tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dihidroxietiléter de hidroquinona, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano) hidrogenado, trimetilolpropano, trimetiletolano, glicerina, pentaeritritol así como sus mezclas discrecionales entre sí. Son adecuados también esterdiolos del intervalo mencionado de peso molecular, tales como éster de ácido α -hidroxibutil- ϵ -hidroxio-caproico, éster de ácido ω -hidroxihexil- γ -hidroxibutírico, éster de (β -hidroxietilo) de ácido adípico o éster de bis(β -hidroxietilo) de ácido tereftálico.

- 55 Además se pueden emplear como componente A3) también compuestos que contienen grupos hidroxilo reactivos

con isocianato monofuncionales. Son ejemplos de tales compuestos monofuncionales etanol, n-butanol, monobutiléter de etilenglicol, monometiléter de dietilenglicol, monobutiléter de dietilenglicol, monometiléter de propilenglicol, monoetiléter de dipropilenglicol, monometiléter de tripropilenglicol, monopropiléter de dipropilenglicol, monobutiléter de propilenglicol, monobutiléter de dipropilenglicol, monobutiléter de tripropilenglicol, 2-etilhexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol.

En una forma de realización preferente de la invención, el poliuretano usado de acuerdo con la invención contiene 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 el componente A3) no se usa para la preparación del poliuretano.

Como componente A4) se usa para la preparación de los poliuretanos usados de acuerdo con la invención dado el caso uno o varios agentes de hidrofiliación no iónicos en particular reactivos con isocianato. Los agentes de hidrofiliación usados como componente A4) son en particular distintos de los componentes A2) y A3).

Son compuestos hidrofiliantes no iónicos adecuados como componente A4) por ejemplo polioxialquilenéteres, que disponen de grupos reactivos con isocianato, tales como grupos hidroxilo, amino o tiol. Se prefieren poli(óxido de alquilen)polieteralcoholes monohidroxifuncionales, que presentan como media estadística de 5 a 70, preferentemente de 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula, tal como se pueden obtener de forma en sí conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, Verlag Chemie, Weinheim pág. 31-38). Estos son o bien éteres de poli(óxido de etileno) puros o éteres de poli(óxido de alquilen) mixtos, conteniendo al menos el 30 % en moles, preferentemente al menos el 40% en moles con respecto a todas las unidades de óxido de alquilen contenidas en unidades de óxido de etileno.

Son compuestos no iónicos particularmente preferentes los poliéteres de poli(óxido de alquilen) mixtos monofuncionales que presentan del 40 al 100 % en moles de unidades de óxido de etileno y del 0 al 60 % en moles de unidades de óxido de propileno.

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

Los óxidos de alquilen adecuados para la reacción de alcoxilación son en particular óxido de etileno y óxido de propileno que se pueden emplear en un orden discrecional o también mezclados en la reacción de alcoxilación. El componente B) se selecciona preferentemente de amina y/o diaminas primarias o secundarias. En particular comprende diaminas. El componente B) puede presentar en particular aminas, que no presentan grupos iónicos o ionógenos, tales como grupos hidrofiliantes de forma aniónica (en lo sucesivo componente B1)) junto con aminas que presentan grupos iónicos o ionógenos, tales como en particular grupos hidrofiliantes de forma aniónica (en lo sucesivo componente B2)). Preferentemente se hace reaccionar en la etapa B) de la reacción del prepolímero una mezcla del componente B1) y del componente B2).

Por ejemplo, se pueden emplear como componente B1) di- o poliaminas orgánicas tales como por ejemplo 1,2-etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isofoconadiamina, mezcla de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2-metilpentametildiamina, dietilentriamina, 4,4-diaminodiciticlohexilmetano, hidrazina hidrato y/o dimetiletildiamina.

Además se pueden emplear como componente B1) también compuestos que presentan aparte de un grupo amino primario también grupos amino secundarios o aparte de un grupo amino (primario o secundario) también grupos OH. Son ejemplo de esto aminas primarias/secundarias, tales como dietanolamina, 3-amino-1-metilaminopropano, 3-amino-1-etilaminopropano, 3-amino-1-ciclohexilaminopropano, 3-amino-1-metilaminobutano, alcanolaminas tales como N-aminoetilanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol, neopentanolamina.

Además se pueden emplear como componente B1) también compuestos de amina reactivos con isocianato monofuncionales, tales como por ejemplo metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, N-metilaminopropilamina, dietil(metil)aminopropilamina, morfolina, piperidina, o derivados sustituidos adecuados de los

mismos, amidamina de aminas diprimarias y ácidos monocarboxílicos, monocetima de aminas diprimarias, aminas primarias/terciarias, tales como N,N-dimetil-aminopropilamina. Preferentemente se emplea como componente B1) 1,2-etilendiamina, bis(4-aminociclohexil)metano, 1,4-diaminobutano, isoforonadiamina, etanolamina, dietanolamina y dietilentriamina.

- 5 De acuerdo con la invención, el componente B) comprende al menos un componente B2). Los compuestos hidrofílicos de forma aniónica adecuados como componente B2) contienen preferentemente un grupo ácido sulfónico o sulfonato, de forma particularmente preferente un grupo sulfonato sódico. Los compuestos hidrofílicos de forma aniónica adecuados como componente B2) son en particular las sales de metal alcalino de los ácidos mono- y diaminosulfónicos. Son ejemplos de tales agentes de hidrofílicación aniónicos las sales del ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico, ácido etilendiamin-propil -o-butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamin-β-etilsulfónico o taurina. Además se puede usar la sal del ácido ciclohexilaminopropanosulfónico (CAPS) del documento WO-A 01/88006 como agente de hidrofílicación aniónico.

- 10 Los agentes de hidrofílicación aniónicos B2) particularmente preferentes son aquellos que contienen grupos sulfonato como grupos iónicos y dos grupos amino, tales como las sales del ácido 2-(2-aminoetilamino)etilsulfónico y ácido 1,3-propilendiamin-β-etilsulfónico. De forma particularmente preferente, los poliuretanos usados de acuerdo con la invención contienen al menos un grupo sulfonato.

- 15 Dado el caso, el grupo aniónico en el componente B2) puede ser también un grupo carboxilato o ácido carboxílico. Entonces se selecciona el componente B2) preferentemente de ácidos diaminocarboxílicos. Sin embargo, esta forma de realización es menos preferente, ya que los componentes B2) que se basan en ácido carboxílico se tienen que emplear en mayores concentraciones.

- 20 Para la hidrofílicación se pueden usar también mezclas de agentes de hidrofílicación aniónicos B2) y agentes de hidrofílicación no iónicos A4).

- 25 En una forma de realización preferente para la preparación de las dispersiones especiales de poliuretano se emplean los componentes A1) a A4) y B1) a B2) en las siguientes cantidades, sumándose las cantidades individuales siempre hasta dar 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)

- 30 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 forma particularmente preferente del 0,1 al 5 % en peso de agentes de hidrofílicación aniónicos o potencialmente aniónicos B2).

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

- 35 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)

- 40 del 0,1 al 15 % en peso de la suma de los componentes componente A4) y/o B2), usándose con respecto a las cantidades totales de los componentes A1) a A4) y B1) a B2) de forma particularmente preferente del 0,2 al 4 % en peso de agentes de hidrofílicación aniónicos o potencialmente aniónicos B2).

