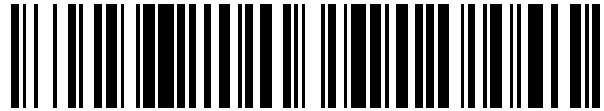


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 671**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/35** (2006.01)

**A61K 8/37** (2006.01)

**A61K 8/49** (2006.01)

**A61Q 17/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2005 E 05291122 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 1618868**

54 Título: **Procedimiento de fotoestabilización de un derivado de dibenzoilmetano por un derivado arilalquilbenzoato y un compuesto bi-resorciniltriaquina, y composiciones cosméticas fotoprotectoras**

30 Prioridad:

**02.07.2004 FR 0451419**

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

**15.02.2016**

73 Titular/es:

**L'ORÉAL (100.0%)  
14, RUE ROYALE  
75008 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**CANAU, DIDIER**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 559 671 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento de fotoestabilización de un derivado de dibenzoilmetano por un derivado arilalquilbenzoato y un compuesto bi-resorcilniltiazina, y composiciones cosméticas fotoprotectoras

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fotoestabilización del 4-(terc-butil)-4'-metoxidibenzoilmetano frente a la radiación UV por el 2-feniletilbenzoato y el compuesto bis-resorcilniltiazina 2,4-bis-[[4-(2-etil-hexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxi-fenil)-1,3,5-triazina.

10 Se refiere también a nuevas composiciones, en particular unas composiciones cosméticas para uso tópico.

Se sabe que las radiaciones luminosas de longitudes de onda comprendidas entre 280 nm y 400 nm permiten el oscurecimiento de la epidermis humana, y que las radiaciones de longitudes de onda más particularmente comprendidas entre 280 y 320 nm, conocidas bajo la denominación UV-B, provocan unos 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 para controlar así el color de la piel; conviene por lo tanto filtrar esta radiación UV-B.

Se sabe también que los rayos UV-A, de longitudes de onda comprendidas entre 320 y 400 nm, que provocan el oscurecimiento 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 la radiación solar. 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 inicio 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 anti-solares que comprenden unos filtros orgánicos, activos en UV-A y activos en UV-B. La mayoría de estos filtros es liposoluble.

A este respecto, una familia de filtros UV-A particularmente interesante está actualmente constituida por los derivados del dibenzoilmetano, y en particular el 4-ter-butil-4'-metoxidibenzoilmetano, que presentan en efecto un alto poder de absorción intrínseca. Estos derivados del dibenzoilmetano, que son ahora unos productos bien conocidos en sí mismos como filtros activos en los UV-A, están descritos en particular en las solicitudes de patente francesas FR-A-2326405 y FR-A-2440933, así como en la solicitud de patente europea PE-A-0114607; el 4-ter-butil-4'-metoxidibenzoilmetano está, por otro lado, actualmente propuesto a la venta bajo la denominación comercial "PARSOL 1789" por la compañía ROCHE VITAMINS. Desafortunadamente, resulta que los derivados del dibenzoilmetano son unos productos relativamente sensibles a las radiaciones ultravioletas (sobretudo 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 carencia 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 parte del usuario para obtener una protección eficaz de la piel contra los rayos UV.

Los derivados del dibenzoilmetano son unos filtros sólidos solubles en los aceites. Entre los aceites capaces de solubilizar eficazmente estos filtros UV se conocen los benzoatos de alcoholes, en particular los alquil C12/C15 benzoatos como los productos comerciales FINSOLV TN o WITCONOL APM fabricados y vendidos por la compañía WITCO.

Sin embargo, los benzoatos de alcoholes conocidos hasta ahora no permiten resolver el problema de la fotoestabilidad de los derivados del dibenzoilmetano frente a la radiación UV.

55 Se conoce de la solicitud WO 2005/117824 unas emulsiones aceite/agua que comprenden la asociación de al menos un filtro triazina al 2-feniletilbenzoato y en particular dos ejemplos 7 y 19 particulares que comprenden la asociación 2-feniletilbenzoato, bis-etilhexiloxifenol-metoxifenil-triazina y butilmetoxi-dibenzoilmetano.

Ahora bien, la solicitante ha descubierto ahora, de manera sorprendente, que asociando a los derivados del dibenzoilmetano mencionados anteriormente una cantidad eficaz de un compuesto arilalquilbenzoato y de un compuesto bis-resorcilniltiazina, era posible mejorar de manera sustancial y destacable, la estabilidad fotoquímica (o fotoestabilidad) de estos mismos derivados del dibenzoilmetano. Este descubrimiento, esencial, es la base de la presente invención.

