(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 389 906**

(51) Int. Cl.:

A61Q 17/04	(2006.01)
A61K 8/37	(2006.01)
A61K 8/35	(2006.01)
A61K 8/31	(2006.01)
A61K 8/40	(2006.01)
A61K 8/49	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **05292000 .6**

(96) Fecha de presentación: **27.09.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1649902**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **26.04.2006**

(54) Título: **Composición fotoprotectora que contiene un derivado de dibenzoilmetano, un derivado arilalquilbenzoato y un compuesto susceptible de aceptar la energía del nivel excitado triplete de dicho dibenzoilmetano; procedimiento de fotoestabilización**

(30) Prioridad:
19.10.2004 FR 0452370

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.11.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.11.2012

(73) Titular/es:
L'OREAL (100.0%)
14, RUE ROYALE
75008 PARIS, FR

(72) Inventor/es:
CANDAU DIDIER

(74) Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

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 2 389 906 T3

DESCRIPCIÓN

Composición fotoprotectora que contiene un derivado de dibenzoilmetano, un derivado arilalquilbenzoato y un compuesto susceptible de aceptar la energía del nivel excitado triplete de dicho dibenzoilmetano; procedimiento de fotoestabilización.

La presente invención se refiere a una composición fotoprotectora de uso tópico que contiene un derivado de dibenzoilmetano, un derivado arilalquilbenzoato particular, y un compuesto susceptible de aceptar la energía del nivel excitado triplete de dicho dibenzoilmetano.

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento de fotoestabilización frente a las irradiaciones UV de al menos un derivado de dibenzoilmetano por la asociación de un derivado arilalquilbenzoato y de un compuesto susceptible de aceptar la energía del nivel excitado triplete de dicho derivado de dibenzoilmetano.

Se sabe que las radiaciones luminosas de longitudes de onda comprendidas entre 280 nm y 400 nm permiten el bronceado de la epidermis humana, y que los rayos de longitudes de onda más particularmente comprendidos entre 280 y 320 nm, conocidos bajo la denominación de UV-B, provocan eritemas y quemaduras cutáneas que pueden perjudicar al desarrollo del bronceado natural. Por estas razones, así como por razones estéticas, existe una demanda constante de medios de control de este bronceado natural con vistas a controlar así el color de la piel; conviene por lo tanto filtrar esta radiación UV-B.

Se sabe asimismo que los rayos UV-A, de longitudes de onda comprendidas entre 320 y 400 nm, que provocan el bronceado de la piel, son susceptibles de inducir una alteración de ésta, en particular en el caso de una piel sensible o de una piel continuamente expuesta a las radiaciones solares. Los rayos UV-A provocan, en particular, una pérdida de elasticidad de la piel y la aparición de arrugas que conducen a un envejecimiento cutáneo prematuro. Favorecen el desencadenamiento de la reacción eritematosa o amplifican esta reacción en algunos sujetos, y pueden incluso ser el origen de reacciones fototóxicas o fotoalérgicas. Así, por razones estéticas y cosméticas, tales como la conservación de la elasticidad natural de la piel, por ejemplo, cada vez más gente desea controlar el efecto de los rayos UV-A sobre su piel. Por lo tanto, es deseable filtrar también la radiación UV-A.

Con el objetivo de asegurar una protección de la piel y de las materias queratínicas contra la radiación UV, se utilizan generalmente unas composiciones antisolares que comprenden filtros orgánicos, activos en los UV-A y activos en los UV-B. La mayoría de estos filtros son liposolubles.

A este respecto, una familia de filtros UV-A particularmente interesante está actualmente constituida por los derivados del dibenzoilmetano, y en particular el 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano, que son liposolubles y que presentan, en efecto, un fuerte poder de absorción intrínseco. Estos derivados del dibenzoilmetano, que son ahora unos productos bien conocidos en sí a título de filtros activos en los UV-A, se describen en particular en las solicitudes de patentes francesas FR-A-2326405 y FR-A-2440933, así como en la solicitud de patente europea EP-A-0114607; el 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano es, por otra parte, actualmente propuesto a la venta con la denominación comercial de "PARSOL 1789" por la compañía ROCHE VITAMINS.

Desafortunadamente, resulta que los derivados del dibenzoilmetano son unos productos relativamente sensibles a las radiaciones ultravioletas (sobretodo UV-A), es decir, más precisamente, que presentan una lamentable tendencia a degradarse más o menos rápidamente bajo la acción de estas últimas. Así, esta falta sustancial de estabilidad fotoquímica de los derivados del dibenzoilmetano frente a las radiaciones ultravioletas a las que están por naturaleza destinados a ser sometidos, no permite garantizar una protección constante durante una exposición solar prolongada, de manera que se deben efectuar unas aplicaciones repetidas a intervalos de tiempo regulares y seguidos por el usuario para obtener una eficaz protección de la piel contra los rayos UV.

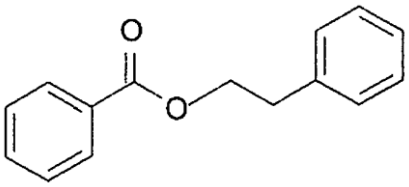
En el estado de la técnica, para resolver este problema técnico, se ha propuesto ya asociar a los derivados de dibenzoilmetano unos compuestos susceptibles de aceptar la energía del nivel excitado triplete de dicho derivado de dibenzoilmetano. Es el caso, por ejemplo, de los derivados de naftaleno, patentes US 5993789, US 6113931, US 6126925, US 6284916. Es el caso igualmente de los derivados de fluoreno, tales como se describen en las solicitudes de patente US 200400579912, US 200400579914, US 200400579916, US 200406272. Sin embargo, la estabilidad fotoquímica de los derivados del dibenzoilmetano obtenida con estos compuestos no es aún totalmente satisfactoria.

Ahora bien, la solicitante acaba de descubrir, de manera sorprendente, que asociando a los derivados del dibenzoilmetano mencionados anteriormente un compuesto arilalquilbenzoato particular y al menos un compuesto susceptible de aceptar la energía del nivel excitado triplete de dicho derivado de dibenzoilmetano, era posible mejorar de manera sustancial y notable la estabilidad fotoquímica (o fotoestabilidad) de estos mismos derivados del dibenzoilmetano.

Este descubrimiento, esencial, es la base de la presente invención. Así, conforme a uno de los objetos de la presente invención, se propone ahora una composición cosmética o dermatológica, a uso tópico, caracterizada porque comprende al menos, en un soporte cosméticamente aceptable:

(a) al menos un filtro UV de tipo derivado de dibenzoilmetano, y

(b) el 2-feniletilbenzoato de fórmula:



(c) al menos un compuesto susceptible de aceptar la energía del nivel excitado triplete de dicho derivado de dibenzoilmetano seleccionado entre

- los derivados de 4-hidroxi-bencilideno malonato o los derivados de 4-hidroxi-cinamato;

- las sales de piperidinol:

- sus mezclas.

La presente invención tiene asimismo por objeto un procedimiento para mejorar la estabilidad de al menos un derivado del dibenzoilmetano frente a las radiaciones UV que consiste en añadir a dicho derivado de dibenzoilmetano la asociación del 2-feniletilbenzoato y de al menos un compuesto susceptible de aceptar la energía del nivel excitado triplete de dicho derivado de dibenzoilmetano tal como se ha definido anteriormente.

Finalmente, la presente invención tiene también por objeto el uso de la asociación de del 2-feniletilbenzoato y de al menos un compuesto susceptible de aceptar la energía del nivel excitado triplete de un derivado de dibenzoilmetano, en una composición cosmética o dermatológica que comprende al menos un derivado de dibenzoilmetano con el objetivo de mejorar la estabilidad frente a los rayos UV de dicho derivado de dibenzoilmetano tal como se ha definido anteriormente.

Otras características, aspectos y ventajas de la invención aparecerán de la lectura de la descripción detallada siguiente.