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

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

- 45 del 65 al 85 % en peso de A2),

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 forma particularmente preferente del 0,5 al 3,0 % en peso de agentes de hidrofílicación aniónicos o potencialmente aniónicos de B2).

- 50 La preparación de las dispersiones de poliuretano se puede llevar a cabo en uno o varios pasos en una reacción

homogénea o de varios pasos, parcialmente en fase dispersa. Después de la poliadición llevada a cabo por completo o parcialmente de A1) a A4) se realiza preferentemente una etapa de dispersión, emulsión o solución. A continuación se realiza dado el caso otra poliadición o modificación en fase dispersa.

- 5 A este respecto se pueden usar todos los procedimientos conocidos por el estado de la técnica tales como por ejemplo procedimientos de mezcla de prepolímero, procedimientos de acetona o procedimientos de dispersión de masa fundida. Preferentemente se aplica el procedimiento de acetona.

- 10 Para la preparación según el procedimiento de acetona habitualmente se disponen los constituyentes A2) a A4) y el componente de poliisocianato A1) para la preparación de un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato completa o parcialmente y se diluyen dado el caso con un disolvente miscible con agua pero inerte frente a grupos isocianato y se calienta hasta temperaturas en el intervalo de 50 a 120 °C. Para acelerar la reacción de adición de isocianato se pueden emplear los catalizadores conocidos en la química de poliuretanos.

- 15 Son disolventes adecuados los disolventes alifáticos con funcionalidad ceto habituales tales como acetona, 2-butanona, que se pueden añadir no solo al comienzo de la preparación, sino dado el caso en parte también posteriormente. Se prefieren acetona y 2-butanona, se prefiere en particular acetona. Es posible también la adición de otros disolventes sin grupos con reactividad isocianato, sin embargo no se prefiere.

A continuación se añaden mediante dosificación los constituyentes de A1) a A4) que dado el caso aún no se han añadido al comienzo de la reacción.

- 20 En la preparación del prepolímero de poliuretano de A1) a A4), la relación de cantidad de sustancia de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato en general asciende a de 1,05 a 3,5, preferentemente de 1,1 a 3,0, de forma particularmente preferente de 1,1 a 2,5.

La reacción de los componentes A1) a A4) hasta dar el prepolímero se realiza parcialmente o por completo, pero preferentemente por completo. Así se obtienen prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato libres, en sustancia o en solución.

- 25 En la etapa de neutralización para la transformación parcial o completa de grupos potencialmente aniónicos en grupos aniónicos se emplean bases tales como aminas terciarias, por ejemplo trialkilaminas con 1 a 12, preferentemente 1 a 6 átomos de C, de forma particularmente preferente de 2 a 3 átomos de C en cada resto alquilo o, de forma muy particularmente preferente, bases de metal alcalino tales como los correspondientes hidróxidos.

No se prefiere el uso de aminas orgánicas.

- 30 Como agente de neutralización se pueden emplear preferentemente bases inorgánicas, tales como solución acuosa de amoníaco o hidróxido de sodio o potasio.

Se prefiere hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

- 35 La cantidad de sustancia de las bases asciende a del 50 al 125 % en moles, preferentemente entre el 70 y el 100 % en moles de la cantidad de sustancia de los grupos ácido que se van a neutralizar. La neutralización se puede realizar también simultáneamente con la dispersión, al contener el agua de dispersión ya el agente de neutralización. A continuación, en otra etapa del procedimiento, en caso de que no haya ocurrido o solo haya ocurrido parcialmente, se disuelve el prepolímero obtenido con ayuda de cetonas alifáticas, tales como acetona o 2-butanona.

La reacción de los componentes A1) a A4) hasta dar el prepolímero se realiza parcialmente o por completo, pero preferentemente por completo. Así se obtienen prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato libres en sustancia o en solución.

- 40 En la prolongación de cadena en el paso B), los componentes con funcionalidad NH₂ y/o NH se hacen reaccionar con los grupos isocianato aún restantes del prepolímero. Preferentemente se lleva a cabo la prolongación/terminación de cadena antes de la dispersión en agua.

- 45 Son componentes B) adecuados para la prolongación de cadena en particular di- o poliaminas orgánicas B1) tales como por ejemplo etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isofoforonadiamina, mezcla de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-tetrametilhexametildiamina, 2-metilpentametildiamina, dietilentriamina, diaminodiclohexilmetano y/o dimetiletildiamina.

- 50 Además se pueden emplear también compuestos B1) que presentan aparte de un grupo amino primario también grupos amino secundarios o aparte de un grupo amino (primario o secundario) también grupos OH. Son ejemplos de esto aminas primarias/secundarias, tales como dietanolamina, 3-amino-1-metilaminopropano, 3-amino-1-etilaminopropano, 3-amino-1-ciclohexilaminopropano, 3-amino-1-metilaminobutano, alcanolaminas tales como N-aminoetilanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol, neopentanolamina para la prolongación o terminación de cadena.

Para la terminación de cadena se usan habitualmente aminas B1) con un grupo reactivo frente a isocianatos, tales