65 Así, conforme a uno de los objetos de la presente invención, se ha propuesto ahora un procedimiento para mejorar la estabilidad del 4-(ter-butil)-4'-metoxidibenzoilmetano frente a las radiaciones UV que consiste en asociar a dicho

dibenzoilmetano al menos un compuesto arilalquilbenzoato y al menos un compuesto bis-resorcilntriazina.

Otro objeto de la invención se refiere también a una composición cosmética o dermatológica, de uso tópico, caracterizada porque comprende al menos, en un soporte cosmeticamente aceptable:

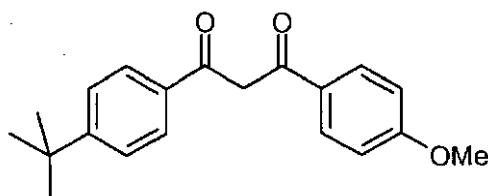
(a) el 4-(ter-butil)-4'-metoxidibenzoilmetano, y

(b) el 2-feniletilbenzoato, y

(c) un compuesto bis-resorcilntriazina compuesto de bis-resorcilntriazina 2,4-bis[[4-(2-etil-hexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxi-fenil)-1,3,5-triazina, con la exclusión de las composiciones particulares mencionadas en la reivindicación 9.

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

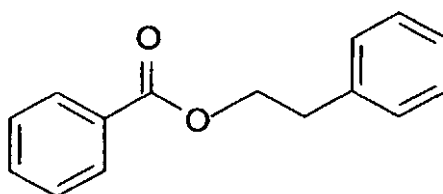
Según la invención, se utiliza el 4-(terc-butil)-4'-metoxidibenzoilmetano o butil-metoxi-dibenzoilmetano, propuesto a la venta bajo la denominación comercial de "PARSOL 1789" por la compañía Roche Vitamins; este filtro responde a la fórmula siguiente:



El compuesto dibenzoilmetano puede estar presente en las composiciones conformes con la invención en cantidades que varían preferentemente del 0,01 al 10% en peso y más preferiblemente del 0,1 al 6% en peso con respecto al peso total de la composición.

Los compuestos arilalquil-benzoatos como el 2-feniletilbenzoato conformes con la invención y sus síntesis son conocidos desde hace mucho tiempo en la bibliografía química, y en particular en la patente PL55230.

Según la invención, se utiliza el benzoato de 2-etilfenilo



como producto comercial X-TEND 226<sup>®</sup> vendido por la compañía ISP.

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

Según la invención, se utiliza el compuesto 2,4-bis[[4-(2-etil-hexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxi-fenil)-1,3,5-triazina o bis-etilhexiloxifenolmetoxifenilntriazina (nombre INCI) tal como el producto vendido bajo el nombre comercial de "TINOSORB S" por CIBA GEIGY.

El compuesto bis-resorcilntriazina está generalmente presente en las composiciones filtrantes según la invención a una concentración que va del 0,1 al 20% en peso, y más preferiblemente del 1 al 10% en peso, y más particularmente del 2 al 8% en peso con respecto al peso total de la composición.

Según la presente invención, la mezcla fotoestabilizante compuesta arilalquilbenzoato/bis-resorcilntriazina 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 de la composición y según la naturaleza del soporte cosmeticamente 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 los UVA y/o los UVB hidrosolubles o liposolubles, o bien insolubles, en los disolventes cosméticos habitualmente utilizados.

5 Los agentes fotoprotectores orgánicos complementarios se seleccionan en particular entre los antranilatos; los derivados cinámicos; los derivados salicílicos, los derivados de alcanfor; los derivados de la benzofenona; los derivados de  $\beta,\beta$ -difenilacrilato; los derivados de triazina diferentes de los del tipo bis-resorcilnitriazina; los derivados de benzotriazol; los derivados de benzalmalonato; los derivados de bencimidazol; las imidazolininas; 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  $\alpha$ -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:

20 Derivados del ácido para-aminobenzoico:

PABA,

25 Etil PABA,

Etilidihidroxiopropil PABA,

30 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.

35 Derivados salicílicos:

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

40 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,

45 Derivados de  $\beta,\beta$ -difenilacrilato:

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

50 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,

55 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,

60 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

65 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

5 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzol)-benzoato de n-hexilo.

Derivados del bencilidenalcanfor:

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

10

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

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

15

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

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

20

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,

25

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

Derivados del fenilbenzotriazol:

30

Drometrisol trisiloxano vendido bajo el nombre de "Silatrisole" por RHODIA CHIMIE,

Tetrametilbutilfenol bis-benzotriazolimetileno, 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 SPECIALTRY CHEMICALS.

