



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 276 495**

51 Int. Cl.:

**A61Q 17/04** (2006.01)

**A61Q 19/00** (2006.01)

**A61K 8/06** (2006.01)

**A61K 9/107** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99116888 .1**

86 Fecha de presentación : **06.09.1999**

87 Número de publicación de la solicitud: **0987008**

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

54

Título: **Sistemas de dispersión fina, sin emulsionantes, de tipo aceite en agua o agua en aceite.**

30

Prioridad: **18.09.1998 DE 198 42 744**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.06.2007**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.06.2007**

73

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

72

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

74

Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 276 495 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).

# ES 2 276 495 T3

## DESCRIPCIÓN

Sistemas de dispersión fina, sin emulsionantes, de tipo aceite en agua o agua en aceite.

5 La presente invención se refiere a sistemas en dispersión fina, libres de emulsionantes, del tipo aceite en agua y agua en aceite, con preferencia como formulaciones cosméticas o dermatológicas.

10 Se entiende en general por emulsiones los sistemas heterogéneos que constan de dos líquidos no miscibles entre sí o miscibles solamente en grado limitado, que habitualmente se denominan fases. En una emulsión, uno de los dos líquidos está dispersado en forma de gotas finísimas dentro del otro.

15 Si los dos líquidos son agua y aceite y las gotitas de aceite están finamente repartidas dentro del agua, entonces se trata de una emulsión de aceite en agua (emulsión O/W, p.ej. la leche). El carácter básico de una emulsión O/W viene marcado por el agua. En una emulsión de agua en aceite (emulsión W/O, p.ej. la mantequilla) se trata del principio opuesto, ya que en este caso el carácter básico viene determinado por el aceite.

20 Para lograr la dispersión duradera de un líquido en el otro, para las emulsiones en sentido convencional se requiere la adición de una sustancia tensioactiva (emulsionante). Los emulsionantes presentan una estructura molecular anfífila, compuesta por una parte polar (hidrófila) y una parte no polar (lipófila), que están separadas entre sí espacialmente. En las emulsiones simples, las gotitas de la segunda fase, envueltas por una cubierta de emulsionante, se halla finamente dispersadas en la primera fase (gotitas de agua en las emulsiones W/O o bien vesículas de lípido en las emulsiones O/W). Los emulsionantes reducen la tensión de la superficie límite entre las fases, por el hecho de estar ubicados en la superficie límite entre ambos líquidos. En la superficie límite entre aceite y agua forman películas de superficie límite, con lo cual contrarrestan la aglutinación irreversible de las gotitas. Para la estabilización de las emulsiones se emplean  
25 a menudo mezclas de emulsionantes.

Los emulsionantes convencionales pueden, por tanto, dividirse en función de su parte hidrófila de la molécula en emulsionantes iónicos (aniónicos, catiónicos y anfóteros) y no iónicos.

30 - El ejemplo más conocido de emulsionante aniónico es el jabón, que se denomina habitualmente sales sódicas o potásicas, solubles en agua, de ácidos grasos saturados e insaturados superiores.

- El principal representante de emulsionantes catiónicos son los compuestos de amonio cuaternario.

35 - La parte hidrófila de la molécula de los emulsionantes no iónicos se compone a menudo de glicerina, poliglicerina, sorbitanos, hidratos de carbono o polioxietilenglicoles que por lo general están unidos mediante enlaces éster y éter con la parte lipófila de la molécula. Esta consta habitualmente de alcoholes grasos, ácidos grasos o ácidos isograsos.

40 Variando la estructura y el tamaño de la parte polar y no polar de la molécula se pueden alterar el carácter lipófilo e hidrófilo de los emulsionantes dentro de amplios márgenes.

45 Para la estabilidad de una emulsión es decisiva la elección correcta de los emulsionantes. Para ello deberán tenerse en cuenta las características de todos los compuestos que intervienen en el sistema. Se si piensa p.ej. en las emulsiones de cuidado de la piel, entonces los componentes polares del aceite y por ejemplo los filtros UV conducen a inestabilidades. Aparte de los emulsionantes se emplean, por tanto, otros estabilizadores que, por ejemplo, aumenta la viscosidad de las emulsiones y/o actúan como coloides protectores.

Las emulsiones constituyen un tipo importante de productos en el ámbito de las composiciones cosméticas y/o dermatológicas.

50 Las composiciones cosméticas se emplean principalmente para el cuidado de la piel. El cuidado de la piel en sentido cosmético consiste ante todo en reforzar o restablecer la función natural de la piel como barrera contra los factores externos (p.ej. suciedad, productos químicos, microorganismos) y contra la pérdida de sustancias propias del cuerpo (p.ej. agua, grasas naturales, electrolitos). Si se altera esta función, puede tener lugar una resorción más intensa de sustancias tóxicas o alergénicas o un ataque de microorganismos y, como consecuencia, pueden darse reacciones  
55 cutáneas tóxicas y alérgicas.

60 Es además objetivo del cuidado de la piel compensar la pérdida de grasas y de agua, provocada por los lavados diarios. Esto es importante precisamente cuando no basta el poder de regeneración natural de la piel. Además, los productos de cuidado de la piel deben protegerla de los factores externos, en particular del sol y del viento, y retrasar su envejecimiento.

65 Las composiciones cosméticas se emplean también como desodorantes. Tales formulaciones sirven para eliminar el (mal) olor corporal, que se genera cuando el sudor, que recién segregado es inodoro, se descompone por acción de microorganismos.

Las composiciones médicas tópicas contienen por lo general uno o varios medicamentos en una concentración eficaz. Por razones de simplicidad se remite a las disposiciones legales de la República Federal de Alemania en lo

## ES 2 276 495 T3

tocante a la diferenciación neta entre aplicaciones cosméticas y médicas y entre los productos correspondientes (ver p.ej. Reglamento Cosmético; Ley de Alimentos y Medicamentos).

5 De por sí, el uso de los emulsionantes habituales en composiciones cosméticas o dermatológicas es inocuo. No obstante, los emulsionantes, al igual que cualquier otra sustancia química, pueden provocar en casos aislados reacciones alérgicas o basadas en la hipersensibilidad del usuario.

10 Se sabe por ejemplo, que determinadas fotodermatosis están provocadas por ciertos emulsionantes, o incluso por diversas grasas, cuando concurren con la exposición simultánea a la luz solar. Estas dermatosis solares se suelen llamar "acné de Mallorca". No han faltado esfuerzos por reducir al mínimo la cantidad de los emulsionantes usuales, en el caso ideal incluso de prescindir totalmente de ellos.