Entre los derivados de dibenzoilmetano, se pueden citar en particular, de manera no limitativa:

- el 2-metildibenzoilmetano,

- el 4-metildibenzoilmetano,

- el 4-isopropildibenzoilmetano,

- el 4-terc-butildibenzoilmetano,

- el 2,4-dimetildibenzoilmetano,

- el 2,5-dimetildibenzoilmetano,

- el 4,4'-diisopropildibenzoilmetano,

- el 4,4'-dimetioxidibenzoilmetano,

- el 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano,

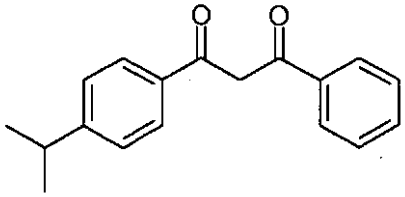
- el 2-metil-5-isopropil-4'-metoxidibenzoilmetano,

- el 2-metil-5-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano,

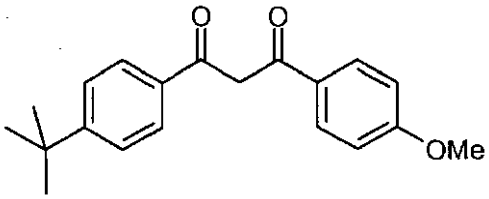
- el 2,4-dimetil-4'-metoxidibenzoilmetano,

- el 2,6-dimetil-4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano.

Entre los derivados del dibenzoilmetano mencionados anteriormente, se utilizará en particular el 4-isopropil-dibenzoilmetano, vendido bajo la denominación de "EUSOLEX 8020" por la compañía MERCK, y que responde a la fórmula siguiente:

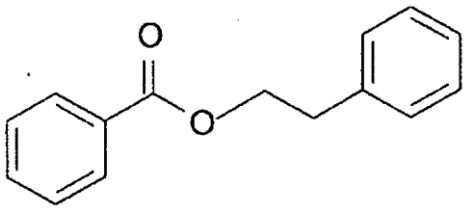


Se prefiere muy particularmente aplicar el 4-(terc-butil)-4'-metoxidibenzoilmetano o butil-metoxi-dibenzoilmetano, puesto a la venta bajo la denominación comercial de "PARSOL 1789" por la compañía Roche Vitamins; este filtro responde a la fórmula siguiente:



El o los derivados de dibenzoilmetano pueden estar presentes en las composiciones conformes a la invención en cantidades que varían preferiblemente de 0,01 a 10% en peso y más preferiblemente de 0,1 a 6% en peso con respecto al peso total de la composición.

Se utilizará más particularmente el 2-etilfenilbenzoato



tal como el producto comercial X-TEND 226® vendido por la compañía ISP.

El 2-etilfenilbenzoato conforme a la invención puede estar presente en las composiciones conformes a la invención en cantidades que van de 0,1 a 40% en peso y más preferiblemente de 0,1 a 30% en peso con respecto al peso total de la composición.

Según la presente invención, se utiliza en asociación con el 2-etilfenilbenzoato un compuesto susceptible de aceptar la energía del nivel excitado triplete de dicho derivado de dibenzoilmetano, de tal manera a desactivar los estados excitados de la molécula dibenzoilmetano excitada bajo la influencia de las irradiaciones UV y permita a esta reencontrar su estado fundamental.

Según una forma preferida, los compuestos susceptibles de aceptar la energía del nivel excitado triplete de dicho derivado de dibenzoilmetano tienen una energía del nivel excitado triplete que va de 40 kcal/mol a 70 kcal/mol.

Las energías del nivel excitado triplete pueden ser determinadas mediante las técnicas de perturbación por el oxígeno o de fosforescencia tales como se describen en el artículo de J. Gonzenbach, T. J. Hill, T.G Truscott «The Triplet Energy Levels in UVA and UVB Sunscreens», J. Photochem. Photobiol. B: Biol, vol. 16, páginas 337-379 (1992). La técnica de perturbación por el oxígeno consiste en medir el espectro de absorción UV de un compuesto cuando este está dispuesto en un entorno con alta presión de oxígeno; por ejemplo 2000 psi. En estas condiciones, las reglas de selección de espín son perturbadas y la exposición del compuesto a los UV conduce al nivel excitado triplete más bajo mediante excitación directa del estado fundamental. La longitud de onda λ (en μm) a la que la transición se efectúa se utiliza para calcular la energía del nivel triplete en kcal/mol mediante la fórmula $E = 28{,}635/\lambda$, que deriva de la ecuación $E = h\nu$ en la que E es la energía, h la constante de Planck y ν la frecuencia de la onda electromagnética.

La técnica de fosforescencia se basa en el hecho de que numerosos compuestos emiten una fosforescencia durante la desactivación de su nivel excitado triplete. Midiendo la longitud de onda a la cual la fosforescencia interviene, las energías del nivel excitado triplete pueden ser calculadas como anteriormente. Las energías del nivel excitado triplete pueden ser determinadas midiendo los espectros de fosforescencia de muestras con un espectrofotómetro equipado de un accesorio de fosforescencia. Tales niveles excitados tripletes se han relatados ampliamente, por ejemplo en el artículo de A. J. Gordon, R. A. Ford, «The Chemist Companion», John Wiley & Sons, páginas 351-355

(1992).

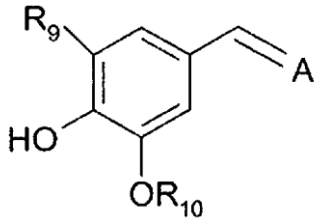
Los compuestos del nivel excitado triplete de dicho derivado de dibenzoilmetano se seleccionan entre:

- los derivados de 4-hidroxibencilideno malonato o los derivados de 4-hidroxi-cinamato tales como los descritos en la solicitud de patente WO 03/007906;

- las sales de piperidinol tales como las descritas en la solicitud de patente WO 03/103622;

- sus mezclas.

Entre los derivados de 4-hidroxi-bencilideno malonato o los derivados de 4-hidroxi-cinamato, se utilizarán preferentemente los de fórmula (VI):



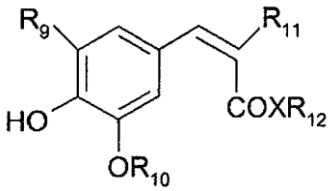
(VI)

en la que A es un grupo cromóforo que absorbe las radiaciones UV que comprende dos grupos monovalentes que tienen una función carbonilo;

R_9 designa un hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_8, lineal o ramificado o un radical alcoxi de C_1-C_8, lineal o ramificado.

R_{10} designa un radical alquilo de C_1-C_8, lineal o ramificado;

Entre estos compuestos, se utilizarán más preferiblemente los de fórmula (VIa) siguiente:



(VIa)

en la que

R_9 designa un hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_8, lineal o ramificado; un radical alcoxi de C_1-C_8, lineal o ramificado.

R_{10} designa un hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_8, lineal o ramificado;

R_{11} se selecciona entre $-C(O)CH_3$, $-CO_2R_{13}$, $-C(O)NH_2$ y $-C(O)N(R_{14})_2$;

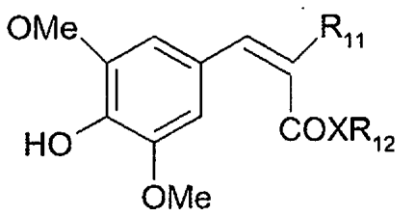
R_{12} designa un radical alquilo de C_1-C_{30}, lineal o ramificado;

R_{13} representa un radical alquilo de C_1-C_{20}, lineal o ramificado;

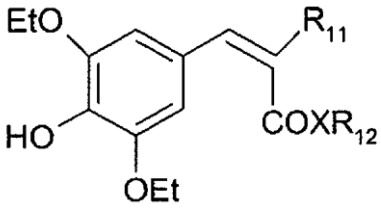
cada R_{14} representa independientemente un radical alquilo de C_1-C_8, lineal o ramificado;

X designa O o NH;

Entre estos compuestos, se utilizarán más preferiblemente los de fórmula (VIb) o (VIc) siguiente:



(VIb)



(VIc)

en las que

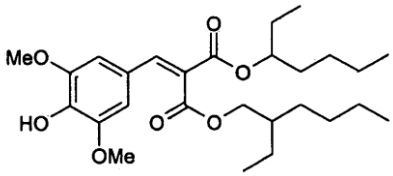
R_{11} designa $-CO_2R_{13}$

R_{12} designa un alquilo de C_1-C_8 lineal o ramificado

R_{13} designa un alquilo de C_1-C_8 lineal o ramificado

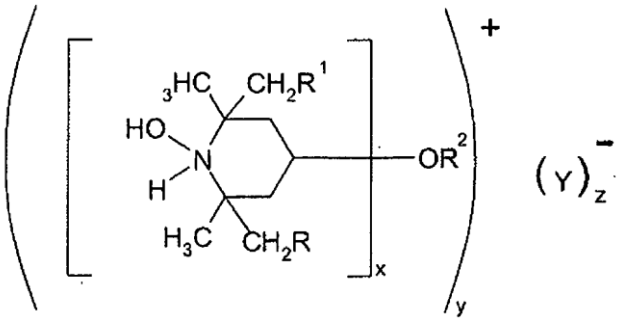
X designa O.

