

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 002 773**

51 Int. Cl.:

A61Q 17/04 (2006.01)

A61K 8/02 (2006.01)

A61K 8/25 (2006.01)

A61K 8/81 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2018 PCT/EP2018/081474**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2019 WO19096959**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2018 E 18800966 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2024 EP 3710116**

54 Título: **Composición que comprende partículas fotónicas, un agente de protección UV y un polímero acrílico**

30 Prioridad:
15.11.2017 FR 1760731

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.03.2025

73 Titular/es:
**L'OREAL (100.00%)
14 rue Royale
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:
**DOUEZAN, STÉPHANE y
ROUDOT, ANGÉLINA**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 3 002 773 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

Composición que comprende partículas fotónicas, un agente de protección UV y un polímero acrílico

5 La invención se refiere a una composición, especialmente una composición cosmética, y en particular una composición fotoprotectora.

10 Se sabe que la radiación luminosa con longitudes de onda de entre 280 y 400 nm permite broncear la epidermis humana. Sin embargo, los rayos con longitudes de onda más particularmente entre 280 y 320 nm, conocidos como rayos UVB, provocan eritemas y quemaduras cutáneas que pueden ser perjudiciales para el desarrollo de un bronceado natural.

15 Por estas razones y también por razones estéticas, existe una demanda constante de medios para controlar este bronceado natural con el fin de controlar el color de la piel, por lo que esta radiación UVB debería ser filtrada.

20 También se sabe que los rayos UVA, con longitudes de onda de entre 320 y 400 nm, y que provocan el bronceado de la piel, pueden inducir alteraciones adversas en la misma, en particular en el caso de pieles sensibles o expuestas continuamente a la radiación solar. Los rayos UVA provocan en particular una pérdida de elasticidad de la piel y la aparición de arrugas, lo que da como resultado un envejecimiento prematuro de la piel.

Por lo tanto, es deseable filtrar también la radiación UVA.

25 Hasta la fecha se han propuesto numerosas composiciones fotoprotectoras para proteger contra los efectos inducidos por las radiaciones UVA y/o UVB. Estas composiciones contienen generalmente filtros orgánicos o minerales, más particularmente mezclas de filtros orgánicos liposolubles y/o de filtros hidrosolubles, combinados con pigmentos de óxidos metálicos tales como dióxido de titanio u óxido de zinc. Estas partículas inorgánicas permiten aumentar la protección solar, lo que reduce la cantidad de filtros orgánicos y mejora así la cosmetividad de las formulaciones.

35 Si bien los filtros minerales tales como el dióxido de titanio o el óxido de zinc se usan ampliamente en cosméticos por sus propiedades de absorción de rayos UV, provocan, sin embargo, blanqueamiento cuando se aplican a la piel, lo cual no es atractivo.

Desde de la solicitud de patente WO 06/136724, se conoce la práctica de usar partículas monodispersas capaces de formar una red y que tienen propiedades ópticas de filtrado en los intervalos UVB, UVA e infrarrojos. En dicha solicitud de patente, las partículas deben estar organizadas sobre la piel.

40 En la solicitud de patente FR 3 046 076 A1 se describen composiciones que contienen partículas fotónicas y arcillas.

Este tipo de material se ha usado especialmente en composiciones cosméticas bifásicas, que comprenden una fase acuosa continua en la que se encuentran dispersas partículas fotónicas sólidas.

45 Este tipo de composición permite acceder a un FPS elevado, pero su inconveniente es la sedimentación y agregación de las partículas fotónicas, que forman un bloque muy difícil de redispersar una vez formado. Este inconveniente perjudica el comportamiento de la composición a largo plazo, ya que la cantidad de partículas fotónicas realmente dispersadas tiende a disminuir con el tiempo.

50 Los materiales (o partículas fotónicas), y en particular los ópalos, son cristales coloidales, es decir, estructuras periódicas tridimensionales basadas en el ensamblaje de partículas coloidales o de espacios vacíos. Estos ensamblajes permiten la atenuación física de los rayos UV. Esta atenuación se ajusta en función de la periodicidad de la red del material y de su índice de refracción, en particular de la diferencia de índice entre el material y el medio.

55 Es ventajoso transportar partículas fotónicas en una fase acuosa para garantizar una diferencia máxima de índice entre el material y el medio. Los materiales fotónicos son difíciles de formular como emulsiones ya que tienen tendencia a migrar a la fase grasa o a posicionarse en la interfase de las gotitas de emulsión. Su eficacia se reduce entonces. Se buscan composiciones de alto FPS en forma de emulsiones en las que se expresen las propiedades fotoprotectoras de los materiales fotónicos sin comprometer las propiedades cosméticas tales como el acabado graso, pegajoso y/o blanco.

60 Los inventores han descubierto, sorprendentemente, que la adición de un polímero acrílico particular permite obtener emulsiones estables, con un alto FPS y con propiedades cosméticas mejoradas. En particular, después de la aplicación a la piel, no se produce ningún efecto blanqueador, la piel queda suave, y no resulta ni grasa

ni pegajosa.

Según un primero de sus aspectos, la invención se refiere a una composición, especialmente una composición cosmética, en particular una composición fotoprotectora, que comprende al menos:

- 5
- a) partículas fotónicas con un tamaño medio de 0,5 μm a 100 μm , cada una de las cuales comprende una disposición periódica ordenada de nanopartículas monodispersas o de espacios vacíos, que conduce a una atenuación de la radiación en el intervalo de longitud de onda que se extiende de 250 nm a 1800 nm, preferiblemente de 250 nm a 400 nm, y
 - 10 - b) al menos un filtro UV, y
 - c) al menos un polímero descrito a continuación.

15 Según otro de sus aspectos, la invención se refiere a una composición cosmética y especialmente fotoprotectora que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable, una composición según la invención como se ha definido anteriormente.

20 La composición cosmética fotoprotectora según la invención tiene, por ejemplo, un FPS de al menos 5, o incluso de al menos 10, mejor aún 15, mejor aún al menos 30, 45 o 60. El FPS (factor de protección solar) se define en el artículo A new substrate to measure sunscreen protection factors throughout the ultraviolet spectrum, J. Soc. Cosmet. Chem., 40, 127-133 (mayo/junio de 1989).

25 La formulación de la composición cosmética fotoprotectora se escoge, por ejemplo, de forma que la composición presente un factor de transmisión menor o igual al 70 %, 60 %, 50 %, 40 %, 30 %, 20 %, 10 %, 5 %, o mejor aún 1 %, para al menos una longitud de onda comprendida en el intervalo de 250-400 nm, mejor aún para la totalidad de este intervalo. El filtrado es proporcionalmente mejor cuanto menor sea el factor de transmisión en el intervalo de 250-400 nm.

30 En el texto que sigue, y a menos que se indique lo contrario, los límites de un intervalo de valores se incluyen dentro de ese intervalo, especialmente en las expresiones "entre" y "que oscila de... a...".

Además, las expresiones "uno o más" y "mayor o igual a" usadas en la presente descripción son equivalentes a las expresiones "al menos uno" y "al menos", respectivamente.

35 Partículas fotónicas

En el contexto de la invención, las partículas fotónicas también se denominan ópalos.

40 Preferiblemente, las partículas fotónicas están presentes en la composición en forma de dispersión.

45 Las partículas fotónicas pueden tener un factor de forma menor que 2, en particular menor que 1,75. El factor de forma indica, cuando la partícula es oblonga, la relación entre su mayor dimensión longitudinal y su mayor dimensión transversal. Las partículas fotónicas pueden ser sustancialmente esféricas, teniendo entonces un factor de forma igual a 1.

Un factor de forma menor que 2 puede ser ventajoso en términos de cobertura de superficie, con respecto a partículas planas que pueden superponerse.

50 El tamaño medio de las partículas fotónicas es de 0,5 μm a 100 μm , preferiblemente de 1 μm a 40 μm , ventajosamente de 5 μm a 25 μm , preferentemente de 5 μm a 20 μm , o incluso de 5 μm a 15 μm .

55 La expresión "tamaño medio" denota la dimensión estadística del tamaño de partícula para la mitad de la población, denominada D (0,5).

Las partículas fotónicas según la invención pueden incluir nanopartículas rellenas o huecas, ordenadas sin matriz u ordenadas o dispersas dentro de cualquier tipo de matriz, por ejemplo dispersas en una matriz termo-, electro- o fotorreticulable.

60 Las partículas fotónicas según la invención pueden calificarse, según las variantes, como ópalos directos, inversos, o pseudo-inversos, tal como se describe a continuación.

Las partículas fotónicas pueden ser incoloras.

65 Las partículas fotónicas pueden estar rellenas o huecas.

Ópalos directos

Las partículas fotónicas de tipo "ópalo directo" implican una disposición de nanopartículas rellenas, opcionalmente compuestas.

5

Las partículas fotónicas pueden incluir nanopartículas agregadas, preferiblemente sin matriz.

10

Un primer procedimiento para fabricar tales partículas, puede incluir, como se describe en la publicación de SH Kim et al., JACS, 2006, 128, 10897-10904, una etapa de obtención de una emulsión de agua en aceite, incluyendo la fase acuosa nanopartículas monodispersas, seguido de una etapa de obtención de partículas fotónicas que incluye una etapa de irradiación de microondas de la emulsión obtenida previamente.

15

Un segundo procedimiento de fabricación puede incluir, como se describe en la publicación de SM. Yang, Langmuir 2005, 21, 10416-10421, una etapa de agregación de nanopartículas de SiO₂ o de poliestireno bajo electropulverización.

20

Las partículas fotónicas de tipo "ópalo directo" también se pueden obtener mediante un procedimiento como se describe en la publicación "Ordered macroporous titania photonic balls by micrometer-scale spherical assembly templating" de Li et al., J. Mater. Chem., 2005, 15, 2551-2556.

Las partículas fotónicas de tipo "ópalo directo" también se pueden obtener mediante un procedimiento de atomización.

25

Según este procedimiento, las partículas que se van a atomizar se dispersan en primer lugar en un medio acuoso o en una mezcla homogénea de agua/disolvente, siendo dicho disolvente miscible con agua, por ejemplo un alcohol tal como etanol. La concentración de partículas puede ser de 5 a 70 % en peso. La dispersión así obtenida se introduce en un atomizador, por ejemplo Niro Minor Production; la velocidad de inyección (en el caso de esta máquina) puede estar entre 1000 y 10.000 g/h, y preferiblemente entre 2.000 y 8.000 g/h. La velocidad de la turbina es muy elevada, preferiblemente entre 25.000 y 45.000 rpm. La temperatura de atomización puede estar entre 100 y 500 °C y preferiblemente entre 200 y 350 °C.

30

Las partículas fotónicas de tipo "ópalo directo" pueden incluir también nanopartículas agregadas en una matriz, en contacto entre sí o dispersas en una matriz.