- como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, N-metilaminopropilamina, dietil(metil)aminopropilamina, morfolina, piperidina o derivados sustituidos adecuados de los mismos, amidaminas con aminas diprimarias y ácidos monocarboxílicos, monocetima de aminas diprimarias, aminas primarias/terciarias tales como N,N-dimetilaminopropilamina.
- 5 Si se emplean para la prolongación de cadena agentes de hidrofiliación aniónicos de forma correspondiente a la definición B2) con grupos NH_2 o NH , la prolongación de cadena de los prepolímeros se realiza preferentemente antes de la dispersión.
- 10 El grado de prolongación de cadena, es decir, la relación de equivalentes de grupos reactivos con NCO de los compuestos empleados para la prolongación de cadena y la terminación de cadena a grupos NCO libres del prepolímero se encuentra en general entre el 40 y el 150 %, preferentemente entre el 50 y el 110 %, de forma particularmente preferente entre el 60 y el 100 %.
- 15 Los componentes amínicos B1) y B2) se pueden emplear dado el caso en forma diluida en agua o disolvente en el procedimiento de acuerdo con la invención en solitario o en mezclas, siendo posible básicamente cualquier orden de adición.
- Cuando se usan agua o disolventes orgánicos como diluyente, el contenido de diluyente en el componente empleado en B) para la prolongación de cadena asciende preferentemente a del 40 al 95 % en peso.
- 20 La dispersión se realiza preferentemente después de la prolongación de cadena. Para esto, el polímero de poliuretano disuelto y prolongado en la cadena dado el caso con intensa cizalla, tal como por ejemplo intensa agitación, se introduce en el agua de dispersión o a la inversa se agita el agua de dispersión a las soluciones de polímero de poliuretano con prolongación de cadena. Preferentemente se pone el agua en el prepolímero de poliuretano con prolongación de cadena disuelto.
- El disolvente aún contenido en las dispersiones después de la etapa de dispersión habitualmente se retira mediante destilación a continuación. Así mismo es posible una retirada ya durante la dispersión.
- 25 El contenido residual de disolventes orgánicos en las dispersiones de poliuretano preparadas de este modo típicamente asciende 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 típicamente a menos de 8,0, preferentemente menos de 7,5 y se encuentra de forma particularmente preferente entre 5,5 y 7,5.
- 30 Ventajosamente, las composiciones de protección solar en el sentido de la presente invención pueden estar presentes 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 que se ha descrito anteriormente y en particular del 0,5 al 10 % en peso en cada caso con respecto al peso total de la composición.
- 35 La composición de protección solar de acuerdo con la invención, que contiene el poliuretano que se ha descrito anteriormente o su dispersión acuosa, debe cumplir las propiedades que se han mencionado anteriormente del agente de protección solar. La composición de protección solar de acuerdo con la invención queda después de la aplicación de forma natural al menos en parte sobre la piel y se diferencia, por tanto, por ejemplo de productos cosméticos que se retiran después del uso sobre la piel, tales como por ejemplo máscaras faciales cosméticas y productos de limpieza, tales como jabones etc. La composición de protección solar de acuerdo con la invención
- 40 tampoco comprende además en general ningún agente para el cuidado del cabello, composiciones de maquillaje tales como pintura, ningún lápiz labial de maquillaje ni ninguna laca de uñas o similares.
- En el sentido de las presentes invenciones, las composiciones de protección solar se diferencian en particular por su consistencia: crema (viscosa), loción y leche (fluida), gel (semisólida) así como formulaciones muy fluidas, tales como por ejemplo pulverizador, bálsamo y soluciones acuosas.
- 45 Las composiciones de protección solar pueden estar presentes, por ejemplo, en forma de emulsión de aceite en agua, agua en aceite, agua en silicona, silicona en agua, aceite en agua en aceite, agua en aceite en agua.
- Las composiciones de protección solar pueden además esponjarse con un gas propelente.
- 50 Las emulsiones que se han descrito anteriormente pueden estar estabilizadas por ejemplo mediante emulsionante O/W, W/O o W/Si, espesantes (tales como por ejemplo hidrodispersión) o sólidos (tales como por ejemplo emulsión de Pickering).
- Las composiciones de protección solar pueden contener uno o varios emulsionantes o agentes con actividad superficial.

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

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

5 Entre los emulsionantes no iónicos se encuentran por ejemplo:

- a) ésteres de ácidos grasos parciales y ésteres de ácidos grasos de alcoholes polihidroxílicos y sus derivados etoxilados
- b) alcoholes grasos y ácidos grasos etoxilados
- c) aminas grasas, amidas de ácidos grasos, alcanolaminas de ácidos grasos etoxilados
- 10 d) alquilfenolpoliglicoléteres (por ejemplo, Tritón® X)
- e) éteres de alcohol graso etoxilados.

Son emulsionantes O/W no iónicos particularmente ventajosos alcoholes grasos o ácidos grasos etoxilados, preferentemente estearato de PEG-100, estearato de PEG-40, estearato de PEG-50, cetareth-20, ceteth-20, estareth-20, cetareth-12, ceteth-12, estareth-12, ésteres de mono-, oligo- o polisacáridos con ácidos grasos, preferentemente cetarilglucósido, diestearato de metilglucosa, monoestearato de glicerilo (autoemulsionante), éster de sorbitano tal como por ejemplo estearato de sorbitano (Tween® 20 y Tween® 60 de la empresa Uniqema), palmitatos de sorbitano (Span® 40, Uniqema), citrato de glicerilostearilo, ésteres de sacarosa tales como estearato de sacarosa, sesquiestearato de PEG-20 metilglucosa) ésteres de ácidos dicarboxílicos del alcohol graso (tartrato de dimiristilo).

20 Son emulsionantes aniónicos ventajosos los jabones (por ejemplo, sales de sodio o trietanolamina del ácido esteárico o palmítico), ésteres del ácido cítrico, tales como estearato citrato de glicerilo, sulfatos de alcohol graso así como ésteres de ácido mono-, di- y trialquilfosfórico y sus etoxilatos.

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

25 Entre los emulsionantes anfóteros se encuentran, por ejemplo:

- a) ácidos alquilamininoalcanocarboxílicos
- b) betainas, sulfobetainas
- 30 c) derivados de imidazolina.

Además, existen emulsionantes de origen natural a los que pertenecen cera de abeja, lanolina, lecitina y esteroides.

Como coemulsionantes adecuados para las emulsiones O/W de acuerdo con la invención se pueden emplear alcoholes grasos con 8 a 30 átomos de carbono, ésteres de monoglicerina 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 35 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.

40 Son coemulsionantes particularmente ventajosos monoestearato de glicerilo, monooleato de glicerilo, monoestearato de diglicerilo, monoisoestearato de sorbitano, diestearato de sacarosa, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol behenílico, alcohol isobehenílico y polietilenglicol(2)esteariléter (estareth-2).

En el sentido de la presente invención puede ser ventajoso usar otros emulsionantes. Así se puede aumentar adicionalmente por ejemplo la resistencia al agua de las preparaciones de acuerdo con la invención de este modo.

45 Son emulsionantes adecuados, por ejemplo, alquilmeticoncopoliol y alquildimeticoncopoliol, en particular cetildimeticoncopoliol, laurilmeticoncopoliol, emulsionantes W/O tales como estearato de sorbitano, estearato de glicerilo, estearato de glicerol, oleato de sorbitano, lecitina, isoestearato de glicerilo, 3-oleato de poliglicerilo, 3-diisoestearato de poliglicerilo, aceite de ricino hidrogenado PEG-7, 4-isoestearato de poliglicerilo, polímero reticulado de acrilato/acrilato de alquilo C₁₀₋₃₀, isoestearato de sorbitano, poloxámero 101, 2-dipolihidroxiestearato de poliglicerilo, 3-diisoestearato de poliglicerilo, 4-dipolihidroxiestearato de poliglicerilo, dipolihidroxiestearato de PEG-30, 3-diisoestearato de diisoestearoilpoliglicerilo, diestearato de glicol y 3-dipolihidroxiestearato de poliglicerilo.

Las composiciones de acuerdo con la invención, tales como en particular las composiciones O/W pueden contener ventajosamente espesantes de la fase acuosa. Son espesantes ventajosos:

- homo- o copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico reticulados o no reticulados. A esto pertenecen homopolímeros reticulados del ácido acrílico o ácido acrílico, copolímeros de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y monómeros que se derivan de otros monómeros de acrílico o vinilo, tales como acrilatos de 55

alquilo C₁₀₋₃₀, metacrilatos de alquilo C₁₀₋₃₀, acetato de vinilo y vinilpirrolidonas.

- polímeros espesantes de origen natural, por ejemplo a base de celulosa, goma guar, xantana, escleroglucano, goma gellan, rhamsan y goma karaya, alginatos, maltodextrina, almidones y sus derivados, harina de semilla de algarrobo, ácido hialurónico, carragenano.
- 5 - polímeros no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros asociativos, por ejemplo a base de polietilenglicoles y sus derivados, o poliuretanos.
- homopolímeros o copolímeros reticulados o no reticulados a base de acrilamida o metacrilamida, tales como homopolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, copolímeros de acrilamida o metacrilamida y cloruro de metacrilatoiloxietiltrimetilamonio o copolímeros de acrilamida y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

Son espesantes particularmente ventajosos los polímeros espesantes de origen natural, homo o copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico reticulados y copolímeros reticulados de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

Son espesantes muy particularmente ventajosos goma xantana, tal como los productos ofertados con las denominaciones Keltrol® y Kelza® por la empresa CP Kelco o los productos de la empresa RHODIA con la denominación Rhodopol y goma guar, tal como los productos obtenibles con la denominación Jaguar® HP105 de la empresa RHODIA.