15 Una reducción de la cantidad necesaria de emulsionante puede lograrse p.ej. cuando se saca partido del hecho que las partículas sólidas finísimamente divididas tienen además un efecto estabilizante. Con ello se consigue una mayor concentración de sustancias sólidas en el límite que divide a las fases aceite/agua en forma de una capa, que impide la aglutinación de las fases dispersas. En tal caso son especialmente importantes no las propiedades químicas, sino las propiedades superficiales de las partículas sólidas.

20 En 1910, Pickering fabricó por primera vez emulsiones de parafina y agua, que estabilizaba con la adición de diversos materiales sólidos, por ejemplo el sulfato básico de cobre, el sulfato básico de hierro y otros sulfatos metálicos. Por ello, este tipo de emulsiones se llaman también emulsiones de Pickering.

25 Por así decir, las formas originales de las emulsiones de Pickering surgieron en primer lugar como efectos secundarios molestos de diversos procesos técnicos, p.ej. la extracción secundaria de petróleo, la extracción de alquitrán de las arenas bituminosas y otros procedimientos separativos, en los que participan dos líquidos no miscibles entre sí y una partícula sola fina, dispersada. Por lo general se trata de emulsiones W/O, que se estabilizan con sólidos minerales. Por consiguiente, las actividades de investigación se centraron en el estudio de este tipo de sistemas, p.ej. sistemas de aceite-agua-negro de humo o aceite-agua-polvillo de pizarra.

30 Los amplios estudios han puesto de manifiesto que una característica de la emulsión de Pickering es que las partículas sólidas se colocan en la superficie límite entre ambas fases líquidas y allí, por así decir, forman una barrera mecánica que impide que las gotitas de líquido se aglutinen.

35 Un desarrollo técnico relativamente nuevo es el uso de las emulsiones de Pickering como base para composiciones cosméticas o dermatológicas.

40 Una posibilidad de efectuar la estabilización con sólidos en el sentido de una emulsión de Pickering de una composición cosmética o dermatológica consiste en el uso de mezclas de emulsionantes, por ejemplo según propuesta de May-Alert (Pharmazie in unserer Zeit, año XV, nº 1, 1-7, 1986), que contienen tensioactivos tanto aniónicos como catiónicos. Cuando se combinan tensioactivos aniónicos y catiónicos siempre precipitan compuestos insolubles, neutros en cuanto a electrones, por lo cual con la precipitación intencionada de estos tensioactivos neutros se puede obtener una estabilización adicional de sólidos en la superficie límite aceite/agua.

45 Además, en el documento de publicación de patente europea 0 686 391 se describen emulsiones del tipo agua-en-aceite, que están libres de sustancias tensioactivas y solamente se estabilizan con sólidos. Para la estabilización se emplean en este caso partículas esféricas de polialquilsilsesquioxano, que tienen un diámetro de 100 nm a 20 µm. Según lo descrito antes, estas emulsiones pueden denominarse emulsiones de Pickering.

50 Las emulsiones de Pickering se estabilizan con sólidos o pigmentos apropiados. De todas formas, las composiciones del estado de la técnica tienen en general el inconveniente de que están limitadas a un estrecho abanico de aplicaciones o a la elección de unas pocas materias primas, porque solo así pueden formularse de forma estable. Para algunos ámbitos de la cosmética (p.ej. para el ámbito del cuidado de la cara), las emulsiones de Pickering del estado de la técnica presentan propiedades cosméticas insuficientes.

55 Además, los sólidos empleados en las formulaciones en cuestión puedan dar una impresión seca y en parte embotada en la piel. Las formulaciones fabricadas con un contenido de pigmento del 1% en peso generan después de la aplicación una sensación embotada en la piel, que aumenta cuando las concentraciones de pigmento son todavía mayores. En casos aislados, las formulaciones que contienen pigmentos pueden resultar incluso invendibles, porque los usuarios no las aceptan o las valoran negativamente.

60 El cometido de esta invención es, pues, superar los inconvenientes del estado de la técnica. Deberían desarrollarse en especial formulaciones que no dejen en la piel ninguna sensación de sequedad o embotamiento.

65 Es también objeto de la invención desarrollar las bases cosméticas y dermatológicas de formulaciones cosméticas y dermatológicas caracterizadas por la buena tolerancia en la piel.

Es también objeto de la presente invención desarrollar productos destinados a un abanico de aplicaciones lo más amplio posible. Deberían crearse por ejemplo las bases para formas de composición tales como las emulsiones lava-

## ES 2 276 495 T3

doras, las formulaciones de cuidado de la cara y del cuerpo o desodorantes, pero también formas de administración claramente médico-farmacéuticas, por ejemplo formulaciones contra la acné y otras afecciones dermatológicas.

De modo sorprendente y no previsible para los técnicos se ha encontrado que las emulsiones de Pickering, que constituyen sistemas finamente dispersados del tipo agua en aceite o aceite en agua que contienen

(1) una fase aceite,

(2) una fase agua,

(3) por lo menos un tipo de partículas microfinas, que

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

b) propiedades tanto hidrófilas como lipófilas, que poseen por tanto un carácter anfífilo y pueden dispersarse tanto en agua como en aceite y que

c) eventualmente tienen un recubrimiento superficial,

(4) por lo menos un agente filmógeno, elegido entre el grupo de polímeros basados en la polivinilpirrolidona (PVP) y

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

permiten superar los inconvenientes del estado de la técnica.

Es especialmente ventajoso según la invención que las composiciones tengan claramente menos del 0,5% en peso de uno o de varios emulsionantes o bien que estén completamente libres de emulsionantes.

Las formulaciones de la invención son preparados plenamente satisfactorios en todos los sentidos, que de modo sorprendente poseen propiedades cosméticas sobresalientes, no dejan sensación seca ni embotada en la piel y se caracterizan por una excelente tolerancia en la piel. Además, las formulaciones de la invención tienen frente a las emulsiones convencionales de Pickering una estabilidad claramente mayor y, por ello, son más indicadas para servir como bases de formas de composición para múltiples fines de aplicación. De modo sorprendente, las emulsiones W/O de Pickering se estabilizan en gran manera con un contenido de filmógenos.

Es sorprendente además que las formulaciones de la invención, que se presentan en forma de un agente de filtro solar, presentan una eficacia superior a las formulaciones convencionales de filtros solares.