35

Varios procedimientos, además de los descritos anteriormente, pueden ser adecuados para la fabricación de estas partículas fotónicas, especialmente el procedimiento de agregación de partículas de SiO₂ en una matriz de silicio, descrito en la solicitud de patente US 2003/0148088.

40

Un segundo procedimiento puede incluir, como se describe en la publicación de D. Pine, Langmuir 2005, 21, 6669-6674, una etapa de agregación usando una emulsión de nanopartículas de PMMA.

Las partículas fotónicas de tipo "ópalo directo" pueden incluir nanopartículas dispersas en una matriz orgánica foto-, electro- o termorreticulable.

45

La ventaja de usar una matriz orgánica fotorreticulable, electrorreticulable o termorreticulable, en particular una matriz fotorreticulable o termorreticulable, reside en la posibilidad de modificar la distancia entre las nanopartículas contenidas en la matriz, de manera que se varíen las propiedades ópticas de la partícula fotónica. Esta distancia puede depender de la fracción en peso de nanopartículas dispersas en la matriz orgánica, antes de la fotorreticulación, electrorreticulación o termorreticulación, en particular antes de la fotorreticulación o termorreticulación. Dicha fracción en peso es igual a la relación del peso de las nanopartículas/peso de la matriz antes de la termo-, electro- o fotorreticulación.

50

Según una realización preferida de la invención, esta fracción en peso de nanopartículas está entre 1 % y 90 %, y mejor aún entre 5 % y 60 %.

55

Este tipo de partícula fotónica se puede obtener según varios procedimientos de emulsiónamiento, por ejemplo los descritos en la publicación de SH Kim et al., Adv. Mater. 2008, 9999, 1-7, que usa partículas de sílice dispersas en una resina fotorreticulable de ETPTA (triacrilato de trimetilolpropano etoxilado) fotopolimerizable por UV, o en la publicación "Ordered macroporous titania photonic balls by micrometer-scale spherical assembly templating" de Li et al., J. Mater. Chem., 2005, 15, 2551-2556.

60

En ciertos ejemplos, las partículas fotónicas están constituidas por nanopartículas de sílice agregadas, sin matriz.

65

Ópalos inversos

Las partículas fotónicas del tipo “ópalo inverso” incluyen orificios en lugar de nanopartículas.

Pueden obtenerse a partir de ópalos directos tras la destrucción, por ejemplo mediante calcinación o hidrólisis ácida, por ejemplo con ácido fluorhídrico al 5 %, de las nanopartículas, dejando así espacios vacíos en el lugar de todas o algunas de las nanopartículas. La etapa de destrucción puede provocar posiblemente una reducción del tamaño de la huella de la nanopartícula en la matriz, que puede ser de hasta el 50 %.

La calcinación (500 °C a 1000 °C) puede realizarse sobre ópalos directos basados en nanopartículas orgánicas y una matriz inorgánica.

La hidrólisis ácida, por ejemplo con una disolución de ácido fluorhídrico, puede realizarse sobre ópalos basados en nanopartículas inorgánicas y una matriz orgánica.

En el caso de los ópalos inversos, la relación del volumen ocupado por las nanopartículas/volumen ocupado por la matriz (orgánica o precursora de la matriz inorgánica) puede variarse de 99/1 a 80/20, lo que tendrá el efecto de variar la porosidad superficial de los ópalos inversos. Tal variación se presenta en la publicación de D. Pine y F. Lange, *Langmuir* 2005, 21, 6669-6674.

Los ópalos inversos se pueden producir mediante los procedimientos ya descritos anteriormente para los ópalos directos que incluyen nanopartículas agregadas o dispersas en una matriz, seguido de una etapa de destrucción de las nanopartículas, por ejemplo mediante calcinación o hidrólisis ácida, por ejemplo como se describe en las siguientes publicaciones:

- A. Stein: *Chem. Mater.* 2002, 14, 3305-3315, en la que los ópalos se obtienen a partir de partículas monodispersas en matrices de acetato de circonio para los objetos de ZrO, en matrices de propóxido de titanio para los ópalos de TiO₂, o en matrices de tetrametoxisilano (TMOS) para los ópalos de sílice. Después de la calcinación, las partículas de PS dejan espacios vacíos. Después, el material final se muele para obtener polvo de ópalo.

- D. Pine, FF Lange: *Langmuir*, Vol. 21, 15, 2005, 6669-6674, que describe la producción de ópalos en forma de esferas mediante un procedimiento de emulsiónamiento, seguido de una etapa de calcinación de las partículas de PMMA. La porosidad del ópalo está controlada por la relación de contenido de alcóxido de titanio/partículas de PMMA.

- FF Lange, *Colloid Polym. Sci.* (2003) 282, 7-13, que describe el emulsiónamiento de partículas de PMMA en presencia de butóxido de titanio, seguido de la calcinación de las partículas de PMMA.

Por naturaleza, los ópalos inversos no tienen ningún tratamiento adicional de los materiales porosos cuyas propiedades ópticas variarán en función del medio, que puedan rellenar los orificios de los ópalos.

Para garantizar las propiedades ópticas independientemente del medio, las partículas fotónicas de estructura de ópalo inverso se pueden recubrir y hacer herméticas con respecto al medio en el que están sumergidas.

Este recubrimiento puede realizarse, por ejemplo, con polímeros o ceras.

Son posibles varios procedimientos:

- secado por pulverización o atomización: el principio consiste en solubilizar o dispersar (para los látex) el material que recubrirá las partículas fotónicas en un disolvente volátil con un punto de evaporación menor o igual a 100 °C (etanol, acetona, isopropanol, agua, etc., o mezclas de los mismos). El conjunto se pulveriza en una cámara llevada hasta una temperatura que permite la evaporación del disolvente o de la mezcla, lo que conduce a la deposición del material de recubrimiento sobre las partículas. Dichas partículas son arrastradas, bajo el efecto de una corriente de aire, a un recipiente a temperatura ambiente, en el que se recogen. Por ejemplo, se puede citar la publicación “Effects of fabrication conditions on the characteristics of etamidazole spray dried microspheres”: Wang et al., *J. Microencapsulation*, 2002, vol. 19, n.º 4, 495-510.

- lecho de aire fluidizado: el procedimiento de lecho de aire fluidizado es un método que se usa con frecuencia para el secado y la fabricación de gránulos. Se introduce una corriente de aire caliente a través de la base del reactor. La suspensión pulverizada mediante un atomizador en la cámara de producción hace que las partículas en suspensión crezcan, y caen al suelo en cuanto ya no pueden ser transportadas por la corriente de aire.

De manera no limitativa, los materiales para recubrir las partículas se pueden escoger de:

- ceras y sustancias grasas con un punto de fusión por encima de 45 °C, en particular cera de carnauba,

cera de abejas, estearato de estearilo, cera de polietileno, adipato DI 18/22, tetraestearato de pentaeritritilo, estearato de tetracontanilo o carbonato de dioctadecilo,

- 5 - celulosa y derivados de celulosa, especialmente etilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxibutilcelulosa, y los polímeros comercializados con el nombre comercial Ethocel®,
- policaprolactona con un peso molecular de 10.000 a 80.000 g/mol,
- 10 - ácido poliláctico (PLA) y poli(ácido láctico-ácido glicólico) (PLAGA) en una relación de 90/10 a 50/50,
- alcohol polivinílico,
- 15 - copolímeros de polivinilpirrolidona y de acetato de vinilo, y
- copolímeros de ácido acrílico y de metacrilato de metilo vendidos con el nombre comercial Eudragit® L 100.

20 La relación másica entre el núcleo de la partícula fotónica y la cubierta así obtenida puede estar comprendida entre 99,9/0,1 y 80/20, y preferiblemente entre 99/1 y 90/10.

Ópalos pseudoinvertos

25 Las partículas fotónicas de tipo "ópalo pseudo-inverso" incluyen nanopartículas huecas agregadas sin matriz, o agregadas o dispersas dentro de cualquier tipo de matriz, por ejemplo dispersas en una matriz termo-, electro- o fotorreticuable.

30 La fabricación de ópalos directos a partir de nanopartículas huecas, también denominados "ópalos pseudoinvertos", tiene las ventajas de amplificar los efectos ópticos mediante una mayor diferencia de índice en comparación con los ópalos directos que no usan nanopartículas huecas, y de ofrecer una porosidad nula en comparación con los ópalos invertos sin recubrimiento, cuyas propiedades ópticas dependen del medio en el que se dispersan.

35 Las nanopartículas huecas pueden ser como se describe a continuación.

Partículas fotónicas de tipo Janus

40 Las partículas fotónicas pueden ser de tipo Janus, es decir, pueden incluir al menos otra disposición difractante de nanopartículas, o incluso al menos otras dos disposiciones difractantes, teniendo cada una de las disposiciones propiedades ópticas intrínsecas, especialmente espectros de difracción diferentes.

En una primera realización, una disposición puede incluir nanopartículas rellenas, y otra disposición puede incluir nanopartículas rellenas o huecas.

45 Como variante, una disposición puede incluir nanopartículas huecas, y otra disposición puede incluir nanopartículas huecas.

50 Cuando las partículas incluyen varias disposiciones, cada disposición puede cubrir, por ejemplo, una porción del espectro UV, a fin de obtener una fotoprotección ampliada.

55 Las partículas fotónicas que incluyen varias disposiciones difractantes se pueden obtener como se enseña en la publicación de SH. Kim et al., Adv. Mater. 2008, 9999, 1-7, o la publicación "Patterned colloidal photonic domes and balls derived from viscous photocurable suspensions" de Kim et al., Adv. Mater. 2008, 20, 3211-3217.

60 Cuando las partículas fotónicas se usan al menos en parte por sus propiedades de color, en particular para la homogeneización de la complejidad, las disposiciones de nanopartículas, cuando se iluminan con luz blanca, pueden producir diferentes colores respectivos; las disposiciones pueden producir especialmente rojo, verde y/o azul, permitiendo así la producción de un gran número de tonos, y en particular blanco, mediante síntesis aditiva de luz reflejada.

65 Una disposición presenta un color rojo reflejado, por ejemplo, cuando la reflectancia en el espectro visible es al menos 50 % en el intervalo de longitud de onda comprendido entre 620 y 700 nm, para un ángulo de observación que varía entre 30 y 150°. Para el verde, el intervalo de longitud de onda considerado se extiende de 490 a 550 nm, y para el azul, de 410 a 490 nm. Las disposiciones pueden difractar la luz a través de diferentes zonas respectivas de la partícula fotónica, por ejemplo dos zonas opuestas, por ejemplo dos zonas

hemisféricas diametralmente opuestas en el caso de una partícula fotónica esférica.

