



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 276 494**

(51) Int. Cl.:

A61Q 17/04 (2006.01)

A61Q 19/00 (2006.01)

A61K 8/06 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61K 9/107 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **99116872 .5**

(86) Fecha de presentación : **06.09.1999**

(87) Número de publicación de la solicitud: **0987004**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **22.03.2000**

(54)

Título: **Sistemas finamente dispersados, libres de emulsionantes, del tipo aceite en agua y agua en aceite.**

(30)

Prioridad: **18.09.1998 DE 198 42 669**

(73)

Titular/es: **Beiersdorf Aktiengesellschaft**
Unnastrasse 48
20245 Hamburg, DE

(45)

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2007

(72)

Inventor/es: **Gers-Barlag, Heinrich y**
Müller, Anja

(45)

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2007

(74)

Agente: **Isern Jara, Jorge**

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

Sistemas finamente dispersados, libres de emulsionantes, del tipo aceite en agua y agua en aceite.

5 La presente invención se refiere a unos sistemas finamente dispersados libres de emulgentes del tipo aceite en agua y agua en aceite, preferiblemente de preparados cosméticos o dermatológicos.

10 Por emulsiones se entiende sistemas en general heterogéneos, que constan de dos líquidos no miscibles o bien miscibles de forma limitada, que habitualmente se definen como fases. En una emulsión uno de los dos líquidos se dispersa en forma de gotitas muy finas en el otro líquido.

15 Si ambos líquidos son agua y aceite y existen gotitas de aceite finamente distribuidas en agua, se trata entonces de una emulsión de aceite en agua (emulsión Ac/Ag, por ejemplo leche). El carácter básico de una emulsión Ac/Ag se destaca por el agua. En una emulsión Agua en aceite (emulsión Ag/Ac, por ejemplo mantequilla) se trata del principio contrario, de manera que el carácter básico aquí viene definido por el aceite.

20 Para conseguir una dispersión duradera de un líquido en otro es necesaria la adición de una sustancia tensoactiva (emulgente). Los emulgentes presentan una estructura molecular anfifílica que consta de una parte de la molécula polar (hidrófila) y otra apolar (lipófila), que están separadas espacialmente una de otra. En las emulsiones simples existen unas gotitas de la segunda fase (gotitas de agua en emulsiones Ag/Ac o vesículas lipídicas en emulsiones Ac/Ag) rodeadas de una envuelta de emulgente finamente dispersas en la primera fase. Los emulgentes reducen la tensión superficial entre las fases al colocarse en la zona límite entre ambos líquidos. Forman unas películas en la zona límite de aceite/agua en el límite de las fases, de manera que se contrarresta el fluido irreversible de las gotitas. Para la estabilización de las emulsiones se emplean frecuentemente mezclas de emulgente.

25 Los emulgentes convencionales se subdividen según su parte molecular hidrófila en iónicos (aniónicos, catiónicos y anfóteros) y no iónicos:

30 - El ejemplo probablemente más conocido de un emulgente aniónico es el jabón, al que habitualmente se conoce como la sal potásica o sódica soluble en agua de ácidos grasos superiores saturados e insaturados.

- Importantes representantes de los emulgentes catiónicos son los compuestos de amonio cuaternario.

35 - La parte molecular hidrófila de los emulgentes no iónicos consta frecuentemente de glicerina, poliglicerina, sorbitanos, hidratos de carbono o bien polioxietilenglicoles y está enlazada a la parte lipófila de la molécula a través de éteres y ésteres. Esta se compone habitualmente de alcoholes grasos de ácidos grasos.

40 Mediante la variación de la estructura y de las dimensiones de la parte polar y no polar de la molécula se puede modificar la lipofilia y la hidrofilia de los emulgentes de forma considerable.

45 Lo decisivo para la estabilidad de una emulsión es la elección correcta de los emulgentes. Para ello se han de tener en cuenta las características de todas las sustancias contenidas en un sistema. Por ejemplo, teniendo en cuenta las emulsiones para el cuidado de la piel los componentes oleicos polares y por ejemplo los filtros UV conducen a inestabilidades. Además de los emulgentes se emplean otros estabilizadores que incrementan, por ejemplo, la viscosidad de la emulsión y/o actúan como coloides protectores.

Las emulsiones representan un tipo de producto importante en el mundo de los preparados cosméticos y/o dermatológicos.

50 Los preparados cosméticos se emplean básicamente para el cuidado de la piel. El cuidado de la piel en un sentido cosmético se intensifica en primer lugar o bien se recupera de manera que la función natural de la piel actúa como barrera contra las influencias ambientales (por ejemplo, suciedad, productos químicos, microorganismos) y contra la pérdida de las sustancias propias del organismo (por ejemplo, agua, grasas naturales, electrolitos). Si esta función se altera puede producirse una resorción intensificada de las sustancias tóxicas o alergénicas o un ataque de microorganismos y como consecuencia de ello reacciones cutáneas tóxicas o alérgicas.

60 El objetivo del cuidado de la piel consiste en compensar la pérdida de agua y grasas de la piel provocado por el lavado diario. Esto es incluso todavía más importante cuando la capacidad natural de regeneración de la piel no se consigue. Además los productos para el cuidado de la piel deben proteger la piel de las influencias ambientales, en particular del sol y del viento, y retardar el envejecimiento cutáneo.

Los preparados cosméticos se emplean también como desodorantes. Dichas fórmulas sirven para eliminar el olor corporal que se forma cuando el sudor reciente inodoro es destruido por los microorganismos.

65 Los compuestos tópicos medicinales contienen en general uno o varios medicamentos en una concentración activa. Para una mayor simplicidad se hace referencia a las disposiciones legales de la República Federal de Alemania con el fin de distinguir claramente entre el uso cosmético y medicinal y los productos correspondientes (por ejemplo, decreto sobre cosmética, ley sobre alimentos y medicamentos).

La utilización de los emulgentes convencionales en los preparados cosméticos o dermatológicos es inofensiva. Sin embargo, los emulgentes como en definitiva cualquier sustancia química, pueden provocar reacciones alérgicas en casos aislados o bien dependientes de la sensibilidad del usuario.

5 Así, por ejemplo, se sabe que determinadas fotodermatosis son desencadenadas por ciertos emulgentes pero también por distintas grasas y una exposición simultánea a la luz solar. Dichas fotodermatosis se conocen también como “acné de Mallorca”. Por ello no han faltado ensayos en los que la cantidad de emulgentes habituales se reduzca a un mínimo, en un caso ideal casi por completo.

10 Una reducción de la cantidad de emulgente necesaria se puede conseguir, por ejemplo, si se aprovecha que las partículas sólidas finamente divididas tengan además una acción estabilizante. Con ello se llega a un enriquecimiento de la sustancia sólida en el límite de fases aceite/agua en forma de una capa, de manera que se evita que fluyan la fase dispersa. Tienen pues una importancia considerable no solo las propiedades químicas sino que también las propiedades superficiales de las partículas de materia sólida.

15 Pickering fabricó por primera vez alrededor de 1910 unas emulsiones de parafina en agua, que se estabilizaban únicamente mediante la adición de diferentes materias sólidas como sulfato de cobre básico, sulfato de hierro básico o bien otros sulfatos metálicos. Este tipo de emulsiones se conoce por tanto como emulsión de Pickering.

20 Por así decirlo las formas originales de las emulsiones de Pickering aparecieron inicialmente como efectos secundarios no deseados en los diferentes procesos técnicos, como, por ejemplo, en la extracción de petróleo secundaria, la extracción de betún de arena de brea o alquitrán y otros procesos de separación, en los cuales intervenían dos líquidos no miscibles y partículas de sólido finas dispersadas. En general se trata de emulsiones Ag/Ac, que son estabilizadas por sustancias sólidas minerales. Según ello la investigación de los sistemas correspondientes, como por ejemplo, 25 de los sistemas aceite-agua-hollín o bien aceite-agua-polvo de pizarra se situaba en el centro de las actividades de investigación.

Las investigaciones fundamentales han demostrado que un elemento característico de una emulsión de Pickering es que las partículas sólidas se dispongan en la zona límite entre ambas fases líquidas y allí por así decirlo formen una 30 barrera mecánica frente a la limpieza de las gotitas de líquido.

Un desarrollo técnico relativamente nuevo consiste en emplear emulsiones de Pickering como fundamento de los preparados cosméticos o dermatológicos.

35 Una posibilidad consiste en proceder a una estabilización de la materia sólida en el sentido de una emulsión de Pickering en un preparado cosmético o dermatológico que se emplea según May-Alert (Pharmazie in unserer Zeit, 15, Jahrg.1986, Nr.1. 1-7) por ejemplo, en mezclas de emulgente que contengan tanto tensoactivos aniónicos como catiónicos. Puesto que al añadir los tensoactivos aniónicos y catiónicos siempre precipitan los compuestos insolubles neutros se puede lograr una estabilización adicional de la materia sólida en la zona límite aceite/agua mediante la 40 precipitación de estos tensoactivos neutros.

Además la publicación europea 0 686 391 describe unas emulsiones del tipo agua en aceite, que están libres de sustancias tensoactivas y únicamente se estabilizan mediante sustancias sólidas. Para la estabilización se emplean aquí 45 partículas de polialquilsilsesquioxano, que tienen un diámetro de 100 nm hasta 20 µm. Estas emulsiones se pueden clasificar como las emulsiones Pickering anteriormente mencionadas.

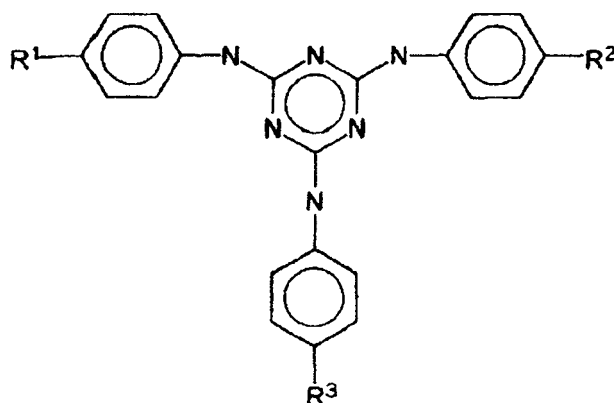
Las emulsiones Pickering se estabilizarán mediante el empleo de las sustancias sólidas o pigmentos adecuados. En general las sustancias sólidas pueden dejar sobre la piel una impresión seca y parcialmente indiferente al emplear los correspondientes preparados. Los preparados con un contenido en pigmento del 1% en peso producen según su 50 empleo una sensación indiferente sobre la piel que aumenta con unas concentraciones de pigmento superiores. En un caso aislado estos preparados que contienen pigmento no podrán ser comercializados ya que no son aceptados por el usuario o son evaluados negativamente.

El cometido consistía en crear soluciones para los inconvenientes de la tecnología actual. En particular tenía que 55 disponerse de unos preparados que dejaran sobre la piel una impresión seca o indiferente.

Además otro cometido era desarrollar fundamentos cosméticos y dermatológicos para preparados cosméticos y dermatológicos que se caracterizaran por una buena tolerancia cutánea.