Se utilizará en particular el compuesto dietilhexil siringiliden-malonato (nombre INCI) de fórmula siguiente:



tal como el producto comercial vendido bajo la denominación comercial de Oxynex ST por la compañía Merck.

Entre las sales de piperidinol conformes a la invención, se puede utilizar preferiblemente los de fórmula (XV) siguiente:



(XV)

en la que

R^1 designa hidrógeno o metilo

x vale 1 ó 2

1) cuando x es igual a 1:

R^2 designa un hidrógeno; un radical alquilo de C_1-C_{18}; un radical alquenilo de C_2-C_{18}; un radical propargilo; un grupo glicidilo; un radical alquilo de C_2-C_{50} interrumpido por 1 a 20 átomos de oxígeno, siendo dicho alquilo sustituido con 1 a 10 grupos hidroxilo o bien al mismo tiempo interrumpido por dichos átomos de oxígeno y sustituido con dichos

grupos hidroxilos; un radical alquilo de C_1-C_4 sustituido con un grupo carboxi o un grupo -COOZ en el que Z es hidrógeno, un alquilo de C_1-C_4, fenilo, un alquilo de C_1-C_4 sustituido con un grupo $(COO^-)_pM^{p+}$ en el que p es un número entero de 1 a 3 y M un ión metálico de los grupos 1, 2 y 3 de la tabla periódica o Zn, Cu, Ni ó Co, o bien M es un grupo $N^{p+}(R'')_4$ en el que R'' es un alquilo de C_1-C_8 o un bencilo;

2) cuando x vale 2,

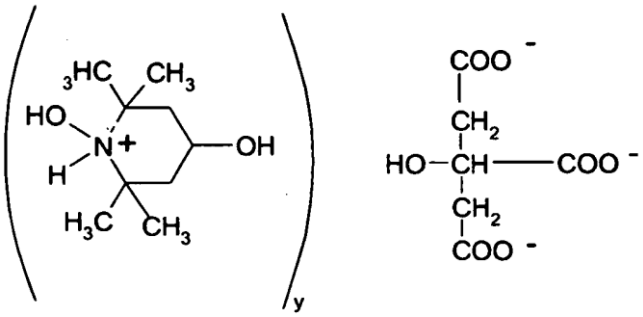
R' es un radical alquileno de C_1-C_{12}; un radical alcenileno de C_4-C_{12}; un grupo xilileno; un radical alquileno de C_1-C_{50} interrumpido por 1 a 20 átomos de oxígeno, siendo dicho alquilo sustituido con 1 a 10 grupos hidroxilos o al mismo tiempo interrumpido por dichos átomos de oxígeno y sustituido con dichos grupos hidroxilos;

Y designa un anión orgánico o mineral;

siendo la carga total en cationes y igual a la carga total en aniones z.

Entre los aniones Y, se pueden citar fosfato, fosfonato, carbonato, bicarbonato, nitrato, cloruro, bromuro, bisulfito, sulfito, bisulfato, sulfato, borato, formato, acetato, benzoato, citrato, oxalato, tartrato, acrilato, poliacrilato, fumarato, maleato, itaconato, glicolato, gluconato, malato, mandelato, tiglato, ascorbato, polimetacrilato, un carboxilato del ácido nitrilotriacético, el ácido hidroxietilendiaminotriacético, el ácido etilendiaminotetraacético, el ácido dietilendiaminopentaacético, el dietilentriaminopentametilenfosfonato, un alquilsulfonato o arilsulfonato.

Se utilizarán en particular los compuestos de fórmula (XV) para los cuales R^1 y R^2 designan el hidrógeno, x = 1, e Y designa el anión citrato, y aún más particularmente el compuesto Tris(tetrametilhidroxipiperidinol)citrato de estructura:



con y = 3 tal como el producto comercial vendido con el nombre de TINOGUARD Q o TINOGUARD S-FX por la compañía CIBA-GEIGY.

Los compuestos susceptibles de aceptar la energía del estado triplete de los derivados de dibenzoilmetano conformes a la invención pueden estar presentes en las composiciones conformes a la invención en contenidos que van de 0,1 a 25% en peso y más preferiblemente de 0,2 a 10% en peso, o aún más preferiblemente de 0,2 a 7% en peso con respecto al peso total de la composición.

Según la presente invención, la mezcla fotoestabilizante derivada de arilalquilbenzoato/compuesto susceptible de aceptar la energía del estado triplete de los derivados del dibenzoilmetano se utilizará en una cantidad suficiente que permita obtener una mejora notable y significativa de la fotoestabilidad del derivado de dibenzoilmetano en una composición dada. Esta cantidad mínima en agente fotoestabilizante a utilizar puede variar según la cantidad de dibenzoilmetano presente al principio en la composición y según la naturaleza del soporte cosméticamente aceptable elegido para la composición. Esta se puede determinar sin ninguna dificultad por medio de un ensayo clásico de medición de fotoestabilidad.

Las composiciones conformes a la invención pueden comprender además otros agentes fotoprotectores orgánicos o inorgánicos complementarios activos en el UVA y/o el UVB hidrosolubles o liposolubles, o bien insolubles, en los disolventes cosméticos habitualmente utilizados.

Los agentes fotoprotectores orgánicos complementarios se seleccionan en particular entre los antranilatos; los derivados salicílicos, los derivados de alcanfor; los derivados de la benzofenona; los derivados de β,β-difenilacrilato; los derivados de triazina; los derivados de benzotriazol; los derivados de benzalmalonato; los derivados de bencimidazol; las imidazolinas; los derivados bis-benzoazolilo tales como los descritos en las patentes EP669323 y US 2,463,264; los derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA); los derivados de bis-(hidroxifenilbenzotriazol) de metileno tales como los descritos en las solicitudes US5,237,071, US 5,166,355, GB2303549, DE 197 26 184 y EP893119; los derivados de benzoxazol tales como los descritos en las solicitudes de patente EP0832642, EP1027883, EP1300137 y DE10162844; los polímeros filtros y siliconas filtros tales como los descritos en particular en la solicitud WO-93/04665; los dímeros derivados de α-alquilestireno tales como los descritos en la solicitud de

patente DE19855649; los 4,4-diarilbutadienos tales como los descritos en las solicitudes EP0967200, DE19746654, DE19755649, EP-A-1008586, EP1133980 y EP133981, y sus mezclas.

Como ejemplos de agentes fotoprotectores orgánicos complementarios, se pueden citar los designados a continuación bajo su nombre INCI:

Derivados del ácido para-aminobenzoico:

PABA,

Etil PABA,

Etildihidroxipropil PABA,

Etilhexil dimetil PABA vendido particularmente bajo el nombre de «ESCALOL 507» por ISP,

Gliceril PABA,

PEG-25 PABA vendido bajo el nombre de «UVINUL P25» por BASF.