5 Una de las disposiciones puede tener un espectro de difracción con al menos un pico de reflexión de primer orden en el intervalo de longitud de onda de 250 a 400 nm, y otra disposición puede tener un espectro de difracción con al menos un pico de reflexión de primer orden en el intervalo de longitud de onda de 250 a 400 nm o de 400 a 700 nm.

Mezcla de partículas fotónicas

10 La composición según la invención puede comprender partículas fotónicas de un solo tipo, o una mezcla de al menos dos tipos diferentes de partículas fotónicas, por ejemplo que tengan picos de reflexión, especialmente de primer orden, centrados en longitudes de onda diferentes, situados en la región visible, UV o IR cercano.

15 La composición puede incluir, por ejemplo, una mezcla de un tipo de partículas fotónicas que incluyen nanopartículas rellenas y otro tipo de partículas fotónicas que incluyen nanopartículas que pueden estar rellenas o huecas.

20 La composición puede incluir, por ejemplo, una mezcla de un tipo de partículas fotónicas que incluyen nanopartículas huecas y otro tipo de partículas fotónicas que incluyen nanopartículas que pueden ser huecas.

La composición puede incluir, por ejemplo, una mezcla de un tipo de partículas fotónicas que incluyen una matriz termo-, electro- o fotorreticuable y otro tipo de partículas fotónicas que no incluyen una matriz termo-, electro- o fotorreticuable.

25 Nanopartículas

Las nanopartículas que constituyen las partículas fotónicas pueden tener un tamaño medio de 100 nm a 500 nm, y preferiblemente de 100 nm a 400 nm.

30 La expresión "tamaño medio" denota la dimensión estadística del tamaño de partícula para la mitad de la población, denominada $D(0,5)$.

Las nanopartículas pueden tener forma esférica.

35 Las nanopartículas pueden ser monodispersas al 15 % o más. El término "monodispersas al x %" se refiere según la invención a partículas cuyo tamaño medio tiene un coeficiente de variación CV menor o igual a x %.

El coeficiente de variación CV se define por la relación:

40 $CV = s/D$,

siendo s la desviación estándar de la distribución de tamaños de partícula, y

siendo D el tamaño medio de dichas partículas.

45 El tamaño medio D y la desviación estándar s pueden medirse sobre 250 partículas mediante el análisis de una imagen obtenida usando un microscopio electrónico de barrido, por ejemplo el aparato de referencia S-4 500 de la compañía Hitachi. Para facilitar esta medida, se puede usar un programa informático de análisis de imágenes, por ejemplo el programa informático Winroof® vendido por la compañía Mitani Corporation. Preferentemente, el coeficiente de variación de las nanopartículas monodispersas es menor o igual a 10 %, mejor aún menor o igual a 7 %, o mejor aún menor o igual a 5 %, siendo por ejemplo sustancialmente del orden de 3,5 % o menos.

55 Las nanopartículas pueden ser rellenas o huecas, y orgánicas o inorgánicas.

Las nanopartículas pueden ser monomateriales o compuestas.

60 Cuando las nanopartículas monodispersas son compuestas, pueden incluir, por ejemplo, un núcleo y una cubierta hechos de diferentes materiales, por ejemplo materiales orgánicos y/o minerales.

Nanopartículas inorgánicas

Las nanopartículas pueden incluir un compuesto inorgánico, o incluso pueden ser totalmente minerales.

65 Cuando las nanopartículas son inorgánicas, pueden incluir, por ejemplo, al menos un óxido, en particular un óxido metálico, por ejemplo escogido de sílice, óxidos de silicio, hierro, titanio, aluminio, cromo, zinc, cobre,

circonio y cerio, y mezclas de los mismos. Las nanopartículas pueden incluir también un metal, en particular titanio, plata, oro, aluminio, zinc, hierro o cobre, y mezclas y aleaciones de los mismos.

- 5 Según una realización, las nanopartículas comprenden sílice, al menos un óxido metálico, especialmente como se ha descrito anteriormente, o una mezcla de sílice y de al menos un óxido metálico, especialmente como se ha descrito anteriormente.

Nanopartículas orgánicas

- 10 Las nanopartículas pueden incluir un compuesto orgánico, o incluso pueden ser totalmente orgánicas.

Entre los materiales que pueden ser adecuados para la fabricación de nanopartículas orgánicas, se pueden citar los polímeros, especialmente los de cadena carbonada o de silicio, por ejemplo poliestireno (PS), polimetacrilato de metilo (PMMA), poliacrilamida (PAM), polímeros de silicona, las NAD ("dispersiones no acuosas"), por ejemplo NAD rígidas que, a modo de ejemplo, están constituidos por 96,7 % de metacrilato de metilo y 3,3 % de dimetacrilato de etilenglicol reticulado al 20 % en isododecano, diámetro de partícula: 141 nm (polidispersidad $Q = 0,14$), o 90 % de metacrilato de metilo y 10 % de metacrilato de alilo, diámetro de partícula: 170 nm, o 100 % de dimetacrilato de metilo, diámetro de partícula: 138 nm (polidispersidad $Q = 0,15$), o poli(metacrilato de metilo/metacrilato de alilo, ácido poliláctico (PLA), poli(ácido láctico-ácido glicólico) (PLAGA), celulosas y derivados de las mismas, poliuretano, policaprolactona, forma de látex, quitina, materiales compuestos de quitina.

La temperatura de transición vítrea (T_g) de las nanopartículas orgánicas puede ser mayor que 40 °C, y mejor aún, mayor que 60 °C.

25 Nanopartículas huecas

Estas nanopartículas incluyen un núcleo y una cubierta. El núcleo puede ser orgánico o inorgánico.

- 30 La cubierta de nanopartículas puede estar hecha, por ejemplo, de PS, y las partículas pueden estar, por ejemplo, agregadas dentro de una matriz orgánica.

La cubierta de nanopartículas puede estar hecha, por ejemplo, de PS, y las partículas pueden estar, por ejemplo, dispersas dentro de una matriz orgánica termo-, electro- o fotorreticuable.

35 El núcleo de estas nanopartículas huecas puede estar constituido por aire o un gas distinto del aire, para beneficiarse de un índice de refracción diferente, por ejemplo CO₂, N₂, butano o isobutano.

40 La presencia de aire u otro gas en el interior de las nanopartículas huecas puede permitir obtener una gran diferencia en el índice de refracción entre las nanopartículas y el medio circundante, lo que es favorable en términos de intensidad del pico de difracción.

45 Cuando las nanopartículas son huecas, la diferencia de índice de refracción a una longitud de onda difractada entre el núcleo y la cubierta puede ser mayor o igual a 0,4. Dicha longitud de onda difractada puede estar entre 250 y 800 nm, por ejemplo entre 250 y 400 nm. Cuando las nanopartículas son huecas, la relación entre una dimensión mayor del núcleo y una dimensión mayor de la nanopartícula puede estar entre 0,5 y 0,8. Cuando las nanopartículas son huecas, el volumen del núcleo representa entre 10 % y 80 %, y preferiblemente entre 20 % y 60 % del volumen total de la nanopartícula.

50 El grosor de la cubierta de las nanopartículas huecas, considerado igual a la mitad de la diferencia entre la dimensión más grande de la nanopartícula y la dimensión más grande del núcleo de la nanopartícula, puede estar entre 50 y 200 nm, por ejemplo entre 30 y 100 nm.

55 Entre las nanopartículas huecas que se pueden usar, se pueden citar las nanopartículas de 280 nm SX866(B), de la compañía JSR.

El núcleo de las nanopartículas puede comprender opcionalmente un filtro solar o una mezcla de filtros solares.

Matriz

60 Las partículas fotónicas pueden incluir nanopartículas rellenas o huecas, que se agregan o dispersan en cualquier tipo de matriz, por ejemplo dispersas en una matriz termo-, electro- o fotorreticuable, o espacios vacíos dispersos en cualquier tipo de matriz, por ejemplo dispersos en una matriz termo-, electro- o fotorreticuable, como se mencionó anteriormente.

65 La matriz puede ser orgánica o inorgánica.

Entre las matrices orgánicas, se pueden mencionar, de manera no limitativa, las matrices acrílicas: hechas de polimetacrilato de metilo (PMMA) o poli(acrilamida (PAM), matrices hechas de poli(tereftalato de etileno) (PET), poliestireno (PS), policaprolactona (PCL), poli(acetato de vinilo (PVA), poli(acetato de vinil) (PVEA), ceras con un punto de fusión superior a 65 °C, por ejemplo superior a 75 °C, y con una dureza superior a 5 MPa, y preferiblemente superior a 6 MPa.

En particular, la matriz puede ser termorreticulable, fotorreticulable o electrorreticulable.

Por "matriz fotorreticulable" debe entenderse una matriz cuya reticulación es inducida y/o asistida por la radiación luminosa, especialmente UV.

Por "matriz termorreticulable" debe entenderse una matriz cuya reticulación es inducida y/o asistida por un suministro de calor, por ejemplo llevando la matriz hasta una temperatura superior a 60 °C.

Por "matriz electrorreticulable" debe entenderse una matriz cuya reticulación es inducida y/o asistida mediante la aplicación de un campo eléctrico.

Una matriz puede ser tanto termorreticulable como fotorreticulable.

Las partículas fotónicas pueden incluir nanopartículas rellenas o huecas, dispersas en una matriz termo-, electro- o fotorreticulable, o espacios vacíos dispersos en una matriz termo-, electro- o fotorreticulable.

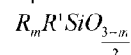
La matriz termorreticulable o fotorreticulable puede ser orgánica.

Entre las matrices orgánicas reticulables, se pueden mencionar, de manera no limitativa:

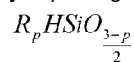
- polímeros fotorreticulables, tales como ETPA (triacrilato de trimetilpropano etoxilado), PEGDA (diacrilato de polietilenglicol), resinas acrílicas, diacrilatos de PEG, y los materiales descritos en el documento FR 2 833 487,
- copolímeros, descritos en el documento FR 2 848 428, que se reticulan por poliacicloadición, de PVA o de PVEA y de estirilpiridinos que tienen la siguiente fórmula:



en la que R representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o hidroxialquilo, y R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, las siliconas reactivas descritas en la patente FR 2 910 286,



es decir: poliorganosiloxanos que incluyen unidades de siloxano de fórmula: $\frac{R_m R' Si O_{3-m}}{2}$, en la que R es un grupo hidrocarbonado monovalente, lineal o cíclico, que incluye de 1 a 30 átomos de carbono, m es igual a 1 o 2, y R' es un grupo hidrocarbonado alifático insaturado que incluye de 2 a 10 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado cíclico insaturado que incluye de 5 a 8 átomos de carbono, y/o poliorganosiloxanos que incluyen al menos una unidad de alquilhidrogenosiloxano de fórmula:



, en la que R es un grupo hidrocarbonado monovalente, lineal o cíclico, que incluye de 1 a 30 átomos de carbono, o un grupo fenilo, y p es 1 o 2, y

- polímeros termoplásticos termorreticulables o electrorreticulables.

