

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 946**

51 Int. Cl.:

A61K 8/35 (2006.01)

A61K 8/37 (2006.01)

A61K 8/42 (2006.01)

A61K 8/44 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2005 E 05291144 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 1618869**

54 Título: **Procedimiento de fotoestabilización de un derivado de dibenzoilmetano por un derivado arilalquilo benzoato y un aceite amidado; composiciones cosméticas fotoprotectoras**

30 Prioridad:
02.07.2004 FR 0451417

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.06.2017

73 Titular/es:
**L'ORÉAL (100.0%)
14, rue Royale
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:
CANAU, DIDIER

74 Agente/Representante:
BERCIAL ARIAS, Cristina

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 619 946 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 arilaquilo benzoato y un aceite amidado; 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 al menos un compuesto arilaquilo benzoato particular de fórmula (I) y al menos un aceite particular que presente en su estructura al menos una unidad amida.

10 También se refiere a nuevas composiciones, en particular composiciones cosméticas de uso tópico.

Se sabe que las radiaciones luminosas con longitudes de onda comprendidas entre 280 nm y 400 nm permiten el oscurecimiento de la epidermis humana, y que los rayos con longitudes de onda más particularmente comprendidas entre 280 y 320 nm, conocidos con la denominación UV-B, provocan eritemas y quemaduras cutáneas que pueden perjudicar el 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 el objeto de controlar así el color de la piel; por ello conviene filtrar esta radiación UV-B.

15

También se sabe que los rayos UV-A, con longitudes de onda comprendidas entre 320 y 400 nm, que provocan el oscurecimiento de la piel, son susceptibles de inducir una alteración de la misma, en concreto 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 lo que conduce a un envejecimiento cutáneo prematuro. Favorecen el desencadenamiento de la reacción eritematosa o amplifican dicha reacción en algunos sujetos e incluso pueden ser el origen de reacciones fototóxicas o fotoalérgicas. Así, por razones estéticas y cosméticas 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 ello es deseable filtrar también la radiación UV-A.

20

25

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

30

A este respecto, una familia de filtros UV-A particularmente interesante está constituida actualmente por los derivados del dibenzoilmetano, y en particular el 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano, que presentan un fuerte poder de absorción intrínseco. Estos derivados del dibenzoilmetano, que ahora son productos bien conocidos en calidad de filtros activos frente a los UV-A, se describen en particular en la solicitudes de patente francesas FR-A-2326405 y FRA-2440933, así como en la solicitud de patente europea EP-A-0114607; además el 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano se comercializa actualmente con la denominación comercial de «PARSOL 1789» por la sociedad ROCHE VITAMINS. Desafortunadamente, los derivados del dibenzoilmetano son productos relativamente sensibles a la radiación ultravioleta (sobre todo UV-A), es decir, más precisamente, que presentan una tendencia no deseada a degradarse más o menos rápidamente bajo la acción de esta última. Así, esta falta sustancial de estabilidad fotoquímica de los derivados del dibenzoilmetano frente a la radiación ultravioleta a la están destinados a someterse por naturaleza, no permite asegurar una protección constante durante una exposición solar prolongada, de forma que el usuario debe proceder a aplicaciones repetidas en intervalos de tiempo regulares y cercanos para obtener una protección eficaz de la piel frente a los rayos UV.

35

40

45

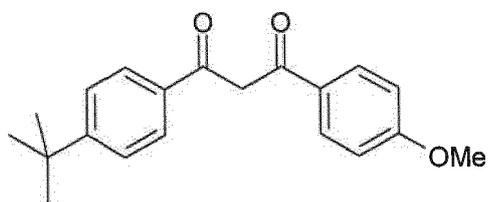
Los derivados del dibenzoilmetano son filtros sólidos solubles en aceites. Entre los aceites capaces de solubilizar eficazmente estos filtros UV se conocen los benzoatos de alcoholes en particular los C12/C15 alquilo benzoatos como los productos comerciales FINSOLV TN o WITCONOL TN fabricados y vendidos por la sociedad WITCO. Sin embargo, los benzoatos de alcoholes conocidos hasta el momento no permiten resolver el problema de la fotoestabilidad de los derivados del dibenzoilmetano frente a la radiación UV.

50

Sin embargo, la Solicitante acaba de descubrir, de forma sorprendente, que combinando los derivados del dibenzoilmetano mencionados más arriba con una cantidad eficaz de un compuesto arilaquilo benzoato de fórmula (I) que se definirá más adelante en detalle y un aceite que presente en su estructura al menos una unidad amida, era posible mejorar de forma sustancial y notable la estabilidad fotoquímica (o fotoestabilidad) de estos mismos derivados del dibenzoilmetano. Este descubrimiento, esencial, es la base de la presente invención.

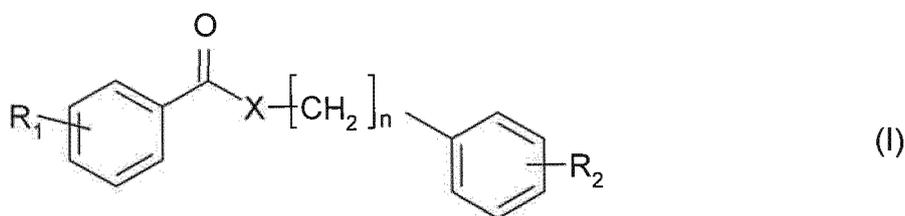
55

Así, de conformidad con uno de los objetos de la presente invención, se propone ahora un procedimiento para mejorar la estabilidad de al menos un derivado del dibenzoilmetano frente a la radiación UV que consiste en



El compuesto dibenzoilmetano puede estar presente en las composiciones según la invención con contenidos que pueden variar preferentemente del 0,01 % al 10 % en peso y más preferentemente del 0,1 % al 6 % en peso, respecto del peso total de la composición.