Son también espesantes muy particularmente ventajosos homopolímeros reticulados de ácido metacrílico o ácido acrílico que están disponibles en 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, en la empresa 3V, que están disponibles en el mercado con las denominaciones Synthalen® K, Synthalen® L y Synthalen® MS.

Son espesantes muy particularmente ventajosos los 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 vinilpirrolidonas. Tales copolímeros están disponibles por ejemplo en la empresa Lubrizol con las denominaciones Carbopol® 1342, Carbopol® 1382, Pemulen® TR1 o Pemulen® TR2 y en la empresa ISP con la denominación Ultrathix® P-100 (INCI: copolímero reticulado de ácido acrílico/VP).

Son espesantes muy particularmente ventajosos los copolímeros reticulados de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Tales copolímeros están disponibles por ejemplo en la empresa Clariant con las denominaciones Aristoflex® AVC (INCI: copolímero de acrilóildimetiltaurato de amonio/VP).

Estos espesantes están presentes en general en una concentración de aproximadamente el 0 % al 2 % en peso, preferentemente de 0 % al 1 % en peso con respecto al peso total de la composición de acuerdo con la invención.

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 de HLB ≤8 o uno o varios emulsionantes de W/O con un valor de HLB <7 y dado el caso uno o varios emulsionantes de O/W con un valor de HLB >10.

Los emulsionantes de silicona pueden seleccionarse ventajosamente del grupo que contiene alquildimeticoncopolios, tales como por ejemplo cetil PEG/PPG 10/1 dimeticoncopoliol (ABIL® EM 90 de la empresa Evonik) o lauril PEG/PPG 18/18 dimeticona (Dow Corning® 5200 de la empresa Dow Corning Ltd.) y dimeticonacopolios, tales 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.

Los emulsionantes W/O con un valor HLB <7 se pueden seleccionar ventajosamente del siguiente grupo: alcoholes grasos con 8 a 30 átomos de carbono, ésteres de monoglicerina de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C, ésteres de diglicerina de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C, éteres de monoglicerina de alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C, éteres de diglicerina de alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C así como ésteres de sorbitano de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C.

Son emulsionantes W/O particularmente ventajosos: 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 sacarosa, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol araquidílico, alcohol behenílico, alcohol isobehenílico, alcohol selaquílico, alcohol quimílico, polietilenglicol(2)esteariléter (esteareth-2), monolaurato de glicerilo, monocaprinato de glicerilo y monocaprilato de glicerilo.
- Otros posibles emulsionantes W/O se seleccionan del grupo de los compuestos 2-dipolihiidroxiestearato de poliglicerilo, dipolihiidroxiestearato de PEG-30, cetil dimeticona copoliol y 3-diisoestearato de poliglicerilo.
- Los emulsionantes O/W con un valor HLB >10 se pueden seleccionar ventajosamente al grupo que contiene lecitina, fosfato de trilaureth-4, polisorbato 20, polisorbato 60, copolímero de PEG-22-dodecilglicol, estearato de sacarosa y laurato de sacarosa.
- Para la estabilización de la emulsión W/O de acuerdo con la invención frente a sedimentación o floculación de las gotas de agua se puede emplear ventajosamente un espesante de aceite.
- Son espesantes de aceite particularmente ventajosos arcillas organomodificadas, tales 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 pirógeno hidrófobo, estando sustituidos los grupos silanol con grupos trimetilsiloxi (AEROSIL® R812 de la empresa Degussa) o (con 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 aluminio o copolímeros de estireno, tales como por ejemplo estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno, estireno-etileno/buteno-estireno o estireno-etileno/propeno-estireno.
- El 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 estabilizantes. El estabilizante puede ser, por ejemplo, cloruro sódico, cloruro de magnesio o sulfato de magnesio y sus mezclas.
- Los aceites se pueden emplear en emulsiones W/O, W/Si y O/W.
- Cuando está presente, la fase grasa de la composición de acuerdo con la invención puede contener un aceite no volátil y/o aceites y ceras volátiles. 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 forma particularmente 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 polares o no polares de origen mineral, animal, vegetal o sintético y sus mezclas.
- La fase lipídica de las emulsiones cosméticas o dermatológicas de acuerdo con la invención se puede seleccionar ventajosamente del siguiente grupo de sustancias:
- aceites minerales, ceras minerales, aceites polares, tales como triglicéridos del ácido cáprico o caprílico, además de aceites naturales tales como por ejemplo aceite de ricino;
- grasas, ceras y otros cuerpos grasos naturales y sintéticos, preferentemente ésteres de ácidos grasos con alcoholes de bajo número de C, por ejemplo con isopropanol, propilenglicol o glicerina, o ésteres de alcoholes grasos con ácidos alcanoicos de bajo número de C o con ácidos grasos; benzoatos de alquilo; aceites de silicona, tales como dimetilpolisiloxanos, dietilpolisiloxanos, difenilpolisiloxanos así como formas mixtas de los mismos.
- Los aceites polares se seleccionan ventajosamente del grupo:
- A) ésteres de ácido alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados con una longitud de cadena de 3 a 30 átomos de C y alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados con una longitud de cadena de 3 a 30 átomos de C,
- b) ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos y alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados con una longitud de cadena de 3 a 30 átomos de C.
- Tales aceites de éster se pueden seleccionar entonces ventajosamente del grupo:
- 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, eructato de oleilo, oleato de erucilo, eructato de erucilo, carbonato de dicapripip (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 benzoato de 2-feniletilo (X-Tend® 226 de ISP)

5 d) lecitinas y los triglicéridos de ácidos grasos, en concreto el éster de triglicerina de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12 a 18 átomos de C. Por ejemplo, se pueden seleccionar los triglicéridos de ácido graso 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 semilla de uva, aceite de cardo, aceite de onagra, aceite de macadamia, aceite de hueso de albaricoque, aceite de aguacate y similares.

10 e) el éter de dialquilo y los carbonato de dialquilo, son ventajosos por ejemplo éter de dicaprililo (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, tales como por ejemplo octildodecanol.

15 El aceite no volátil puede ser ventajosamente 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 y e isohexadecano.

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

20 De los aceites de silicona no volátiles se pueden indicar los polidimetilsiloxanos (PDMS), que dado el caso están fenilados, tales como la feniltrimeticona, o que están dado el caso 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.

25 Son aceites particularmente ventajosos isoestearato de 2-etilhexilo, octildodecanol, isononanoato de isotridecilo, isoeicosano, cocoato de 2-etilhexilo, benzoato de alquilo C12-15, triglicérido de caprílico/cáprico, éter de dicaprililo, aceite mineral, carbonato de dicaprililo, cocoglicéridos, dicaprilato/dicaproato de butilenglicol, poliisobuteno hidrogenado, isononanoato de cetearilo, neopentanoato de isodecilo, escualano, isoparafina C13-16.