La reticulación de la matriz puede ser una reticulación química, por ejemplo usando succinimidas como se describe en la solicitud de patente WO 2007/082061 A2. Para matrices fotorreticulables que requieren un fotoiniciador, el fotoiniciador se escoge, por ejemplo, de la siguiente lista: DMPA (dimetoxi 2-fenilacetofenona), 2-bencil-2-(dimetilamino)-1-[4-(4-morfolinofenil)-1-butanona vendida con el nombre comercial Irgacure® 369 de Ciba®, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona vendida por Sigma-Aldrich®, 2-hidroxi-4'-(2-hidroxietoxi)-2-metilpropiofenona vendida por Sigma-Aldrich®, 2-bencil-2-(dimetilamino)-4'-morfolinobutirofenona vendida por Sigma-Aldrich®, óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina vendido por Sigma-Aldrich®, isopropiltioxantona vendida por Sigma-Aldrich®, y canforolactona.

Los diacrilatos de PEG se pueden reticular, por ejemplo, con ayuda de un fotoiniciador tal como canforolactona.

Entre las matrices inorgánicas, los ejemplos que se pueden mencionar incluyen las matrices de óxidos metálicos, especialmente hechas de SiO₂, TiO₂ o ZrO, o las matrices de CaCO₃ o Si.

5 Según realizaciones preferidas de la presente invención, los ópalos son ópalos directos, cuyas nanopartículas están constituidas por partículas rellenas hechas de material inorgánico tal como SiO₂, TiO₂ o ZnO, o de material compuesto correspondiente a una mezcla de los mismos.

10 Según realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, los ópalos son ópalos directos, cuyas nanopartículas están constituidas por partículas de SiO₂ rellenas.

15 A modo de ejemplo, se pueden citar los ópalos directos obtenidos a partir de la dispersión acuosa de partículas de sílice (Cosmo S-160NP de JGC). Los ópalos se obtienen mediante secado por pulverización según el siguiente método de preparación.

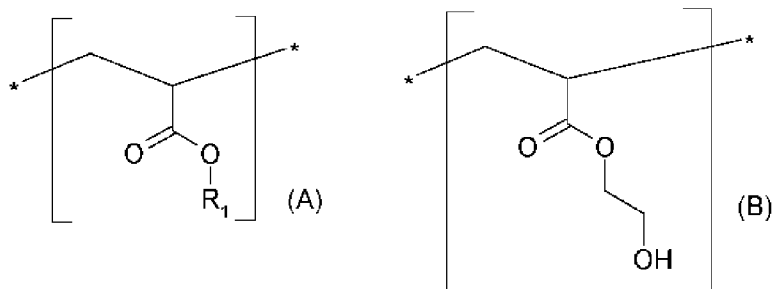
La dispersión comercial se usa tal como se obtiene, o se mezcla con agua para obtener una concentración másica de partículas igual al 18 %.

20 La dispersión así obtenida se introduce en un atomizador (Niro Minor Production), ajustándose el caudal de inyección en 3800 g/h, la velocidad de la turbina en 37.800 rpm y la temperatura de atomización en 290 °C.

El contenido másico de partículas fotónicas es preferiblemente de 0,1 % a 50 %, y preferentemente de 0,5 % a 15 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

25 Polímero acrílico c)

Según la invención, el polímero c) según la invención comprende unidades monoméricas de fórmulas (A) y (B):



30 en las que:

R₁, independientemente en cada caso, se escoge de radicales alquilo y alquileno, y

35 al menos 60 % en peso de los grupos R₁ son radicales escogidos de radicales estearilo y behenilo, relacionándose el porcentaje en peso con la suma de todos los grupos R₁ presentes en el polímero,

y

40 la relación en peso de la suma de todas las unidades de acrilato de hidroxietilo a la suma de todas las unidades de acrilato que portan el grupo R₁ oscila de 1:30 a 1:1,

y la suma del total de las unidades A y B es al menos 95 % en peso del peso total del polímero.

45 Preferiblemente, R₁ consiste en radicales alquilo, preferiblemente radicales alquilo de C₁₆-C₂₂, y más preferentemente radicales estearilo (C₁₈) o radicales behenilo (C₂₂).

Preferiblemente, al menos 70 % en peso de los grupos R₁ son radicales estearilo o behenilo, preferentemente al menos 80 % en peso y más preferentemente al menos 90 % en peso.

50 Según una realización preferida, todos los grupos R₁ son radicales behenilo.

Según otra realización preferida, todos los grupos R₁ son radicales estearilo.

55 Preferiblemente, dicha relación de peso oscila de 1:15 a 1:1 y preferentemente oscila de 1:10 a 1:4.

Ventajosamente, las unidades poliméricas presentes en el polímero consisten en las unidades (A) y (B) descritas anteriormente.

5 El polímero tiene un peso molecular medio numérico M_n que oscila de 2000 a 9000 g/mol, preferiblemente que oscila de 5000 a 9000 g/mol. El peso molecular medio numérico se puede medir mediante el método de cromatografía de permeación en gel, por ejemplo según el método descrito en el ejemplo aquí a continuación.

10 Preferiblemente, el polímero tiene un punto de fusión que oscila de 40 °C a 70 °C, y preferentemente que oscila de 45 °C a 67 °C. El punto de fusión se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), por ejemplo según el método descrito en el ejemplo aquí a continuación.

15 Según una primera realización, cuando el polímero es tal que al menos 60 % en peso de los grupos R1 son radicales estearilo, entonces el polímero tiene preferiblemente un punto de fusión que oscila de 40 a 60 °C, y preferentemente que oscila de 45 a 55 °C.

20 Según una segunda realización, cuando el polímero es tal que al menos 60 % en peso de los grupos R1 son radicales behenilo, entonces el polímero tiene un punto de fusión que oscila de 60 °C a 70 °C, y preferentemente que oscila de 63 °C a 67 °C.

El polímero usado según la invención se puede preparar mediante polimerización de un monómero de fórmula $CH_2=CH-COO-R_1$, teniendo R1 el significado previamente descrito, y de acrilato de 2-hidroxietilo.

25 La polimerización se puede llevar a cabo según métodos conocidos, tales como polimerización en disolución o polimerización en emulsión.

La polimerización se describe, por ejemplo, en el documento US 2007/0264204.

30 El o los polímeros c) según la invención están presentes preferiblemente en la composición según la invención en una cantidad que oscila de 0,01 % a 15 % en peso, especialmente de 0,05 % a 8 % en peso, y en particular de 0,1 % a 5 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

Filtros UV

35 La composición según la invención comprende también al menos un filtro UV (agente para filtrar la radiación UV procedente de la luz solar). El o los filtros UV se pueden escoger de filtros UV orgánicos hidrófilos, lipófilos o insolubles, y filtros UV inorgánicos, así como mezclas de los mismos.

40 Por "filtro UV" debe entenderse una sustancia capaz de absorber al menos una parte de la radiación UV emitida por el sol, para proteger la piel y/o los labios y/o el cabello contra los efectos nocivos de esta radiación.

45 El filtro UV es un filtro UV que se usa habitualmente en productos cosméticos. Se puede escoger de la lista positiva que figura en el Anexo VI del Reglamento (CE) nº 1223/2009, que especifica la lista de filtros UV permitidos en productos cosméticos.

Según una realización particular, el o los filtros UV están presentes en las composiciones según la invención en un contenido de materia activa que oscila de 0,1 % a 60 % en peso, y en particular de 5 % a 45 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

50 Los filtros UV orgánicos solubles en agua se escogen especialmente de las siguientes familias:

Filtros solubles en agua capaces de absorber rayos UV de 320 a 400 nm (UVA)

55 Ácido tereftalilidendicanfosulfónico, fabricado con el nombre Mexoryl SX por Chimex,

Derivados de bis-benzazolilo, como los descritos en las patentes EP 669 323 y US 2 463 264, y más particularmente el compuesto fenildibencimidazol tetrasulfonato disódico, vendido con el nombre comercial Neo Heliopan AP por Haarmann & Reimer,

60 El filtro preferido es el ácido tereftalilidendicanfosulfónico.

Filtros solubles en agua capaces de absorber rayos UV de 280 a 320 nm (UVB)

Derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA)

65 PABA,

ES 3 002 773 T3

- Gliceril PABA y
- PEG-25 PABA, vendido con el nombre Uvinul P25 por BASF,
- 5 Ácido fenilbencimidazol sulfónico, vendido especialmente con el nombre comercial Eusolex 232 por Merck,
- Ácido ferúlico,
- 10 Ácido salicílico,
- Metoxicinamato de DEA,
- Ácido bencilidencanfósulfónico, fabricado con el nombre Mexoryl SL por Chimex,
- 15 Metosulfato de canfobenzalconio, fabricado con el nombre Mexoryl SO por Chimex, y.
- El filtro preferido es el ácido fenilbencimidazol sulfónico.
- 20 Filtros solubles en agua contra rayos UVA y UVB mixtos
- Derivados de benzofenona que incluyen al menos un radical sulfónico
- Benzofenona-4, vendida con el nombre comercial Uvinul MS40 por BASF,
- 25 Benzofenona-5, y
- Benzofenona-9.
- 30 Cuando el absorbente es un filtro UV orgánico de tipo ácido sulfónico, se combina preferiblemente con una cantidad de una base orgánica, tal como una alcanolamina, de manera que sea soluble en agua.
- El término "alcanolamina" significa un compuesto de C₂-C₁₀ que comprende al menos una función amina primaria, secundaria o terciaria y al menos una función alcohol, generalmente alcohol primario.
- 35 Como alcanolaminas adecuadas, se pueden mencionar trometanina y trietanolamina.
- Los filtros orgánicos, que hidrófobos o insolubles en los disolventes habituales, se pueden escoger especialmente de diversas familias de compuestos químicos.
- 40 Filtros hidrófobos capaces de absorber rayos UV de 320 a 400 nm (UVA)
- Derivados de dibenzoilmetano
- 45 Butilmetoxidibenzoilmetano, vendido especialmente con el nombre comercial Parsol 1789 por DSM Nutritional Products, Inc.,
- Isopropildibenzoilmetano.
- 50 Aminobenzofenonas
- 2-(4-Dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo, vendido con el nombre comercial Uvinul A+ por BASF.
- Derivados antranílicos
- 55 Antranilato de mentilo, vendido con el nombre comercial Neo Heliopan MA por Symrise.
- Derivados de 4,4-diarilbutadieno
- 60 1,1-Dicarboxi(2,2'-dimetilpropil)-4,4-difenilbutadieno,
- Los filtros preferentes son butilmetoxidibenzoilmetano y 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo.
- 65 Filtros hidrófobos capaces de absorber rayos UV de 280 a 320 nm (UVB)
- para-Aminobenzoatos