Es cierto que en el estado de la técnica se conocen emulsiones de Pickering y formulaciones cosméticas y dermatológicas finamente dispersadas y exentas de emulsionantes, que en general se denominan hidrodispersiones y que constituyen dispersiones de una fase lípida interna, fluida, semisólida o sólida (discontinua), en una fase acuosa externa (continua). De todos modos, el estado de la técnica no ha conseguido señalar en camino que ha seguido la presente invención.

En el caso de las hidrodispersiones de una fase lípida líquida en una fase acuosa externa, la estabilidad puede asegurarse por ejemplo mediante el montaje de un armazón de tipo gel en la fase acuosa, en el que se hallan suspendidas de forma estable las gotitas de lípido.

En el documento de publicación de patente alemana 44 25 268 se describen formulaciones cosméticas o dermatológicas finamente dispersadas, exentas de emulsionante, estables, del tipo aceite en agua, que además de la fase aceite y de la fase acuosa tienen uno o varios espesantes elegidos entre los polímeros del ácido acrílico, polisacáridos y sus éteres de alquilo, pero la disminución de la tensión superficial límite causada por estos espesantes no debe ser medible.

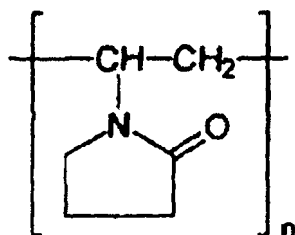
Basándose en hidrodispersiones similares, en la publicación de patente alemana 43 03 983 se describen formulaciones cosméticas o dermatológicas de protección a la luz, que están esencialmente libres de emulsionantes; a la fase lípida de la hidrodispersión se incorporan micropigmentos inorgánicos, que actúan como sustancias filtros UV.

En cambio, las emulsiones O/W de Pickering en el sentido de la presente invención pueden obtenerse dispersando en primer lugar en la fase acuosa las partículas anfífilas idóneas para la fabricación de emulsiones O/W de Pickering de la invención y después reuniendo la fase acuosa con la fase lípida. En cambio, las emulsiones W/O de Pickering de la invención se obtienen por dispersión en la fase lípida de las partículas anfífilas idóneas para la preparación de emulsiones W/O de Pickering de la invención.

Los filmógenos en el sentido de la presente invención son sustancias de diversas composiciones, que se caracterizan por la propiedad siguiente: si se disuelve un filmógeno en agua o en otros disolventes idóneos y después se aplica la solución sobre la piel, entonces, una vez evaporado el disolvente, se forma una película, que fundamentalmente tiene una función protectora.

## ES 2 276 495 T3

Es ventajoso en especial que el filmógeno se elija entre el grupo de polímeros basados en la polivinilpirrolidona (PVP)



15 Son preferidos en especial los copolímeros de la polivinilpirrolidona, por ejemplo el copolímero PVP-hexadeceno y el copolímero PVP-eicoseno, que la empresa GAF Chemicals Corporation suministra con los nombres comerciales de Antaron V216 y Antaron V220.

Es especialmente ventajoso estabilizar adicionalmente las emulsiones W/O de Pickering con la adición de copolímeros de la polivinilpirrolidona.

20 Son igualmente ventajosos otros filmógenos poliméricos, por ejemplo el poliestirenosulfonato sódico, suministrado por la empresa National Starch and Chemical Corp. con el nombre comercial de Flexan 130 y/o el poliisobuteno, suministrado por Rewo con el nombre comercial de Rewopal PIB 1000.

25 La cantidad total de uno o varios filmógenos para las emulsiones W/O cosméticas o dermatológicas de Pickering se elige con ventaja en un valor inferior al 10,0% en peso, con preferencia entre 1,0 y 7,0% en peso, porcentaje referido al peso total de las formulaciones, y para las emulsiones O/W de Pickering se elige con ventaja en un valor inferior al 20,0% en peso, con preferencia entre el 2,0 y el 15,0% en peso, porcentaje referido al peso total de las formulaciones.

30 Es ventajoso además, aunque no obligado, que las emulsiones de Pickering de la invención contengan otros auxiliares, que pueden contribuir a disminuir o impedir la impresión seca o embotada sobre la piel después de su aplicación, aunque la finalidad principal de estas sustancias pueda ser también otra. Estas sustancias se eligen con preferencia por ejemplo entre el grupo de derivados sustituidos asimétricos de la s-triazina, de las ciclodextrinas o de los humidificantes poliméricos, para ello estas sustancias pueden estar presentes en forma individual o en forma de mezclas.

35 Las propiedades cosméticas de las emulsiones de Pickering de la presente invención pueden mejorarse además por ejemplo utilizando aceites para la fase aceite, que tengan una viscosidad inferior a 30 mPa·s, en especial inferior a 20 mPa·s (determinado con un viscosímetro de la empresa Contraves (Rheomat 108E) para un diferencial de cizallamiento de 500/s y a una temperatura de 25°C).

### 40 *Partículas microfinas*

El carácter anfífilo de las partículas microfinas de la invención se pone de manifiesto por ejemplo en que estas pueden dispersarse tanto en agua como en aceite.

45 Es ventajoso elegir el diámetro medio de las partículas empleadas entre 1 nm y 200 nm, es especialmente ventajoso que dicho diámetro se sitúe entre 5 nm y 100 nm.

50 Es ventajoso además que la concentración de todas las partículas anfífilas de la invención sea superior al 0,1% en peso, con ventaja especial entre el 0,1% en peso y el 30% en peso, porcentaje referido al peso total de las formulaciones.

55 Son ventajosas en el sentido de la presente invención todas las partículas que son idóneas para estabilizar las emulsiones W/O de Pickering y las emulsiones O/W de Pickering. Es fundamentalmente indiferente para la presente invención la modificación eventualmente natural en la que se hallan las partículas.

60 Para la estabilización de las emulsiones de Pickering se emplean con preferencia partículas de pigmento no tratadas, casi puras, en especial aquellas que puede utilizarse también como colorantes en la industria alimentaria y/o como absorbente de la radiación UV en productos del tipo filtro solar. Son ventajosos por ejemplo los pigmentos de óxido de cinc suministrados por la empresa Merck y también los que suministra la empresa Haarmann & Reimer con el nombre comercial de Zinkoxid neutral o la empresa Harcros Chemical Group con el nombre comercial de NanoX.

65 Un recubrimiento ventajoso de los pigmentos inorgánicos consta de dimetilpolisiloxano (también llamado dime-ticona), una mezcla de polímeros de siloxano lineal, totalmente metilado, que están bloqueados en sus extremos por unidades de trimetilsililoxi. De modo especialmente ventajoso en el sentido de la presente invención son los pigmentos de óxido de cinc, que se hayan recubierto con estos compuestos.