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

En el sentido del presente documento, una cera está definida como sustancia grasa lipófila que es sólida a temperatura ambiente (25 °C) y que a una temperatura de fusión entre 30 °C y 200 °C muestra un cambio de estado reversible sólido/líquido. Por encima del punto de fusión, la cera se convierte en poco viscosa y miscible con aceites.

30 La cera se selecciona ventajosamente de los grupos de ceras naturales, tales como por ejemplo cera de algodón, cera de carnaúba, cera de candelilla, cera de esparto, cera japonesa, cera montana, cera de caña de azúcar, cera de abeja, lanolina, goma laca, microceras, ceresina, ozoquerita, cera de ouricuri, cera de fibra de corcho, ceras de lignito, ceras de zumaque, manteca de cacao o ceras sintéticas tales como ceras de parafina, ceras de polietileno, ceras producidas mediante la 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 ilquilo, derivados de alcoxi y/o ésteres de polimetilsiloxano) y sus mezclas. Las ceras pueden estar presentes en forma de dispersiones estables de partículas de cera coloidales que se pueden preparar según procedimientos conocidos, por ejemplo de acuerdo con "Microemulsions Theory and Practice", L. M. Prince Ed., Academic Press (1977), páginas 21-32.

40 Las ceras pueden estar contenidas en cantidades de 0 al 10 % en peso, con respecto al peso total de la composición y preferentemente de 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 siliconizados o aceites fluorados.

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

45 En el sentido del presente documento, un aceite volátil es un aceite que se evapora en menos de una hora con el contacto con la piel a temperatura ambiente y presión atmosférica. El aceite volátil es líquido a temperatura ambiente y posee a temperatura ambiente y presión atmosférica una presión de vapor de 0,13 a 40000 Pa (10^{-3} a 300 mg Hg), preferentemente de 1,3 a 13000 Pa (0,01 a 100 mm Hg) y de forma particularmente preferente de 1,3 a 1300 Pa (0,01 a 10 mm Hg) y un punto de ebullición de 150 a 260 °C y preferentemente de 170 a 250 °C.

50 Por un aceite de hidrocarburo se entiende un aceite que se forma en esencia por átomos de carbono y átomos de hidrógeno y dado el caso átomos de oxígeno o átomos de nitrógeno y que no contiene átomos de silicio o átomos de flúor, pudiendo estar compuesto también por átomos de carbono y átomos de hidrógeno; puede contener grupos éster, grupos éter, grupos amino o grupos amida.

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

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

- 5 El aceite de hidrocarburo líquido de acuerdo con la invención se puede seleccionar 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.

10 Son ejemplos los aceites de hidrocarburo volátiles aquellos con 8 a 16 átomos de carbono y sus mezclas, en particular alcanos C₈₋₁₆ ramificados, tales como los isoalcanos (que se denominan también isoparafinas) con 8 a 16 átomos de carbono, isododecano, isodecano, isohexadecano y por ejemplo los aceites que se ofertan con los nombres comerciales Isopars® o Permetyls®; y los ésteres de C₈₋₁₆ ramificados, tales como neopentanoato de isohexilo y sus mezclas.

Son particularmente ventajosos los aceites de hidrocarburos volátiles tales como isododecano, isodecano e isohexadecano.

- 15 El aceite siliconizado volátil de acuerdo con la invención se puede seleccionar entre los aceites siliconizados 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 forma particularmente preferente en el intervalo de 65 a 95 °C.

Por ejemplo, se mencionan los aceites siliconizados volátiles de aceites de silicona de cadena lineal o cíclicos con 2 a 7 átomos de silicio, conteniendo estas siliconas dado el caso grupos alquilo o alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono.

- 20 Son particularmente ventajosos los aceites siliconizados volátiles, tales como octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, heptametilhexiltrisiloxano, heptametiloctiltrisiloxano, hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano, dodecametilpentasiloxano y sus mezclas.

El aceite fluorado volátil en general no posee ningún punto de inflamación.

- 25 Son ejemplos de aceites fluorados volátiles nonafluoroetoxibutano, nonafluorometoxibutano, decafluoropentano, tetradecafluorohexano, dodecafluoropentano y sus mezclas.

El medio cosméticamente aceptable de la composición de acuerdo con la invención contiene agua y dado el caso un disolvente orgánico adecuado miscible cosméticamente con 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.

- 30 En el caso de una composición O/W, la proporción de agua se puede encontrar 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, la proporción de agua se encuentra en el intervalo de 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.

- 35 Los disolventes preferentes son, por ejemplo, los alcoholes alifáticos con átomos de carbono C1-4, tales como etanol e isopropanol; poliol y sus derivados tales como propilenglicol, dipropilenglicol, butilen-1,3-glicol, polipropilenglicol, éteres de glicol, tales como éter de alquilo (C1-4) de mono-, di- o tripropilenglicol o mono-, di- o trietilenglicol y sus mezclas.

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

- 45 La composición de protección solar de acuerdo con la invención contiene en total del 16 al 35 % en peso, preferentemente del 20 al 35 % en peso, de forma particularmente preferente del 20 al 30 % en peso de sustancias de filtro de protección solar con respecto al peso total de la composición de protección solar. En el caso de la cantidad indicada se trata de la suma de todas las cantidades de todas las sustancias de filtro de protección solar contenidas en la composición de protección solar de acuerdo con la invención. Las sustancias de filtro de protección solar se pueden denominar también filtros de protección solar o sustancias que median en la protección solar.

- 50 En el caso de los filtros de protección solar se trata en particular de filtros UV que filtran luz en el intervalo de longitud de onda UV, en particular de menos de 400 nm. Habitualmente se divide el intervalo de longitud de onda UV del siguiente modo:

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

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

La composición de protección solar de acuerdo con la invención puede contener en particular filtros UV-A, filtros UV-B, filtros de banda ancha y/o filtros físicos como sustancias de filtro de protección solar. La composición de protección solar de acuerdo con la invención contiene preferentemente mezclas de al menos dos de estos tipos que se han mencionado anteriormente de sustancias de filtro de protección solar. La composición de protección solar de acuerdo con la invención puede contener también varias sustancias de filtro de protección solar que se asignan a uno de estos tipos de sustancias de filtro de protección solar, es decir, por ejemplo, varios filtros UV-A y/o varios filtros UV-B. En este caso son posibles combinaciones discrecionales.

Los filtros UV empleados pueden ser solubles en aceite o solubles en agua. La siguiente lista de los filtros UV mencionados evidentemente no es limitante.