Derivados salicílicos:

Homosalato vendido bajo el nombre de «Eusolex HMS» por Rona/EM Industries,

Salicilato de etilhexilo vendido bajo el nombre de «NEO HELIOPAN OS» por Haarmann y REIMER,

Salicilato de dipropilenglicol vendido bajo el nombre de «DIPSAL» por SCHER,

Salicilato de TEA, vendido bajo el nombre de «NEO HELIOPAN TS» por Haarmann y REIMER,

Derivados de β,β-difenilacrilato:

Octocrileno vendido en particular bajo el nombre comercial de «UVINUL N539» por BASF,

Etocrileno vendido en particular bajo el nombre comercial de «UVINUL N35» por BASF.

Derivados de benzofenona:

Benzofenona-1 vendida bajo el nombre comercial de «UVINUL 400» por BASF,

Benzofenona-2 vendida bajo el nombre comercial de «UVINUL D50» por BASF

Benzofenona-3 u Oxibenzona, vendida bajo el nombre comercial de «UVINUL M40» por BASF,

Benzofenona-4 vendida bajo el nombre comercial de «UVINUL MS40» por BASF,

Benzofenona-5

Benzofenona-6 vendida bajo el nombre comercial de «Helisorb 11» por Norquay

Benzofenona-8 vendida bajo el nombre comercial de «Spectra-Sorb UV-24» por American Cyanamid

Benzofenona-9 vendida bajo el nombre comercial de «UVINUL DS-49» por BASF

Benzofenona-12

2-(4.dietilamino-2-hidroxibenzol)-benzoato de n-hexilo.

Derivados del bencilidenalcanfor:

3-Bencilidenalcanfor fabricado bajo el nombre de «MEXORYL SD» por CHIMEX,

4-Metilbencilidenalcanfor vendido bajo el nombre de «EUSOLEX 6300» por MERCK,

Ácido bencilidencanfosulfónico fabricado bajo el nombre de «MEXORYL SL» por CHIMEX,

Metosulfato de canfobenzalconio fabricado bajo el nombre de «MEXORYL SO» por CHIMEX,

Ácido tereftalilidendicanfor sulfónico fabricado bajo el nombre de «MEXORYL SX» por CHIMEX,

Policrilamidometil benciliden alcanfor fabricado bajo el nombre de «MEXORYL SW» por CHIMEX.

Derivados de fenilbencimidazol:

Ácido fenilbencimidazol sulfónico vendido en particular bajo el nombre comercial de «EUSOLEX 232» por MERCK,

Fenil dibencimidazol Tetra-sulfonato de disodio vendido bajo el nombre comercial de «NEO HELIOPAN AP» por Haarmann y REIMER.

Derivados del fenilbenzotriazol:

Drometrizol trisiloxano vendido bajo el nombre de "Silatrizole" por RHODIA CHIMIE,

Tetrametilbutilfenol bis-benzotriazolilmetileno, vendido en forma sólida bajo el nombre comercial "MIXXIM BB/100" por FAIRMOUNT CHEMICAL o en forma micronizada en dispersión acuosa bajo el nombre comercial "TINOSORB M" por CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

Derivados de triazina:

Etilhexiltriazona vendida en particular bajo el nombre comercial "UVINUL T150" por BASF,

Dietilhexilbutamidotriazona vendida bajo el nombre comercial "UVASORB HEB" por SIGMA 3V,

La 2,4,6-tri-(4'-aminobenzalmalonato de diisobutil)-s-triazina.

Derivados antranílicos:

Antranilato de metilo vendido bajo el nombre comercial de «NEO HELIOPAN MA» por Haarmann y REIMER.

Derivados de imidazolinas:

Dimetoxibenciliden dioxoimidazolin propionato de etilhexilo.

Derivados del benzalmalonato:

Poliorganosiloxano que comprende grupos funcionales benzalmalonato tal como el Polisilicona-15 vendido bajo la denominación comercial de «PARSOL SLX» por HOFFMANN LA ROCHE.

Derivados de 4,4-diarilbutadieno:

-1,1-dicarboxi(2,2'-dimetil-propil)-4,4-difenilbutadieno.

Derivados de benzoxazol:

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

Y sus mezclas.

Los agentes fotoprotectores orgánicos complementarios preferidos se seleccionan entre

Salicilato de etilhexilo,

Octocrileno,

Ácido fenilbencimidazol sulfónico,

Benzofenona-3,

Benzofenona-4,

Benzofenona-5,

2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)-benzoato de n-hexilo.

4-Metilbenciliden alcanfor,

Ácido tereftalilidendicanfor sulfónico

Fenil dibencimidazol Tetra-sulfonato de disodio

Tetrametilbutilfenol bis-benzotriazolilmetileno

Etilhexiltriazona,

Dietilhexil-butamidotriazona,

Trisiloxano de drometrizol,

Polisilicona-15

1,1-dicarboxi (2,2'-dimetil-propil)-4,4-difenilbutadieno,

2,4-bis-[5-1(dimetilpropil)benzoxazol-2-il-(4-fenil)-imino]-6-(2-etilhexil)-imino-1,3,5-triazina

y sus mezclas.

Los agentes fotoprotectores inorgánicos complementarios se seleccionan entre unos pigmentos, y más preferiblemente entre los nanopigmentos (tamaño medio de las partículas primarias: generalmente entre 5 nm y 100 nm, preferiblemente entre 10 nm y 50 nm) de óxidos metálicos tratados o no, tal como, por ejemplo, unos nanopigmentos de óxido de titanio (amorfo o cristalizado en forma de rutilo y/o de anatasa), de hierro, de zinc, de zirconio o de cerio.

Los nanopigmentos tratados son unos pigmentos que han sufrido uno o varios tratamientos de superficie de naturaleza química, electrónica, mecanoquímica y/o mecánica con unos compuestos tales como se describen, por ejemplo, en Cosmetics & Toiletries, febrero de 1990, vol. 105, p 53-64, tales como unos aminoácidos, cera de abeja, ácidos grasos, alcoholes grasos, tensioactivos aniónicos, lecitinas, sales de sodio, potasio, zinc, hierro o aluminio de ácidos grasos, alcóxidos metálicos (de titanio o de aluminio), polietileno, siliconas, proteínas (colágeno, elastina), alcanolaminas, óxidos de silicio, óxidos metálicos, hexametafosfato de sodio, alumina o glicerina.

Los nanopigmentos tratados pueden ser más particularmente unos óxidos de titanio tratados por:

- la sílice y la alúmina, tales como los productos "Microtitanium Dioxide MT 500 SA" y "Microtitanium Dioxide MT 100 SA" de la compañía TAYCA, y los productos "Tioveil Fin", "Tioveil OP", "Tioveil MOTG" y "Tioveil IPM" de la compañía TIOXIDE,

- la alúmina y el estearato de aluminio, tales como el producto "Microtitanium Dioxide MT 100 T" de la compañía TAYCA,

- la alúmina y el laurato de aluminio, tales como el producto "Microtitanium Dioxide MT 100 S" de la compañía TAYCA,

- unos óxidos de hierro y el estearato de hierro, tales como el producto "Microtitanium Dioxide MT 100 F" de la compañía TAYCA,

- la sílice, la alúmina y la silicona, tales como los productos "Microtitanium Dioxide MT 100 SAS", "Microtitanium Dioxide MT 600 SAS" y "Microtitanium Dioxide MT 500 SAS" de la compañía TAYCA,

- el hexametafosfato de sodio, tales como el producto "Microtitanium Dioxide MT 150 W" de la compañía TAYCA,

- el octiltrimetoxisilano tales como el producto "T-805" de la compañía DEGUSSA,

- la alúmina y el ácido esteárico tales como el producto "UVT-M160" de la compañía KEMIRA,

- la alúmina y la glicerina tales como el producto "UVT-M212" de la compañía KEMIRA,

- la alúmina y la silicona tales como el producto "UVT-M262" de la compañía KEMIRA.