Los compuestos arialquilo benzoatos según la invención se eligen entre aquellos de fórmula (I) siguiente:

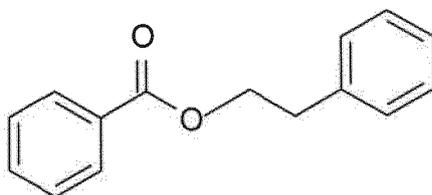


10 en las que:

- X representa O;
- n es un entero de 2 a 6;
- 15 R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; el grupo hidróxilo; un átomo de halógeno (cloro o flúor); un radical alcoxi en C₁-C₄ lineal o ramificado (preferentemente metoxi o etoxi);
- 20 el radical nitro; el radical amino; el radical C₆H₆SO₂;

Los compuestos arialquilo benzoatos según la invención y sus síntesis se conocen desde hace mucho tiempo en la literatura química y en particular por la patente PL55230.

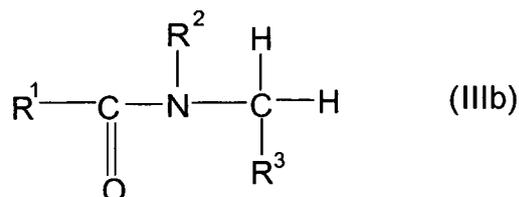
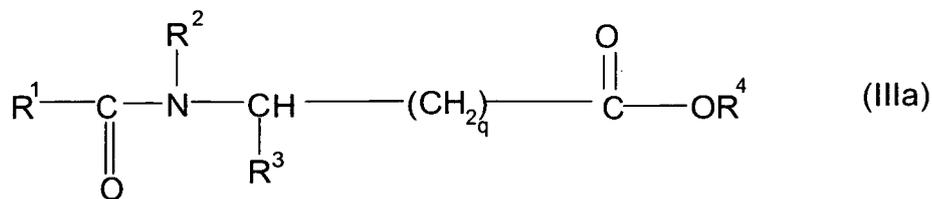
25 Según la invención, se utilizará más particularmente el benzoato de 2-etilfenilo



30 como el producto comercial X-TEND 226 ® vendido por la sociedad ISP.

Los compuestos arialquilo benzoatos según la invención pueden estar presentes en las composiciones según la invención con contenidos que vayan del 0,1 % al 40 % en peso y más preferentemente del 0,1 % al 30 % en peso, respecto del peso total de la composición.

35



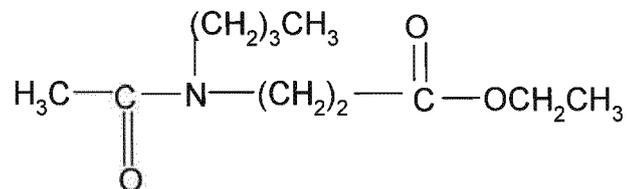
en la que:

5 - el radical R¹ representa un radical hidrocarbonado monovalente, saturado o insaturado, alifático, cicloalifático o cíclico, eventualmente funcionalizado, que contenga de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 22 átomos de carbono, inclusive;

El aceite que presenta en su estructura al menos una función amida según la invención se elige entre:

10

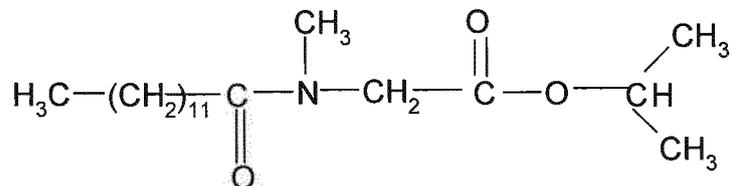
1) el N-acetilo N-butilaminopropionato de fórmula siguiente:



15

como el producto vendido con la denominación comercial Repellent R3535 por la sociedad MERCK;

2) el N-lauroilsarcosinato de isopropilo de fórmula:



20

como el producto vendido con el nombre de ELDEW SL-205 por la sociedad Ajimoto.

El aceite que presenta en su estructura al menos una función amida como las definidas anteriormente está presente en las composiciones según la invención con concentraciones que van preferentemente del 0,1 % al 40 % en peso y más preferentemente del 1 % al 20 % en peso, respecto del peso total de la composición.

Según la presente invención, la mezcla fotoestabilizante derivado arilquilo benzoato/aceite amidado se utilizará en una cantidad suficiente que permita obtener una mejora notable y significativa de la fotoestabilidad del derivado del

dibenzoilmetano en una composición dada. Esta cantidad mínima de agente fotoestabilizante que hay que utilizar puede variar según la cantidad de dibenzoilmetano presente al principio en la composición y según la naturaleza del soporte cosméticamente aceptable usado para la composición. Puede determinarse sin ninguna dificultad mediante un test clásico de medición de fotoestabilidad.

5

Las composiciones según la invención pueden contener además otros agentes fotoprotectores orgánicos o inorgánicos complementarios activos en la UVA y/o la UVB hidrosolubles o liposolubles o bien insolubles en los solventes cosméticos corrientemente utilizados.