60 Otro cometido de la presente invención consistía en disponer de productos con un campo de aplicación lo más extenso posible. Por ejemplo, debían crearse bases para formas de preparados como emulsiones de limpieza, preparados para el cuidado de la cara y del cuerpo o desodorantes, pero también formas de presentación de tipo medicinal-farmacéutico, por ejemplo, preparados contra el acné y otros síntomas cutáneos. De diferentes autores se concebían sustancias filtro UV con una estructura como la siguiente

65



En cuanto al eje C_3 del cuerpo de base de la triazina de estos compuestos es posible tanto una sustitución simétrica como asimétrica. En este sentido las s-triazinas simétricamente sustituidas presentan tres sustituyentes iguales R^1 , R^2 y R^3 , mientras que los derivados de s-triazina sustituidos no simétricamente presentan sustituyentes diferentes por lo que la simetría C_3 se ve modificada. En el sentido de la presente invención se entiende como “no simétrico”, siempre como no simétrico respecto al eje C_3 del cuerpo de base de la triazina, mientras no se mencione algo distinto.

Resultaba sorprendente y de ningún modo previsible por el técnico que las emulsiones de Pickering, que equivalen a sistemas finamente dispersos del tipo agua en aceite o aceite en agua, que contienen

- (1) una fase oleica
 - (2) una fase acuosa,
 - (3) al menos un tipo de partículas microfinas que
 - a) tienen un tamaño de partícula medio inferior a 200 nm,
 - b) presentan propiedades tanto hidrófilas como lipófilas, que poseen un carácter anfifílico y son dispersables tanto en agua como en aceite y
 - c) si fuera preciso se encuentran revestidas superficialmente,
 - (4) al menos un derivado de s-triazina sustituido no simétricamente y
 - (5) como máximo un 0,5% en peso de uno o varios emulgentes
- eliminaran los inconvenientes de la tecnología actual.

Resulta preferible que los preparados contengan un porcentaje en uno o varios emulgentes, claramente inferior al 0,5% en peso, o bien estén totalmente libres de emulgentes.

Los preparados conforme a la invención son preparados satisfactorios desde cualquier punto de vista, que sorprendentemente presentan unas destacadas propiedades cosméticas, dejar una impresión seca o indiferente sobre la piel y se caracterizan por una tolerancia cutánea elevada.

Ciertamente la tecnología actual conoce además de las emulsiones Pickering, unos preparados dermatológicos o cosméticos finamente dispersos, libres de emulgentes, que en general se denominan hidrodispersiones y que equivalen a dispersiones de una fase lipídica (discontinua) interna sólida, semisólida o líquida en una fase acuosa (continua) externa. En general la tecnología actual no podría mostrarnos el camino a la presente invención.

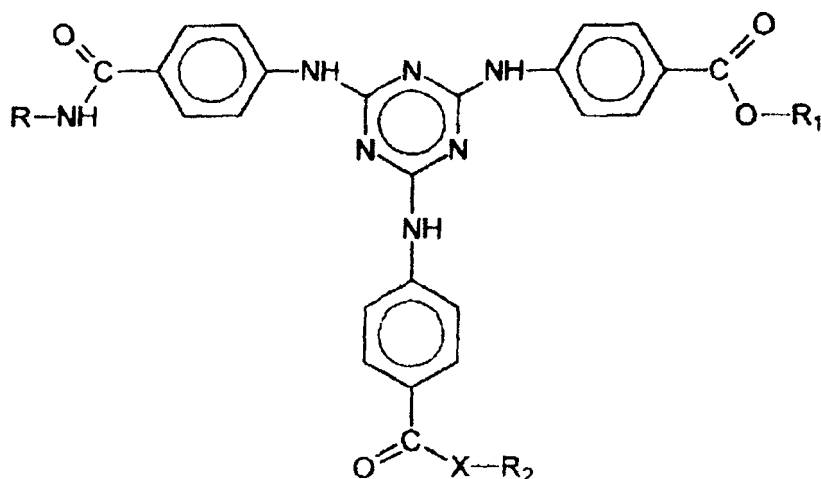
En las hidrodispersiones de una fase lipídica líquida en una fase acuosa externa, se puede garantizar por ejemplo la estabilidad de manera que en la fase acuosa se construya una estructura de gel en la cual se suspendan de forma estable las gotitas lipídicas.

La publicación alemana 44 25 268 describe unos preparados estables, cosméticos o dermatológicos, libres de emulgentes, finamente dispersos del tipo aceite en agua, que además de una fase de aceite y una de agua contienen uno o varios espesantes del grupo de los polímeros de ácido acrílico, polisacáridos y sus éteres de alquilo, de manera que para estos espesantes no puede medirse una disminución de la tensión superficial.

En base a hidrodispersiones similares se publicarán en la publicación alemana 43 03 983 fórmulas fotoprotectoras cosméticas o dermatológicas, que básicamente estarán libres de emulgentes, de manera que a la fase lipídica de la hidrodispersión se incorporarán micropigmentos inorgánicos, que servirán de sustancias filtro de los rayos UV.

Las emulsiones de Pickering Ac/Ag en el sentido de la presente invención se podrán obtener de manera que las partículas anfifílicas adecuadas para la fabricación de las emulsiones de Pickering Ac/Ag inicialmente se suspenderán en la fase acuosa y la fase acuosa seguidamente se purificará con la fase grasa. Las emulsiones de Pickering Ag/Ag conforme a la invención se obtendrán, por el contrario, por medio de la dispersión de partículas anfifílicas adecuadas para la fabricación de emulsiones de Pickering Ag/Ag en la fase grasa.

En lo que se refiere a la presente invención se prefieren por ejemplo los derivados de s-triazina sustituidos no simétricos tal como se describen en EP-A-570 838, cuya estructura química viene dada por la fórmula genérica

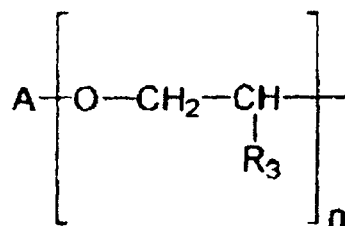


En la que

R equivale a un radical alquilo ramificado o no ramificado C₁-C₁₈, un radical cicloalquilo C₅-C₁₂, si fuera preciso sustituido por uno o varios grupos C₁-C₄-alquilo,

X equivale a un átomo de oxígeno o a un grupo NH,

R₁ equivale a un radical alquilo C₁-C₁₈ ramificado o no ramificado, si fuera preciso sustituido por uno o varios grupos C₁-C₄-alquilo, o bien un átomo de hidrógeno, un átomo de un metal alcalino, un grupo amonio o un grupo de fórmula



en la que

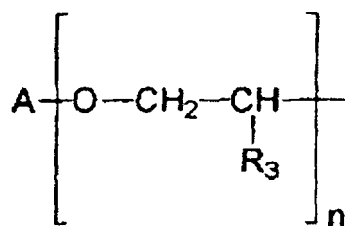
A equivale a un radical alquilo C₁-C₁₈ ramificado o no ramificado, un radical cicloalquilo C₅-C₁₂ o un radical arilo, si fuera preciso sustituido por uno o varios grupos C₁-C₄-alquilo,

R₃ equivale a un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

n equivale a una cifra del 1 hasta el 10,

R₂ equivale a un radical alquilo C₁-C₁₈ ramificado o no ramificado, un radical cicloalquilo C₅-C₁₂, si fuera preciso sustituido por uno o varios grupos C₁-C₄-alquilo, siendo X el grupo NH, y equivale a un radical alquilo C₁-C₁₈ ramifi-

cado o no ramificado, un radical cicloalquilo C₅-C₁₂, si fuera preciso sustituido por uno o varios grupos C₁-C₄-alquilo, o un átomo de hidrógeno, un átomo de un metal alcalino, un grupo amino o un grupo de fórmula



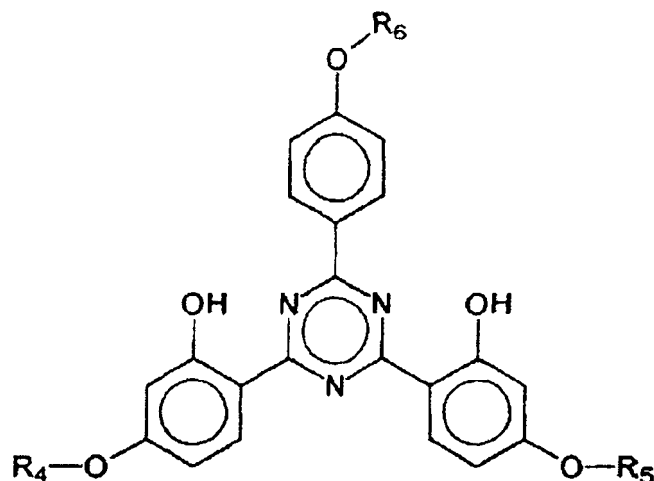
en la que

A equivale a un radical alquilo C₁-C₁₈ ramificado o no ramificado, un radical cicloalquilo C₅-C₁₂ o un radical arilo, si fuera preciso sustituido por uno o varios grupos C₁-C₄-alquilo,

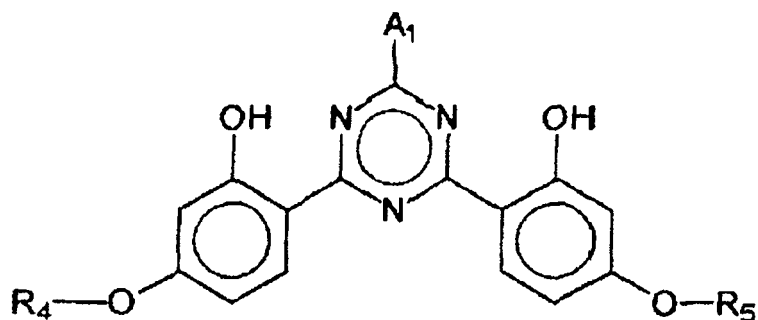
R₃ equivale a un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

n es una cifra de 1 hasta 10, donde X es un átomo de oxígeno.

En una versión preferida la presente invención se refiere a emulsiones Pickering con un contenido en al menos s-triazina sustituida de forma no simétrica que se elige del grupo de sustancias que se han descrito en la EP-A-775 698:



y/o



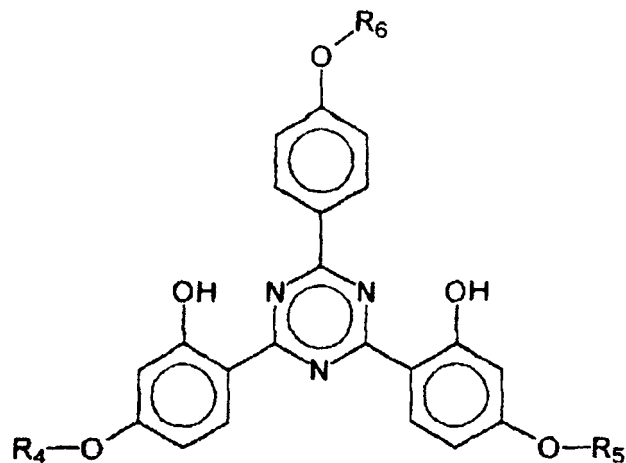
Todas las bis-resorcinil triazinas mencionadas en este escrito, tanto si han sido publicadas mediante fórmulas genéricas o concretas, son las preferidas en el sentido de la presente invención. Muy especialmente se eligen R₄ y R₅ del

ES 2 276 494 T3

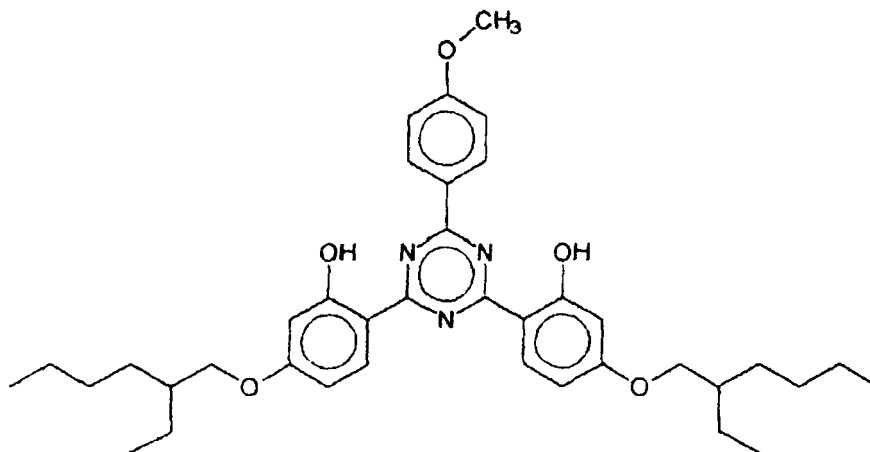
grupo de alquilo ramificados y no ramificados de 1 hasta 18 átomos de carbono. Los grupos alquilo también pueden ser sustituidos por grupos sililoxi.