- Etil PABA,
- 5 Etil dihidroxipropil PABA,
Etilhexil dimetil PABA (Escalol 507 de ISP).
- Derivados salicilicos
- 10 Homosalato, vendido con el nombre Eusolex HMS por Rona/EM Industries,
Salicilato de etilhexilo, vendido con el nombre Neo Heliopan OS por Symrise,
Salicilato de dipropilenglicol, vendido con el nombre Dipsal por Scher,
15 Salicilato de TEA, vendido con el nombre Neo Heliopan TS por Symrise.
- Cinamatos
- 20 Metoxicinamato de etilhexilo, vendido especialmente con el nombre comercial Parsol MCX por DSM Nutritional Products, Inc.,
Metoxicinamato de isopropilo,
25 Metoxicinamato de isoamilo, vendido con el nombre comercial Neo Heliopan E 1000 por Symrise,
Metilcinamato de diisopropilo,
Cinoxato,
30 Etilhexanoato dimetoxicinamato de glicerilo.
- Derivados de β,β' -difenilacrilato
- 35 Octocrileno, vendido especialmente con el nombre comercial Uvinul N539 por BASF,
Etocrileno, vendido en particular con el nombre comercial Uvinul N35 por BASF.
- Derivados del bencilidenalcanfor
- 40 3-Bencilidenoalcanfor, fabricado con el nombre Mexoryl SD por Chimex,
Metilbencilidenalcanfor, vendido con el nombre Eusolex 6300 por Merck,
45 Poliacrilamidometilbencilidenalcanfor, fabricado con el nombre Mexoryl SW por Chimex.
- Derivados de triazina
- 50 Etilhexiltriazona, vendida especialmente con el nombre comercial Uvinul T150 por BASF,
Dietilhexil butamido triazona, vendida con el nombre comercial Uvasorb HEB por Sigma 3V,
2,4,6-Tris(4'-aminobenzalmalonato de dineopentilo)-s-triazina,
55 2,4,6-Tris(4'-aminobenzalmalonato de diisobutilo)-s-triazina,
2,4-Bis(4'-aminobenzoato de dineopentilo)-6-(4'-aminobenzoato de n-butilo)-s-triazina,
2,4-Bis(4'-aminobenzalmalonato de n-butilo)-6-(aminopropiltrisiloxano)-s-triazina,
60 los filtros de tipo triazinas simétricas descritos en la patente US 6.225.467, en la solicitud de patente WO 2004/085412 (véanse los compuestos 6 y 9), o en el documento "Symmetrical Triazine Derivatives", IP.COM Journal, IP.COM Inc West Henrietta, NY, US (20 de septiembre de 2004), especialmente 2,4,6-tris(bifenil)-1,3,5-triazinas (en particular 2,4,6-tris(bifenil-4-il-1,3,5-triazina) y 2,4,6-tris(terfenil)-1,3,5-triazina, que también se menciona en las solicitudes de patente de Beiersdorf WO 06/035000, WO 06/034982, WO 06/034991, WO 06/035007, WO 2006/034992 y WO 2006/034985.
- 65

Derivados de imidazolina

5 Dimetoxibenciliden dioxoimidazolin propionato de etilhexilo.

Derivados de benzalmalonato

10 Poliorganosiloxanos que contienen funciones benzalmalonato, por ejemplo Polisilicona-15, vendida con el nombre comercial Parsol SLX por DSM Nutritional Products, Inc.,

4'-Metoxibenzalmalonato de dineopentilo.

Derivados de merocianina

15 5-N,N-dietilamino-2-fenilsulfonil-2,4-pentadienoato de octilo,

Los filtros preferidos son homosalato, salicilato de etilhexilo, octocrileno, metoxicinamato de etilhexilo, metoxicinamato de isoamilo, etilhexil triazona, y dietilhexilbutamido triazona.

20 Los más preferidos son salicilato de etilhexilo, octocrileno, etilhexil triazona, y metoxicinamato de etilhexilo.

Filtros hidrófobos mixtos capaces de absorber tanto los rayos UVA como los UVB

Derivados de benzofenona

25 Benzofenona-1, vendida con el nombre comercial Uvinul 400 por BASF,

Benzofenona-2, vendida con el nombre comercial Uvinul D50 por BASF,

30 Benzofenona-3 u oxibenzona, vendida con el nombre comercial Uvinul M40 por BASF,

Benzofenona-5,

35 Benzofenona-6, vendida con el nombre comercial Helisorb 11 por Norquay,

Benzofenona-8, vendida con el nombre comercial Spectra-Sorb UV-24 por American Cyanamid,

Benzofenona-10,

40 Benzofenona-11,

Benzofenona-12.

Derivados de fenilbenzotriazol

45 Drometrizol trisiloxano, vendido con el nombre de Silatrizole por Rhodia Chimie, metilenbis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol, vendido en forma sólida con el nombre comercial MIXXIM BB/100 por Fairmount Chemical, o en forma micronizada como una dispersión acuosa con el nombre comercial Tinosorb M por Ciba Specialty Chemicals.

50

Derivados de bis-resorcilil triazina

Bis(etilhexiloxifenol)metoxifeniltriagina, vendida con el nombre comercial Tinosorb S por Ciba Geigy.

55 Derivados de benzoxazol

2,4-Bis[5-1(dimetilpropil)benzoxazol-2-il-(4-fenil)imino]-6-(2-etilhexil)imino-1,3,5-triazina, vendida con el nombre Uvasorb K2A por Sigma 3 V.

60 Los filtros preferentes son:

Drometrizol trisiloxano,

65 Metilenbis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol,

Bis(etilhexiloxifenol)metoxifeniltriagina, y

Benzofenona-3 u Oxibenzona.

Los filtros más preferentes son:

5

Drometrizol trisiloxano, y

Bis(etilhexiloxifenol)metoxifeniltriazina.

10

También se pueden mencionar filtros de tipo merocianina, tales como los preparados según los protocolos descritos en el documento WO 2007/071582, en IP.com Journal (2009), 9(5A), 29-30 IPCOM000182396D con el título "Process for producing 3-amino-2-cyclohexan-1-ylidene compounds", y en el documento US 4 749 643 (columna 13, línea 66 - columna 14, línea 57, y las referencias citadas al respecto).

15

Filtros solares inorgánicos o agentes fotoprotectores

20

Los agentes fotoprotectores inorgánicos se escogen de pigmentos de óxidos metálicos recubiertos o no (tamaño medio de las partículas primarias: generalmente entre 5 nm y 100 nm, preferiblemente entre 10 nm y 50 nm), por ejemplo pigmentos de óxido de titanio (amorfo o cristalizado en forma de rutilo y/o anatasa), óxido de hierro, óxido de zinc, óxido de circonio u óxido de cerio, que son todos agentes fotoprotectores UV bien conocidos por sí mismos.

Los pigmentos pueden estar recubiertos o no.

25

Los pigmentos recubiertos son pigmentos que han sufrido uno o más tratamientos superficiales de naturaleza química, electrónica, mecanoquímica y/o mecánica con compuestos como los descritos, por ejemplo, en Cosmetics & Toiletries, febrero de 1990, vol. 105, páginas 53-64, tales como aminoácidos, cera de abejas, ácidos grasos, alcoholes grasos, tensioactivos aniónicos, lecitinas, sales de sodio, potasio, zinc, hierro o aluminio de ácidos grasos, alcóxidos metálicos (de titanio o aluminio), polietileno, siliconas, proteínas (colágeno, elastina), alcanolaminas, óxidos de silicio, óxidos metálicos o hexametáfosfato de sodio.

30

35

Como es sabido, las siliconas son polímeros u oligómeros organosilícicos que comprenden una estructura lineal o cíclica y ramificada o reticulada, de peso molecular variable, obtenidos por polimerización y/o policondensación de silanos adecuadamente funcionalizados y constituidos esencialmente por una repetición de unidades principales en las que los átomos de silicio están conectados entre sí a través de átomos de oxígeno (enlace de siloxano), estando los radicales hidrocarbonados opcionalmente sustituidos conectados directamente a dichos átomos de silicio a través de un átomo de carbono.

40

El término "siliconas" también engloba los silanos necesarios para su preparación, en particular los alquilsilanos.

45

Las siliconas usadas para el recubrimiento de los pigmentos adecuados para la presente invención se escogen preferiblemente del grupo que contiene alquilsilanos, polidialquilsiloxanos y polialquilsiloxanos. Incluso más preferentemente, las siliconas se escogen del grupo que contienen octiltrimetilsilanos, polidimetilsiloxanos y polimetilhidrosiloxanos.

50

Ni que decir tiene que, antes de ser tratados con siliconas, los pigmentos de óxido metálico pueden haber sido tratados con otros agentes de superficie, en particular con óxido de cerio, alúmina, sílice, compuestos de aluminio o compuestos de silicio, o mezclas de los mismos.

Los pigmentos recubiertos son más particularmente óxidos de titanio que se han recubierto:

- con sílice, tal como el producto Sunveil de la compañía Ikeda,

55

- con sílice y óxido de hierro, tal como el producto Sunveil F de la compañía Ikeda,

- con sílice y alúmina, tales como los productos Microtitanium Dioxide MT 500 SA y Microtitanium Dioxide MT 100 SA de la compañía Tayca, y Tioveil de la compañía Tioxide,

60

- con alúmina, tal como los productos Tipaque TTO-55 (B) y Tipaque TTO-55 (A) de la compañía Ishihara, y UVT 14/4 de la compañía Kemira,

- con alúmina y estearato de aluminio, tales como los productos Microtitanium Dioxide MT 100 T, MT 100 TX, MT 100 Z y MT-01 de la compañía Tayca, los productos Solaveil CT-10 W y Solaveil CT 100 de la compañía Uniquema, y el producto Eusolex T-AVO de la compañía Merck,

65

ES 3 002 773 T3

- con sílice, alúmina y ácido algínico, tal como el producto MT-100 AQ de la compañía Tayca,
- con alúmina y laurato de aluminio, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 100 S de la compañía Tayca,
- 5 - con óxido de hierro y estearato de hierro, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 100 F de la compañía Tayca,
- con óxido de zinc y estearato de zinc, tal como el producto BR 351 de la compañía Tayca,
- 10 - con sílice y alúmina, y tratado con silicona, tales como los productos Microtitanium Dioxide MT 600 SAS, Microtitanium Dioxide MT 500 SAS o Microtitanium Dioxide MT 100 SAS de la compañía Tayca,
- con sílice, alúmina y estearato de aluminio, y tratado con silicona, tal como el producto STT-30-DS de la compañía Titan Kogyo,
- 15 - con sílice, y tratado con silicona, tal como el producto UV-Titan X 195 de la compañía Kemira,
- con alúmina, y tratado con una silicona, tales como los productos Tipaque TTO-55 (S) de la compañía de Ishihara, o UV Titan M 262 de la compañía Kemira,
- 20 - con trietanolamina, tal como el producto STT-65-S de la compañía Titan Kogyo,
- con ácido esteárico, tal como el producto Tipaque TTO-55 (C) de la compañía de Ishihara,
- 25 - con hexametáfosfato de sodio, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 150 W de la compañía Tayca,
- TiO₂ tratado con octiltrimetilsilano, vendido con el nombre comercial T 805 por la compañía Degussa Sílices,
- 30 - TiO₂ tratado con un polidimetilsiloxano, vendido con el nombre comercial 70250 Cardre UF TiO₂Si₃ por la compañía Cardre, y
- 35 - TiO₂ anatasa/rutilo tratado con un polidimetilhidrogenosiloxano, vendido con el nombre comercial Microtitanium Dioxide USP Grade Hydrophobic por la compañía Color Techniques.