- 10 Los agentes fotoprotectores orgánicos complementarios se eligen concretamente entre los antranilatos; los derivados cinámicos; los derivados salicílicos; los derivados del alcanfor; los derivados de la benzofenona; los derivados de β,β -difetilacrilato; los derivados de triazina; los derivados de benzotriazol; los derivados de benzalmalonato; los derivados de bencimidazol; las imidazolinas; los derivados de bis-benzoazolilo como los descritos en las patentes EP669323 y US 2,463,264; los derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA); los derivados
- 15 de metileno bis-(hidroxifenil benzotriazol) como los descritos en las solicitudes US5,237,071, US5,166,355, GB2303549, DE 197 26 184 y EP893119; los derivados de benzoxazol como los descritos en las solicitudes de patente EP0832642, EP1027883, EP1300137 y DE10162844; los polímeros filtros y siliconas filtros como los que se describen en concreto en la solicitud WO-93/04665; los dímeros derivados de α -alquilestireno como los que se describen en la solicitud de patente DE19855649; los 4,4-diarilbutadienos como los que se describen en las
- 20 solicitudes EP0967200, DE19746654, DE19755649, EP-A-1008586 EP1133980 y EP133981 y sus mezclas. Como ejemplos de agentes fotoprotectores orgánicos complementarios se pueden citar los que se indican a continuación con su nombre INCI:

Derivados del ácido paraaminobenzoico:

25

PABA,
Ethyl PABA,
Ethyl Dihydroxypropyl PABA,
Ethylhexyl Dimethyl PABA vendido en concreto con el nombre de «ESCALOL 507» por ISP, Glyceryl
30 PABA, PEG-25 PABA vendido con el nombre de «UVINUL P25» por BASF,

Derivados salicílicos:

35

Homosalate vendido con el nombre de «EUSOLEX HMS» por RONA/EM INDUSTRIES, Ethylhexyl Salicylate vendido con el nombre de «NEO HELIOPAN OS» por Haarmann y REIMER,
Dipropylenglycol Salicylate vendido con el nombre de «DIPSAL» por SCHER, TEA Salicylate, vendido con el nombre de «NEO HELIOPAN TS» por Haarmann y REIMER,

Derivados cinámicos:

40

Ethylhexyl Methoxycinnamate vendido concretamente con el nombre comercial de «PARSOL MCX» por HOFFMANN LA ROCHE,
Isopropyl Methoxy cinnamate,
45 Isoamyl Methoxy cinnamate vendido con el nombre comercial de «NEO HELIOPAN E 1000» por HAARMANN y REIMER,
Cinoxate,
DEA Methoxycinnamate,
- Diisopropyl Methylcinnamate,
50 Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate

Derivados de β,β -difetilacrilato:

55

Octocrylene vendido concretamente con el nombre comercial de «UVINUL N539» por BASF,
Etocrylene, vendido concretamente con el nombre comercial de «UVINUL N35» por BASF,

Derivados de la benzofenona:

Benzophenone-1 vendido con el nombre comercial de «UVINUL 400» por BASF,
Benzophenone-2 vendido con el nombre comercial de «UVINUL D50» por BASF, Benzophenone-3 u

- 5 Oxybenzone, vendido con el nombre comercial de «UVINUL M40» por BASF,
Benzophenone-4 vendido con el nombre comercial de «UVINUL MS40» por BASF,
Benzophenone-5 Benzophenone-6 vendido con el nombre comercial de «Helisorb 11» por Norquay
Benzophenone-8 vendido con el nombre comercial de «Spectra-Sorb UV-24» por American Cyanamid
Benzophenone-9 vendido con el nombre comercial de «UVINUL DS-49» por BASF,
Benzophenone-12 el 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)-benzoato de n-hexilo

Derivados del bencilideno alcanfor:

- 10 3-Benzylidene camphor fabricado con el nombre de «MEXORYL SD» por CHIMEX, 4-Methylbenzylidene camphor vendido con el nombre de «EUSOLEX 6300» por MERCK,
Benzylidene Camphor Sulfonic Acid fabricado con el nombre de «MEXORYL SD» por CHIMEX,
Camphor Benzalkonium Methosulfate fabricado con el nombre de «MEXORYL SO» por CHIMEX,
15 Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid fabricado con el nombre de «MEXORYL SX» por CHIMEX,
Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor fabricado con el nombre de «MEXORYL SW» por CHIMEX,

Derivados del fenil benzimidazol:

- 20 Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid vendido concretamente con el nombre comercial de «EUSOLEX 232» por MERCK,
Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate vendido con el nombre comercial de «NEO HELIOPAN AP» por Haarmann y REIMER,

25 Derivados del fenil benzotriazol:

- 30 Drometrizole Trisiloxane vendido con el nombre de «Silatrizole» por RHODIA CHIMIE,
Metileno bis-benzotriazolilo tetrametilbutilfenol bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol, vendido en forma sólida con el nombre comercial de «MIXXIM BB/100» por FAIRMOUNT CHEMICAL o en forma micronizada en dispersión acuosa con el nombre comercial de «TINOSORB M» por CIBA SPECIALTY CHEMICALS,

Derivados de triazina:

- 35 Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine vendido con el nombre comercial de «TINOSORB S» por CIBA GEIGY,
Ethylhexyl triazone vendido concretamente con el nombre comercial de «UVINUL T150» por BASF,
Diethylhexyl Butamido Triazone vendido con el nombre comercial de «UVASORB HEB» por SIGMA 3V,
40 la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonato de diisobutilo)-s-triazina.