35

Derivados de triazina:

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

40

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

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

Derivados antranílicos:

45

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

Derivados de imidazolinas:

50

Dimetoxibenciliden dioxoimidazolin propionato de etilhexilo.

Derivados del benzalmalonato:

55

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:

60

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

Derivados de benzoxazol:

65

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

- 5 Homosalato
- Salicilato de etilhexilo,
- Octocrileno,
- 10 Ácido fenilbencimidazol sulfónico,
- Benzofenona-3,
- 15 Benzofenona-4,
- Benzofenona-5,
- 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)-benzoato de n-hexilo,
- 20 4-Metilbenciliden alcanfor,
- Ácido tereftalilidencanfor sulfónico,
- 25 Fenil dibencimidazol Tetra-sulfonato de disodio,
- Tetrametilbutilfenol bis-benzotriazolilmetileno,
- Etilhexiltriazona,
- 30 Dietilhexil-butamidotriazona,
- Trisiloxano de drometrizol,
- 35 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
- 40 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, preferentemente 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 53-54, 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, hexametáfosfato de sodio, alúmina o glicerina.

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

- 55 - 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,
- 60 - la alúmina y el estearato de aluminio, tales como el producto "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 T" de la compañía TAYCA,
- 65 - la alúmina y el laurato de aluminio, tales como el producto "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 S" de la compañía TAYCA,

## ES 2 559 671 T3

- óxidos de hierro y el estearato de hierro, tales como el producto "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 F" de la compañía TAYCA,
- 5 - 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 hexametáfosfato de sodio, tales como el producto "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 150 W" de la compañía TAYCA,
- 10 - 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,
- 15 - 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  $\text{TiO}_2$ , 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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2\text{Si}_3$ " por la compañía CARDRE, el  $\text{TiO}_2$  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

- 35 - los comercializados bajo la denominación de "Z-COTE" por la compañía SUNSMART;
- los comercializados bajo la denominación de "NANOX" por la compañía ELEMENTIS;
- 40 - los comercializados bajo la denominación de "NANOGARD WCD 2025" por la compañía NANOPHASE TECHNOLOGIES;

Los nanopigmentos de óxido de zinc recubiertos son, por ejemplo

- 45 - los comercializados bajo la denominación de "OXIDE ZINC CS-5" por la compañía Toshiba (ZnO recubierto por polimetilhidrogenosiloxano);
- 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  $\text{C}_{12}\text{-C}_{15}$ );
- 50 - los comercializados bajo la denominación de "DAITOPERSION ZN-30" y "DAITOPERSION Zn-50" por la compañía Daito (dispersiones en ciclopometilsiloxano/polidimetilsiloxano oxietilenado, que contienen un 30% o un 50% de nano-óxidos de zinc recubiertos por sílice y polimetilhidrogenosiloxano);
- 55 - 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);
- 60 - 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);
- 65

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

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

10 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".

15 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".

20 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.

25 Los nanopigmentos pueden ser introducidos en las composición 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 el 0,01 y el 20% en peso con respecto al peso total de la composición, y preferentemente comprendidas entre el 0,1 y el 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

30 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 preferentemente presentes en unas cantidades comprendidas entre el 0,1 y el 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

35 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, zwitteriónicos 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.

45 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 35°C.

50 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<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> vendido con la denominación comercial de "Finsolv TN" por la compañía WITCO), el palmitato de octilo, el lanolato de isopropilo, los triglicéridos de los cuales de los ácidos cáprico/caprílico, los ésteres y éteres grasos oxietilenados u oxipropilenados; los aceites siliconados (ciclometicona, polidimetilsiloxanos o PDMS) o fluorados, los polialquilenos.

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

60 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.

65 Como espesantes hidrófilos, se pueden citar los polímeros carboxivinílicos tales como los carbopols (Carbomers) y los Pemuleno (acrilato de copolímero /alquil C10-C30-acrilato); las poli(acrilamidas como por ejemplo los copolímeros reticulados vendidos bajo los nombres de Sepigel 305 (nombre C.T.F.A.: poli(acrilamida/C13-C14 isoparafina/Laureth 7) o Simulgel 600 (nombre C.T.F.A.: acrilamida/copolímero de acrilóildimetiltaurato 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.