Los pigmentos de óxido de titanio no recubiertos se venden, por ejemplo, por la compañía Tayca con los nombres comerciales Microtitanium Dioxide MT 500 B o Microtitanium Dioxide MT 600 B, por la compañía Degussa con el nombre P 25, por la compañía Wackher con el nombre Transparent titanium oxide PW, por la compañía Miyoshi Kasei con el nombre UFTR, por la compañía Tomen con el nombre ITS, y por la compañía Tioxide con el nombre Tioveil AQ.

Los pigmentos de óxido de zinc no recubiertos son, por ejemplo:

- los vendidos con el nombre Z-Cote por la compañía Sunsmart;
- los vendidos con el nombre Nanox por la compañía Elementis;
- 50 - los vendidos con el nombre Nanogard WCD 2025 por la compañía Nanophase Technologies.

Los pigmentos de óxido de zinc recubiertos son, por ejemplo:

- los vendidos con el nombre Zinc Oxide CS-5 por la compañía Toshiba (ZnO recubierto con polimetilhidrogenosiloxano);
- los vendidos con el nombre Nanogard Zinc Oxide FN por la compañía Nanophase Technologies (como una dispersión al 40% en Finsolv TN, benzoato de alquilo de C₁₂-C₁₅);
- 60 - los vendidos con el nombre Daitopersion Zn-30 y Daitopersion Zn-50 por la compañía Daito (dispersiones en ciclopometilsiloxano/polidimetilsiloxano oxietileno, que contienen 30 % o 50 % de óxidos de zinc recubiertos con sílice y polimetilhidrogenosiloxano);
- los vendidos con el nombre NFD Ultrafine ZnO por la compañía Daikin (ZnO recubierto con fosfato de perfluoroalquilo y copolímero a base de perfluoroalquiletilo como dispersión en ciclopentasiloxano);
- 65

ES 3 002 773 T3

- los vendidos con el nombre SPD-Z1 por la compañía Shin-Etsu (ZnO recubierto con polímero acrílico injertado con silicona, dispersado en ciclodimetilsiloxano);
- 5 - los vendidos con el nombre Escalol Z100 por la compañía ISP (ZnO tratado con alúmina dispersado en una mezcla de metoxicinamato de etilhexilo/copolímero de PVP-hexadeceno/meticona);
- los vendidos con el nombre Fuji ZnO-SMS-10 por la compañía Fuji Pigment (ZnO recubierto con sílice y polimetilsilsesquioxano);
- 10 - los vendidos con el nombre Nanox Gel TN por la compañía Elementis (ZnO dispersado a una concentración de 55 % en benzoato de alquilo de C₁₂-C₁₅ con policondensado de ácido hidroxiesteárico).

15 Los pigmentos de óxido de cerio no recubiertos se venden con el nombre Colloidal Cerium Oxide por la compañía Rhône-Poulenc.

Los pigmentos de óxido de hierro no recubiertos se venden, por ejemplo, por la compañía Arnaud con los nombres Nanogard WCD 2002 (FE 45B), Nanogard Iron FE 45 BL AQ, Nanogard FE 45R AQ y Nanogard WCD 2006 (FE 45R), o por la compañía Mitsubishi con el nombre TY-220.

20 Los pigmentos de óxido de hierro recubiertos se venden, por ejemplo, por la compañía Arnaud con los nombres Nanogard WCD 2008 (FE 45B FN), Nanogard WCD 2009 (FE 45B 556), Nanogard FE 45 BL 345 y Nanogard FE 45 BL, o por la compañía BASF con el nombre Transparent Iron Oxide.

25 También se puede hacer mención de mezclas de óxidos metálicos, en particular de dióxido de titanio y de dióxido de cerio, incluyendo la mezcla de igual peso de dióxido de titanio y dióxido de cerio recubierta con sílice, vendida por la compañía Ikeda con el nombre Sunveil A, y también la mezcla de dióxido de titanio y dióxido de zinc recubierta con alúmina, sílice y silicona, tal como el producto M 261 vendido por la compañía Kemira, o recubierta con alúmina, sílice y glicerol, tal como el producto M 211 vendido por la compañía Kemira.

30 Estas partículas de óxido metálico tomadas per se no constituyen partículas fotónicas como se define según la invención.

35 El o los filtros inorgánicos pueden estar presentes en las composiciones según la invención en una concentración de entre 0,1 % y 15 %, y preferiblemente entre 0,2 % y 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.

Preferiblemente, la relación másica de las partículas fotónicas al polímero c) es de 0,1 a 20, preferiblemente de 0,5 a 10.

40 Las composiciones según la invención comprenden al menos una fase acuosa.

Una fase acuosa contiene agua y opcionalmente otros disolventes orgánicos solubles en agua o miscibles en agua.

45 Una fase acuosa que es adecuada para uso en la invención puede comprender, por ejemplo, un agua escogida de un agua de manantial natural, tal como agua de La Roche-Posay, agua de Lucas, agua de Vittel, agua de Saint-Gervais, o aguas de Vichy, o un agua floral.

50 La composición según la invención puede contener además al menos un disolvente orgánico polar, de manera preferible fisiológicamente aceptable.

Los disolventes orgánicos polares son generalmente miscibles en agua.

55 Como disolvente orgánico polar, se pueden mencionar monoalcoholes de C₁-C₆, tales como etanol o isopropanol; polioles de C₁-C₆, tales como glicerol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol; alquilenglicoles de C₁-C₆, tales como etilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butilenglicol, pentilenglicol y hexilenglicol; y mezclas de los mismos.

60 El contenido total de alcoholes de C₁-C₆ en la composición de la invención es preferiblemente de 0,1 % a 10 % en peso, y preferentemente de 1 % a 5 % en peso de alcoholes de C₁-C₆ con respecto al peso total de la composición.

65 El contenido total de alquilenglicoles de C₁-C₆ en la composición de la invención es preferiblemente de 0,1 % a 30 % en peso, y preferentemente de 5 % a 25 % en peso de alquilenglicoles de C₁-C₆ con respecto al peso total de la composición.

La composición según la invención puede incluir un disolvente volátil.

Para los fines de la invención, la expresión "disolvente volátil" significa cualquier líquido capaz de evaporarse en contacto con materiales queratínicos, a temperatura ambiente y presión atmosférica.

La composición según la invención se puede escoger especialmente de forma que la composición contenga al menos 5 %, o incluso al menos 30 %, o incluso al menos 40 % de disolvente volátil.

Fase grasa

La composición según la invención puede incluir una fase grasa. La fase grasa puede ser especialmente volátil.

La composición puede incluir un aceite, por ejemplo ésteres y éteres sintéticos, hidrocarburos lineales o ramificados de origen mineral o sintético, alcoholes grasos que contienen de 8 a 26 átomos de carbono, aceites fluorados parcialmente hidrocarbonados y/o siliconados, aceites de silicona tales como polimetilsiloxanos (PDMS) volátiles o no volátiles que portan una cadena de silicona lineal o cíclica, que son líquidos o pastosos a temperatura ambiente, y mezclas de los mismos, dándose otros ejemplos a continuación.

Una composición según la invención puede así comprender al menos un aceite volátil.

Aceites volátiles

Para los fines de la presente invención, la expresión "aceite volátil" significa un aceite (o medio no acuoso) que es capaz de evaporarse en contacto con la piel en menos de una hora, a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

El aceite volátil es un aceite cosmético volátil, que es líquido a temperatura ambiente, especialmente que tiene una presión de vapor distinta de cero, a temperatura ambiente y presión atmosférica, en particular que tiene una presión de vapor que oscila de 0,13 Pa a 40.000 Pa (10^{-3} a 300 mmHg), preferiblemente que oscila de 1,3 Pa a 13.000 Pa (0,01 a 100 mmHg), y preferiblemente que varía de 1,3 Pa a 1300 Pa (0,01 a 10 mmHg).

Los aceites volátiles hidrocarbonados se pueden escoger de aceites hidrocarbonados de origen animal o vegetal que contienen de 8 a 16 átomos de carbono, y especialmente de alcanos de C_8 - C_{16} ramificados (también conocidos como isoparafinas), por ejemplo isododecano (también conocido como 2,2,4,4,6-pentametilheptano), isodecano, isohexadecano, y, por ejemplo, los aceites vendidos bajo los nombres comerciales Isopar® o Permethyl®.

Los aceites volátiles que también se pueden usar incluyen siliconas volátiles, por ejemplo aceites de silicona volátiles lineales o cíclicos, especialmente aquellos con una viscosidad ≤ 8 centistokes (8×10^{-6} m²/s), y que contienen especialmente de 2 a 10 átomos de silicio, y en particular de 2 a 7 átomos de silicio, incluyendo estas siliconas opcionalmente grupos alquilo o alcoxi que contienen de 1 a 10 átomos de carbono. Como aceite de silicona volátil que se puede usar en la invención, se pueden mencionar especialmente las dimeticonas con una viscosidad de 5 y 6 cSt, el octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, heptametilhexiltrisiloxano, heptametiloctiltrisiloxano, hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano y dodecametilpentasiloxano, y mezclas de los mismos.

También se pueden usar aceites fluorados volátiles tales como nonafluorometoxibutano o perfluorometilciclopentano, y mezclas de los mismos.

También es posible usar una mezcla de los aceites mencionados anteriormente.

Aceites no volátiles

Una composición según la invención puede incluir un aceite no volátil.

Para los fines de la presente invención, la expresión "aceite no volátil" significa un aceite con una presión de vapor menor que 0,13 Pa, y especialmente aceites de alta masa molar.

Los aceites no volátiles se pueden escoger especialmente de aceites hidrocarbonados no volátiles, que pueden ser fluorados, y/o aceites de silicona.