Derivados antranílicos:

- 45 Menthyl anthranilate vendido con el nombre comercial de «NEO HELIOPAN MA» por Haarmann y REIMER,

Derivados de imidazolinas:

- 50 Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

Derivados del benzalmalonato:

- 55 Polyorganosiloxane con función benzalmalonato como el Polysilicone-15 vendido con 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-yl-(fenil)-imino]-6-(2-etilhexil)-imino-1,3,5-triazina vendido con el nombre de Uvasorb K2A por SIGMA 3V y sus mezclas.

5

Los agentes fotoprotectores orgánicos complementarios se eligen concretamente entre

Ethylhexyl Methoxycinnamate
 Homosalate
 Ethylhexyl Salicylate,
 Octocrylene,
 Phenylberizimidazole Sulfonic Acid,
 Benzophenone-3,
 Benzophenone-4,
 Benzophenone-5,
 el 2-(4-dietilamino-2-hidroxi-benzoil)-benzoato de n-hexilo,
 4-Methylbenzylidene camphor,
 Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,
 Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,
 Metileno bis-benzotriazolilo tetrametilbutilfenol
 Ethylhexyl triazone,
 Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine
 Diethylhexyl Butamido Triazone,
 Drometrizole Trisiloxane
 Polysilicone-15
 1,1-dicarboxi (2,2'-dimetil-propil)-4,4-difenilbutadieno
 2,4-bis-[5-1(dimetilpropil)benzoxazol-2-yl-(4-fenil)-imino]-6-(2-etilhexil)-imino-1,3,5-triazina y sus mezclas.

10

15

20

25

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

35 Los nanopigmentos tratados son pigmentos que han sufrido uno o varios tratamientos de superficie de naturaleza química, electrónica, mecanoquímica y/o mecánica con compuestos como los que se describen por ejemplo en Cosmetics & Toiletries, Febrero 1990, Vol. 105, p 53-64, como aminoácidos, cera de abeja, ácidos grasos, alcoholes grasos, tensioactivos aniónicos, lecitinas, sales de sodio, potasio, zinc, hierro o aluminio de ácidos grasos, alcóxidos metálicos (titanio o aluminio), polietileno, siliconas, proteínas (colágeno, elastina) alcanolaminas, óxidos de silicio, 40 óxidos metálicos, hexametafosfato de sodio, alúmina o glicerina.

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

- 45 - la sílice y la alúmina como los productos «Microtitanium Dioxide MT 500 SA» y «Microtitanium Dioxide MT 100 SA» de la sociedad TAYCA, y los productos «Tioveil Fin», «Tioveil OP», «Tioveil MOTG» y «Tioveil IPM» de la sociedad TIOXIDE,
- la alúmina y el estearato de aluminio como el producto «Microtitanium Dioxide MT 100 T» de la sociedad TAYCA,
- 50 - la alúmina y el estearato de aluminio como el producto «Microtitanium Dioxide MT 100 S» de la sociedad TAYCA,
- óxidos de hierro y el estearato de hierro como el producto «Microtitanium Dioxide MT 100 F» de la sociedad TAYCA,
- la sílice, la alúmina y la silicona como los productos «Microtitanium Dioxide MT 100 SAS», «Microtitanium Dioxide MT 600 SAS» y «Microtitanium Dioxide MT 500 SAS» de la sociedad TAYCA,
- 55 - el hexametafosfato de sodio como el producto «Microtitanium Dioxide MT 150 W» de la sociedad TAYCA,
- el octiltrimetoxisilano como el producto «T-805» de la sociedad DEGUSSA,
- la alúmina y el ácido esteárico como el producto «UVT-M160» de la sociedad KEMIRA,
- la alúmina y la glicerina como el producto «UVT-M212» de la sociedad KEMIRA,
- la alúmina y la silicona como el producto «UVT-M262» de la sociedad KEMIRA.

Otros nanopigmentos de óxido de titanio tratados con una silicona son preferentemente el TiO₂ tratado por el octil trimetil silano cuyas partículas elementales tienen un tamaño medio comprendido entre 25 y 40 nm como el vendido con la denominación comercial de «T 805» por la sociedad DEGUSSA SILICES, el TiO₂ tratado por un polidimetilsiloxano y cuyas partículas elementales tienen un tamaño medio de 21 nm como el vendido con la denominación comercial de «70250 CARDRE UF TiO₂SI₃» por la sociedad CARDRE, el TiO₂ anatasa/rutilo tratado por un polidimetilhidrogensiloxano y cuyas partículas elementales tienen un tamaño medio de 25 nm como el vendido con la denominación comercial de «MICRO TITANIUM DIOXYDE USP GRADE HYDROPHOBIC» por la sociedad COLOR TECHNIQUES.

10

Los nanopigmentos de óxido no revestidos se venden por ejemplo por la sociedad TAYCA con las denominaciones comerciales de «MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 B» o «MICROTITANIUM DIOXIDE MT600 B», por la sociedad DEGUSSA con la denominación «P 25», por la sociedad WACKHER con la denominación «Óxido de titanio transparente PW», por la sociedad MIYOSHI KASEI con la denominación «UFTR», por la sociedad TOMEN con la denominación «ITS» y por la sociedad TIOXIDE con la denominación «TIOVEIL AQ».