A₁ equivale preferiblemente a un anillo de cinco o de seis aromático homo- o bien heterocíclico sustituido.

Se prefieren en particular los compuestos siguientes:

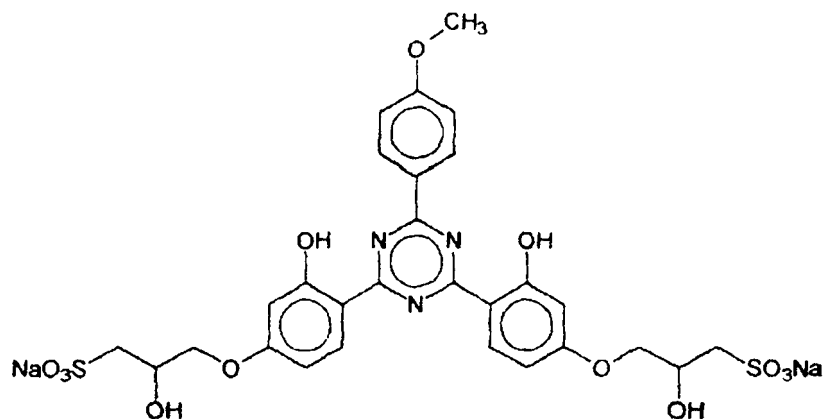


donde R₆ equivale a un átomo de hidrógeno o a un grupo alquilo ramificado o no ramificado con 1 hasta 10 átomos de carbono, en particular el 2,4-bis-{[4-(2-etil-hexiloxi)-2-hidroxi]-fenil}-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina, que se caracteriza por la estructura siguiente:

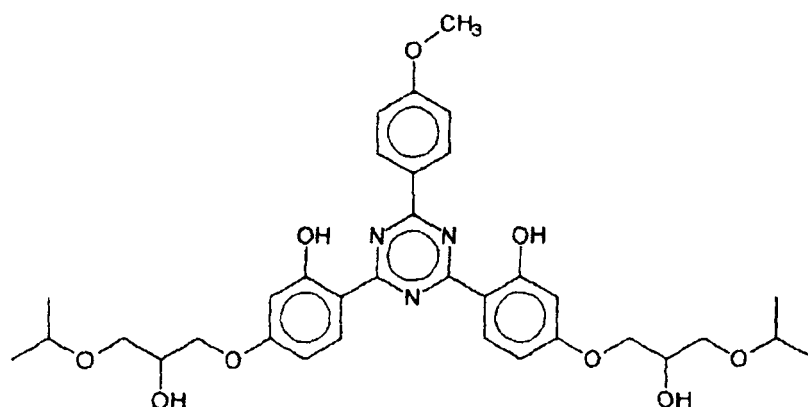


ES 2 276 494 T3

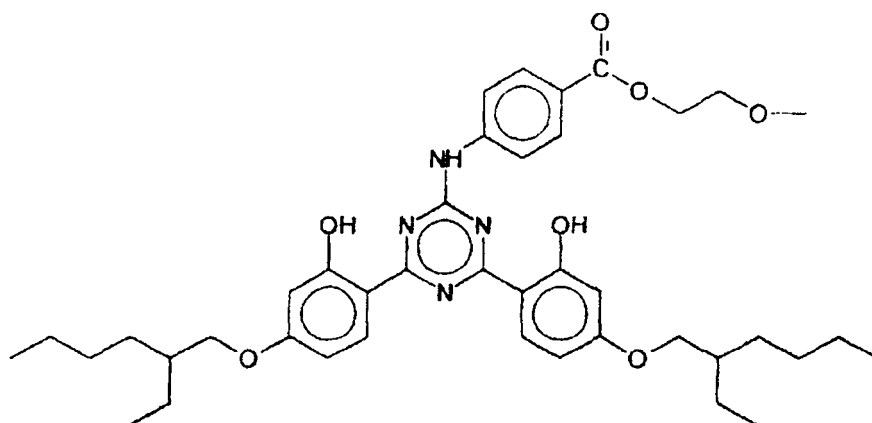
Además se prefiere la sal sódica 2,4-bis-{{[4-(3-sulfonato)-2-hidroxi-propiloxi]-2-hidroxi]-fenil}-6-(4-metoxi-fenil)-1,3,5-triazina, que se caracteriza por la estructura siguiente:



Además se prefiere la sal sódica 2,4-bis-{{[4-(3-(2-propiloxi)-2-hidroxi-propiloxi)-2-hidroxi]-fenil}-6-(4-metoxi-fenil)-1,3,5-triazina, que se caracteriza por la estructura siguiente:

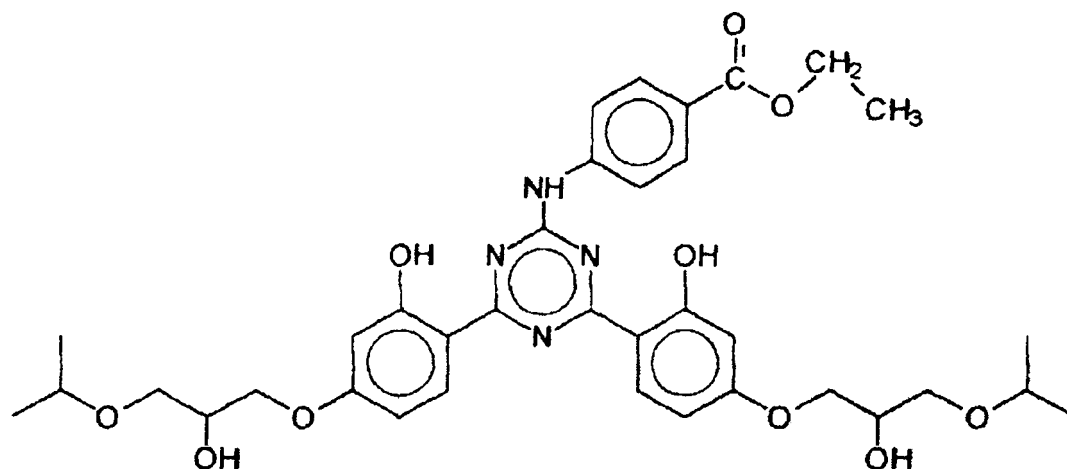


Además se prefiere la 2,4-bis-{{[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxi]-fenil}-6-(4-(2-metoxietil-carboxil)-fenilamino)-1, 3, 5-triazina, que se caracteriza por la estructura siguiente:

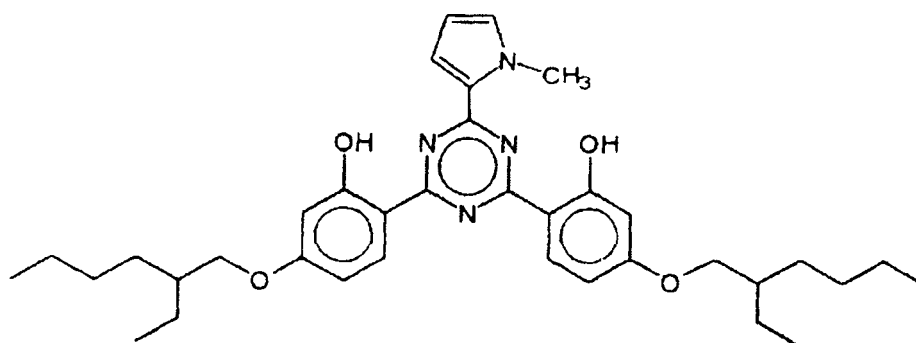


ES 2 276 494 T3

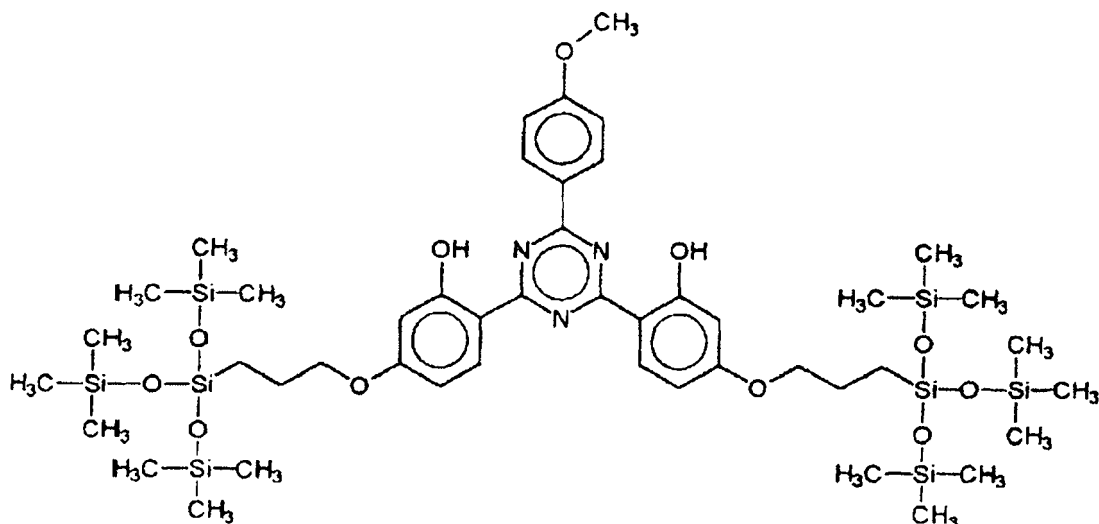
Además se prefiere la 2,4-bis-{{[4-(3-(2-propiloxi)-2-hidroxi-propiloxi)-2-hidroxi]-fenil}-6-[4-(etilcarboxil)-fenilamino]-1,3,5-triazina, que se caracteriza por la estructura siguiente:



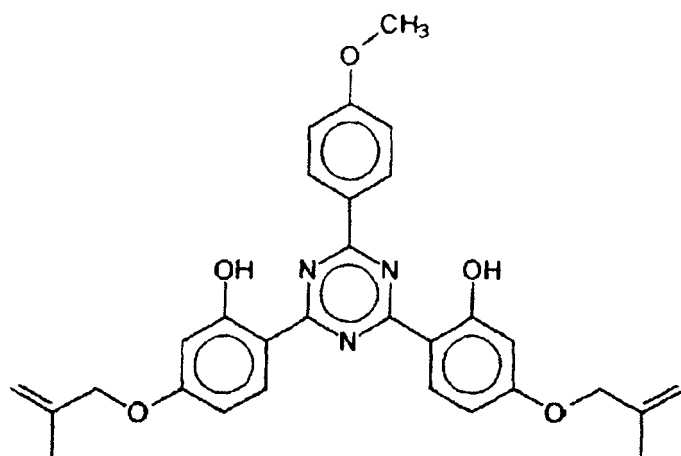
Además se prefiere la 2,4-bis-{{[4-(2-etil-hexiloxi)-2-hidroxi]-fenil}-6-(1-metilpirool-2-il)-1,3,5-triazina, que se caracteriza por la estructura siguiente:



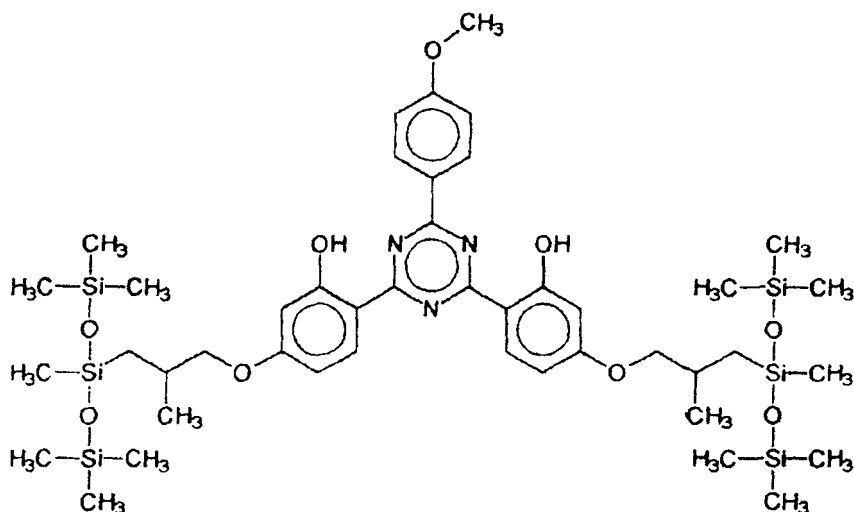
Además se prefiere la 2,4-bis-{{[4-tris(trimetilsiloxi-sililpropiloxi)-2-hidroxi]-fenil}-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina, que se caracteriza por la estructura siguiente:



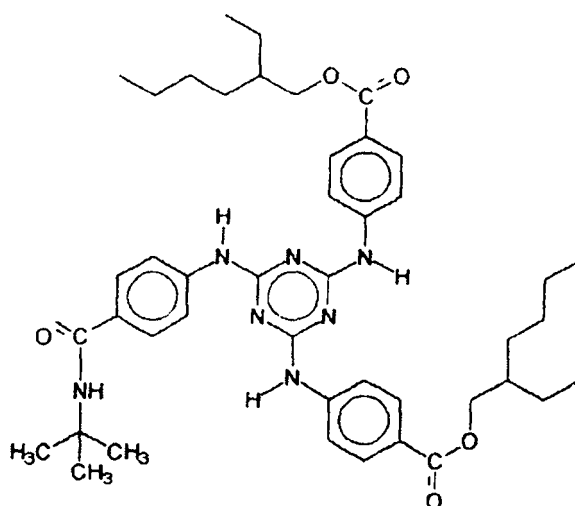
Además se prefiere la 2,4-bis-{{[4-(2-metilpropeniloxi)-2-hidroxi]-fenil}-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina, que se caracteriza por la estructura siguiente:



Además se prefiere la 2,4-bis-{[4-(1',1',1',3',5',5',5'-heptamethylsiloxi-2-metil-propiloxi)-2-hidroxi]-fenil}-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina, que se caracteriza por la estructura siguiente:



En una versión especialmente preferida, la presente invención se refiere a las emulsiones de Pickering con un contenido de una s-triazina sustituida asimétricamente, cuya estructura química se caracteriza por la fórmula



que se conoce como dioctilbutilamidotriazona.

Los derivados de s-triazina sustituidos no simétricamente conforme a la invención se incorporan preferiblemente a la fase oleica de las emulsiones de Pickering.

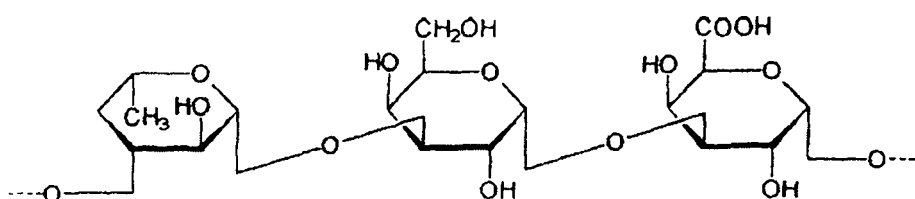
La cantidad total de uno o varios derivados de s-triazina sustituidos no simétricamente, en particular de la dioctilbutilamidotriazona en los preparados cosméticos o dermatológicos se elige preferiblemente del intervalo del 0,1 hasta del 15,0% en peso, preferiblemente del 0,05 hasta del 10,0% en peso, respecto al peso total de los preparados.

Sustancias auxiliares que pueden incorporarse para reducir o evitar una sensación indiferente o seca de la piel

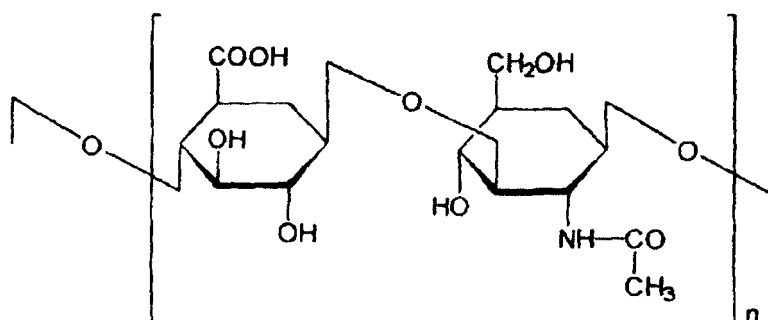
Resulta preferible sino obligatorio que las emulsiones de Pickering conforme a la invención contengan además de derivados de s-triazina sustituidos no simétricos otras sustancias auxiliares que puedan reducir o evitar una sensación cutánea indiferente o seca tras su aplicación, de forma que el objetivo principal de estas sustancias pueda ser otro.

Preferiblemente estas sustancias se elegirán del grupo de las emulsiones hidratantes poliméricas. Como emulsiones hidratantes poliméricas se conocen las sustancias o mezclas de sustancias, que aportan a los preparados cosméticos o dermatológicos la propiedad de reducir la pérdida de humedad (también conocida como transepidermal water loss (TEW) de la capa de la cornea tras su aplicación o bien distribución por la superficie cutánea.

Resulta preferible emplear la emulsión hidratante polimérica del grupo de los polisacáridos solubles en agua y/o hinchables en agua y/o gelificables con ayuda de agua. En particular se prefieren, por ejemplo, el ácido hialurónico, el quitosano y/o un polisacárido rico en mucosa, que aparece en el Chemical Abstracts bajo el número de registro 178463-23-5 y, por ejemplo, bajo la denominación Fucogel® 1000 de la sociedad SOLABIA S.A. Se caracteriza por los elementos estructurales siguientes:

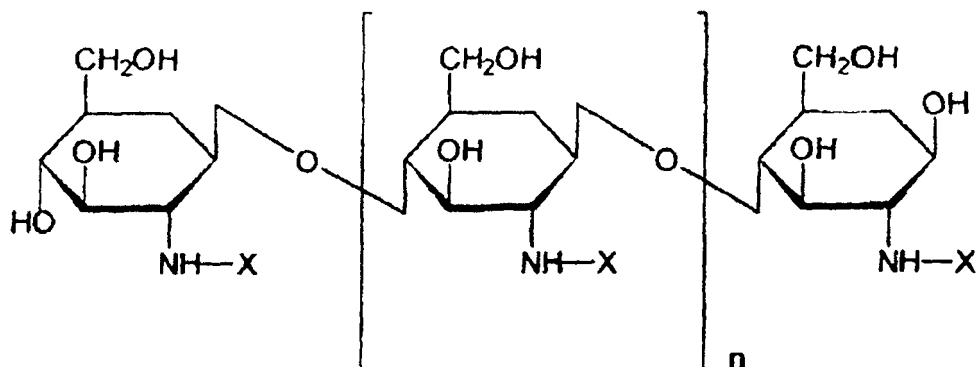


El ácido hialurónico se caracteriza por la estructura



Se prefiere especialmente elegir ácidos hialurónicos con pesos moleculares entre 30.000 y 8.000.000, en particular aquellos con pesos moleculares entre 500.000 y 1.500.000.

El quitosano se caracteriza por la fórmula estructural siguiente:



en la que n toma los valores de hasta 10.000, X equivale al radical acetilo o hidrógeno. El quitosano se forma por desacetilación y despolimerización parcial (hidrólisis) de la quitina, que se caracteriza por la fórmula estructural. La quitina es un componente esencial del esqueleto de los artrópodos (por ejemplo, insectos, cangrejos, arañas) y se ha descubierto que también se encuentra en los tejidos soporte de otros organismos (por ejemplo, animales blandos, algas, hongos).

El quitosano es una materia prima conocida en el cuidado del pelo. Es adecuado, bastante mejor que la quitina en la que se basa, como espesante o estabilizador y mejora la adherencia y resistencia al agua de las películas poliméricas. Representante de una multitud de hallazgos de la situación de la técnica: H. P. Fiedler, "Lexicon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik un angrenzende Gebiete", 3ª edición 1989, Editio Cantor, Aulendorf, pág 293, palabra clave "Quitosano".

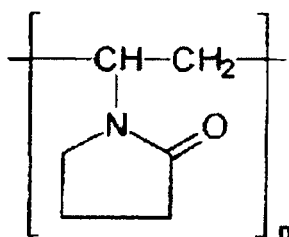
Según la invención se prefieren los quitosanos con un grado de desacetilación mayor al 25%, en particular mayor al 55 hasta el 99% (determinado por medio de ¹H-NMR).

Resulta una ventaja elegir los quitosanos con pesos moleculares entre 3.000 y 2.000.000, en particular los que tienen pesos moleculares entre 100.000 y 1.000.000. (determinados mediante cromatografía de permeación del gel).

La incorporación del quitosano se realiza en general de manera que una suspensión de quitosano, en particular de quitosano micronizado, en agua con ayuda de ácidos orgánicos o inorgánicos se ajusta a un pH de aproximadamente 3,5-5,5 y en general agitando se obtiene una solución de quitosano. Una solución clara así obtenida de un 2% en peso de quitosano en un 1,2% de ácido láctico (solución acuosa al 90%) por ejemplo, tiene una viscosidad según Viskoester-VT02 (Haake), que se encuentra en el intervalo de 100 hasta 10.000 mPa.s, preferiblemente entre 200 y 5.000 mPa.s.

Se prefieren además las sustancias auxiliares elegidas del grupo de los formadores de películas. Los formadores de películas son sustancias de diferente composición, que se caracterizan por las propiedades siguientes: Se disuelve un formador de película en agua u otros disolventes adecuados y se aplica la solución a la piel, formándose una película tras la dilución del disolvente que tiene básicamente una función protectora.