## ES 2 276 495 T3

Es también ventajoso el recubrimiento de los pigmentos inorgánicos con una mezcla de dimetilpolisiloxano, en especial de un dimetilpolisiloxano que tenga una longitud media de cadena de 200 a 350 unidades de simetilsiloxano, y gel de sílice, que se denomina simeticona. Es especialmente ventajoso que los pigmentos inorgánicos se recubran además con hidróxido de aluminio o con óxido de aluminio monohidratado (también llamado alúmina, n° CAS: 1333-84-2). Son especialmente ventajosos los dióxidos de titanio recubiertos con simeticona y alúmina, en cuyo caso el recubrimiento puede contener además agua. Un ejemplo de ello es el dióxido de titanio que es el producto comercial Eusolex T2000 suministrado por la empresa Merck.

En el sentido de la presente invención es ventajoso además el uso de una mezcla de diversos tipos de pigmentos, tanto dentro de un cristal, por ejemplo un óxido mixto de hierro, como por la combinación de varios tipos de pigmentos dentro de una formulación.

Las emulsiones de Pickering de la invención se estabilizan además con preferencia con nitruros de boro, por ejemplo los nitruros de boro mencionados en la lista siguiente:

<u>nombre comercial</u>	<u>suministrado por:</u>
Boron Nitride Powder	Advanced Ceramics
Boron Nitride Powder	Sintec Keramik
Ceram Blanche	Kawasaki
HCST Boron Nitride	Stark
Très BN®	Carborundum
Wacker-Bornitrid BNP	Wacker-Chemie

Es ventajoso elegir el diámetro medio de las partículas de nitruro de boro empleadas en un valor inferior a 20  $\mu\text{m}$ , es especialmente ventajoso que sea inferior a 15  $\mu\text{m}$ .

Las emulsiones de Pickering en el sentido de la presente invención se estabilizan también con ventaja con partículas nitruro de boro, que tienen un tratamiento (recubrimiento) superficial que repele el agua, con lo cual se forma o se conserva al mismo tiempo el carácter anfífilo.

Un recubrimiento ventajoso de las partículas nitruro de boro consta de dimetilpolisiloxano (dimeticona). Son ventajosas por ejemplo las partículas nitruro de boro tratadas con dimeticona que suministra la empresa Carborundum con el nombre comercial de Très BN® UHP 1106.

Es también ventajoso el recubrimiento de las partículas de nitruro de boro con polimetilhidrogenosiloxano, un polisiloxano lineal que se llama meticono. Son partículas de nitruro de boro ventajosas, tratadas con meticono, por ejemplo las suministradas por la empresa Carborundum con el nombre comercial de Très BN® UHP 1107.

Es ventajoso además estabilizar las emulsiones de Pickering de la invención con partículas poliméricas microfinas.

Las partículas poliméricas microfinas, ventajosas en el sentido de la presente invención, son por ejemplo las fabricadas con policarbonato, poliéster, polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poliestireno, poliamida, poli(acrilato) y similares.

Según la invención son ventajosas por ejemplo las partículas microfinas de poliamida, que la empresa TORAY suministra con el nombre comercial de SP-500. Son también ventajosas las partículas de poliamida 6 (también llamado Nylon 6) o de poliamida 12 (también llamado Nylon 12). La poliamida 6 es la poliamida fabricada a partir del ácido  $\epsilon$ -aminocaprónico (ácido 6-aminohexánico) o de  $\epsilon$ -caprolactama [poli( $\epsilon$ -caprolactama)] y la poliamida 12 es una poli( $\epsilon$ -laurinolactama) obtenida a partir de la  $\epsilon$ -laurinolactama. Son ventajosas en el sentido de la presente invención por ejemplo las poliamidas Orgasol® 1002 (poliamida 6) y Orgasol® 2002 (poliamida 12) de la empresa ELF ATO-CHEM.

Otras partículas poliméricas ventajosas son las fabricadas con polimetacrilatos microfinos. Tales partículas pueden adquirirse por ejemplo a la empresa DOW CHEMICAL que las suministra con el nombre comercial de POLYTRAP®.

Es especialmente ventajoso, aunque no obligado, que las partículas poliméricas microfinas que se empleen estén recubiertas superficialmente. Este tratamiento superficial consiste en dotar a los pigmentos de una fina capa hidrófila por procedimientos de por sí conocidos. Los recubrimientos ventajosos constan por ejemplo de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  o de otros polímeros, por ejemplo de poli(metacrilato de metilo).

Son también partículas poliméricas microfinas especialmente ventajosas en el sentido de la presente invención las fabricadas por el procedimiento de recubrimiento descrito en la patente US-4,898,913 en el que se dotan las partículas poliméricas hidrófobas de un recubrimiento hidrófilo.

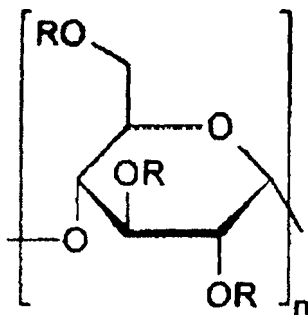
Es ventajoso además elegir el diámetro medio de las partículas microfinas empleadas en un valor inferior a 100  $\mu\text{m}$ , es ventajoso en especial que sea inferior a 50  $\mu\text{m}$ . Para ello es totalmente indiferente la forma (plaquitas, barras, esferillas, etc.) en la que se hallan las partículas poliméricas empleadas.

## ES 2 276 495 T3

Por lo demás es ventajoso estabilizar las emulsiones de Pickering de la invención con polisacáridos modificados.

Los polisacáridos modificados en el sentido de la presente invención son por ejemplo los obtenidos por reacción de almidón con reactivos mono-, bi- o polifuncionales o con oxidantes, mediante reacciones que transcurren de modo muy similar a las reacciones de polimerización.

Dichas reacciones se basan fundamentalmente en transformaciones de los grupos hidroxilo de los poliglucanos mediante eterificación, esterificación u oxidación selectiva. Con ellas se forman p.ej. los llamados éteres de almidón y ésteres de almidón de la fórmula estructural general:

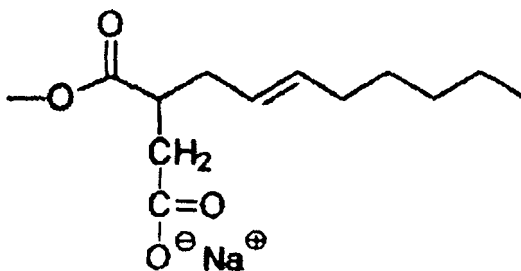


fórmula estructural (I)

en la que R puede ser por ejemplo un hidrógeno y/o un resto alquilo y/o aralquilo (en el caso de un éter de almidón) o un hidrógeno y/o un resto ácido orgánico y/o inorgánico (en el caso de los ésteres de almidón). Los éteres y ésteres de almidón son con preferencia polisacáridos modificados en el sentido de la presente invención.