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

- 20
- los comercializados con la denominación de «Z-COTE» por la sociedad SUNSMART;
 - los comercializados con la denominación de «NANOX» por la sociedad ELEMENTIS;
 - los comercializados con la denominación de «NANOGARD WCD 2025» por la sociedad NANOPHASE TECHNOLOGIES;

Los nanopigmentos de óxido de zinc revestidos son por ejemplo:

25

- los comercializados con la denominación de «OXIDE ZINC CS-5» por la sociedad Toshiba (ZnO revestido por polimetilhidrogensiloxano);
- los comercializados con la denominación de «NANOGARD ZINC OXIDE FN» por la sociedad NANOPHASE TECHNOLOGIES (en dispersión al 40 % en el Finsolv TN, benzoato de alcoholes en C₁₂-C₁₅);
- 30 - los comercializados con la denominación de «DAITOPERSION ZN-30» y «DAITOPERSION ZN-50» por la sociedad Daito (dispersiones en ciclo polimetilsiloxano/polidimetilsiloxano oxietilenado, que contenga un 30 % o 50 % de nanoóxidos de zinc revestidos por la sílice y el polietilhidrogensiloxano);
- los comercializados con la denominación de «NFD ULTRAFINE ZNO» por la sociedad Daikin (ZnO revestido por fosfato de perfluoroalquilo y copolímero a base de perfluoroalquiletilo en dispersión en ciclopentasiloxano);
- 35 - los comercializados con la denominación de «SPD-Z1» por la sociedad Shin-Etsu (ZnO revestido por polímero acrílico injertado en silicona, dispersado en ciclodimetilsiloxano);
- los comercializados con la denominación de «ESCALOL Z100» por la sociedad ISP (ZnO tratado con alúmina y dispersado en la mezcla metoxicinamato de etilhexilo / copolímero PVP-hexadeceno / meticona);
- 40 - los comercializados con la denominación de «FUJI ZNO-SMS-10» por la sociedad Fuji Pigment (ZnO revestido de sílice y polimetilsilsesquioxano);
- los comercializados con la denominación de «NANOX GEL TN» por la sociedad Elementis (ZnO dispersado al 55 % en benzoato de alcoholes en C₁₂-C₁₅ con policondensado de ácido hidroxisteárico).

45 Los nanopigmentos de óxido de cerio no revestido se venden con la denominación de «COLLOIDAL CERIUM OXIDE» por la sociedad RHONE POULENC. Los nanopigmentos de óxido de hierro no revestidos se venden por ejemplo por la sociedad ARNAUD con 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 sociedad MITSUBISHI con la denominación «TY-220».

50

Los nanopigmentos de óxido de hierro revestidos se venden por ejemplo por la sociedad ARNAUD con 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 sociedad BASF con la denominación de «ÓXIDO DE HIERRO TRANSPARENTE».

55

También se pueden citar las mezclas de óxidos metálicos, en concreto de dióxido de titanio y de dióxido de cerio, cuya mezcla equimolar de dióxido de titanio y de dióxido de cerio revestidos de silicio, vendido por la sociedad IKEDA con la denominación de «SUNVEIL A», así como la mezcla de dióxido de titanio y de dióxido de zinc revestido de alúmina, de sílice y de silicona como el producto «M 261» vendido por la sociedad KEMIRA o revestido

de alúmina, de sílice y de glicerina como el producto «M 211» vendido por la sociedad KEMIRA.

Los nanopigmentos pueden introducirse tal cual en las composiciones según la invención o en forma de pasta pigmentaria, es decir, mezclados con un dispersante, como se describe por ejemplo en el documento GB-A2206339.

5

Los agentes fotoprotectores adicionales están presentes generalmente en las composiciones según la invención en proporciones que van del 0,01 % al 20 % en peso respecto del peso total de la composición, y preferentemente del 0,1 % al 10 % en peso respecto del peso total de la composición.

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

15 Las composiciones según la presente invención pueden comprender además adyuvantes cosméticos clásicos en particular elegidos entre los cuerpos grasos, los solventes orgánicos, los espesantes iónicos o no iónicos, hidrófilos o lipófilos, los suavizantes, los humectantes, los opacificantes, los estabilizantes, los emolientes, las siliconas, los agentes antiespumantes, los perfumes, los tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, zwitteriónicos o anfóteros, activos, las cargas, los polímeros, los propulsores, los agentes alcalinizantes o acidificantes o cualquier otro ingrediente utilizado en el ámbito cosmético y/o dermatológico.

20

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.

25 Como aceites se pueden citar los aceites minerales (parafina); vegetales (aceite de almendras dulces, de macadamia, de semilla de grosella negra, de jojoba); sintéticos como el perhidroescualeno, los alcoholes, los ácidos o los ésteres grasos (como el benzoato de alcoholes en C₁₂-C₁₅ vendido con la denominación comercial de «Finsolv TN» por la sociedad WITCO, el palmitato de octilo, el lanolato de isopropilo, los triglicéridos como los de los ácidos cáprico/caprílico, los ésteres y éteres grasos oxietilenados u oxipropilenados; los aceites siliconados (ciclometicona, polidimetilsiloxanos o PDMS) o fluorados, los polialquilenos.