Otros nanopigmentos de óxido de titanio tratados con una silicona son preferiblemente el TiO_2, tratado por el octiltrimetilsilano y cuyo tamaño medio de las partículas elementales está comprendido entre 25 y 40 nm, tal como aquel vendido bajo la denominación comercial de "T 805" por la compañía DEGUSSA SILICES, el TiO2 tratado por un polidimetilsiloxano y cuyo tamaño medio de partículas elementales es de 21 nm, tal como aquel vendido bajo la denominación comercial de "70250 CARDRE UF TiO2SI3" por la compañía CARDRE, el TiO2 anatasa/rutilo tratado por un polidimetilhidrogenosiloxano y cuyo tamaño medio de las partículas elementales es de 25 nm tal como aquel vendido bajo la denominación comercial de "MICRO TITANIUM DIOXIDE USP GRADE HYDROPHOBIC" por la compañía COLOR TECHNIQUES.

Los nanopigmentos de óxido de titanio no recubiertos son, por ejemplo, vendidos por la compañía TAYCA bajo las denominaciones comerciales de "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 B" o "MICROTITANIUM DIOXIDE MT600 B", por la compañía DEGUSSA bajo la denominación de "P 25", por la compañía WACKHER bajo la denominación de "Oxyde de titane transparent PW", por la compañía MIYOSHI KASEI bajo la denominación de "UFTR", por la compañía TOMEN bajo la denominación "ITS" y por la compañía TIOXIDE bajo la denominación "TIOVEIL AQ".

Los nanopigmentos de óxido de zinc no recubiertos son, por ejemplo

- los comercializados bajo la denominación de "Z-COTE" por la compañía SUNSMART;

- los comercializados bajo la denominación de "NANOX" por la compañía ELEMENTIS;

- los comercializados bajo la denominación de "NANOGARD WCD 2025" por la compañía NANOPHASE TECHNOLOGIES;

Los nanopigmentos de óxido de zinc recubiertos son, por ejemplo

- los comercializados bajo la denominación de "OXIDE ZINC CS-5" por la compañía Toshibi (ZnO recubierto por polimetilhidrogensiloxano);

- los comercializados bajo la denominación de "NANOGARD ZINC OXIDE FN " por la compañía NANOPHASE TECHNOLOGIES (en dispersión al 40% en Finsolv TN, benzoato de alcoholes de C_{12}-C_{15});

- los comercializados bajo la denominación de "DAITOPERSION ZN-30" y "DAITOPERSION ZN-50" por la compañía Daito (dispersiones en ciclopolimetilsiloxano/polidimetilsiloxano oxietilenado, que contienen 30% o 50% de nano-óxidos de zinc recubiertos por sílice y polimetilhidrogensiloxano);

- los comercializados bajo la denominación de "NFD ULTRAFINE ZNO" por la compañía Daikin (ZnO recubierto por fosfato de perfluoroalquilo y copolímero a base de perfluoroalquiletilo en dispersión en ciclopentasiloxano);

- los comercializados bajo la denominación de "SPD-Z1" por la compañía Shin-Etsu (ZnO recubierto por polímero acrílico injertado de silicona, disperso en ciclodimetilsiloxano);

- los comercializados bajo la denominación de "ESCALOL Z100" por la compañía ISP (ZnO tratado con alúmina y disperso en la mezcla metoxicinamato de etilhexilo/copolímero PVP-hexadeceno/meticona);

- los comercializados bajo la denominación de "FUJI ZNO-SMS-10" por la compañía Fuji Pigment (ZnO recubierto de sílice y polimetilsilsesquioxano);

- los comercializados bajo la denominación de "NANOX GEL TN" por la compañía Elementis (ZnO disperso al 55% en benzoato de alcoholes de C_{12}-C_{15} con un policondensado de ácido hidroxiesteárico).

Los nanopigmentos de óxido de cerio no recubierto son vendidos bajo la denominación de "COLLOIDAL CERIUM OXIDE" por la compañía RHONE POULENC.

Los nanopigmentos de óxido de hierro no recubiertos son, por ejemplo, vendidos por la compañía ARNAUD bajo las denominaciones de "NANOGARD WCD 2002 (FE 45B)", "NANOGARD IRON FE 45 BL AQ", "NANOGARD FE 45R AQ", "NANOGARD WCD 2006 (FE 45R)", o por la compañía MITSUBISHI bajo la denominación de "TY-220".

Los nanopigmentos de óxido de hierro recubiertos son por, ejemplo, vendidos por la compañía ARNAUD bajo las denominaciones de "NANOGARD WCD 2008 (FE 45B FN)", "NANOGARD WCD 2009 (FE 45B 556)", "NANOGARD FE 45 BL 345", "NANOGARD FE 45 BL", o por la compañía BASF bajo la denominación de "OXIDE DE FER TRANSPARENT".

Se pueden citar asimismo las mezclas de óxidos metálicos, en particular de dióxido de titanio y de dióxido de cerio, cuya mezcla equiponderal de dióxido de titanio y de dióxido de cerio recubiertos de sílice, vendido por la compañía IKEDA bajo la denominación de "SUNVEIL A", así como la mezcla de dióxido de titanio y de dióxido de zinc recubierto de alúmina, de sílice y de silicona tal como el producto "M 261" vendido por la compañía KEMIRA o recubierto de alúmina, de sílice y de glicerina tal como el producto "M 211" vendido por la compañía KEMIRA.

Los nanopigmentos pueden ser introducidos en las composiciones según la invención tal cual o en forma de pasta pigmentaria, es decir en mezcla con un dispersante, tal como se describe por ejemplo en el documento GB-A-2206339.

Los agentes fotoprotectores adicionales están generalmente presentes en las composiciones según la invención en proporciones comprendidas entre 0,01 y 20% en peso con respecto al peso total de la composición, y preferiblemente comprendidas entre 0,1 y 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

Las composiciones según la invención pueden asimismo contener agentes de bronceado y/o de oscurecimiento artificial de la piel (agentes autobronceadores), y más particularmente la dihidroxiacetona (DHA). Están preferiblemente presentes en unas cantidades comprendidas entre 0,1 y 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

Las composiciones conformes a la presente invención pueden comprender además unos adyuvantes cosméticos clásicos seleccionados en particular entre los cuerpos grasos, los disolventes orgánicos, los espesantes iónicos o no iónicos, hidrófilos o lipófilos, los suavizantes, los humectantes, los opacificantes, los estabilizantes, los emolientes, las siliconas, los agentes anti-espumantes, los perfumes, los conservantes, los tensioactivos aniónicos, catiónicos,

no iónicos, zwiteriónicos o anfóteros, unos principios activos, las cargas, los polímeros, los propulsores, los agentes alcalinizantes o acidificantes, o cualquier otro ingrediente habitualmente utilizado en el campo cosmético y/o dermatológico.

Los cuerpos grasos pueden estar constituidos por un aceite o una cera, o sus mezclas. Por aceite, se entiende un compuesto líquido a temperatura ambiente. Por cera, se entiende un compuesto sólido o sustancialmente sólido a temperatura ambiente, y cuyo punto de fusión es generalmente superior a 35ºC.

Como aceites, se pueden citar los aceites minerales (parafina); vegetales (aceite de almendra dulce, de macadamia, de pepita de grosella negra, de jojoba); sintéticas tal como el perhidroescualeno, los alcoholes, los ácidos o los ésteres grasos (tal como el benzoato de alcoholes de C_{12}-C_{15} vendido con la denominación comercial de "Finsolv TN" o “Witconol TN” por la compañía WITCO), el palmitato de octilo, el lanolato de isopropilo, los triglicéridos de los cuales los ácidos cáprico/caprílico, los ésteres y éteres grasos oxietilenados u oxipropilenados; los aceites siliconados (ciclometicona, polidimetilsiloxanos o PDMS) o fluorados, los polialquilenos.

Como compuestos cerosos, se pueden citar la parafina, la cera de carnauba, la cera de abeja, el aceite de ricino hidrogenado.