Entre los filtros UV-B cabe mencionar por ejemplo:

- (1) derivados de ácido salicílico, en particular salicilato de homomentilo, salicilato de octilo y éster de (4-isopropilbencilo) de ácido salicílico;
- (2) derivados de ácido cinámico, en particular el p-metoxycinamato de 2-etilhexilo que está disponible en la empresa Givaudan con la denominación Parsol MCX® y éster de isopentilo de ácido 4-metoxycinámico;
- (3) derivados de acrilato de β,β' -difenilo líquidos, en particular α,β' -difenilacrilato de 2-etilhexilo u octocrileno que está disponible en la empresa BASF con la denominación UVINUL N539®;
- (4) derivados de ácido p-aminobenzoico, en particular éster de (2-etilhexilo) de ácido 4-(dimetilamino)-benzoico, éster de amilo de ácido 4-(dimetilamino)benzoico;
- (5) derivados de 3-bencilidenalcanfor, en particular 3-(4-metilbenciliden)alcanfor que está disponible en el mercado en la empresa Merck con la denominación EUSOLEX 6300®, 3-bencilidenalcanfor, ácido bencilidenalcanfor sulfónico y poliacrilamidometilbencilidenalcanfor;
- (6) ácido 2-fenibencimidazol-5-sulfónico, que está disponible en Merck con la denominación EUSOLEX 232®;
- (7) derivados de 1,3,5-triazina, en particular: - 2,4,6-tris[p-(2'-etilhexil-1')oxycarbonil]anilino]-1,3,5-triazina, que se oferta por la empresa BASF con la denominación UVINUL T150® y - dioctilbutamidotriazona, que se oferta por la empresa Sigma 3V con la denominación UVASORB HEB®;
- (8) éster del ácido benzalmalónico, en particular di(2-etilhexil)éster de ácido 4-metoxibenzalmalónico y copolímero de 3-(4-(2,2-bis etoxycarbonilvinil)-fenoxi)propenil)-metoxisiloxano/dimetilsiloxano, que está disponible en la empresa Roche Vitamines con la denominación Parsol® SLX; y
- (9) las mezclas de estos filtros.

La composición de protección solar de acuerdo con la invención contiene como al menos una sustancia de filtro de protección solar, preferentemente como al menos un filtro UV-B, octocrileno en una cantidad del 4 al 12 % en peso, preferentemente del 5 al 12 % en peso, de forma particularmente preferente del 6 al 12 % en peso, de forma muy particularmente preferente del 7 al 11 % en peso, con respecto al peso total de la composición de protección solar y en una forma de realización preferente en una cantidad de 8 a 11 % en peso con respecto al peso total de la

composición de protección solar.

Como filtros UV-A cabe mencionar por ejemplo:

- (1) derivados de dibenzoilmetano, en particular el 4-(t-butil)-4'-metoxidibenzoilmetano, que se oferta por la empresa Givaudan con la denominación PARSOL 1789® y 1-fenil-3-(4'-isopropilfenil)propan-1,3-diona;
- 5 • (2) ácido benceno-1,4-[di(3-metilidenalcanfor-10-sulfónico)], neutralizado dado el caso completa o parcialmente, disponible en el mercado con la denominación MEXORYL SX® en Chimex.
- (3) éster de hexilo de ácido 2-(4'-dietilamino-2'-hidroxibenzoil)benzoico (también aminobenzofenona);
- (4) derivados de silano o poliorganosiloxanos con grupos benzofenona;
- 10 • (5) antranilatos, en particular antranilato de mentilo, que se oferta por la empresa Symrise con la denominación NEO HELIOPAN MA®;
- (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 están disponibles en el mercado en la empresa Symrise;
- 15 • (7) derivados de silicio de bencimidazolilbenzazoles que presentan sustitución de N o de benzofuranilbenzazoles, en particular:
 - 2-[1-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]-propil]-1H-bencimidazol-2-il]-benzoxazol;
 - 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']-dibenzimidazolilbenzoxazol;
 - 20 - 2-[1-(3-trimetilsilanilpropil)-1H-bencimidazol-2-il]-benzotiazol;

que están descritos en la Solicitud de Patente EP-A-1 028 120;

- (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 oferta por la empresa 3V con la denominación Uvasorb® K2A; y
- (9) sus mezclas.
- 25 En una forma de realización preferente, la composición de protección solar de acuerdo con la invención contiene como sustancia de filtro de protección solar, preferentemente como al menos un filtro UV-A, al menos un derivado de dibenzoilmetano, preferentemente 4-(t-butil)-4'-metoxidibenzoilmetano. Este derivado de dibenzoilmetano, preferentemente 4-(t-butil)-4'-metoxidibenzoilmetano, puede estar contenido preferentemente en una cantidad del 1 al 5 % en peso, de forma particularmente preferente del 2 al 5 % en peso con respecto al peso total de la
- 30 composición de protección solar en la composición de protección solar de acuerdo con la invención.

Como filtro de banda ancha cabe mencionar por ejemplo:

- (1) derivados de benzofenona, por ejemplo
 - 2,4-dihidroxibenzofenona (benzofenona-1);
 - 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona (benzofenona-2);
 - 35 - 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (benzofenona-3), disponible en la empresa BASF con la denominación UNIVNUL M40®;
 - ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfónico (benzofenona-4) así como su forma de sulfonato (benzofenona-5), en el mercado en la empresa BASF con la denominación UVINUL MS40®;
 - 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona (benzofenona-6);
 - 40 - 5-cloro-2-hidroxibenzofenona (benzofenona-7);
 - 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona (benzofenona-8);
 - la sal disódica del ácido 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona-5,5'-disulfónico (benzofenona-9);
 - 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-hidroxil-fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina que se oferta 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 está disponible en la empresa Ciba Geigy con la denominación TINOSORB M®; y

• (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.

Se puede usar 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 se pueden ofertar por ejemplo los sulfatos del 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 de sus mezclas. Los óxidos de metal pueden estar presentes en forma de partícula con un tamaño en el intervalo micrométrico o en el intervalo nanométrico (nanopigmentos). Los tamaños de partícula medios ascienden para los nanopigmentos por ejemplo a de 5 a 100 nm.

Las composiciones de protección solar de acuerdo con la invención presentan en formas de realización preferentes un Factor de Protección Solar (SPF) de más de 15, preferentemente de más de 20, medido según el método de ensayo de Factor de Protección Solar (SPF) Internacional de COLIPA. El experto en la materia conoce este procedimiento de medición.

Las composiciones de protección solar de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente uno o varios aditivos adicionales que son habituales en la cosmética, tales como antioxidantes, y/o u otros coadyuvantes y sustancias añadidas tales como por ejemplo emulsionantes, sustancias con actividad interfacial, antiespumantes, espesantes, tensioactivos, principios activos, agentes de retención de la humedad, cargas, formadores de película, disolventes, agentes de coalescencia, aromas, absorbentes de olor, perfumes, formadores de gel y/u otras dispersiones de polímeros, tales como por ejemplo dispersiones a base de poliacrilatos, cargas, plastificantes, pigmentos, colorantes, agentes de nivelado, agentes de tixotropía, agentes de suavidad, plastificantes, conservantes, etc. El experto en la materia conoce las cantidades de los distintos aditivos para el intervalo que se va a emplear y se encuentran por ejemplo en el intervalo de 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 aditivos sensoriales. Por aditivos sensoriales se ha de entender en particular partículas inertes incoloras o blancas, minerales o sintéticas, laminares, esféricas o alargadas o un aditivo sensorial no en forma de partículas, que mejoran adicionalmente por ejemplo las propiedades sensoriales de las formulaciones y que dejan por ejemplo una sensación aterciopelada o sedosa en la piel.