30

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

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

40 Como espesantes hidrófilos se pueden citar los polímeros carboxivinílicos como los carbopoles (carbómeros) y los Pemulen (copolímero acrilato/C10-C30 alquilacrilato); las poliacrilamidas como por ejemplo los copolímeros reticulados vendidos con los nombres Sepigel 305 (nombre C.T.F.A.: polyacrylamide/C13-14 isoparaffin/Laureth 7) o Simulgel 600 (nombre C.T.F.A.: acrylamide / sodium acryloyldimethyltaurate copolymer / isohexadecane / polysorbate 80) por la sociedad Seppic; los polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico, eventualmente reticulados y/o neutralizados, como el poli(ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico) comercializado por la sociedad Hoechst con la denominación comercial de «Hostacerin AMPS» (nombre C.T.F.A.: ammonium polyacryldimethyltauramide); los derivados celulósicos como la hidroxietilcelulosa; los polisacáridos y en concreto las gomas como la goma xantana; y sus mezclas.

45

50 Como espesantes lipófilos, se pueden citar las arcillas modificadas como la hectorita y sus derivados, como los productos comercializados con los nombres de Bentone.

Entre los activos se pueden citar:

- 55
- los agentes antipolución y/o agente antirradicalario;
 - los agentes despigmentantes y/o agentes propigmentantes;
 - los agentes antiglicación;
 - 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 miorelajantes;
- los agentes tensores;
- 5 - los agentes descamantes;
- los agentes hidratantes;
- los agentes antiinflamatorios;
- los agentes que actúan sobre el metabolismo energético de las células;
- los agentes repelentes de insectos;
- 10 - los antagonistas de sustancias P o de CRGP.

Por supuesto, el experto en la materia se preocupará de elegir el o los compuestos complementarios mencionados más arriba y/o sus cantidades de forma que las propiedades ventajosas unidas intrínsecamente a las composiciones según la invención no sean o, o no sean sustancialmente, alteradas por la o las agregaciones citadas.

15 Las composiciones utilizables según la invención pueden prepararse según las técnicas que conoce el experto en la materia, en concreto las destinadas a la preparación de emulsiones de tipo aceite-en-agua o agua-en-aceite. Estas composiciones pueden presentarse en particular en forma de emulsión, simple o compleja (aceite/agua, agua/aceite, aceite/agua/aceite o agua/aceite/agua) como una crema, una leche o en forma de un gel o un gel crema, en forma
20 de una loción, de polvo, de barra y eventualmente envasarse en aerosol y presentarse en forma de espuma o de pulverizado.

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

25 Las emulsiones contienen generalmente al menos un emulsionante elegido entre los emulsionantes anfóteros, aniónicos, catiónicos o no iónicos, utilizados solos mezclados. Los emulsionantes se eligen de forma apropiada según la emulsión que se quiera obtener (Agua/Aceite o Aceite/Agua).

30 Como tensioactivos emulsionantes utilizables para la preparación de las emulsiones Agua/Aceite, se puede citar por ejemplo los alquilesteres o éteres de sorbitano, de glicerol o de azúcares; los tensioactivos siliconados como los dimeticona copolios como la mezcla de ciclometicona o de dimeticona copoliol, vendido con la denominación de «DC 5225 C» por la sociedad Dow Corning, y los alquildimeticona copolios como el Laurilmeticona copoliol vendido con la denominación de «Dow Corning 5200 Formulation Aid» por la sociedad Dow Corning; el cetil
35 dimeticona polioliol como el producto vendido con la denominación de Abil EM 90R por la sociedad Goldschmidt y la mezcla de cetil dimeticona copoliol, de isostearato de poliglicerol (4 moles) y de laurato de hexilo vendido con la denominación de ABIL WE 09 por la sociedad Goldschmidt. También se puede añadir uno o varios coemulsionantes, que, de forma ventajosa, pueden elegirse en el grupo que comprende los esterres alquilados de polioliol. Como esterres alquilados de polioliol, se pueden citar particularmente los esterres de glicerol y/o de sorbitano y por ejemplo el
40 isostearato de poliglicerol, como el producto comercializado con la denominación de Isolan GI 24 por la sociedad Goldschmidt, el isostearato de sorbitán, como el producto comercializado con la denominación Arlachel 987 por la sociedad ICI, el isostearato de sorbitano y el glicerol, como el producto comercializado con la denominación Arlachel 986 por la sociedad ICI, y sus mezclas.

45 Para las emulsiones Aceite/Agua, se pueden citar por ejemplo como emulsionantes, los emulsionantes no iónicos como los esterres de ácidos grasos y de glicerol oxialquilenados (más particularmente polioxietilenados); los esterres de ácidos grasos y de sorbitano oxialquilenados; los esterres de ácidos grasos oxialquilenados (oxietilenados y/u oxipropilenados); los éteres de alcoholes grasos oxialquilenados (oxietilenados y/u oxipropilenados); los esterres de azúcares como el estearato de sacarosa; los éteres de alcohol graso y de azúcar, en concreto los
50 alquilpoliglucosidos (APG) como el decilglucosido y el laurilglucosido comercializados por ejemplo por la sociedad Henkel con las denominaciones respectivas Plantaren 2000 y Plantaren 1200, el cetostearilglucosido eventualmente mezclado con el alcohol cetostearílico, comercializado por ejemplo con la denominación de Montanov 68 por la sociedad Seppic, con la denominación de Tegocare CG90 por la sociedad Goldschmidt y con la denominación de Emulgade KE3302 por la sociedad Henkel, así como el araquidil glucósido, por ejemplo en forma de la mezcla de
55 alcoholes araquídico y behénico y de araquilglucosido comercializado con la denominación Montanov 202 por la sociedad Seppic. Según un modo particular de realización de la invención, la mezcla de alquilpoliglucosido como se ha definido más arriba con alcohol graso correspondiente puede estar en forma de una composición autoemulsionante, 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 procedimientos conocidos (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2 315 991 y FR 2 416 008).