Entre los disolventes orgánicos, se pueden citar los alcoholes y polioles inferiores. Estos últimos se pueden seleccionar entre los glicoles y los éteres de glicol tal como el etilenglicol, el propilenglicol, el butilenglicol, el dipropilenglicol o el dietilenglicol.

Como espesantes hidrófilos, se pueden citar los polímeros carboxiviníllicos tales como los carbopols (Carbomers) y los Pemuleno (acrilato de copolímero /alquil C10-C30-acrilato); las poliacrilamidas como por ejemplo los copolímeros reticulados vendidos bajo los nombres de Sepigel 305 (nombre C.T.F.A.: poliacrilamida/C13-C14 isoparafina/Laureth 7) o Simulgel 600 (nombre C.T.F.A.: acrilamida/copolímero de acriloildimetiltaurato de sodio / isohexadecano / polisorbato 80) por la compañía Seppic; los polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico, eventualmente reticulados y/o neutralizados, tal como el poli(ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico) comercializado por la compañía Hoechst bajo la denominación comercial de «Hostacerin AMPS» (nombre CTFA: poliacriloildimetil taurato de amonio), los derivados celulósicos tales como la hidroxietilcelulosa; los polisacáridos y, en particular, las gomas tales como la goma de xantana; y sus mezclas.

Como espesantes lipófilos, se pueden citar las arcillas modificadas tales como la hectorita y sus derivados, tales como los productos comercializados bajo los nombres de Bentona.

Entre los agentes activos, se pueden citar:

- los agentes anti-polución y/o agente anti-radical;

- los agentes despigmentantes y/o unos agentes pro-pigmentantes;

- los agentes anti-glicación;

- los inhibidores de la NO-sintasa;

- los agentes que estimulan la síntesis de macromoléculas dérmicas o epidérmicas y/o que impiden su degradación;

- los agentes que estimulan la proliferación de los fibroblastos;

- los agentes que estimulan la proliferación de los queratinocitos;

- los agentes miorrelajantes;

- los agentes tensores;

- los agentes descamantes;

- los agentes hidratantes;

- los agentes anti-inflamatorios;

- los agentes que actúan sobre el metabolismo energético de las células;

- los agentes repelentes de insectos;

- los antagonistas de las sustancias P o CRGP.

Por supuesto, el experto en la técnica seleccionará el o los eventuales compuestos complementarios citados anteriormente y/o sus cantidades de tal manera que las propiedades ventajosas ligadas intrínsecamente a las

composiciones conformes a la invención no sean alteradas, o no lo sean sustancialmente, por la o las adiciones consideradas.

Las composiciones según la invención se pueden preparar según las técnicas bien conocidas por el experto en la técnica, en particular las destinadas a la preparación de emulsiones de tipo aceite en agua o agua en aceite. Pueden presentarse, en particular, en forma de emulsión, simple o compleja (H/E, E/H, H/E/H, E/H/E) tal como una crema, una leche o un gel-crema, en forma de una loción, de polvo, de bastoncillos sólidos y eventualmente estar envasadas en aerosol y presentarse en forma de espuma o de spray.

Preferiblemente, las composiciones según la invención se presentan en forma de una emulsión de aceite en agua o de agua en aceite.

Las emulsiones contienen generalmente al menos un emulsionante seleccionado entre los emulsionantes anfóteros, aniónicos, catiónicos o no iónicos, utilizados solos o en mezcla. Los emulsionantes se seleccionan de manera apropiada según la emulsión a obtener (E/H o H/E).

Como tensioactivos emulsionantes utilizables para la preparación de las emulsiones de E/H, se pueden citar, por ejemplo, los alquilésteres o éteres de sorbitán, de glicerol o de azúcares; los tensioactivos siliconados tales como las dimeticona copolioles, tales como la mezcla de ciclometicona y de dimeticona copoliol, vendida bajo la denominación "DC 5225 C"·por la compañía Dow Corning; y los alquil-dimeticona copolioles tales como el Laurilmeticona copoliol vendu bajo la denominación de "Dow Corning 5200 Formulation Aid" por la compañía Dow Corning; el Copoliol de cetil dimeticona tal como el producto vendido bajo la denominación de "Abil EM 90R" por la compañía Goldschmidt y la mezcla de copoliol de cetildimeticona, de isoestearato de poliglicerol (4 moles) y de laurato de hexilo vendida bajo la denominación de "ABIL WE o9" por la compañía Goldschmidt. Se puede añadir asimismo uno o varios co-emulsionantes que, de manera ventajosa, pueden ser seleccionados del grupo que comprende los ésteres alquilados de poliol. Como ésteres alquilados de poliol, se pueden citar en particular los ésteres de glicerol y/o de sorbitán y por ejemplo el isoestearato de poliglicerol, tal como el producto comercializado con la denominación de Isolan GI 34 por la compañía Goldschmidt, el isoestearato de sorbitán, tal como el producto comercializado bajo la denominación de Arlacel 987 por la compañía ICI, el isoestearato de sorbitán y el glicerol, tal como el producto comercializado bajo la denominación Arlacel 986 por la compañía ICI, y sus mezclas.

Para las emulsiones de H/E, se pueden citar como emulsionantes, por ejemplo, los emulsionantes no iónicos tales como los ésteres de ácidos grasos y de glicerol oxialquilenados (más particularmente polioxietilenados); los ésteres de ácidos grasos y de sorbitán oxialquilenados; los ésteres de ácidos grasos oxialquilenados (oxialquilenados y/o oxipropilenados); los éteres de alcoholes grasos oxialquilenados (oxialquilenados y/o oxipropilenados); los esteres de azúcares tal como el estearato de sacarosa; los éteres de alcohol graso y de azúcar, en particular los alquilpoliglucósidos (APG) tales como el decilglucósido y el laurilglucósido comercializados por ejemplo por la compañía Henkel bajo las denominaciones respectivas de Plantaren 2000 y Plantaren 1200, el cetoestearilglucósido eventualmente en mezcla con el alcohol cetoestearílico, comercializado por ejemplo bajo la denominación de Montanov 68 por la compañía Seppic, bajo la denominación de Tegocare CG90 por la compañía Goldschmidt y bajo la denominación de Emulgade KE3302 por la compañía Henkel, así como el araquidilglucósido, por ejemplo en forma de la mezcla de alcoholes araquídico y behénico y de araquidilglucósido comercializado bajo la denominación de Montanov 202 por la compañía Seppic. Según un modo particular de realización de la invención, la mezcla de alquilpoliglucósido tal como se define anteriormente con el alcohol graso correspondiente puede estar en forma de una composición auto-emulsionante, tal como se describe por ejemplo en el documento WO-A-92/06778.

Cuando se trata de una emulsión, la fase acuosa de esta puede comprender una dispersión vesicular no iónica preparada según unos procedimientos conocidos (Bangham, Standish y Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2 315 991 y FR 2 416 008).

Las composiciones según la invención encuentran su aplicación en un gran número de tratamientos, en particular cosméticos, de la piel, de los labios y de los cabellos, incluido el cuero cabelludo, en particular para la protección y/o cuidado de la piel, de los labios y/o de los cabellos y/o para el maquillaje de la piel y/o de los labios.

Otro objeto de la presente invención está constituido por el uso de las composiciones según la invención tales como se definieron anteriormente para la fabricación de productos para el tratamiento cosmético de la piel, de los labios, de las uñas, de los cabellos, de las pestañas, cejas y/o del cuero cabelludo, en particular unos productos de cuidado y unos productos de maquillaje.

Las composiciones cosméticas según la invención puede ser utilizadas, por ejemplo, como producto de cuidado y/o de protección solar para la cara y/o el cuerpo, de consistencia líquida a semi-líquida, tales como leches, cremas más o menos untuosas, gel-cremas, pastas. Pueden ser eventualmente envasadas en aerosol y presentarse en forma de espuma o de spray.