Resulta preferible que los formadores de películas procedan del grupo de polímeros a base de polivinilpirrolidona (PVP)

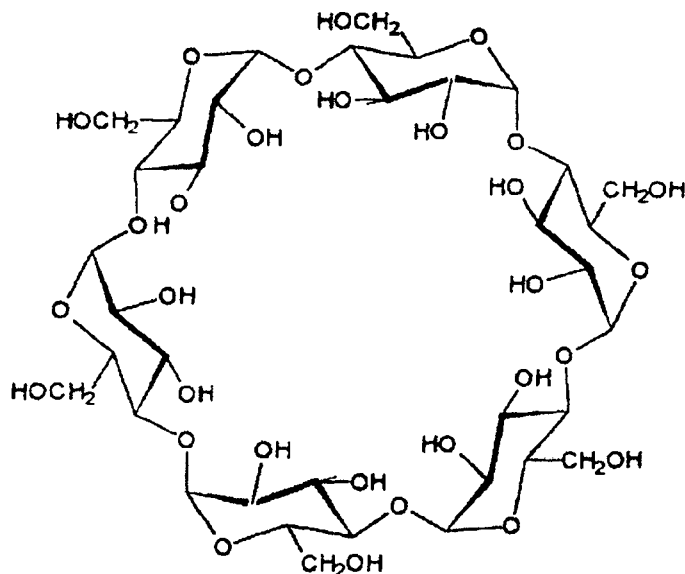


Se prefieren los copolímeros del polivinilpirrolidona, por ejemplo el Copolímero PVP Hexadeceno y el copolímero PVP Eicoseno, que se obtienen bajo las denominaciones comerciales de Antaron V216 y Antaron V220 en GAF Chemicals Cooperation.

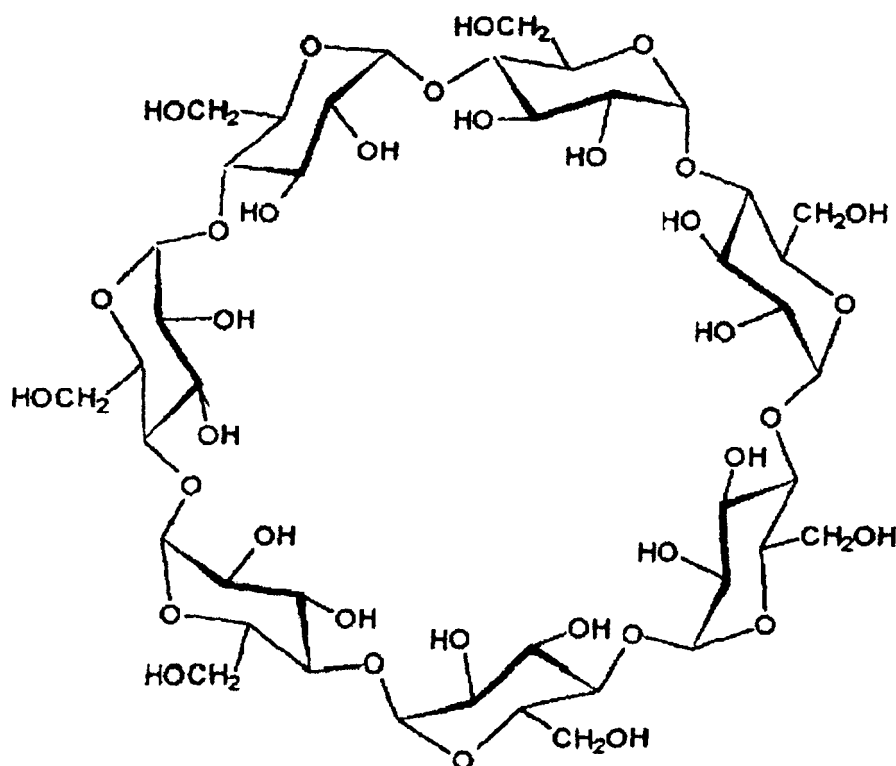
Asimismo se prefieren otros formadores de películas poliméricos como, por ejemplo, el poliestirenosulfonato sódico, que se obtiene bajo la denominación comercial Flexan 130 en el Nacional Starch y Chemical Corp. y/o el poliisobutileno, que se obtiene en Rewo bajo el nombre comercial de Rewopal PIB1000.

Además resulta preferible elegir las sustancias auxiliares del grupo de las ciclodextrinas que puedan aplicarse para la reducción o bien para impedir una sensación cutánea seca o indiferente tras aplicar los preparados conforme a la invención.

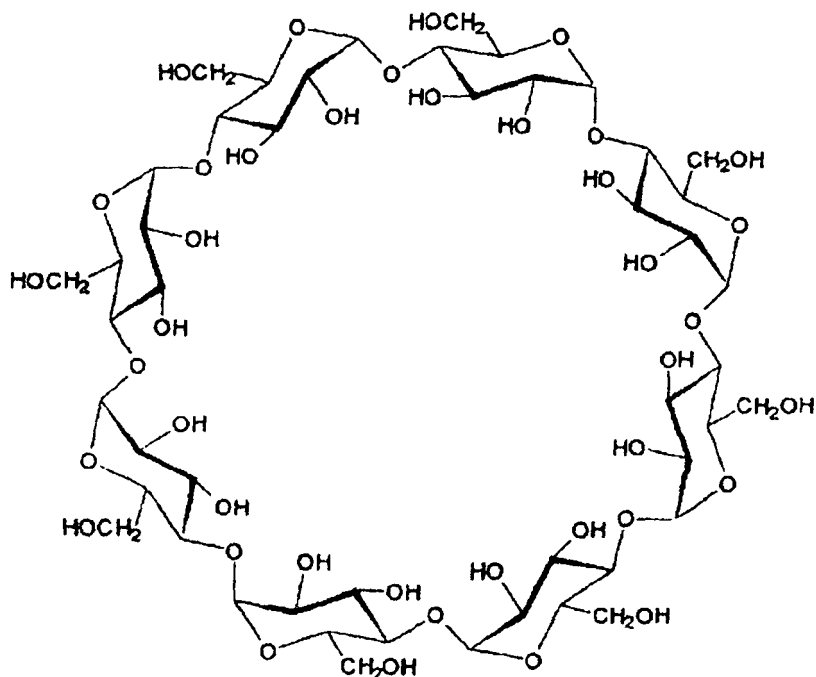
Las ciclodextrinas (cicloamilosas, cicloglucanos) se emplearán a menudo en los preparados cosméticos y farmacéuticos para el "encapsulado molecular", es decir como envoltura protectora de las moléculas sensibles. Se trata pues de 6, 7, 8 o incluso más unidades de glucosa α -1,4 acopladas, donde la ciclohexaamilosa (α -ciclodextrina) se caracteriza por la estructura



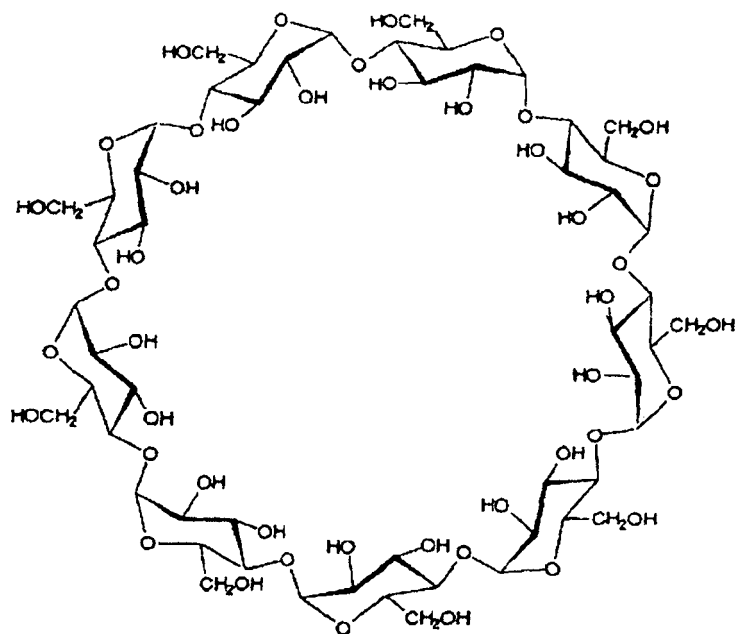
La cicloheptaamilosa (β -ciclodextrina) se caracteriza por la estructura



La ciclooctaamilosa (γ -ciclodextrina) se caracteriza por la estructura



La cicloenoamilosa (δ -ciclodextrina) se caracteriza por la estructura



Se prefieren especialmente la β -ciclodextrina y la γ -ciclodextrina, por ejemplo, las que se obtienen bajo los nombres comerciales Beta W7 Pharma y Gamma W8 en Wacker Chemie.

Además en el sentido de la presente invención se prefiere la utilización de varias sustancias auxiliares diferentes, que puedan emplearse para reducir o evitar una sensación cutánea indiferente o seca tras la aplicación de preparados conforme a la invención, a base de uno o varios de los grupos anteriormente mencionados.

Las propiedades cosméticas de las emulsiones Pickering conforme a la invención pueden mejorar por ejemplo si se emplean aceites en la fase oleica que tenga una viscosidad inferior a 30 mPa.s, en particular menor a 20 mPa.s (determinada con un reómetro de la empresa Contraves (Rheomat 108E) para una caída de corte de 500/s y una temperatura de 25°C).

Resulta preferible elegir los aceites muy fluidos que puedan aplicarse para disminuir o reducir una sensación cutánea seca o indiferente tras la aplicación de los preparados conforme a la invención. Procederán del grupo del dimetilisorbida, lactato de C₁₂₋₁₃-alquilo, diheptanoato de neopentilglicol, triglicérido caprílico/cáprico, dicaprilato/dicaprato de propilenglicol, isoestearato de octilo, butiloctanol, isohexadecano, miristato de octildodecilo, palmitato de octilo, caprilato/caprato de butilenglicol, tricaprilina, isononanoato de estearilo, estearato de isopropilo, benzoato de C₁₂₋₁₅-alquilo, cocoato de octilo, isoeicosano, eter de dicaprililo, heptanoato de estearilo, ciclometicona, dimeticona, feniltrimeticona y poliisobuteno hidrogenado, donde los aceites se utilizarán solos o en una mezcla.

Preferiblemente los aceites fluidos se componen de cómo mínimo un 0,5% en peso de fase oleica. Pero también es preferible que toda la fase oleica se componga de aceites fluidos.

Partículas microfinas

El carácter anfifílico de las partículas microfinas conforme a la invención se demuestra por ejemplo en que estas son dispersables tanto en agua como en aceite.

Resulta preferible elegir el diámetro medio de la partícula de las partículas empleadas entre 1 nm y 200 nm, en particular entre 5 nm y 100 nm.

Además resulta preferible que la concentración de todas las partículas anfifílicas conforme a la invención se pueda elegir mayor del 0,1% en peso, en particular entre un 0,1% en peso y un 30% en peso respecto al peso total de los preparados.

Preferiblemente en el sentido de la presente invención todas las partículas estabilizan las emulsiones de Pickering Ag/Ag o Ag/Ag. Básicamente esto es irrelevante para la presente invención, en la cual las partículas presentan modificaciones que aparecen de forma natural.

Además es preferible elegir la concentración de todas las partículas anfifílicas conforme a la invención superior al 0,1% en peso, preferiblemente entre el 0,1 y el 30% en peso respecto al peso total de los preparados.

Preferiblemente para la estabilización de las emulsiones de Pickering se emplean partículas de pigmento casi puras, no tratadas, en particular las que pueden ser empleadas como colorante en la industria alimenticia y/o como absorbente de la radiación UV en los protectores solares. Se prefieren, por ejemplo, los pigmentos de óxido de zinc que se obtienen en Merck así como los que se obtienen bajo el nombre comercial de Zinkoxid neutral en Haarman & Reimer o NanoX de Harcros Chemical Group.