5 Las composiciones según la invención encuentran su aplicación en un gran número de tratamientos, en concreto cosméticos, de la piel, de los labios y el cabello, incluido el cuero cabelludo, en concreto para la protección y/o el cuidado de la piel, los labios y/o el 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 composiciones según la invención como las que se han definido más arriba para la fabricación de productos para el tratamiento cosmético de la piel, los labios, las uñas, el cabello, las pestañas, las cejas y/o el cuero cabelludo, en concreto productos de cuidado y productos de maquillaje.

10 Las composiciones cosméticas según la invención pueden por ejemplo utilizarse como productos de cuidado y/o de protección solar para el rostro y/o el cuerpo con consistencia líquida a semilíquida, como leches, cremas más o menos untuosas, geles-crema, pastas. Eventualmente pueden estar envasadas en aerosol y presentarse en forma de espuma o de pulverizador.

20 Las composiciones según la invención en forma de lociones fluidas vaporizables conformes según la invención se aplican sobre la piel o el cabello en forma de partículas finas mediante dispositivos de presurización. Los dispositivos conformes a la invención son conocidos por el experto en la materia y comprenden bombas que no son aerosoles o «atomizadores», los recipientes de aerosol que comprenden un propulsor así como las bombas de aerosol que utilizan el aire comprimido como propulsor. Estos últimos están descritos en las patentes US 4,077,441 y US 4,850,517 (que forman parte integrante del contenido de la descripción).

25 Las composiciones envasadas en aerosol según la invención contienen en general agentes propulsores convencionales como por ejemplo los compuestos hidrofluorados el diclorodifluorometano, el difluoroetano, el dimetiléter, el isobutano, el n-butano, el propano, el triclorofluorometano. Están presentes preferentemente en cantidades que van del 15 al 50 % en peso respecto del peso total de la composición.

30 Los ejemplos concretos, pero en ningún caso limitativos, que ilustran la invención, se van a dar a continuación.

Se han realizado las formulaciones solares siguientes; las cantidades se indican en porcentaje en peso.

Composiciones	Ejemplo 1 (invención)	Ejemplo 2 (invención)
FASE A		
Polidimetilsiloxano	0,5	0,5
Conservantes	1,0	1,0
Ácido esteárico	1,5	1,5
Mezcla monoestearato de glicerilo/estearato PEG (100 OE)	1,0	1,0
Mezcla cetilesterglucosido/alcohol cetilestearílico	2,0	2,0
Alcohol cetílico	0,5	0,5
Butyl Methoxy Dibenzoylmethane	2,0	2,0
2-phenylethyl benzoate (X-TEND 226 de ISP)	10	10
N-lauroyl isopropyl sarcosinate (ELDEW SL-205-Ajimoto)	10	
N-butyl , N-acetilo aminopropionato de etilo (R3535 de MERCK)	-	10
FASE B		
Agua desionizada	c.s.p. 100	c.s.p. 100
Secuestrante	0,1	0,1
Glicerina	5,0	5,0

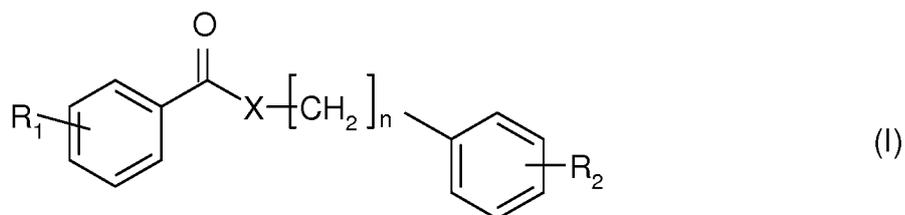
ES 2 619 946 T3

Goma xantana	0,2	0,2
Fosfato de monocetilo	1,0	1,0
FASE C		
Isohexadecano	1,0	1,0
Copolímero ácido acrílico/metacrilato de estearilo	0,2	0,2
Trietanolamina	c.s.	c.s.

Se calienta la fase acuosa (Fase B) con todos sus ingredientes a 80°C al baño maría. Se calienta la fase grasa (Fase A) con todos sus ingredientes a 80°C al baño maría. Se emulsiona A en B en agitación de tipo rotor-estator (aparato de la sociedad Moritz). Se incorpora la fase C y se deja regresar a temperatura ambiente en agitación moderada. Se introduce la trietanolamina de forma que ajuste el pH al valor deseado al final de la fabricación.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fotoestabilización ante la radiación UV del 4-(terc-butil)4'-metoxidibenzoilmetano, caracterizado porque consiste en combinar dicho dibenzoilmetano con una cantidad eficaz de al menos un 5 compuesto arilalquilo benzoato de fórmula (I) siguiente:



en la que:

10

X representa O;

n es un entero de 2 a 6;

R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; el grupo hidroxilo;

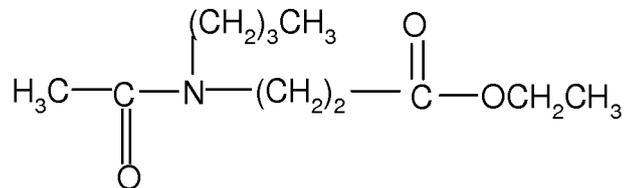
un átomo de halógeno; un radical alcoxi en C₁-C₄ lineal o ramificado; el radical nitro; el radical amino;