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 % en peso con respecto al peso total de la composición.

Son aditivos sensoriales en partículas ventajosos en el sentido de la presente invención talco, mica, óxido de sílice, caolín, almidón y sus derivados (por ejemplo, almidón de tapioca, fosfato de dialmidón, almidón de aluminio o de sodio, succinato de octenilo y similares), ácido silícico pirógeno, pigmentos que no tienen principalmente ni efecto de filtro UV ni de coloración (tales como por ejemplo boronitruro etc.), boronitruro, carbonato de calcio, fosfato dicálcico, carbonato de magnesio, hidrogenocarbonato de magnesio, hidroxiapatita, celulosa microcristalina, polvo de polímeros sintéticos, tales como poliamidas (por ejemplo los polímeros obtenibles con la denominación comercial "Nylon®"), polietileno, poli-β-alanina, politetrafluoroetileno ("Teflon®"), poliacrilato, poliuretano, lauroil-lisina, resina de silicona (por ejemplo, los polímeros obtenibles con la denominación comercial "Tospearl®" de la empresa Kobo Products Inc.), partículas huecas de polivinilideno/acrilonitrilos (Expancel® de la empresa Akzo Nobel) o partículas huecas de óxido de silicio (Silica Beads® de la empresa MAPRECOS).

Se pueden seleccionar aditivos sensoriales no en forma de partículas ventajosos 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 reticulado 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 (hidratantes). Son agentes de retención de la humedad particularmente ventajosos en el sentido de la presente invención por ejemplo glicerina, poliglicerina, sorbitol, dimetilisorbida, ácido láctico y/o lactatos, en particular lactato de sodio, butilenglicol, propilenglicol, goma de biosacárido 1, Glycine soja,

hidroxietilurea, etilhexiloxiglicerina, ácido pirrolidoncarboxílico y urea. Además, es ventajoso usar hidratantes poliméricos del grupo de los polisacáridos solubles en agua y/o hinchables en agua y/o gelificables con ayuda de agua. Son particularmente ventajosos por ejemplo ácido hialurónico, quitosano y/o un polisacárido rico en fucosa que se puede obtener con la denominación Fucogel™ 1000 en la sociedad SOLABIA S.A.

- 5 De forma particularmente ventajosa se pueden emplear en el sentido de la presente invención antioxidantes, tales como por ejemplo antioxidantes solubles en agua, tales como por ejemplo vitaminas, por ejemplo ácido ascórbico y sus derivados. Son muy particularmente 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, tales como ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico y ácido mandélico, ácidos β -hidroxicarboxílicos, tales como ácido salicílico así como sus derivados acilados, el ácido 2-hidroxiacanoico y sus derivados; principios activos naturales y/o sus derivados, tales 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 de CAS 20701-68-2; denominación INCI preliminar ácido octadecenodioico) y/o licochalcona A y los extractos vegetales.

El uso de tales combinaciones especiales de poliuretanos con sustancias de filtro de protección solar especiales así como el efecto de refuerzo de SPF que se puede observar sorprendentemente a este respecto hasta ahora no se han descrito en el estado de la técnica.

- 20 Por tanto, otro objeto de la presente invención es el uso de una composición que contiene al menos un poliuretano que se puede obtener mediante la reacción de uno o varios prepolímeros de poliuretano A) insolubles en agua, no dispersables en agua, con funcionalidad isocianato con uno o varios compuestos con funcionalidad amino B), así como en total del 16 al 35 % en peso de sustancias de filtro de protección solar con respecto al peso total de la composición de protección solar, tratándose en el caso de una de estas sustancias de filtro de protección solar de octocrileno que está contenido en una cantidad del 4 al 12 % en peso con respecto al peso total de la composición de protección solar como composición de protección solar o para la producción de composiciones de protección solar cosméticas.

- 25 Hasta ahora tampoco se ha descrito en el estado de la técnica ningún procedimiento cosmético para la protección de la piel frente a los efectos negativos de la radiación solar, en el que se aplican composiciones que contienen combinaciones especiales de poliuretanos con sustancias especiales de filtro de protección solar sobre la piel y aparece sorprendentemente el efecto de refuerzo de SPF que se ha descrito anteriormente.

- 30 Se prefiere un procedimiento cosmético para la protección de la piel frente a los efectos negativos de la radiación solar, que comprende la aplicación sobre la piel de una composición que contiene al menos un poliuretano, obtenible mediante la reacción de uno o varios prepolímeros de poliuretano A) insolubles en agua, no dispersables en agua, con funcionalidad isocianato con uno o varios compuestos con funcionalidad amino B), así como en total del 16 al 35 % en peso de sustancias de filtro de protección solar con respecto al peso total de la composición de protección solar, tratándose en el caso de una de estas sustancias de filtro de protección solar de octocrileno que está contenido en una cantidad del 4 al 12 % en peso con respecto al peso total de la composición de protección solar.

En particular, en este procedimiento cosmético la composición después de la aplicación sobre la piel permanece al menos en parte sobre la misma.

- 40 La presente invención se explica mediante ejemplos, no debiendo entenderse como limitantes. Todas las indicaciones de cantidades, proporciones y porcentajes se refieren, a menos que se indique de otro modo, al peso y la cantidad de peso o al peso total de las composiciones.

Ejemplos:

A menos que se indique de otro modo, todas las indicaciones en porcentaje se refieren al peso.

- 45 A menos que se señale de otro modo, todas las mediciones analíticas se refieren a mediciones a temperaturas de 23 °C.

Los contenidos de sólidos o de sustancias sólidas se establecen mediante calentamiento de una muestra pesada a 125 °C hasta la constancia de peso. Con la constancia del peso, mediante una nueva pesada de la muestra se calcula el contenido de sólidos.

- 50 Los contenidos de NCO se determinaron volumétricamente de acuerdo con la norma DIN-EN ISO11909, a menos que se mencione expresamente de otro modo.

El control en cuanto a grupos NCO libres se llevó a cabo mediante espectroscopía de IR (banda a 2260 cm⁻¹).

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

La determinación de los tamaños de partícula medios (está indicado por el promedio en número) de las dispersiones de poliuretano se realizó después de la dilución con agua desionizada mediante espectroscopía de correlación de láser (aparato: Malvern Zetasizer 1000, Malver Inst. Limited).

- 5 La medición *in vivo* del SPF se realizó de acuerdo con el método de ensayo del factor de protección solar (SPF) internacional según COLIPA/CTFA SA/JCIA y CTFA (mayo de 2006).

Condiciones de medición:

Fuente UV: lámpara de xenón (de tipo luz solar multipuerto 601,300 W) + filtro WG 320

Espectro de irradiación: 290 a 400 nm

Aplicación: 2 mg/cm² ± 2,5 %, superficie de aplicación = 35 cm²

- 10 Validación por formulación de referencia P3 (SPF entre 13,8 y 18,7)

DEM (dosis de eritema mínima): determinación visual 20 horas ± 4 después de radiación.

La medición *in vitro* del SPF se realizó según la directriz de COLIPA 2007a.