Las emulsiones de Pickering en un sentido de la presente invención son estabilizadas asimismo preferiblemente mediante pigmentos inorgánicos, que se tratan superficialmente de forma hidrófuga, de manera que al mismo tiempo se forma el carácter anfifílico.

Otro revestimiento preferible de los pigmentos inorgánicos consta de dimetilpolisiloxano (también: dimeticona), una mezcla de polímeros de siloxano lineales totalmente metilados, que están bloqueados en sus posiciones finales por unidades de trimetilsiloxi. Se prefieren especialmente en el sentido de la presente invención los pigmentos de óxido de zinc que son revestidos de esta forma.

Además se prefiere un revestimiento de pigmentos inorgánicos con una mezcla de dimetilpolisiloxano, en particular dimetilpolisiloxano con una longitud de cadena media de 200 hasta 350 unidades de dimetilsiloxano, y gel de sílice, que se conoce también como dimeticona. Resulta preferible que los pigmentos inorgánicos estén recubiertos además de hidróxido de aluminio o de hidrato de óxido de aluminio (también: Alúmina, CAS-Nr.:1333-84-2). Se prefieren en particular los óxidos de titanio, que se recubren de simeticona y alúmina, donde el revestimiento también puede contener agua. Un ejemplo de ello es el dióxido de titanio que se obtiene bajo el nombre comercial Eusolex T2000 de Merck.

Preferiblemente en el sentido de la presente invención se utiliza una mezcla de diferentes tipos de pigmentos tanto dentro de un cristal, por ejemplo como el óxido mixto de hierro, como también por la combinación de varios tipos de pigmentos en un preparado.

ES 2 276 494 T3

Preferiblemente las emulsiones de Pickering conforme a la invención se estabilizarán además por partículas de nitruro de boro, por ejemplo mediante los nitruros de boro de la lista siguiente:

	Nombre comercial	que se obtiene en
5	Boron Nitride Powder	Advanced Ceramics
	Boron Nitride Powder	Sintec Keramik
	Ceram Blanche	Kawasaki
10	HCST Boron Nitride	Stark
	Très BN®	Carborundum
	Wacker-Bornitrid BNP	Wacker-Chemie

15 Resulta preferible elegir el diámetro medio de las partículas de las partículas de nitruro de boro empleadas inferior a 20 μm , en particular menor a 15 μm .

20 Las emulsiones de Pickering en el sentido de la presente invención son estabilizadas asimismo preferiblemente mediante partículas de nitruro de boro, que son tratadas de forma hidrófuga superficialmente ("gecoatet"), de manera que al mismo tiempo se forma el carácter anfifílico.

25 Un revestimiento preferible de las partículas de nitruro de boro consta de dimetilpolisiloxano (dimeticona). Se prefieren por ejemplo las partículas de nitruro de boro tratadas con dimeticona comercializadas en la empresa Carborundum bajo el nombre comercial Très BN® UHP 1106.

Además es preferible un revestimiento de partículas de nitruro de boro con polimetilhidrógenosiloxano, un polisiloxano lineal, que se conoce también como meticona. Las partículas de nitruro de boro preferidas tratadas con meticona se obtienen por ejemplo en la empresa Carborundum bajo el nombre comercial Très BN® UHP 1107.

30 Es preferible además estabilizar las emulsiones de Pickering conforme a la invención mediante partículas poliméricas microfinas.

35 Las partículas poliméricas microfinas preferibles son en el sentido de la presente invención, por ejemplo, los policarbonatos, poliéteres, polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, poliamidas, poliácridatos y similares.

40 Según la invención se prefieren, por ejemplo, partículas de poliamida microfinas que se obtienen bajo la denominación comercial SP-500 en la empresa TORAY. Además se prefieren la poliamida 6-(también: Nylon 6) o bien poliamida 12-(también Nylon 12). La poliamida 6 es la poliamida que se forma a partir del ácido ε -aminocaprónico (ácido 6-aminohexánico) o bien a partir de la ε -caprolactama (poli(ε -caprolactama)), y la poliamida 12 es una poli(ε -laurinlactama) a partir de la ε -laurinlactama. Se prefieren en el sentido de la presente invención, por ejemplo, el Orgasol® 1002 (poliamida 6) y el Orgasol® 2002 (poliamida 12) de la empresa ELF ATO-CHEM.

45 Otras partículas poliméricas preferidas son los polimetacrilatos microfinos. Dichas partículas se obtienen, por ejemplo, bajo la denominación comercial POLYTRAP® de la empresa DOW CHEMICAL.

50 Se prefiere especialmente aunque no es obligatorio que las partículas poliméricas microfinas empleadas sean revestidas superficialmente. Este tratamiento superficial puede consistir en que los pigmentos sean dotados de una capa fina hidrófila según un método conocido. Los revestimientos preferidos constan, por ejemplo, de TiO_2 , ZrO_2 o bien de otros polímeros como, por ejemplo, el metacrilato de polimetilo.

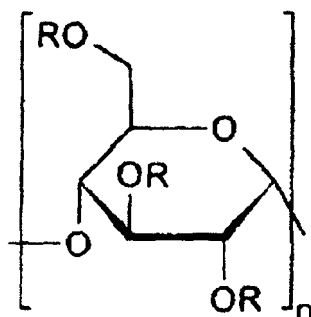
55 Las partículas poliméricas microfinas especialmente preferidas en el sentido de la presente invención se obtienen además según el método descrito en la patente 4.898.913 para el revestimiento hidrófilo de partículas poliméricas hidrófobas.

Es preferible que el diámetro medio de las partículas de las partículas poliméricas microfinas empleadas sea menor de 100 μm , en particular inferior a 50 μm . Por lo que es esencialmente irrelevante en que forma (bolitas, varillas, plaquitas, etc..) se presenten las partículas poliméricas empleadas.

60 Además es preferible que las emulsiones Pickering conforme a la invención se estabilicen mediante polisacáridos modificados.

65 Los polisacáridos modificados en el sentido de la presente invención se obtienen, por ejemplo, mediante la reacción de almidones con reactivos mono-, bi o polifuncionales o medios de oxidación en reacciones que transcurren análogamente a las poliméricas.

Dichas reacciones se basan esencialmente en transformaciones de grupos hidroxilo de poliglucanos por eterificación, esterificación o bien oxidación selectiva. Con ello se forman, por ejemplo, los mencionados éteres y ésteres de almidón de fórmula estructural general

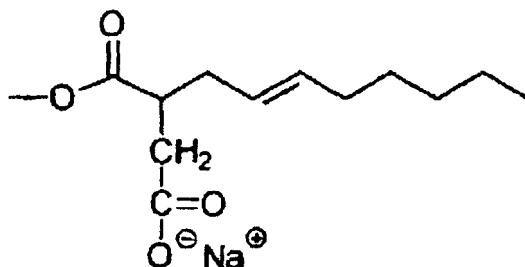


Fórmula estructural (I)

Donde R, por ejemplo, puede equivaler a un hidrógeno y/o un radical alquilo y/o aralquilo (en el caso de éter de almidón) o bien un hidrógeno y/o un radical de ácido orgánico y/o inorgánico (en caso del éster de almidón). El éter y éster de almidón son los polisacáridos modificados preferidos en el sentido de la presente invención.

Los éteres de almidón especialmente preferidos son, por ejemplo, los que se obtienen mediante eterificación de almidones con tetrametilolacetilendiurea y que se conocen como *Amylum non mucilaginosum* (almidones no hinchados).

Se prefieren en particular los ésteres de almidón y sus sales, por ejemplo las sales de sodio y/o de aluminio de semiésteres de almidón poco sustituidos, en particular el almidón n-octenilsuccinato sódico de fórmula estructural (I), donde R se caracteriza por la estructura siguiente



Y que, por ejemplo, se comercializa con el nombre comercial de Amiogum® 23 en la empresa CERESTAR así como el almidón octenilsuccinato de aluminio, que se obtiene bajo las denominaciones comerciales Dry Flo® Elite LL y Dry Flo® PC en CERESTAR.

Es preferible elegir un diámetro de partícula medio de los polisacáridos modificados empleados inferior a 20 µm, en particular menor a 15 µm.

La lista de los polisacáridos modificados mencionados que pueden estabilizar las emulsiones de Pickering conforme a la invención no debe ser limitada. Los polisacáridos modificados en el sentido de la presente invención se pueden obtener por numerosas vías conocidas, tanto de naturaleza física como química.

Las partículas anfifílicas mencionadas previamente son especialmente apropiadas tanto para la estabilización de emulsiones de Pickering Ag/Ac como para la estabilización de emulsiones de Pickering Ac/Ag. A continuación se mencionan las partículas microfinas conforme a la invención que estabilizan preferiblemente uno de los dos tipos de emulsión Ag/Ac o Ac/Ag.

Emulsiones de Pickering Ag/Ac

El porcentaje en fase acuosa de las emulsiones de Pickering Ag/Ac se elige preferiblemente del intervalo del 0,5 hasta el 75% en peso, respecto al peso total de las formulas.

ES 2 276 494 T3

Se prefieren para la estabilización de las emulsiones de Pickering Ag/Ac los silicatos de magnesio (también: talco), que se obtendrán, por ejemplo, bajo la denominación comercial de Talkum Micron de la empresa Grolmann.

Emulsiones de Pickering Ac/Ag

El porcentaje en fase grasa de las emulsiones de Pickering Ac/Ag conforme a la invención se elige preferiblemente del intervalo del 0,5 hasta el 75% en peso, respecto al peso total de las formulaciones.

Se prefieren especialmente para la estabilización de emulsiones de Pickering Ac/Ag en el sentido de la presente invención también partículas de pigmentos casi puros no tratadas, por ejemplo, pigmentos de dióxido de titanio, en particular los que se obtienen bajo el nombre comercial de KRONOS® 1171 (TiO₂) de la empresa Kronos Titan.

Las emulsiones Pickering de Ag/Ac son estabilizadas además preferiblemente por partículas de óxido metálico, que son recubiertas con hidróxido de aluminio y/o dióxido de silicio ("coated"). Las versiones preferidas son por ejemplo partículas de dióxido de titanio, que se obtienen bajo el nombre de EUSOLEX® TA de la empresa Merck.

Además es preferible, cuando no obligatorio, que las partículas microfinas conforme a la invención se combinen con otras partículas anfífilas que asimismo puedan emplearse para la estabilización de las emulsiones de Pickering.

Dichas partículas son, por ejemplo, los pigmentos de dióxido de titanio, que se recubren de octilsilanol y/o las partículas de dióxido de silicio, que son tratadas de forma hidrófuga superficialmente. Las partículas de dióxido de silicio adecuadas son, por ejemplo, las partículas esféricas de polialquilsilsesquioxano tal como se mencionan en la Publicación Europea 0 686 391. Dichas partículas de polialquilsilsesquioxano se obtienen, por ejemplo, bajo el nombre comercial de Aerosol R972 y Aerosol 200V de la empresa Degussa. Las partículas de dióxido de titanio adecuadas se obtienen asimismo bajo la denominación comercial de T805 de la empresa Degussa.

Las emulsiones de Pickering conforme a la invención pueden servir como fundamento para las fórmulas cosméticas o dermatológicas. Pueden tener una composición convencional y servir para el tratamiento y el cuidado de la piel, como producto para la protección de los labios, como producto desodorante y como producto de maquillaje y desmaquillante en la cosmética decorativa o bien como preparado protector solar. Para su aplicación los preparados cosméticos y dermatológicos conforme a la invención se emplearán del modo convencional en una cantidad suficiente sobre la piel.