Son éteres de almidón especialmente ventajosos p.ej. los que se obtienen por eterificación del almidón con tetrametilacetilendiurea y que se denominan *Amylum non mucilaginosum* (almidón no hinchable).

Son también especialmente ventajosos los ésteres de almidón y sus sales, por ejemplo las sales sódica y/o de aluminio de semiésteres del almidón de bajo grado de sustitución, en especial el n-octenilsuccinato de almidón sódico de la fórmula estructural (I), en la que R se caracteriza por la estructura siguiente:



y que p.ej. la empresa CERESTAR suministra con el nombre comercial de Amiogum<sup>®</sup> 23 así como el octenilsuccinato de almidón aluminio, en especial los que la empresa CERESTAR suministra con los nombres comerciales de Dry Flo<sup>®</sup> Elite LL y Dry Flo<sup>®</sup> PC.

Es ventajoso elegir el diámetro medio de la partícula de los polisacáridos modificados empleados en un valor inferior al 20  $\mu\text{m}$ , con ventaja especial inferior a 15  $\mu\text{m}$ .

La lista de los polisacáridos modificados citados, que pueden estabilizar las emulsiones de Pickering de la invención, no deberá tomarse en sentido restrictivo. Los polisacáridos modificados en el sentido de la presente invención pueden obtenerse por numerosos métodos de por sí conocidos, tanto de índole química como física.

Las partículas anfífilas antes citadas son idóneas de modo excelente tanto para la estabilización de emulsiones W/O de Pickering como para la estabilización de emulsiones O/V de Pickering. A continuación se mencionan partículas microfinas de la invención, que estabilizan de modo ventajoso en especial uno de los dos tipos de emulsiones W/O u O/W.

## ES 2 276 495 T3

### *Emulsiones W/O de Pickering*

La porción de fase acuosa de las emulsiones W/O de Pickering de la invención se elige con ventaja entre el 0,5 y el 75% en peso, porcentaje referido al peso total de la formulación.

Para la estabilización de emulsiones W/O de Pickering se emplean también con ventaja los silicatos de magnesio (también llamados: talco), por ejemplo el producto suministrado por la empresa Grolmann con el nombre comercial de Talkum Micron.

### *Emulsiones O/W de Pickering*

La porción de fase lípida de las emulsiones O/W de Pickering de la invención se elige con ventaja entre el 0,5 y el 75% en peso, porcentaje referido al peso total de la formulación.

Para la estabilización de emulsiones O/W de Pickering son especialmente ventajosas en el sentido de la presente invención las partículas de pigmento no tratado, prácticamente puro, por ejemplo los pigmentos de dióxido de titanio, en especial los suministrados por la empresa Kronos Titan con el nombre comercial de KRONOS® 1171 (TiO<sub>2</sub>).

Las emulsiones O/W de Pickering se estabilizan también en el sentido de la invención con ventaja especial con partículas de óxidos metálicos, recubiertas con hidróxido de aluminio y/o con dióxido de silicio ("forradas"). Las formas de ejecución ventajosas son por ejemplo las partículas de dióxido de titanio, que la empresa Merck suministra con el nombre comercial de EUSOLEX® TA.

Es ventajoso además, aunque no obligado, combinar las partículas microfinas de la invención con otras partículas anfífilas, que eventualmente pueden contribuir también a la estabilización de las emulsiones de Pickering.

Tales partículas son por ejemplo pigmentos de dióxido de titanio recubiertas con octilsilanol y/o partículas de dióxido de silicio tratadas superficialmente para que repelan el agua. Las partículas idóneas de dióxido de silicio son por ejemplo partículas de polialquilsilsesquioxano, que se mencionan en el documento de publicación de patente europea 0 686 391. Tales partículas de polialquilsilsesquioxano se suministran por ejemplo con los nombres comerciales de Aerosil R972 y Aerosil 200V por la empresa Degussa. La empresa Degussa suministra también partículas idóneas de dióxido de titanio con el nombre comercial de T805.

Las emulsiones de Pickering de la invención pueden servir de base para formulaciones cosméticas o dermatológicas. Estas pueden ser compuestas como es habitual y servir por ejemplo para el tratamiento y el cuidado de la piel, como producto de cuidado de labios, como producto desodorante y como producto de maquillaje y desmaquillaje en cosmética decorativa y también como preparado de protección solar. Para la aplicación, las formulaciones cosméticas y dermatológicas de la invención se extienden sobre la piel en una cantidad suficiente del modo habitual para productos cosméticos.

Por consiguiente, las composiciones cosméticas o tópico-dermatológicas en el sentido de la presente invención pueden utilizarse, en función de su composición, por ejemplo como crema de protección cutánea, leche limpiadora, loción de filtro solar, crema nutritiva, crema de día o de noche, etc. Eventualmente es posible y ventajoso utilizar las composiciones de la invención como base de formulaciones farmacéuticas.

Las formulaciones cosméticas y dermatológicas de la invención pueden contener auxiliares cosméticos, p.ej. los empleados habitualmente en tales formulaciones, p.ej. conservantes, bactericidas, perfumes, sustancias antiespumantes, colorantes, pigmentos, que tienen una acción coloreante, espesantes, sustancias suavizantes, humidificantes y/o que conservan la humedad, grasas, aceites, ceras u otros componentes habituales de una formulación cosmética o dermatológica, como son alcoholes, polioles, polímeros, estabilizadores de espuma, electrolitos, disolventes orgánicos o derivados de silicona.

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

Las emulsiones de Pickering de la invención pueden contener además en especial antioxidantes. Según la invención pueden emplearse como antioxidantes favorables todos los antioxidantes idóneos o habituales de las aplicaciones cosméticas y/o dermatológicas.