Las composiciones según la invención en forma de lociones fluidas vaporizables conforme a la invención se aplican sobre la piel o los cabellos en forma de finas partículas por medio de dispositivos de presurización. Los dispositivos conforme a la invención son bien conocidos por el experto en la técnica y comprenden las bombas no-aerosoles o "atomizadores", los recipientes aerosoles que comprenden un propulsor, así como las bombas aerosoles que utilizan

aire comprimido como propulsor. Estos últimos se describen en las patentes US 4,077,441 y US 4,850,517 (que forman parte integrante del contenido de la descripción).

Las composiciones envasadas en aerosol conforme a la invención contienen, en general, unos agentes propulsores convencionales tales como, por ejemplo, los compuestos hidrofluorados de diclorodifluorometano, el difluoroetano, el dimetiléter, el isobutano, el n-butano, el propano y el triclorofluorometano. Están presentes preferiblemente en cantidades comprendidas entre 15 y 50% en peso con respecto al peso total de la composición.

Se darán ahora unos ejemplos concretos, pero de ninguna manera limitativos, que ilustran la invención.

Ejemplos 1 y 2 de composición

Se han realizado las composiciones siguientes; siendo las cantidades expresadas en % en peso.

COMPOSICIÓN	FÓRMULA 1	FÓRMULA 2
Polidimetilsiloxano	0,5	0,5
Conservantes	1	1
Ácido esteárico	1,5	1,5
Mezcla de monoestearato de glicerilo / estearato de PEG (100 OE)	1	1
Mezcla de cetilestearilglucósido y de alcoholes cetílico, estearílico	2	2
Alcohol cetílico	0,5	0,5
4-Tertiobutil-4'-metoxi-dibenzoilmetano	2	2
Benzoato de alcoholes de C_{12}-C_{13}	10	5
Ácido benzoico, 2-feniletiléster	10	20
Dietilhexil siringiliden-malonato (OXYNEX ST de MERCK)	0,51	-
Tris(tetrametilhidroxipiperidinol)citrato (TINOGUARD Q de CIBA- GEYGY)		1 (MA)*
Agua desionizada	CSP 100	CSP 100
Complejante	0,1	0,1
Glicerol	5	5
Goma dexantana	0,2	0,2
Fosfato de monocetilo	1	1
Fase C		
Iso-hexadecano	1	1
Copolímero ácido acrílico/metacrilato de estearilo	0,2	0,2
Trietanolamina	CSP pH	CSP pH

*MA = de materia activa

Modo de realización

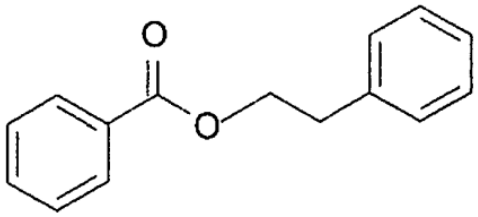
Se calienta la fase acuosa (Fase B) que contiene el conjunto de sus ingredientes a 80ºC en baño maría. Se calienta la fase grasa (Fase A) que contiene el conjunto de sus ingredientes a 80ºC en baño maría. Se emulsiona A en B bajo agitación de tipo rotor-estator (aparato de la compañía Moritz). Se introduce la fase C y se deja volver a temperatura ambiente bajo agitación moderada. Se introduce la trietanolamina a fin de ajustar el pH al valor deseado al final de la fabricación.

REIVINDICACIONES

1. Composición fotoprotectora, de uso tópico, caracterizado porque comprende al menos, en un soporte cosméticamente aceptable:

(a) al menos un filtro UV de tipo derivado de dibenzoilmetano, y

(b) el 2-feniletilbenzoato de fórmula:



(c) al menos un compuesto susceptible de aceptar la energía del nivel excitado triplete de dicho derivado de dibenzoilmetano seleccionado entre

(i) los derivados de 4-hidroxi-bencilideno malonato o los derivados de 4-hidroxi-cinamato;

(ii) las sales de piperidinol;

(iii) sus mezclas.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el derivado de dibenzoilmetano se selecciona entre:

- el 2-metildibenzoilmetano,

- el 4-metildibenzoilmetano,

- el 4-isopropildibenzoilmetano,

- el 4-terc-butildibenzoilmetano,

- el 2,4-dimetildibenzoilmetano,

- el 2,5-dimetildibenzoilmetano,

- el 4,4'-diisopropildibenzoilmetano,

- el 4,4'-dimetioxidibenzoilmetano,

- el 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano,

- el 2-metil-5-isopropil-4'-metoxidibenzoilmetano,

- el 2-metil-5-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano,

- el 2,4-dimetil-4'-metoxidibenzoilmetano,

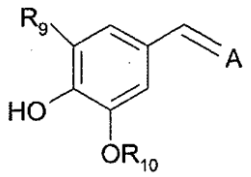
- el 2,6-dimetil-4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano.

3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que el derivado de dibenzoilmetano es el 4-(terc-butil)-4'-metoxidibenzoilmetano o butil metoxi dibenzoilmetano.

4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el 2-feniletilbenzoato está presente en cantidades comprendidas entre 0,1 y 40% en peso y más preferiblemente entre 1 y 30% en peso con respecto al peso total de la composición.

5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el o los derivados del dibenzoilmetano están presentes en cantidades comprendidas entre 0,01 y 10% en peso y más preferiblemente entre 0,1 y 6% en peso con respecto al peso total de la composición.

6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que los derivados de 4-hidroxi-bencilideno malonato o los derivados de 4-hidroxi-cinamato, se seleccionan entre los de fórmula (VI):



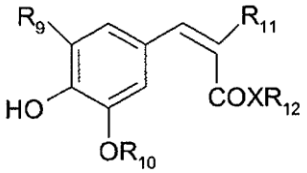
(VI)

en la que A es un grupo cromóforo que absorbe las radiaciones UV que comprenden dos grupos monovalentes que tienen una función carbonilo;

R_9 designa un hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_8, lineal o ramificado o un radical alcoxi de C_1-C_8, lineal o ramificado.

R_{10} designa un radical alquilo de C_1-C_8, lineal o ramificado;

7. Composición según la reivindicación 6, en la que los compuestos de fórmula (VI) se seleccionan entre los de fórmula (VIa) siguiente:



(VIa)

en la que R_{11} se selecciona entre $-C(O)CH_3$, $-CO_2R_{13}$, $-C(O)NH_2$ y $-C(O)N(R_{14})_2$;

X designa O ó NH;

R_{12} designa un radical alquilo de C_1-C_{30}, lineal o ramificado;

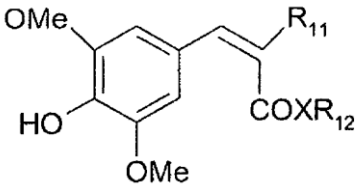
R_{13} representa un radical alquilo de C_1-C_{20}, lineal o ramificado;

cada R_{14} representa independientemente un radical alquilo de C_1-C_8, lineal o ramificado;

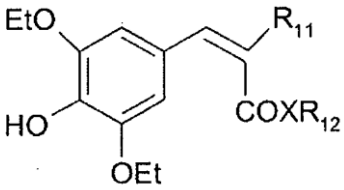
R_9 designa un hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_8, lineal o ramificado; un radical alcoxi de C_1-C_8, lineal o ramificado,

R_{10} designa un hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_8, lineal o ramificado.

8. Composición según la reivindicación 6, en la que los compuestos de fórmula (VI) se seleccionan entre los de fórmula (VIb) o (VIc) siguiente:



(VIb)



(VIc)

en las que

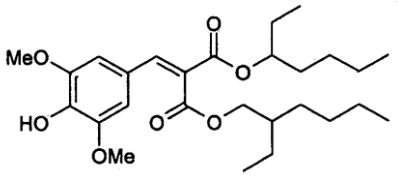
R_{11} designa $-CO_2R_{13}$

R_{12} designa un alquilo de C_1-C_8 lineal o ramificado

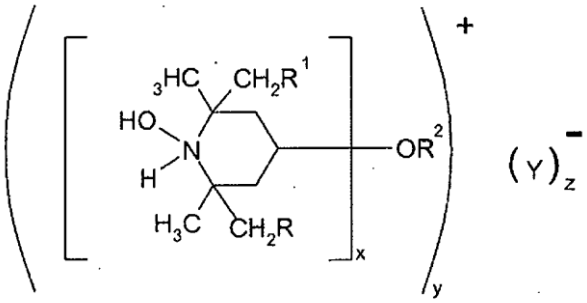
R_{13} designa un alquilo de C_1-C_8 lineal o ramificado

X designa O.