Condiciones de medición:

- 15 Aplicación: 0,75 mg/cm² sobre una superficie de PMMA rugosa (plexiglás XT incoloro 24770 UVD, proveedor Schönberg Plexiglas HH)

Fuente de UV (para transmisión y radiación): simulador solar

Sustancias usadas:

Baycusan® C 1000 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE):

- 20 dispersión acuosa de un poliuretano con contenido de sólidos del 40 ± 2 % en peso, viscosidad ≤500 mPas, valor de pH de 7,5 ± 1, preparada a partir de un prepolímero de poliuretano insoluble en agua, no dispersable en agua, con funcionalidad isocianato (obtenido a partir de un poliéster de ácido adípico, hexanodiol, neopentilglicol y hexametildiisocianato) y etilendiamina y diaminosulfonato como compuestos con funcionalidad amino

Ejemplos 1-3:

- 25 Las formulaciones 1 a 3 de acuerdo con la Tabla 1 se prepararon al calentarse la fase acuosa con agitación a 80 °C, al mezclarse la fase oleosa en un recipiente independiente con agitación y calentamiento simultáneo a 80 °C, al ponerse a continuación la fase oleosa con agitación continua en la fase acuosa y al homogeneizarse la emulsión obtenida. Entonces, a 25 °C se añadió la cantidad correspondiente a las indicaciones en la Tabla 1 de la dispersión de poliuretano Baycusan® C 1000 y se mezcló con la emulsión. A continuación se homogeneizó de nuevo la emulsión obtenida.

- 30 Para las formulaciones 1 a 3 se determinaron los valores de SPF, de tal modo que se determinó tanto el SPF de la emulsión sin la dispersión de poliuretano y en las mismas condiciones el SPF de la emulsión con dispersión de poliuretano. El SPF de las emulsiones para las formulaciones 1 y 2 se determinó *in vitro*, el SPF de la emulsión de la formulación 4, *in vivo*. En la Tabla 2 están resumidos los resultados. Los valores establecidos muestran inequívocamente el efecto de refuerzo de SPF de la combinación de filtro UV de acuerdo con la invención. Las formulaciones 2 a 4 muestran además una muy buena sensación en la piel a pesar de la elevada combinación de filtro UV.

Tabla 1: ejemplos de formulaciones con las combinaciones de filtro UV de acuerdo con la invención

Ejemplo	1	2	3
Baycusan® C 1000	5,0	10,0	5,0
Diestearato de poliglicerilo-3 metilglucosa	1	1	
Estearato de sorbitano			1
Estearato de glicerilo			1
Estearato de PEG-100			1
Alcohol cetearílico	1	1	

(continuación)

Ejemplo	1	2	3
Salicilato de etilhexilo	5	5	
Homosalato	10	10	
Copolímero de acrilodimetiltaurato de amonio/VP (Aristoflex AVC, Clariant)			0,30
Cocato de decilo			3,75
Etilhexanoato de cetearilo			3,75
Goma xantana	0,2	0,2	
Acetato de tocoferilo			0,40
Diheptanoato de neopentilglicol	2,5	2,5	
Benzoato de alquilo C12-15	2,5	2,5	
Dimeticona	1	1	3,75
Glicerina	3	3	
Etilhexilglicerina	1	1	1
4-(t-butil)-4'-metoxidibenzoilmetano	3	3	2,5
Metoxycinamato de etilhexilo			7
Octocrileno	10	10	9
Dióxido de titanio			5
EDTA disódico	0,05	0,05	0,10
Agua	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

Tabla. 2: resultado de la medición de SPF

Ejemplo	SPF sin dispersión de poliuretano	SPF con dispersión de poliuretano
1	19,8	24,7
2	19,8	27,8
3	17,7	26,0

REIVINDICACIONES

1. Composición de protección solar, que contiene al menos un poliuretano, que se puede obtener mediante la reacción de uno o varios prepolímeros de poliuretano A) insolubles en agua, no dispersables en agua y de funcionalidad isocianato con uno o varios compuestos con funcionalidad amino B), comprendiendo los compuestos con funcionalidad amino B) al menos un compuesto con funcionalidad amino B2) que presenta grupos iónicos y/o ionógenos, conteniendo la composición de protección solar en total del 16 al 35 % en peso de sustancias de filtro de protección solar con respecto al peso total de la composición de protección solar y en el caso de una de estas sustancias de filtro de protección solar se trata de octocrileno, que está contenido en una cantidad del 4 al 12 % en peso con respecto al peso total de la composición de protección solar, caracterizada porque el poliuretano presenta unidades de repetición que contienen grupos urea.
2. Composición de protección solar de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque en el caso de las sustancias de filtro de protección solar se trata de filtros UV-A, filtros UV-B, filtros de banda ancha y/o filtros físicos.
3. Composición de protección solar de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque contiene en total del 20 al 35 % en peso, preferentemente del 20 al 30 % en peso de sustancias de filtro de protección solar con respecto al peso total de la composición de protección solar.
4. Composición de protección solar de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque contiene octocrileno en una cantidad del 6 al 12 % en peso, preferentemente del 7 al 11 % en peso, de forma particularmente preferente del 8 al 11 % en peso con respecto al peso total de la composición de protección solar.
5. Composición de protección solar de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque los compuestos con funcionalidad amino B) comprenden al menos un compuesto con funcionalidad amino B2) que es el ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico y/o sus sales.
6. Composición de protección solar de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque los compuestos con funcionalidad amino B) comprenden al menos un compuesto con funcionalidad amino B1) que no presenta grupos iónicos y/o ionógenos, preferentemente una diamina que no presenta grupos iónicos y/o ionógenos.
7. Composición de protección solar de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que los compuestos con funcionalidad amino B) presentan tanto compuestos con funcionalidad amino B2) que presentan grupos iónicos y/o ionógenos como compuestos con funcionalidad amino B1) que no presentan grupos iónicos y/o ionógenos.
8. Composición de protección solar de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque los prepolímeros A) se pueden obtener mediante la reacción de uno o varios polioles, seleccionados del grupo que está compuesto por polioléteres, poliolcarbonatos, poliéter-policarbonato-polioles y/o poliolésteres y uno o varios poliisocianatos.
9. Composición de protección solar de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el poliuretano contiene al menos un ácido sulfónico y/o un grupo sulfonato, preferentemente un grupo sulfonato sódico.
10. Composición de protección solar de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque contiene como sustancia de filtro de protección solar al menos un derivado de dibenzoilmetano, preferentemente 4-(t-butil)-4'-metoxidibenzoilmetano.
11. Composición para la protección de la piel frente a los efectos negativos de la radiación solar, conteniendo la composición al menos un poliuretano, que se puede obtener mediante la reacción de uno o varios prepolímeros de poliuretano A) insolubles en agua, no dispersables en agua y de funcionalidad isocianato con uno o varios compuestos con funcionalidad amino B), comprendiendo los compuestos con funcionalidad amino B) al menos un compuesto con funcionalidad amino B2) que presenta grupos iónicos y/o ionógenos así como en total del 16 al 35 % en peso de sustancias de filtro de protección solar con respecto al peso total de la composición de protección solar y tratándose en el caso de una de estas sustancias de filtro de protección solar de octocrileno, que está contenido en una cantidad del 4 al 12 % en peso con respecto al peso total de la composición de protección solar, caracterizada porque el poliuretano presenta unidades de repetición que contienen grupos urea.