Como aceite hidrocarbonado no volátil que puede ser adecuado para uso en la invención, se pueden citar especialmente:

- aceites hidrocarbonados de origen animal,

- 5 - aceites hidrocarbonados de origen vegetal, tales como ésteres de fitoestearilo, tales como oleato de fitoestearilo, isoestearato de fitoestearilo, y glutamato de lauroilo/octildodecilo/fitoestearilo, por ejemplo vendido con el nombre Eldew PS203 por Ajinomoto, triglicéridos constituidos por ésteres de ácidos grasos de glicerol, cuyos ácidos grasos pueden tener longitudes de cadena que oscilan de C₄ a C₂₄, pudiendo ser estas cadenas lineales o ramificadas, y saturadas o insaturadas; estos aceites son especialmente triglicéridos heptanoicos u octanoicos, aceite de germen de trigo, aceite de girasol, aceite de semilla de uva, aceite de sésamo, aceite de maíz, aceite de albaricoque, aceite de ricino, aceite de karité, aceite de aguacate, aceite de oliva, aceite de soja, aceite de almendras dulces, aceite de palma, aceite de colza, aceite de semilla de algodón, aceite de avellana, aceite de macadamia, aceite de jojoba, aceite de alfalfa, aceite de amapola, aceite de calabaza, aceite de calabacín, aceite de grosella negra, aceite de onagra, aceite de mijo, aceite de cebada, aceite de quinoa, aceite de centeno, aceite de cártamo, aceite de nuez de la India, aceite de pasiflora, o aceite de rosa mosqueta; manteca de karité; o alternativamente, triglicéridos de ácido caprílico/cáprico, por ejemplo los vendidos por la compañía Stéarinerie Dubois, o los vendidos con los nombres Miglyol 810®, 812® y 818® por la compañía Dynamit Nobel,
- 10 - aceites hidrocarbonados de origen mineral o sintético, por ejemplo:
- 20 • éteres sintéticos que contienen de 10 a 40 átomos de carbono,
 - hidrocarburos lineales o ramificados de origen mineral o sintético, tales como vaselina, polidecenos, poliisobuteno hidrogenado tal como Parleam, y escualano, y mezclas de los mismos, y en particular poliisobuteno hidrogenado,
 - 25 • ésteres sintéticos, tales como los aceites de fórmula R₁COOR₂, en la que R₁ representa un resto de ácido graso lineal o ramificado que incluye de 1 a 40 átomos de carbono, y R₂ representa una cadena hidrocarbonada especialmente ramificada que contiene de 1 a 40 átomos de carbono, con la condición de que R₁ + R₂ sea ≥ 10.
- 30 Los ésteres se pueden escoger especialmente de ésteres de ácidos grasos, por ejemplo:
- 35 • octanoato de cetosteárico, ésteres de alcohol isopropílico, tales como miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, palmitato de etilo, palmitato de 2-etilhexilo, estearato de isopropilo, isoestearato de isopropilo, isoestearato de isoestearilo, estearato de octilo, ésteres hidroxilados, por ejemplo lactato de isoestearilo, hidroxiestearato de octilo, adipato de diisopropilo, heptanoatos, y especialmente heptanoato de isoestearilo, octanoatos, decanoatos o ricinoleatos de alcoholes o polialcoholes, por ejemplo dioctanoato de propilenglicol, octanoato de cetilo, octanoato de tridecilo, 4-diheptanoato de 2-etilhexilo, palmitato de 2-etilhexilo, benzoatos de alquilo, diheptanoato de polietilenglicol, 2-dietilhexanoato de propilenglicol, y mezclas de los mismos, benzoatos de alcohol de C₁₂-C₁₅, laurato de hexilo, ésteres de ácido neopentanoico, por ejemplo neopentanoato de isodecilo, neopentanoato de isotridecilo, neopentanoato de isoestearilo, neopentanoato de octildodecilo, ésteres de ácido isononanoico, por ejemplo isononanoato de isononilo, isononanoato de isotridecilo, isononanoato de octilo, ésteres hidroxilados, por ejemplo lactato de isoestearilo y malato de diisoestearilo,
 - 45 • ésteres de polioliol y ésteres de pentaeritritilo, por ejemplo, tetrahidroxiestearato/tetraisoestearato de dipentaeritritilo,
 - ésteres de dímeros de dideno y de dímeros de diácido, tales como Lusplan DD-DA5® y Lusplan DD-DA7®, vendidos por la compañía Nippon Fine Chemical y descritos en la solicitud de patente FR 0302809,
 - 50 • alcoholes grasos líquidos a temperatura ambiente, con una cadena carbonada ramificada y/o insaturada que contiene de 12 a 26 átomos de carbono, por ejemplo 2-octildodecanol, alcohol isoestearílico, alcohol oleílico, 2-hexildecanol, 2-butiloctanol y 2-undecilpentadecanol,
 - 55 • ácidos grasos superiores, tales como ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico, y mezclas de los mismos; y
 - 60 • carbonatos de dialquilo, siendo las dos cadenas alquílicas posiblemente idénticas o diferentes, tal como el carbonato de dicaprililo vendido con el nombre de Cetiol CC® por Cognis,
 - 65 • aceites de silicona no volátiles, por ejemplo polidimetilsiloxanos no volátiles (PDMS), polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alquilo o alcoxi que están en el lateral y/o en el extremo de una cadena de silicona, conteniendo cada uno de estos grupos de 2 a 24 átomos de carbono, fenilsiliconas, por ejemplo feniltrimeticonas, fenildimeticonas, feniltrimetilsiloxidifenilsiloxanos, difenildimeticonas, difenilmetildifeniltrisiloxanos y trimetilsiloxisilicatos de 2-feniletilo, y dimeticonas o feniltrimeticonas con

una viscosidad menor o igual a 100 cSt, y mezclas de los mismos,

- y mezclas de los mismos.

- 5 La composición que contiene las partículas fotónicas puede estar libre de aceite, y en particular, puede no contener aceite no volátil.

Aditivos

- 10 La composición que incluye las partículas fotónicas puede comprender al menos un aditivo seleccionado de coadyuvantes que son habituales en el campo cosmético, tales como cargas, colorantes, agentes gelificantes hidrófilos o lipófilos, agentes activos hidrosolubles o liposolubles, agentes conservantes, humectantes tales como polioles, y especialmente glicerol, secuestrantes, antioxidantes, disolventes, fragancias, absorbentes de olores, ajustadores del pH (ácidos o bases), y mezclas de los mismos.

- 15 La composición puede contener al menos un agente activo que tenga una actividad complementaria en el campo de la protección solar, tales como antioxidantes, agentes blanqueadores en el contexto de la antipigmentación y despigmentación, y agentes activos antienvjecimiento.

- 20 El o los aditivos se pueden escoger de los mencionados en el CTFA Cosmetic Ingredient Handbook, 10th Edition Cosmetic and Fragrance Assn, Inc., Washington DC (2004).

Formas de presentación

- 25 La composición según la invención puede ser una loción, una composición bifásica, una crema, una leche, un ungüento o un gel, para la piel, los labios, el cabello o las uñas.

Composición cosmética fotoprotectora

- 30 Según otro de sus aspectos, la invención se refiere a una composición cosmética fotoprotectora que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable, una composición según la invención como se define anteriormente.

- 35 La expresión "medio fisiológicamente aceptable" significa un medio no tóxico que puede aplicarse a los materiales queratínicos humanos, en particular a la piel, a las membranas mucosas o a los tegumentos.

Este medio se adapta a la naturaleza del soporte sobre el que se va a aplicar la composición, y también a la forma en la que se pretende envasar la composición.

- 40 La composición se podrá envasar en cualquier dispositivo de envasado, en particular hecho de termoplástico, o sobre cualquier soporte destinado a tal fin.

El dispositivo de envasado puede ser una botella, un frasco con bomba, un frasco aerosol, un tubo, una bolsita o un tarro.

- 45 Procedimiento de fotoprotección cosmética no terapéutica

La composición cosmética fotoprotectora puede aplicarse con la mano o mediante un aplicador.

- 50 La aplicación también se puede realizar por pulverización o proyección usando, por ejemplo, un dispositivo piezoeléctrico o aerógrafo o por transferencia de una capa de composición previamente depositada sobre un soporte intermedio.

EJEMPLOS

- 55 **Ejemplo 1 - Preparación de partículas fotónicas según la invención**

La dispersión acuosa de partículas de sílice (Cosmo S-160NP de JGC) se atomizó de acuerdo con el siguiente procedimiento.

- 60 La dispersión comercial se usa como se obtiene, o se mezcla con agua para obtener una concentración másica de partículas igual a alrededor de 18 %.

- 65 La dispersión así obtenida se introdujo en un atomizador (Niro Minor Production), ajustándose el caudal de inyección a 3.800 g/h, la velocidad de la turbina a 37.800 rpm, y la temperatura de atomización a 290 °C.

Los ópalos obtenidos son ópalos directos con un tamaño medio (D 0,5) de 12,2 µm, en forma de polvo seco.

Ejemplo 2 de preparación del polímero 1:

5 Determinación del peso molecular mediante cromatografía de permeación en gel (GPC):

La muestra se prepara preparando una disolución del polímero a 10 mg/ml en tetrahidrofurano. La muestra se coloca en un horno a 54 °C durante 10 minutos y después en un agitador oscilante durante 60 minutos, para facilitar la disolución. Después de la inspección visual, la muestra parece estar totalmente disuelta en el disolvente.

La muestra preparada se analizó utilizando dos columnas polypore de 300x7,5 mm (fabricadas por Agilent Technologies), un sistema cromatográfico Waters 2695, una fase móvil de tetrahidrofurano, y detección por índice de refracción. La muestra se filtró a través de un filtro de nylon de 0,45 µm, antes de inyectarla en el cromatógrafo de líquidos. Los patrones usados para la calibración son los patrones de poliestireno (PS) estrechos Easi Vial de Agilent Technologies.

Para la calibración, se usaron patrones de poliestireno en un intervalo de 2.520.000 a 162 daltons.

20 El sistema está equipado con un detector PSS SECcurity 1260 RI. La curva de calibración de poliestireno se usó para determinar el peso molecular promedio. El registro de los diagramas y la determinación de los diversos pesos moleculares se realizaron mediante el programa Win GPC Unichrom 81.

25 Determinación del punto de fusión mediante calorimetría diferencial de barrido (o DSC):

Este método describe el procedimiento general para determinar el punto de fusión de polímeros mediante calorimetría diferencial de barrido. Este método se basa en las normas ASTM E791 y ASTM D 34182, y la calibración DSC se lleva a cabo según la norma ASTM E 9672.