Los antioxidantes se eligen con ventaja entre el grupo formado por los aminoácidos (p.ej. glicina, histidina, tirosina, triptófano) y sus derivados, los imidazoles (p.ej. ácido urocánico) y sus derivados, los péptidos, p.ej. D,L-carnosina, D-carnosina, L-carnosina y sus derivados (p.ej. anserina), los carotinoides, las carotinas (p.ej.  $\alpha$ -carotina,  $\beta$ -carotina, licopeno) y sus derivados, el ácido clorogénico y sus derivados, el ácido lipónico y sus derivados (p.ej. el ácido dihidrolipónico), la aurotioglucosa, el propiltiouracilo y otros tioles (p.ej. la tiorredoxina, la glutatona, la cisteína, la cistina, la cistamina y sus ésteres de glucosilo, de N-acetilo, de metilo, de etilo, de propilo, de amilo, de butilo y de laurilo, de palmitoilo, de oleilo, de  $\gamma$ -linoleilo, de colesterol y de glicerilo) así como sus sales, el tiodipropionato de dilaurilo, el tiodipropionato de diestearilo, el ácido tiodipropiónico y sus derivados (ésteres, éteres, péptidos, lípidos, nucleótidos, nucleósidos y sales) así como los compuestos sulfoximina (p.ej. la butioninasulfoximina, la homocis-

## ES 2 276 495 T3

teinasulfoximina, la butioninasulfona, la penta-, hexa-, heptationinasulfoximina) en dosificaciones muy pequeñas y compatibles (p.ej. de pmoles a  $\mu$ moles/kg), también quelantes (de metales) (p.ej. los ácidos  $\alpha$ -hidroxigrasos, el ácido palmítico, el ácido fítico, la lactoferrina), los  $\alpha$ -hidroxiácidos (p.ej. el ácido cítrico, el ácido láctico, el ácido málico), el ácido húmico, los ácidos biliares, los extractos biliares, la bilirrubina, la biliverdina, el EDTA, el EGTA y sus derivados, los ácidos grasos insaturados y sus derivados (p.ej. el ácido  $\gamma$ -linolénico, el ácido linoleico, el ácido oleico), el ácido fólico y sus derivados, la ubiquinona y el ubiquinol y sus derivados, la vitamina C y sus derivados (p.ej. el palmitato de ascorbilo, el fosfato de ascorbil-Mg, el acetato de ascorbilo), los tocoferoles y derivados (p.ej. el acetato de la vitamina E), la vitamina A y sus derivados (el palmitato de la vitamina A) así como el benzoato de coniferilo de la resina de benjuí, el ácido rutínico y sus derivados, la  $\alpha$ -glucosilrutina, el ácido ferulánico, el furfuralidenglucitol, la carnosina, el butilhidroxitolueno, el butilhidroxianisol, el ácido nordihidroguayarresníco, el ácido nordihidroguayarético, la trihidrobutirofenona, el ácido úrico y sus derivados, la manosa y sus derivados, el cinc y sus derivados (p.ej. el ZnO, el ZnSO<sub>4</sub>), el selenio y sus derivados (p.ej. la metionina de selenio), el estilbeno y sus derivados (p.ej. el óxido de estilbeno, el óxido de transestilbeno) y los derivados idóneos según la invención (sales, ésteres, éteres, azúcares, nucleótidos, nucleósidos, péptidos y lípidos) de los ingredientes activos recién mencionados.

La cantidad de los antioxidantes (uno o varios compuestos) en las formulaciones se sitúa con preferencia entre el 0,001 y el 30% en peso, en especial entre el 0,05 y el 20% en peso, con preferencia especial entre el 1 y el 10% en peso, porcentaje referido al peso total de la formulación.

En el supuesto de que el o los antioxidantes sean la vitamina E y/o sus derivados, es ventajoso elegir sus concentraciones dentro del intervalo del 0,001 al 10% en peso, porcentaje referido al peso total de la formulación.

En el supuesto de que el o los antioxidantes sean la vitamina A, los derivados de la vitamina A o la carotina o sus derivados, es ventajoso elegir sus concentraciones dentro del intervalo del 0,001 al 10% en peso, porcentaje referido al peso total de la formulación.

Son también favorables las preparaciones cosméticas y dermatológicas que se presentan en forma de filtro solar. Estas formulaciones contienen con preferencia por lo menos una sustancia filtro UV-A y/o por lo menos una sustancia filtro UV-B y/o por lo menos un pigmento inorgánico elegido entre grupo formado por los óxidos de hierro, de circonio, de silicio, de manganeso, de aluminio, de cerio y mezclas de los mismos así como modificaciones, en las que los óxidos son los agentes activos.

También es ventajoso en el sentido de la presente invención fabricar formulaciones cosméticas y dermatológicas, cuyo fin principal no es la protección de la luz solar, sino que solamente contengan una cierta cantidad de sustancias protectoras de radiación UV. Por ejemplo, a las cremas de día se suelen incorporar sustancias filtro UV-A o filtro UV-B.

Las formulaciones de la invención pueden contener con ventaja sustancias que absorban la radiación UV de la región UV-B, la cantidad total de sustancias filtro se sitúa p.ej. entre el 0,1% en peso hasta el 30% en peso, con preferencia entre el 0,5 y el 10% en peso, en especial entre el 1,0 y el 6,0% en peso, porcentajes referidos al peso total de las formulaciones, con el fin de preparar formulaciones cosméticas que protejan el pelo o la piel de todo el espectro de radiaciones ultravioletas.

Si las emulsiones de la invención contienen sustancias filtro UV-B, estas podrán ser solubles en aceite o solubles en agua. Los filtros UV-B solubles en aceite ventajosos según la invención son p.ej.:

- los derivados del 3-bencilidenoalcanfor, con preferencia el 3-(4-metilbencilideno)alcanfor, el 3-bencilidenoalcanfor;

- los derivados del ácido 4-aminobenzoico, sobre todo el 4-(dimetilamino)benzoato de 2-etilhexilo y el 4-(dimetilamino)-benzoato de amilo;

- los ésteres del ácido cinámico, con preferencia el 4-metoxicinamato de 2-etilhexilo, el 4-metoxicinamato de isopentilo;

- los ésteres del ácido salicílico, con preferencia el salicilato de 2-etilhexilo, el salicilato de 4-isopropilbencilo, el salicilato de homomentilo;

- los derivados de la benzofenona, con preferencia la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, la 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metil-benzofenona, la 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona;

- los ésteres del ácido benzalmalónico, sobre todo el 4-metoxibenzalmalonato de di(2-etilhexilo);

- los derivados de triazina simétricos con respecto al eje C<sub>3</sub> de la estructura básica de la triazina, con preferencia el 4,4',4''-(1,3,5-triazino-2,4,6-triiltriimino)-tris-benzoato de tris(2-etilhexilo);

- los derivados de benzoatriazol, con preferencia el 2,2'-metilen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol);

- así como los filtros UV fijados sobre polímeros.