Las composiciones cosméticas o dermatológicas tópicas en el sentido de la presente invención, según su estructura, se emplean por ejemplo como cremas protectoras de la piel, leches limpiadoras, lociones de protección solar, cremas nutritivas, cremas de noche o día, etc. Asimismo es posible y preferible emplear las composiciones conforme a la invención como base para las fórmulas farmacéuticas.

Los preparados cosméticos y dermatológicos conforme a la invención pueden contener sustancias auxiliares cosméticas como las que habitualmente se emplean en dichos preparados, por ejemplo, medios conservantes, bactericidas, perfumes, sustancias para evitar espuma, colorantes, pigmentos que tienen una acción colorante, espesantes, plastificantes, sustancias humectantes o que contienen humedad, grasas, aceites, ceras o bien otros componentes habituales de una fórmula cosmética o dermatológica como alcoholes, polioles, polímeros, estabilizadores de espuma, electrolitos, disolventes orgánicos o derivados de silicona.

Las emulsiones de Pickering conforme a la invención pueden contener también espesantes para mejorar las propiedades táctiles de la emulsión.

Las emulsiones Pickering conforme a la invención pueden contener también antioxidantes. Según la invención los antioxidantes adecuados son los que se emplean para fines cosméticos y/o dermatológicos o bien los antioxidantes convencionales.

Se eligen preferiblemente los antioxidantes del grupo compuesto de aminoácidos (por ejemplo, glicina, histidina, tirosina, triptófano) y sus derivados, imidazoles (p.ej. ácido urocánico) y sus derivados, péptidos como la D,L-carnosina, D-carnosina, L-carnosina y sus derivados (p.ej. Anserina), carotinoides, carotinas (por ejemplo, α -carotina, β -carotina, licopina) y sus derivados, ácido clorogénico y sus derivados, ácido lipónico y sus derivados (por ejemplo, ácido dihidrolipónico), aurotioglucosa, propiltiouracilo y otros tioles (por ejemplo, tioredoxina, glutatión, cisterna, cistina, cistamina y sus ésteres de glicosilo, N-acetilo, metilo, etilo, propilo, amilo, butilo y laurilo, palmitoilo, oleilo, γ -linoleilo, colesterilo y glicerilo) así como sus sales, tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de diestearilo, ácido tiodipropiónico y sus derivados (ésteres, éteres, péptidos, lípidos, nucleótidos, nucleósidos y sales) así como compuestos de sulfoximina (por ejemplo, butioninsulfoximina, homocisteinsulfoximina, butioninsulfona, penta-, hexa-, heptationinsulfoximina) en unas dosis tolerables muy bajas (por ejemplo, pmol hasta μ mol/kg), además de quelatos metálicos (por ejemplo, ácidos α -hidroxigrasos, ácido palmítico, ácido fitínico, lactoferrina), α -hidroxiácidos (por ejemplo, ácido cítrico, ácido láctico, ácido málico), ácido lumínico, ácido galénico, extractos de galeno, bilirrubina, biliverdina, EDTA, EGTA y sus derivados, ácidos grasos insaturados y sus derivados (por ejemplo, ácido γ -linolénico, ácido linólico, ácido oleico), ácido fólico y sus derivados, ubiquinona y ubiquinol y sus derivados, vitamina C y derivados (por ejemplo, palmitato de ascorbilo, fosfato de ascorbilo-Mg, acetato de ascorbilo), tocoferoles y derivados (por ejemplo, acetato de vitamina E), vitamina A y derivados (palmitato de vitamina A) así como benzoato de coniferilo de la resina benzoica, ácido rutínico y sus derivados, α -glucosilrutina, ácido feruláico, furfurilidenglucitol, carnosina,

butilhidroxitoluol, butilhidroxianisol, ácido de la resina nordihidroguayaco, ácido nordihidroguayarete, trihidroxibutirofenona, ácido úrico y sus derivados, manosa y sus derivados, zinc y sus derivados (por ejemplo, ZnO, ZnSO₄), selenio y sus derivados (por ejemplo, selenmetionina), estilbeno y sus derivados (por ejemplo, óxido de estilbeno, óxido de trans-estilbeno) y los derivados adecuados conforme a la invención (sales, ésteres, éteres, azúcares, nucleótidos, nucleósidos, péptidos y lípidos) de estas sustancias activas mencionadas.

La cantidad de antioxidantes anteriormente mencionados (uno o varios compuestos) en los preparados conforme a la invención se sitúa preferiblemente entre 0,001 y 30% en peso, en particular 0,05 y 20% en peso, especialmente 1 y 10% en peso, respecto al peso total del preparado.

Siempre que la vitamina E y/o sus derivados equivalgan al o a los antioxidantes resulta preferible elegir sus concentraciones respectivas del intervalo del 0,001-10% en peso respecto al peso total de la fórmula.

Siempre que la vitamina A, o los derivados de la vitamina A o las carotinas o sus derivados equivalgan al o a los antioxidantes, es preferible elegir sus concentraciones respectivas del intervalo del 0,001-10% en peso respecto al peso total de la fórmula.

También son adecuados los preparados cosméticos y dermatológicos que se presentan en forma de un protector solar. Estos contienen preferiblemente al menos una sustancia filtro UV-A y/o al menos una sustancia filtro UV-B y/o al menos otro pigmento inorgánico del grupo de los óxidos de hierro, zirconio, silicio, manganeso, aluminio, cerio y mezclas de los mismos así como derivados, en los cuales los óxidos son los agentes activos.

También se prefiere en el sentido de la presente invención elaborar unos compuestos cosméticos y dermatológicos cuya finalidad principal no sea la protección ante la luz solar pero que contengan una cantidad de sustancias protectoras de los rayos UV. Así, por ejemplo, en las cremas de día se incorporan habitualmente sustancias filtro de UV-A o UV-B.

Los preparados conforme a la invención pueden contener preferiblemente sustancias que absorban la radiación UV en la región UV-B, de manera que la cantidad total de sustancias filtro sea, por ejemplo, un 0,1% en peso hasta un 30% en peso, preferiblemente un 0,5 hasta un 10% en peso, en particular un 1,0 hasta un 6,0% en peso, respecto al peso total de los preparados, para disponer de preparados cosméticos que protejan el pelo o bien la piel de la radiación ultravioleta en todo el campo.

Las emulsiones conforme a la invención contienen sustancias filtro de rayos UV-B que pueden ser solubles en aceite o en agua. Los filtros UV-B solubles en aceite preferidos conforme a la invención son, por ejemplo:

- Derivados de 3-bencilidenalcanfor, preferiblemente 3-(4-metilbenciliden)alcanfor, 3-bencilidenalcanfor;
- Derivados del ácido 4-aminobenzoico, preferiblemente éster 2-(etilhexílico) del ácido 4-(dimetilamino) benzoico, éster amílico del ácido 4-dimetilaminobenzoico;
- Éster del ácido cinámico, preferiblemente el éster 2-(etilhexílico) del ácido 4-metoxicinámico, éster isopentílico del ácido 4-metoxicinámico;
- Éster del ácido salicílico, preferiblemente éster 2-(etilhexílico) del ácido salicílico, éster 4-salicílico, éster homomentílico del ácido salicílico,
- Derivados de la benzofenona, preferiblemente la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metilbenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzoenona;
- Éster del ácido benzalmalónico, preferiblemente éster di(2-etilhexílico) del ácido 4-metoxibenzal-malónico
- Derivados de triazina respecto al eje C₃ del cuerpo básico de triazina, preferiblemente el 4,4',4''-(1,3,5-triazin-2,4,6-triiltriimino)-tris-benzoico-tris(2-etilhexiléster),
- Derivados de benzotriazol, preferiblemente el 2,2'-metilen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol)
- Así como los filtros UV unidos al polímero.

Los filtros UV-B solubles en agua preferidos son, por ejemplo:

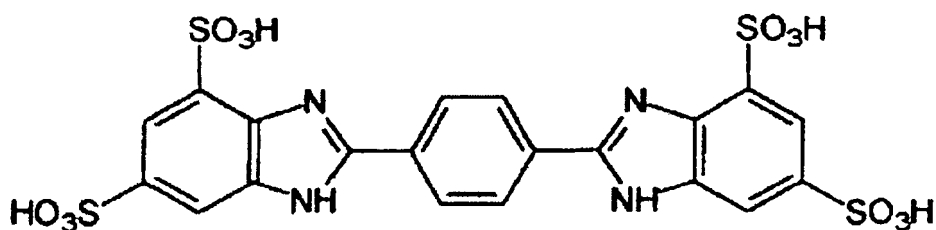
- Sales del ácido 2-fenilbenzimidazol-5-sulfónico como su sal sódica, potásica o de trietanolamonio, así como el ácido sulfónico propiamente;
- Derivados del ácido sulfónico de las benzofenonas, preferiblemente el ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfónico y sus sales;

- Derivados del ácido sulfónico del 3-bencilidenalcanfor, como por ejemplo, el 4-(2-oxo-3-bornilidenmetil) benzolsulfónico, 2-metil-5-(2-oxo-3-bornilidenmetil) sulfónico y sus sales.

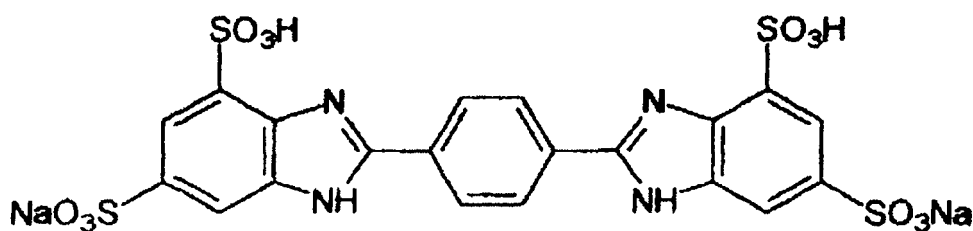
La lista de los filtros UV-B mencionados que se pueden emplear en las emulsiones Pickering conforme a la invención no debe limitarse automáticamente.

Puede ser también preferible emplear filtros UV-A en las emulsiones de Pickering conforme a la invención, que habitualmente se encuentran en los preparados cosméticos. En el caso de estas sustancias se trata preferiblemente de derivados del dibenzoilmetano, en particular del 1-(4'-tert.butilfenil)-3-(4'-metoxifenil)propan-1,3-diona y del 1-fenil-3-(4'-isopropilfenil)propan-1,3-diona.

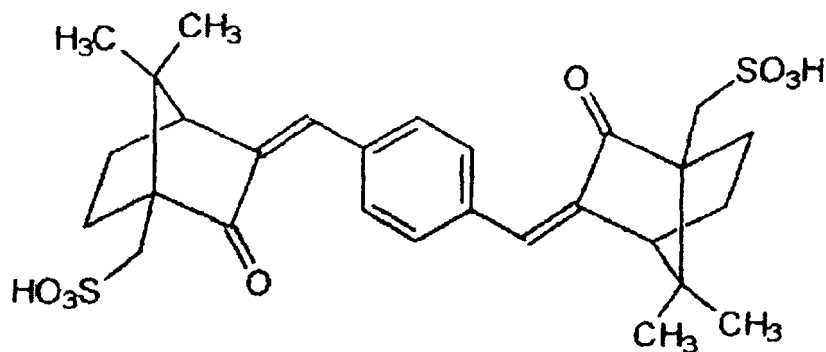
Otras sustancias filtro UV-A preferidas son los ácidos fenilen-1,4-bis-(2-benzimidazol)-3,3'-5,5'-tetrasulfónicos:



y sus sales, en particular las correspondientes sales de sodio, potasio o trietanolamonio, especialmente la sal fenilen-1,4-bis-(2-benzimidazol)-3,3'-5,5'-tetrasulfónico-bis-sódica:



Así como el 1,4-di(2-oxo-10-sulfo-3-bornilidenmetil)-benzol y sus sales (en particular los correspondientes compuestos 10-sulfato, especialmente la sal de sodio, potasio o trietanolamonio correspondiente), que se conoce también como el ácido benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornilidenmetil-10-sulfónico) y que se caracteriza por la estructura siguiente:



También los preparados que contienen los filtros UV-A son objeto de la invención. Se pueden emplear las cantidades utilizadas para la combinación UV-B.