30 Copolímero de acrilato de behenilo/acrilato de 2-hidroxietilo (Polímero 1):

En un matraz de 4 bocas equipado con un mezclador de paletas laterales, un termómetro interno, dos embudos, un condensador de reflujo, y una extensión para otras dos bocas, se añadieron 175 g de acrilato de behenilo, 25 g de acrilato de 2-hidroxietilo y 0,4 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (Akzo Nobel), en el transcurso de 60 minutos a 80 °C, a 40 g de isopropanol, con agitación, después de haber eliminado el oxígeno del sistema mediante un lavado con nitrógeno durante 20 minutos. La mezcla se agitó a 80 °C durante 3 horas. A continuación, el disolvente se eliminó por destilación a vacío, se añadió 1 g de peróxido de dilaurilo, y la reacción continuó durante 60 minutos a 110 °C. El etapa se repitió. A continuación, la mezcla se enfrió hasta 90 °C, se añadió una corriente de agua desmineralizada, y entonces la mezcla se agitó. El agua se eliminó mediante destilación a vacío.

Peso molecular: Mn = 7.300 g/mol, Mw = 21.000, Mw/Mn = 2,8

Punto de fusión: 65 °C

Ejemplo 3 de preparación de polímero 2:

Copolímero de acrilato de estearilo/acrilato de 2-hidroxietilo (Polímero 2):

50 En un matraz de 4 bocas equipado con un mezclador de paletas laterales, un termómetro interno, dos embudos, un condensador de reflujo, y una extensión para otras dos bocas, se añadieron 155 g de acrilato de behenilo, 45 g de acrilato de 2-hidroxietilo y 0,4 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (Akzo Nobel), en el transcurso de 90 minutos a 80 °C, a 50 g de isopropanol, con agitación, después de haber eliminado el oxígeno del sistema mediante un lavado con nitrógeno durante 20 minutos. La mezcla se agitó a 80 °C durante 3 horas. A continuación, el disolvente se eliminó por destilación a vacío, se añadió 1 g de peróxido de dilaurilo, y la reacción continuó durante 60 minutos a 125 °C. El etapa se repitió. A continuación, la mezcla se enfrió hasta 90 °C, se añadió una corriente de agua desmineralizada, y entonces la mezcla se agitó. El agua se eliminó mediante destilación a vacío.

60 Peso molecular: Mn = 7.500 g/mol, Mw = 19.000, Mw/Mn = 2,6

Punto de fusión: 49 °C

Ejemplos 4 a 6 - Preparación de una composición según la invención

65 Se prepararon las siguientes emulsiones O/W:

Fase	Nombre INCI	4 (invención)	5	6
A	Bis(etilhexiloxifenol)metoxifeniltriazina	3,00	3,00	3,00
	Drometrisol trisiloxano (Mexoryl XL)	2,00	2,00	2,00
	Homosalato	8,00	8,00	8,00
	Salicilato de octilo	5,00	5,00	5,00
	Dietilaminohidroxibenzoilbenzoato de hexilo	3,00	3,00	3,00
	Octocrileno	1,50	1,50	1,50
	Carbonato de dicaprililo	3,00	3,00	3,00
	Sebacato de diisopropilo	3,00	3,00	3,00
	Isohexadecano	2,00	2,00	2,00
	Lauril sarcosinato de isopropilo	4,00	4,00	4,00
	Poliacrilato de alquilo de C10-30 (Intelimer IP A-13.1) (polímero no según la invención)		2,00	
	Alcohol behenílico (y) estearato de glicerilo (y) etilen dicocamida PEG-15 disulfato disódico (y) estearato citrato de glicerilo (Ceralution H de Sasol)	2,00	2,00	2,00
	Polímero 1 según el Ejemplo 2	2,00		
B	Glicerol	5,00	5,00	5,00
	Caprililglicol	0,50	0,50	0,50
	Ácido fenilbencimidazolsulfónico	2,00	2,00	2,00
	Trometamina	1,80	1,80	1,80
	Goma xantana	0,50	0,50	0,50
	Agua	c.s. 100	c.s. 100	c.s. 100
C	Compuesto fotónico según el Ejemplo 1	4,00	4,00	4,00
D	Alcohol desnaturalizado	5,00	5,00	5,00
FPS <i>in vitro</i>		61,1 ± 4,1	37,4 ± 2,5	31,7 ± 1,2
Transparencia en la piel (Puntuación de un panel sensorial de expertos, sobre 15: 1 = blanco/opaco; 15 = transparente)		10,8 ± 2,8	10,8 ± 2,7	11,1 ± 2,1
Suavidad en la aplicación (Puntuación de un panel sensorial de expertos, sobre 15: 1 = no muy suave; 15 = suave)		13,0 ± 1,1	13,7 ± 0,4	13,8 ± 0,7

Método de preparación

- 5 - Las composiciones descritas en los Ejemplos 2 a 4 a continuación se prepararon según el siguiente procedimiento:
- 1- Prepare la fase oleosa (Fase A) introduciendo los filtros.
- 10 - Disuelva los filtros calentando hasta 70 °C, añada el polímero estructurante de la fase grasa, y caliente hasta la disolución completa del polímero.
- 2- Prepare la fase acuosa (Fase B) y caliente la fase hasta 70 °C.
- 15 - 3- Emulsione las dos fases juntas utilizando un mezclador rotor/estator tal como una batidora Moritz a 70 °C, después enfríe hasta 30 °C.
- 4- Introduzca las partículas fotónicas (Fase C) con agitación lenta usando una mezcladora Rayneri.
- 20 - 5- Añada la fase D con agitación lenta usando una mezcladora Rayneri.

Las composiciones 4 a 6 son homogéneas y estables durante 2 meses a 4 °C, a temperatura ambiente y a 45 °C.

- 25 La adición del polímero c) según la invención permite aumentar el FPS de forma muy significativa, al contrario que con otro polímero acrílico no según la invención.

La composición 4 tiene un alto FPS y al mismo tiempo tiene excelentes propiedades cosméticas. La transparencia sobre la piel y la suavidad son notablemente superiores para la composición 4 según la invención.

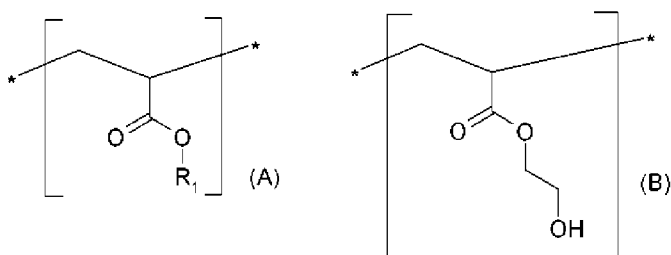
30

Se obtendrán resultados del mismo tipo sustituyendo el polímero 1 por el polímero 2 en la composición 4.

REIVINDICACIONES

1. Composición, especialmente una composición cosmética, que comprende al menos:

- 5 a) partículas fotónicas que tienen un tamaño medio que denota la dimensión estadística del tamaño de partícula para la mitad de la población, denominada D (0,5), de 0,5 μM a 100 μM , medida con el método de la descripción, incluyendo cada una una disposición periódica ordenada de nanopartículas monodispersas o de espacios vacíos, que conduce a una atenuación de la radiación en el intervalo de longitud de onda que se extiende de 250 nm a 1800 nm, preferiblemente de 250 nm a 400 nm, y
- 10 b) al menos un filtro UV, y
- 15 c) al menos un polímero que comprende unidades monoméricas de fórmulas (A) y (B):



en las que:

- 20 R1, independientemente en cada caso, se escoge de radicales alquilo y alqueno,
- y
- 25 al menos 60 % en peso de los grupos R1 son radicales escogidos de radicales estearilo y behenilo, relacionándose el porcentaje en peso con la suma de todos los grupos R1 presentes en el polímero,
- y
- 30 la relación en peso de la suma de todas las unidades de acrilato de hidroxietilo a la suma de todas las unidades de acrilato que portan el grupo R1 oscila de 1:30 a 1:1,
- y la suma del total de las unidades A y B es al menos 95 % en peso del peso total del polímero,
- 35 teniendo el polímero un peso molecular medio numérico Mn que oscila de 2.000 a 9.000 g/mol.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que las partículas fotónicas que incluyen nanopartículas no tienen matriz.
3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en la que las nanopartículas comprenden sílice, al menos un óxido metálico, o una mezcla de sílice y al menos un óxido metálico.
4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que las nanopartículas están constituidas por sílice.
- 45 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el tamaño medio de las nanopartículas es de 100 nm a 500 nm, y preferiblemente de 100 nm a 400 nm.
6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que las partículas fotónicas tienen forma sustancialmente esférica.
- 50 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que las partículas fotónicas tienen un tamaño medio de 1 μm a 40 μm , preferiblemente de 5 μm a 25 μm , preferentemente de 5 μm a 20 μm , o incluso de 5 μm a 15 μm .
- 55 8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el contenido másico de partículas fotónicas es de 0,1 % a 50 %, y preferiblemente de 0,5 % a 15 % en peso con respecto al peso total de la composición.

- 5 9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el o los filtros UV se seleccionan de filtros UV que se pueden escoger de filtros UV orgánicos hidrófilos, lipófilos o insolubles y filtros UV inorgánicos, y mezclas de los mismos.
- 10 10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el contenido de filtros UV es de 0,01 % a 60 % en peso, con respecto al peso total de dicha composición.
- 10 11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que, en el polímero c), R1 consiste en un radical alquilo, preferiblemente en un radical alquilo de C16-C22, y más preferentemente en un radical behenilo o estearilo.
- 15 12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que, en el polímero c), al menos 70 % en peso de los grupos R1 son radicales behenilo o estearilo, preferentemente al menos 80 % en peso, más preferentemente menos 90 % en peso.
- 20 13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que, en el polímero c), todos los grupos R1 son radicales estearilo o behenilo.
- 20 14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que, en el polímero c), dicha relación ponderal oscila de 1:15 a 1:1, y preferentemente oscila de 1:10 a 1:4.
- 25 15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el polímero c) tiene un peso molecular medio numérico M_n que oscila de 5.000 a 9.000 g/mol.
- 30 16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el polímero c) tiene un punto de fusión que oscila de 40 °C a 70 °C, y preferentemente que oscila de 45 °C a 67 °C.
- 30 17. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que, en el polímero c), al menos 60 % en peso de los grupos R1 son radicales estearilo, y el polímero c) tiene un punto de fusión que oscila de 40 a 60°C, y preferentemente que oscila de 45 a 55°C.
- 35 18. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada por que, en el polímero c), al menos 60 % en peso de los grupos R1 son radicales behenilo, y dicho polímero c) tiene un punto de fusión que oscila de 60 °C a 70 °C, y preferentemente que oscila de 63 °C a 67 °C.
19. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el contenido de polímero c) es de 0,01 % a 15 % en peso, con respecto al peso total de dicha composición.