- 5 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:

- 10 - los agentes anti-polución y/o agente anti-radicalar;
- los agentes despigmentantes y/o unos agentes pro-pigmentantes;
- 15 - 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;
- 20 - los agentes que estimulan la proliferación de los fibroblastos;
- los agentes que estimulan la proliferación de los queratinocitos;
- los agentes miorelajantes;
- 25 - los agentes tensores;
- los agentes descamantes;
- 30 - los agentes hidratantes;
- los agentes anti-inflamatorios;
- los agentes que actúan sobre el metabolismo energético de las células;
- 35 - los agentes repelentes de insectos;
- los antagonistas de las sustancias P o CRGP.
- 40 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.
- 45 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.
- 50 Preferentemente, 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).
- 55 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 copolióles, 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 copolióles 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 cetil dimeticona, de isoestearato de poliglicerol (4 moles) y de laurato de hexilo vendida bajo la denominación de "ABIL WE 09" 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
- 60
- 65

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 Arlancel 987 por la compañía ICI, el isoestearato de sorbitán y el glicerol, tal como el producto comercializado bajo la denominación Arlancel 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 ésteres 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 cetostearylglucósido eventualmente en mezcla con el alcohol cetosteárilico, 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 del cabello, incluido el cuero cabelludo, en particular para la protección y/o cuidado de la piel, de los labios y/o del cabello 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, del cabello, de las pestañas, cejas y/o del cuero cabelludo, en particular unos productos de cuidado, 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, pasta. 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 el cabello 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 el 15 y el 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

Se han realizado las formulaciones solares siguientes; las cantidades son indicadas en porcentajes en peso:

Composiciones	Ejemplo 1
FASE A	
Polidimetilsiloxano	0,5
Conservantes	1,0
Ácido esteárico	1,5
Mezcla de monoestearato de glicerilo/estearato-PEG (100 OE)	1,0
Mezcla de cetilestearilglucósido/alcohol cetilestearílico	2,0

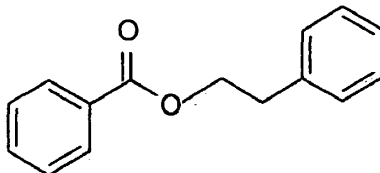
## ES 2 559 671 T3

Composiciones	Ejemplo 1
FASE A	
Alcohol cetílico	0,5
Butil Metoxi Dibenzoilmetano	2,0
2-feniletil benzoato (X-TEND 226 de ISP)	15
Bis-Etilhexiloxifenol Metoxifenilo Triazina (TINOSORB S por CIBA GEIGY)	5
FASE B	
Agua desionizada	csp 100
Secuestrante	0,1
Glicerina	5,0
Goma Xantana	0,2
Fosfato de monocetilo	1,0
FASE C	
Isohexadecano	1,0
Copolímero de ácido acrílico/metacrilato de estearilo	0,2
Trietanolamina	cs

5 Se calienta la fase acuosa (Fase B) que contiene el conjunto de sus ingredientes a 80°C a baño maría. Se calienta la fase grasa (Fase A) que contiene el conjunto de sus ingredientes a 80°C a 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. Procedimiento de fotoestabilización frente a la radiación UV del 4-(terc-butil)-4'-metoxidibenzoilmetano, caracterizado por que consiste en asociar a dicho dibenzoilmetano el compuesto 2-feniletilbenzoato de fórmula

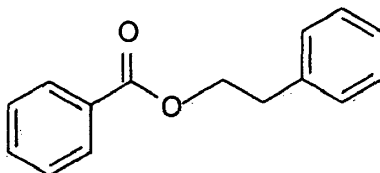


arilalquilbenzoato y el compuesto bis-resorcilniltiazina: 2,4-bis-[[4-(2-etil-hexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxi-fenil)-1,3,5-triazina.

2. Composición cosmética o dermatológica, caracterizada por que comprende al menos, en un soporte cosméticamente aceptable:

(a) el 4-(terc-butil)-4'-metoxidibenzoilmetano, y

(b) el 2-feniletilbenzoato de fórmula:



(c) el compuesto bis-resorcilniltiazina: 2,4-bis-[[4-(2-etil-hexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxi-fenil)-1,3,5-triazina; con la exclusión de las composiciones siguientes en las que las cantidades de los ingredientes se expresan en porcentaje en peso con respecto al peso total de la composición:

Ingredientes	Composición 1
PEG-40 Aceite de ricino, sulfato cetearilo de sodio, alcohol cetearílico	2,50
Alcohol estearílico	0,50
Alcohol cetílico	2,00
Dibenzoilmetano de butilmetoxi	4,00
Bis-Etilhexiloxifenol Metoxifenil Triazina	0,50
Fenilbencimidazol de ácido sulfónico	3,00
Octocrileno	2,50
Salicilato de etilhexilo	5,00
Benzoato de 2-feniletilo	10,00
Isononanoato de cetearilo	2,00
Ciclometicona	0,50
Dimeticon/polímero reticulado de vinil dimeticona	0,50
Glicerina	20,00
Goma de xantana	0,30
Vitamina E Acetato	1,00
Fenoxietanol	0,60
EDTA	0,03
Etanol	1,00
Perfume	0,40
Agua	csp 100
Agente neutralizante (Sosa, potasio)	cs
pH	5,0-7,5
<b>Ingredientes</b>	<b>Composición 2</b>
Estearato de glicerilo, Ceteareth-12, Ceteareth-20, alcohol cetearílico, palmitato de cetilo	1,50
Alcohol estearílico	1,50
Alcohol cetílico	2,00
Benzoato de 2-feniletilo	10,00
Dibenzoilmetano de butilmetoxi	4,50
Bis-Etilhexiloxifenol metoxifenil Triazina	0,50

Octocrilen	2,50
Salicilato de etilhexilo	5,00
Dietilhexilnaftalato (Coropan TQ)	6,00
Benzoato de alquilo C12-C15	5,00
Isononanoato de cetearilo	2,00
Ciclometicona	0,50
Dimeticon/polímero reticulado de vinil-dimeticona	0,50
Copolímero PVP Hexadeceno	1,00
Glicerina	20,00
Goma de xantana	0,30
Vitamina E Acetato	1,00
Fenoxietanol	0,60
EDTA	0,03
Alcohol	1,00
Perfume	0,40
Agua	csp 100
Agente neutralizante (NaOH, KOH)	cs
pH	4,0-7,5

3. Composición según la reivindicación 2, en la que el compuesto dibenzoilmetano está presente en unas cantidades que van del 0,01 al 10% en peso y más preferiblemente del 0,1 al 6% en peso con respecto al peso total de la composición.

5 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 3, en la que el derivado arilalquilbenzoato está presente en cantidades que van del 0,1 al 40% en peso y más preferiblemente del 1 al 30% en peso con respecto al peso total de la composición.

10 5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en la que el compuesto bis-resorcinitriazina está presente en cantidades que van del 0,1 al 20% en peso y más preferiblemente del 1 al 10% en peso, y más particularmente del 2 al 8% en peso con respecto al peso total de la composición.

15 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizada por que contiene además otros agentes fotoprotectores orgánicos o inorgánicos activos en los UV-A y/o en los UV-B hidrosolubles o liposolubles o bien insolubles en los disolventes cosméticos habitualmente utilizados.

20 7. Composición según la reivindicación 6, en la que los agentes fotoprotectores orgánicos complementarios se seleccionan entre los derivados cinámicos, los antranilatos; los derivados salicílicos, los derivados de alcanfor; los derivados de triazina diferentes de los de tipo bis-resorcinitriazina, los derivados de la benzofenona; los derivados de  $\beta,\beta$ -difenilacrilato; los derivados de benzotriazol; los derivados de benzalmalonato; los derivados de bencimidazol; las imidazolininas; 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  $\alpha$ -alquilestireno; los 4,4-diarilbutadienos, y sus mezclas

25 8. Composición según la reivindicación 7, caracterizada porque el o los filtros UV orgánicos se seleccionan entre los compuestos siguientes:

30 Homosalato

Salicilato de etilhexilo,

Octocrileno,

35 Ácido fenilbencilimidazol sulfónico,

Benzofenona-3,

40 Benzofenona-4,

Benzofenona-5

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

45 4-Metilbencilidenalcanfor,

Ácido tereftalididialcanfor sulfónico,

- 5 Fenil dibencimidazol Tetra-sulfonato de disodio,  
Tetrametilbutilfenol bis-benzotriazolilmetileno  
Etilhexiltriazona,  
Dietilhexilbutamidotriazona,
- 10 Drometrizol Trisiloxano  
Polisilicona-15  
1,1-dicarboxi (2,2'-dimetil-propil)-4,4-difenilbutadieno,  
15 2,4-bis-[5-1(dimetilpropil)benzoxazol-2-il-(4-fenil)-imino]-6-(2-etilhexil)-imino-1,3,5-triazina  
y sus mezclas.
- 20 9. Composición según la reivindicación 6, caracterizada porque los agentes fotoprotectores inorgánicos complementarios son unos pigmentos o unos nanopigmentos de óxidos metálicos, tratados o no.  
10. Composición según la reivindicación 9, 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.
- 25 11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, caracterizada porque comprende al menos además un agente de bronceado y/o de oscurecimiento artificial de la piel.
- 30 12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11, 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, zwitteriónicos o anfóteros, unos principios activos, las cargas, los polímeros, los propulsores, los agentes alcalinizantes o acidificantes.
- 35