9. Composición según la reivindicación 8, en la que el compuesto de fórmula (VIb) es el dietilhexil siringiliden-malonato de fórmula siguiente:



10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que las sales de piperidinol se seleccionan entre los de fórmula (XV) siguiente:



(XV)

en la que

R^1 designa hidrógeno o metilo

x vale 1 ó 2

1) cuando x es igual a 1:

R^2 designa un hidrógeno; un radical alquilo de C_1-C_{18}; un radical alquenilo de C_2-C_{18}; un radical propargilo; un grupo glicidilo; un radical alquilo de C_2-C_{50} interrumpido por 1 a 20 átomos de oxígeno, siendo dicho alquilo sustituido con 1 a 10 grupos hidroxilos, o bien al mismo tiempo interrumpido por dichos átomos de oxígeno y sustituido con dichos grupos hidroxilos; un radical alquilo de C_1-C_4 sustituido con un grupo carboxi o un grupo -COOZ en el que Z es hidrógeno, un alquilo de C_1-C_4, fenilo, un alquilo de C_1-C_4 sustituido por un grupo $(COO^-)_pM^{p+}$ en el que p es un número entero de 1 a 3 y M un ión metálico de los grupos 1, 2 y 3 de la tabla periódica o Zn, Cu, Ni ó Co, o bien M es un grupo $N^{p+}(R'')_4$ en el que R'' es un alquilo de C_1-C_8 o un bencilo;

2) cuando x vale 2,

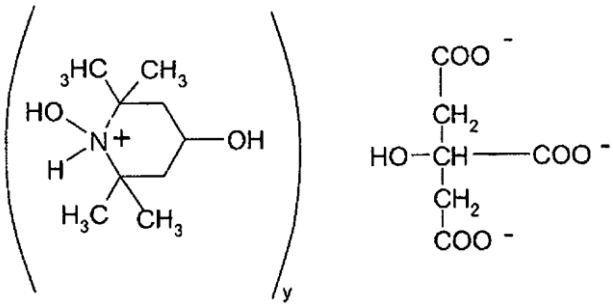
R' es un radical alquileno de C_1-C_{12}; un radical alcenileno de C_4-C_{12}; un grupo xilileno; un radical alquileno de C_1-C_{50} interrumpido por 1 a 20 átomos de oxígeno, siendo dicho alquilo sustituido con 1 a 10 grupos hidroxilos, o bien al mismo tiempo interrumpido por dichos átomos de oxígeno y sustituido con dichos grupos hidroxilos;

Y designa un anión orgánico o mineral;

siendo la carga total en cationes e igual a la carga total en aniones z.

11. Composición según la reivindicación 10, en la que los compuestos de fórmula (XV) se seleccionan entre aquellos para los cuales R^1 y R^2 designan el hidrógeno, x = 1 e Y designa el anión citrato.

12. Composición según la reivindicación 11, en la que el compuesto de fórmula (XV) es el Tris(tetrametilhidroxipiperidinol)citrato de estructura:



con y = 3.

13. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que los compuestos susceptibles de aceptar la energía del estado triplete de los derivados de dibenzoilmetano están presentes en cantidades comprendidas entre 0,1 y 25% en peso, y más preferiblemente entre 0,2 y 10% en peso, o aún más preferiblemente entre 0,2 y 7% en peso con respecto al peso total de la composición.

14. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada porque contiene además otros agentes fotoprotectores orgánicos o inorgánicos activos en el UVA y/o el UVB hidrosolubles o liposolubles, o bien insolubles, en los disolventes cosméticos habitualmente utilizados.

15. Composición según la reivindicación 14, en la que los agentes fotoprotectores orgánicos complementarios se seleccionan entre los antranilatos; los derivados salicílicos, los derivados de alcanfor; los derivados de la benzofenona; los derivados de β,β-difenilacrilato; los derivados de benzotriazol; los derivados de benzalmalonato; los derivados de bencimidazol; las imidazolinas; los derivados bis-benzoazolilo; los derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA); los derivados de bis-(hidroxifenilbenzotriazol) de metileno; los derivados de benzoxazol; los polímeros filtros y siliconas filtros; los dímeros derivados de α-alquilestireno; los 4,4-diarilbutadienos, y sus mezclas.

16. Composición según la reivindicación 15, caracterizada porque el o los filtros UV orgánicos se seleccionan entre los compuestos siguientes:

Homosalato

Salicilato de etilhexilo,

Octocrileno,

Ácido fenilbencilimidazol sulfónico,

Benzofenona-3,

Benzofenona-4,

Benzofenona-5

2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)-benzoato de n-hexilo.

4-Metilbencilidenalcanfor,

Ácido tereftalilidendicanfor sulfónico,

Fenil dibencimidazol Tetra-sulfonato de disodio,

Tetrametilbutilfenol bis-benzotriazolilmetileno

Etilhexiltriazona,

metoxifeniltriazina bis-etilhexiloxifenol,

Dietilhexilbutamidotriazona,

2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de dineopentil)-s-triazina,

2,4,6-tris-(4'-aminobenzalmalonato de diisobutil)-s-triazina,

2,4,6-tris(bifenil-4-il-1,3,5-triazina,

2,4,6-tris(terfenil)-1,3,5-triazina,

Drometrizol Trisiloxano

Polisilicona-15

4'-metoxibenzalmalonato de dineopentilo,

1,1-dicarboxi (2,2'-dimetil-propil)-4,4-difenilbutadieno,

2,4-bis-[5-1(dimetilpropil)benzoxazol-2-il-(4-fenil)-imino]-6-(2-etilhexil)-imino-1,3,5-triazina

y sus mezclas.

17. Composición según la reivindicación 14, caracterizada porque los agentes fotoprotectores inorgánicos complementarios son unos pigmentos o unos nanopigmentos de óxidos metálicos, tratados o no.

18. Composición según la reivindicación 17, caracterizada porque dichos pigmentos o nanopigmentos se seleccionan entre los óxidos de titanio, de zinc, de hierro, de zirconio, de cerio, y sus mezclas, tratados o no.

19. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizada porque comprende al menos además un agente de bronceado y/o de oscurecimiento artificial de la piel.

20. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizada porque comprende además al menos un adyuvante seleccionado entre los cuerpos grasos, los disolventes orgánicos, los espesantes iónicos o no iónicos, hidrófilos o lipófilos, los suavizantes, los humectantes, los opacificantes, los estabilizantes, los emolientes, las siliconas, los agentes anti-espumantes, los perfumes, los conservantes, los tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, zwiteriónicos o anfóteros, unos principios activos, las cargas, los polímeros, los propulsores, los agentes alcalinizantes o acidificantes.

21. Utilización de una composición tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, para la fabricación de productos para el tratamiento cosmético de la piel, de los labios, de las uñas, de los cabellos, de las pestañas, de las cejas y/o del cuero cabelludo.

22. Utilización de una composición tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, para la fabricación de productos de cuidado de la piel, de los labios, de las uñas, de los cabellos y/o del cuero cabelludo.

23. Utilización de una composición tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, para la fabricación de productos de maquillaje.

24. Procedimiento de fotoestabilización frente a las irradiaciones UV de un derivado del dibenzoilmetano tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, mediante la asociación del 2-feniletilbenzoato y de un compuesto susceptible de aceptar la energía del nivel excitado triplete de dicho derivado de dibenzoilmetano, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

25. Utilización de la asociación del 2-feniletilbenzoato y de un compuesto susceptible de aceptar la energía del nivel excitado triplete tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en una composición cosmética o dermatológica que comprende al menos un derivado de dibenzoilmetano tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, con el objetivo de mejorar la estabilidad frente a rayos UV de dicho derivado de dibenzoilmetano.