Los filtros UV-B solubles en agua ventajosos son p.ej.

5 - las sales del ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico, por ejemplo la sal sódica, potásica o de trietanolamónio, así como el ácido sulfónico propiamente dicho;

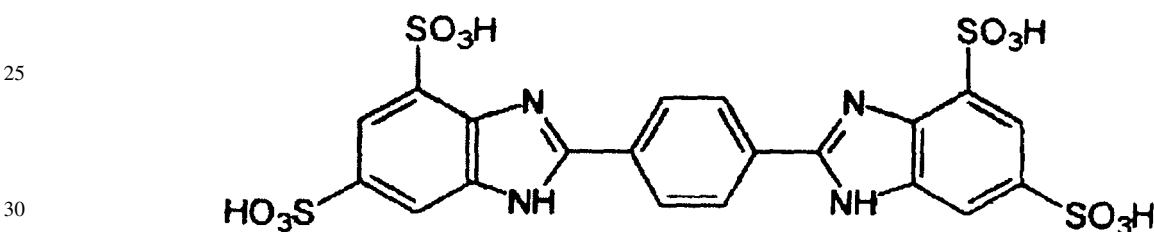
- los derivados ácido sulfónico de la benzofenona, con preferencia el ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfónico y sus sales,

10 - los derivados ácido sulfónico del 3-bencilidenoalcanfor, p.ej. el ácido 4-(2-oxo-3-bornilidenometil)bencenosulfónico, el ácido 2-metil-5-(2-oxo-3-bornilidenometil)sulfónico y sus sales.

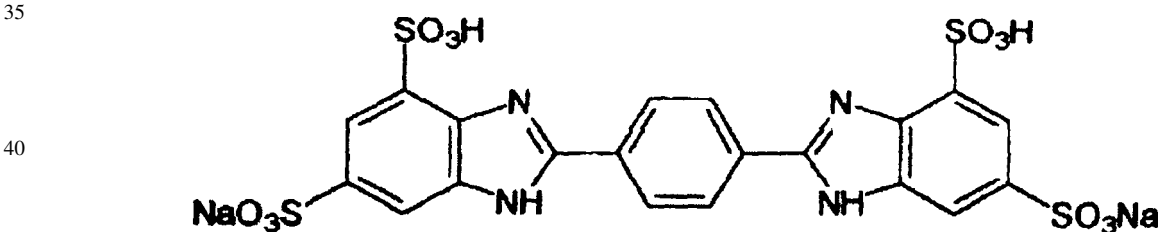
15 La lista de los filtros UV-B mencionados, que pueden utilizarse en las emulsiones de Pickering de la invención, no deberá tomarse, obviamente, en sentido limitante.

20 Puede ser también ventajoso emplear filtros UV-A en las emulsiones de Pickering de la invención, que hasta el presente se incorporaban habitualmente a las preparaciones cosméticas. Estas sustancias son con preferencia derivados del dibenzoilmetano, en especial la 1-(4'-tert-butilfenil)-3-(4'-metoxifenil)propano-1,3-diona y la 1-fenil-3-(4'-isopropilfenil)propano-1,3-diona.

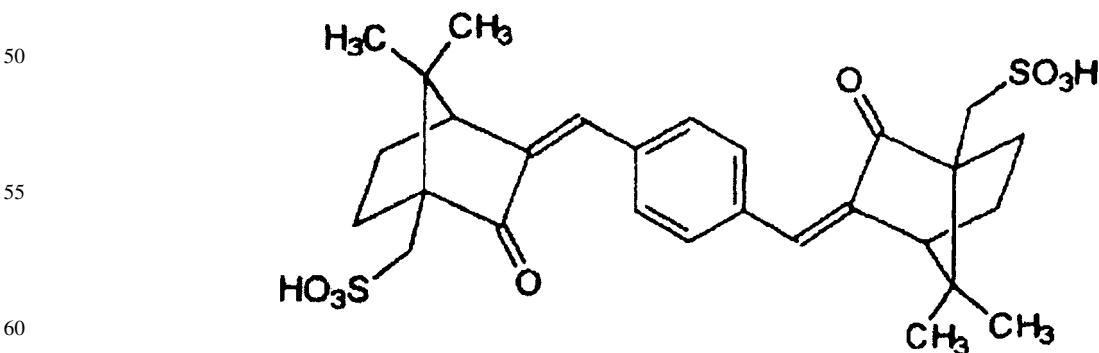
Otras sustancias filtro UV-A ventajosas son el ácido fenileno-1,4-bis-(2-bencimidazol)-3,3',5,5'-tetrasulfónico:



y sus sales, en especial las correspondientes sales sódica, potásica y de trietanolamónio, en especial la sal disódica del ácido fenileno-1,4-bis(2-bencimidazol)-3,3',5,5'-tetrasulfónico:



45 así como el 1,4-di(2-oxo-10-sulfo-3-bornilidenometil)-benceno y sus sales (en especial los correspondientes compuestos 10 sulfato, en especial la correspondiente sal sódica, potásica o de trietanolamónio), que se llama también ácido benceno-1,4-di(2-oxo-3-bornilidenometil-10-sulfónico) y se caracteriza por la siguiente fórmula estructural:



Son también objeto de la invención las formulaciones que contienen filtros UV-A. Pueden utilizarse las cantidades indicadas para la combinación UV-B.

65 De modo ventajoso, las formulaciones de la invención pueden utilizarse también como base de desodorantes o anti-transpirantes cosméticos, de modo que la presente invención en una forma especial de ejecución se refiere a emulsiones de Pickering como bases de desodorantes cosméticos.

## ES 2 276 495 T3

Los desodorantes cosméticos sirven para eliminar el (mal) olor corporal que se produce cuando los microorganismos descomponen el sudor, que recién segregado es inodoro. Los desodorantes cosméticos se basan en diferentes mecanismos de acción.

5 En los llamados antitranspirantes puede reducirse la formación de sudor mediante el uso de astringentes, principalmente sales de aluminio, por ejemplo el hidroxocloruro de aluminio (clorhidrato de aluminio).

10 Con la incorporación de sustancias antimicrobianas a los desodorantes cosméticos puede reducirse la flora bacteriana de la piel. En el caso ideal se debería reducir con eficacia solamente los microorganismos que provocan el mal olor. Con ello no se incide en la secreción de sudor propiamente dicha, en el caso ideal se interrumpe temporalmente la descomposición del sudor provocada por los microbios.