Además preferiblemente se pueden emplear compuestos conforme a la invención como base de los desodorantes cosméticos o antitranspirantes, de manera que la presente invención en una versión o configuración especial se refiera a las emulsiones de Pickering como base de los desodorantes cosméticos.

Los desodorantes cosméticos sirven para eliminar el olor corporal que aparece cuando el sudor fresco es descompuesto por los microorganismos. Los desodorantes cosméticos convencionales se basan en distintos principios activos.

ES 2 276 494 T3

En los mencionados antitranspirantes se puede reducir la formación del sudor mediante adstringentes - predominantemente sales de aluminio como el clorhidrato de aluminio.

Mediante la utilización de sustancias antimicrobianas en los desodorantes cosméticos se puede reducir la flora bacteriana. Con ello se debería reducir de forma eficaz en un caso ideal únicamente el olor provocado por los microorganismos. El flujo del sudor propiamente no se ve influido por ello y en un caso ideal únicamente la descomposición microbiana del sudor se interrumpe temporalmente.

También es corriente la combinación de adstringentes con sustancias con actividad antimicrobiana en un único compuesto.

Todas las sustancias activas de uso corriente para desodorantes o antitranspirantes se pueden utilizar de forma preferible, por ejemplo cubridores de olor, como componentes de perfumes de uso habitual, absorbedores de olor, por ejemplo los silicatos descritos en la patente DE-P 40 09 347, y entre estos especialmente la montmorillonita, caolinita, beidellita, nontronita, saponita, hectorita, bentonita, esmectita, además de por ejemplo sales de zinc del ácido ricinoleico. Los medios inhibidores de bacterias son asimismo adecuados y se incorporan a las emulsiones Ag/Ac conforme a la invención. Las sustancias preferidas son, por ejemplo, la 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter (Irgasan), 1,6-di-(4-clorofenilbiguanido)-hexano (clorhexidina), 3,4,4'-triclorocarbanilida, compuestos de amonio cuaternario, esencia de clavo, aceite de menta, esencia de tomillo, citrato de trietilo, farnesol (3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol) así como los principios activos o combinaciones de principios activos descritos en las patentes DE-3740 186, DE-39 38 140, DE-42 04 321, DE-42 29 707, DE-43 09 372, DE-44 11 664, DE-195 41 967, DE-195 43 695, DE-195 43 696, DE-195 47 160, DE-196 02 108, DE-196 02 11, DE-196 31 003, DE-196 31 004 y DE-196 34 019 y las patentes DE-42 29 737, DE-43 24 219, DE-44 29 467, DE-44 23 410 y DE-195 16 705. También resulta preferible el empleo de bicarbonato sódico.

La lista de principios activos o combinaciones de principios activos mencionados no debe limitarse automáticamente.

La cantidad de sustancias antitranspirantes o de desodorantes (uno o varios compuestos) en los preparados es preferiblemente del 0,01 hasta del 30% en peso, en particular del 0,1-20% en peso, especialmente del 1-10% en peso respecto al peso total del preparado.

Los ejemplos siguientes deben aclarar la presente invención sin por ello limitarla. Las cifras en los ejemplos equivalen a porcentajes en peso respecto al peso total de los compuestos correspondientes.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 276 494 T3

Ejemplos

Número	1	2	3	4	5
Tipo de emulsión	Ag/Ac	Ag/Ac	Ag/Ac	Ac/Ag	Ac/Ag
Dióxido de titanio (Eusolex T2000)	4	2		4	2
Oxido de zinc					4
Sílice (Aerosol R972)	0,5		1		
Talco (Talkum Micron)		2			
Nitruro de boro			5		2
Succinato de octilo				2	
Triglicérido caprílico / cáprico	5	5	5	20	12
Octildodecanol	10		5	20	
Aceite mineral	10		5		
Caprilato/Caprato de butilenglicol		10	10		20
Benzoato de C ₁₂₋₁₅ -alquilo	5	10	10	20	20
Isohexadecano		1			
Eter de dicaprililo		1		2	
Ciclometicona	1	1		2	2
Metilbencilidenalcanfor		3			2
Octiltriazona		1			1
Dibenzoilmetano		2			2
Dióxido de titanio T805			4		
Diocetilbutilamidotriazona	4	2	6	4	8
Estearato de C ₁₆₋₃₆ -alquilhidroxiestearoilo		1			
Hidroxiestearato de hidroxioc-tacosanilo	2		2		
Estearato de C ₂₀₋₄₀ -alquilo		1			
Conservante	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Glicerina	5	10	3	5	5
NaCl	1	1	0,5		
Acido fenilbenzimidazolsulfónico				4	
Solución NaOH 45% en agua				1,3	
Agua	A 100	A 100	A 100	A 100	A 100

REIVINDICACIONES

1. Emulsiones Pickering que equivalen a sistemas finamente dispersos del tipo agua en aceite o aceite en agua, que

(1) una fase oleica,

(2) una fase acuosa,

(3) al menos un tipo de partículas microfinas, que

a) tienen un tamaño de partícula medio inferior a 200 nm,

b) muestran propiedades hidrófilas y lipófilas, que también poseen un carácter anfílico y son dispersables tanto en agua como en aceite y

c) están revestidas superficialmente si fuera preciso,

(4) al menos un derivado de s-triazina sustituido de forma no simétrica y

(5) como máximo un 0,5% en peso de uno o varios emulgentes.

2. Emulsiones de Pickering conforme a la reivindicación 1, que se **caracterizan** porque están libres de emulgentes.

3. Emulsiones de Pickering conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se **caracterizan** porque, el contenido de las partículas empleadas se sitúa entre el 0,1 y el 30% en peso, respecto al peso total de los preparados.

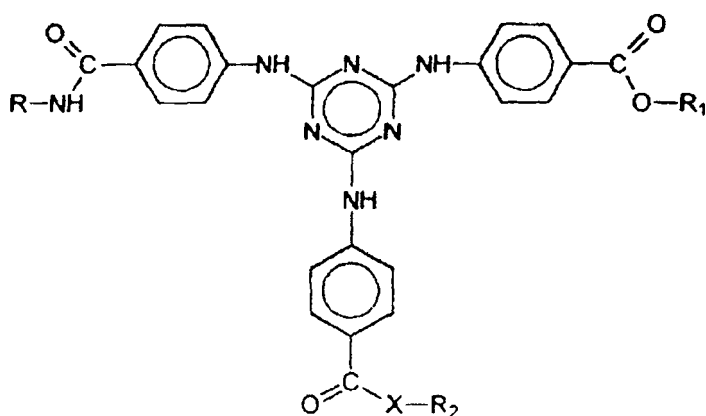
4. Emulsiones de Pickering conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se **caracterizan** porque, el diámetro de las partículas empleadas se encuentra entre 5 y 100 nm.

5. Emulsiones de Pickering conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se **caracterizan** porque, se eligen las partículas empleadas del grupo formado por óxidos metálicos anfílicos, nitrato de boro, partículas poliméricas microfinas y polisacáridos modificados, de forma que las partículas pueden encontrarse solas o en una mezcla.

6. Emulsiones de Pickering conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se **caracterizan** porque, las partículas empleadas son tratadas superficialmente de forma hidrófuga, donde se crea o se mantiene el carácter anfílico de las partículas.

7. Emulsiones de Pickering conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se **caracterizan** porque, éstas contienen otras sustancias activas que pueden emplearse para reducir o impedir una sensación cutánea seca o indiferente tras su aplicación.

8. Emulsiones de Pickering conforme a la reivindicación 1, que se **caracterizan** porque, la estructura química de los derivados de s-triazina sustituidos de forma no simétrica, viene dada por la fórmula genérica

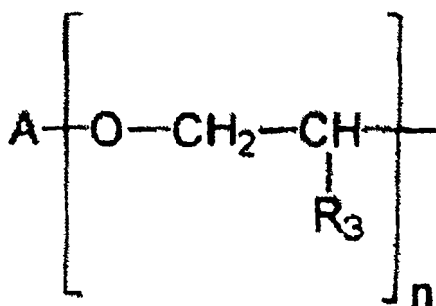


en la que

R equivale a un radical alquilo ramificado o no ramificado C₁-C₁₈, un radical cicloalquilo C₅-C₁₂, si fuera preciso sustituido por uno o varios grupos C₁-C₄-alquilo,

X equivale a un átomo de oxígeno o a un grupo NH,

R₁ equivale a un radical alquilo C₁-C₁₈ ramificado o no ramificado, si fuera preciso sustituido por uno o varios grupos C₁-C₄-alquilo, o bien un átomo de hidrógeno, un átomo de un metal alcalino, un grupo amonio o un grupo de fórmula



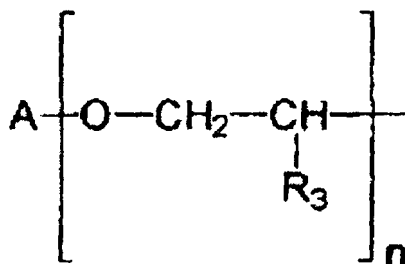
en la que

A equivale a un radical alquilo C₁-C₁₈ ramificado o no ramificado, un radical cicloalquilo C₅-C₁₂ o un radical arilo, si fuera preciso sustituido por uno o varios grupos C₁-C₄-alquilo,

R₃ equivale a un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

n equivale a una cifra del 1 hasta el 10,

R₂ equivale a un radical alquilo C₁-C₁₈ ramificado o no ramificado, un radical cicloalquilo C₅-C₁₂, si fuera preciso sustituido por uno o varios grupos C₁-C₄-alquilo, siendo X el grupo NH, y equivale a un radical alquilo C₁-C₁₈ ramificado o no ramificado, un radical cicloalquilo C₅-C₁₂, si fuera preciso sustituido por uno o varios grupos C₁-C₄-alquilo, o un átomo de hidrógeno, un átomo de un metal alcalino, un grupo amino o un grupo de fórmula



en la que

A equivale a un radical alquilo C₁-C₁₈ ramificado o no ramificado, un radical cicloalquilo C₅-C₁₂ o un radical arilo, si fuera preciso sustituido por uno o varios grupos C₁-C₄-alquilo,

R₃ equivale a un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

n es una cifra de 1 hasta 10, donde X es un átomo de oxígeno.

9. Emulsiones de Pickering conforme a la reivindicación 1, que se **caracterizan** porque, se elige como derivado de s-triazina sustituido no simétrico a la dioctilbutamidotriazona y/o la 2,4-bis-[[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxil]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina.

10. Emulsiones de Pickering conforme a la reivindicación 1, que se **caracterizan** porque el contenido en uno o varios derivados de s-triazina sustituidos no simétricamente en los preparados cosméticos o dermatológicos preparados se encuentra en el intervalo del 0,1 hasta 15,0% en peso, preferiblemente del 0,5 hasta del 10,0% en peso, respecto al peso total de los preparados.