15

el radical C₆H₆SO₂;

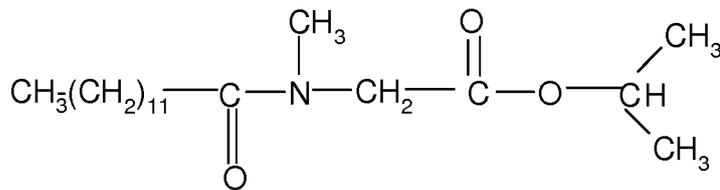
y al menos un aceite que presente en su estructura al menos una unidad amida elegida entre:

- el N-acetilo N-butilaminopropionato de fórmula siguiente:



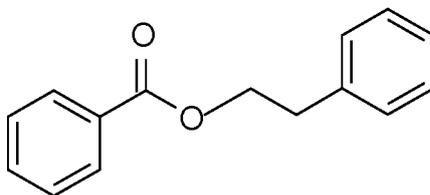
20

- el N-lauroilsarcosinato de isopropilo de fórmula:



25

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que compuesto arilalquilo benzoato es el 2-feniletil benzoato de fórmula:



3. Composición cosmética o dermatológica, de uso tópico, **caracterizada porque** comprende al menos, en un soporte cosméticamente aceptable:

5

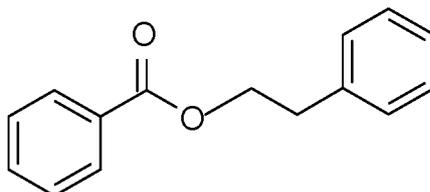
- a) el 4-(terc-butil)4'-metoxidibenzoilmetano y
- b) al menos un compuesto arilalquilo benzoato de fórmula como el definido según cualquiera de las reivindicaciones precedentes y
- c) al menos un aceite que presente en su estructura al menos una unidad amida como la definida según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

10

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

15

5. Composición según la reivindicación 3 o 4, en la que el compuesto arilalquilo benzoato es el 2-feniletil benzoato de fórmula:



20

6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en la que el compuesto arilalquilo benzoato está presente en cantidades que van del 0,1 % al 40 % en peso y más preferentemente del 1 % al 30 % en peso, respecto del peso total de la composición.

25

7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en la que el aceite o los aceites que presentan en su estructura al menos una función amida están presentes en concentraciones que van del 0,1 % al 40 % en peso y más preferentemente del 1 % al 20 % en peso, respecto del peso total de la composición.

30

8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7 **caracterizada porque** contiene además otros agentes fotoprotectores orgánicos o inorgánicos activos en la UV-A y/o UV-B hidrosolubles o liposolubles o bien insolubles en los solventes cosméticos corrientemente utilizados.

35

9. Composición según la reivindicación 8 en la que los agentes fotoprotectores orgánicos complementarios se eligen entre los antranilatos; los derivados cinámicos; los derivados salicílicos; los derivados del 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 benzimidazol, las imidazolinas; los derivados de bis-benzoazolio; los derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA); los derivados de metileno bis-(hidroxifenil benzotriazol); los polímeros filtros y siliconas filtros; los dímeros derivados de α -alquilestireno; los 4,4-diarilbutadienos y sus mezclas.

40

10. Composición según la reivindicación 9, **caracterizada porque** el o los filtros UV orgánicos se eligen entre los compuestos siguientes:

Ethylhexyl Methoxycinnamate

5 Homosalate
 Ethylhexyl Salicylate,
 Octocrylene,
 Phenylberizimidazole Sulfonic Acid,
 Benzophenone-3,
 Benzophenone-4,
 Benzophenone-5,
 el 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)-benzoato de n-hexilo,
 10 4-Methylbenzylidene camphor,
 Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,
 Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,
 Metileno bis-benzotriazolilo tetrametilbutilfenol
 Ethylhexyl triazone,
 15 Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine
 Diethylhexyl Butamido Triazone,
 Drometrizole Trisiloxane
 Polysilicone-15
 20 1,1-dicarboxi (2,2'-dimetil-propil)-4,4-difenilbutadieno
 2,4-bis-[5-1(dimetilpropil)benzoxazol-2-yl-(4-fenil)-imino]-6-(2-etilhexil)-imino-1,3,5-triazina y sus
 mezclas.

11. Composición según la reivindicación 8, **caracterizada porque** los agentes fotoprotectores inorgánicos complementarios son pigmentos o nanopigmentos de óxidos metálicos, tratados o no.
- 25 12. Composición según la reivindicación 11, **caracterizada porque** dichos pigmentos o nanopigmentos se eligen entre los óxidos de titanio, de zinc, de hierro, de circonio, de cerio y sus mezclas, tratados o no.
13. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 12, **caracterizada porque** comprende además al menos un agente de bronceado y/o de oscurecimiento artificial de la piel.
- 30 14. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 13, **caracterizada porque** comprende además al menos un adyuvante elegido entre los cuerpos grasos, los solventes orgánicos, los espesantes iónicos o no iónicos, hidrófilos o lipófilos, los suavizantes, los humectantes, los opacificantes, los estabilizantes, los emolientes, las siliconas, los agentes antiespumantes, los perfumes, los conservantes, los tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, zwitteriónicos o anfóteros, activos, las cargas, los polímeros, los propulsores, los agentes
 35 alcalinizantes o acidificantes.