Es también frecuente la combinación de astringentes con sustancias antimicrobianas en una misma composición.

15 Pueden utilizarse con ventaja todos los ingredientes activos habituales de desodorantes o antitranspirantes, por ejemplo neutralizadores de olores, como son componentes habituales de perfumes, absorbentes de olores, por ejemplo los silicatos laminares descritos en la publicación de patente alemana DE-P 40 09 347, entre ellos en especial la montmorillonita, la caolinita, la illita, la beidelita, la nontronita, la saponita, la hectorita, la bentonita, la esmectita, también las sales de cinc por ejemplo del ácido ricinoleico. Los agentes germicidas son también idóneos para incorporarse a las  
20 barras de emulsiones W/O de la invención. Las sustancias ventajosas son por ejemplo el 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxifeniléter (Irgasan), el 1,6-di-(4-clorofenilbiguanido)-hexano (clorhexidina), la 3,4,4'-triclorocarbanilida, los compuestos de amonio cuaternario, la esencia de geranios, la esencia de menta, la esencia de tomillo, el citrato de trietilo, el farnesol (3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol) así como las sustancias activas o combinaciones de sustancias activas descritas en las publicaciones de patente alemana DE-37 40 186, 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 02 110, DE-196 02 111, DE-196 31 003, DE-196 31 004 y DE-196 34 019 y las patentes DE-42 29 737, DE-42 37 081, DE-43 24 219, DE-44 29 467, DE-44 23 410 y DE-195 16 705. Puede utilizarse también con ventaja el hidrogenocarbonato sódico.

30 La lista de las sustancias activas o combinaciones de sustancias activas no deberá tomarse, obviamente, en sentido limitante.

35 La cantidad de las sustancias activas antitranspirantes o desodorantes (uno o varios compuestos) en las formulaciones se situará con preferencia entre el 0,01 y el 30% en peso, con preferencia especial entre el 0,1 y el 20% en peso, sobre todo entre el 1 y el 10% en peso, porcentajes referidos al peso total de la formulación.

Los ejemplos siguientes se facilitan para ilustrar la invención, no para limitarla. Los valores numéricos de los ejemplos indican porcentajes en peso, referidos al peso total de la formulación correspondiente.

### 40 Ejemplos

	1	2	3	4	5	6
	W/O	W/O	W/O	O/W	O/W	O/W
45 dióxido de titanio (Eusolex T2000)	2	4	6	3	5	2
óxido de cinc	5		4			4
50 dióxido de titanio (Titandioxid T805)			2			
gel de sílice (Aerosil R972)		1	0,5			
55 talco (Talkum Micron)		0,5				
nitruro de boro		2				
almidón de maíz sódico-n-octenilsuccinato				0,5		1
60 hidroxiestearato de hidroxiestearilo (Elfacos C26)	2		2			
estearato de alquilo C <sub>20-40</sub> (Kesterwachs K82)	1	1				
65 hidroxiestearoilestearato de alquilo C <sub>16-38</sub> (Kesterwachs K80P)		2				

ES 2 276 495 T3

	1	2	3	4	5	6
	W/O	W/O	W/O	O/W	O/W	O/W
5			5		5	
	5		2			5
10		2	2		5	
				2		
15	5	5	5	10	15	15
	5		5	15		15
20	10			10		10
	10		5		20	7
		10	10	5	15	
25	2	2	1		2	
			5	5		10
30	2	10				
	3			5		
		3			4	
35		1			4	
		2			2	
40		2				
	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
45	5	10	3	5	5	5
			5			
					0,5	
50	1		1			
		0,5				
		1			2	
55				0,1		
				0,3		
60			0,1			
		0,3		0,1	0,7	
		1			1	
65	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Emulsiones de Pickering, que constituyen sistemas finamente dispersados del tipo agua en aceite o bien aceite en agua, que contienen:
- (1) una fase aceite,
- 10 (2) una fase agua,
- (3) por lo menos un tipo de partículas microfinas, que
- a) tienen un tamaño medio de partícula inferior a 200 nm, que
- 15 b) poseen propiedades tanto hidrófilas como lipófilas, que tienen por tanto un carácter anfífilo y pueden dispersarse tanto en agua como en aceite y que
- c) eventualmente tienen un recubrimiento superficial,
- 20 (4) por lo menos un agente filmógeno, elegido entre el grupo de polímeros basados en la polivinilpirrolidona (PVP) y
- (5) como máximo un 0,5% en peso de uno o varios emulsionantes.
- 25 2. Emulsiones de Pickering según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque están exentas de emulsionantes.
3. Emulsiones de Pickering según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** porque el contenido de partículas empleadas se sitúa entre el 0,1% en peso y el 30% en peso, porcentaje referido al peso total de la formulación.
- 30 4. Emulsiones de Pickering según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** porque el diámetro de las partículas empleadas se sitúa entre 5 nm y 100 nm.
5. Emulsiones de Pickering según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** porque las partículas empleadas se eligen entre el grupo formado por los óxidos metálicos anfífilos, el nitruro de boro, las partículas microfinas de polímeros y los polisacáridos modificados, dichas partículas pueden estar presentes a título individual o en forma de mezclas.
- 35 6. Emulsiones de Pickering según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** porque las partículas empleadas está tratadas superficialmente para que repelan el agua, con lo cual se crea un carácter anfífilo en las partículas o bien se conserva, si ya lo tenían.
- 40 7. Emulsiones W/O de Pickering según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** porque la cantidad total de uno o varios filmógenos en las formulaciones cosméticas o dermatológicas acabadas es inferior al 10,0% en peso y se sitúa con preferencia entre el 1,0 y el 7,0% en peso, porcentajes referidos al peso total de la formulación.
- 45 8. Emulsiones O/W de Pickering según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** porque la cantidad total de uno o varios filmógenos en las formulaciones cosméticas o dermatológicas acabadas es inferior al 20,0% en peso y se sitúa con preferencia entre el 2,0 y el 15,0% en peso, porcentajes referidos al peso total de la formulación.
- 50 9. Emulsiones de Pickering según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** porque el o los filmógenos se eligen entre el grupo formado por: el copolímero de PVP-hexadeceno y el copolímero de PVP-eicoseno.
- 55 10. Emulsiones de Pickering según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** porque contienen otros auxiliares que pueden contribuir a reducir o impedir la sensación de piel seca o embotada después de su aplicación.

60

65