

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 417**

51 Int. Cl.:

A61Q 17/04 (2006.01)

A61K 8/06 (2006.01)

A61K 8/41 (2006.01)

A61K 8/81 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.01.2014 PCT/EP2014/051019**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2014 WO14111571**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2014 E 14700917 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2945710**

54 Título: **Emulsión cosmética o dermatológica que comprende una merocianina y un sistema emulsionante que contiene un polímero anfifílico que comprende al menos una unidad de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico**

30 Prioridad:

21.01.2013 FR 1350489

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.02.2018

73 Titular/es:

**L'ORÉAL (100.0%)
14, rue Royale
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**ROUDOT, ANGELINA;
SUIDA-BATISTA, ALEXANDRA;
CANDAU, DIDIER y
LALLORET, FLORENCE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 653 417 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

Emulsión cosmética o dermatológica que comprende una merocianina y un sistema emulsionante que contiene un polímero anfifílico que comprende al menos una unidad de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico

5 La presente invención se refiere a una composición cosmética o dermatológica en forma de emulsión, que comprende, en un vehículo fisiológicamente aceptable:

a) al menos una fase acuosa, y

b) al menos una fase aceitosa, y

c) al menos un compuesto de merocianina de fórmula (1) que se definirá en mayor detalle en el presente documento más adelante, y

10 d) al menos un sistema emulsionante que contiene al menos un polímero anfifílico que comprende al menos una unidad de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico.

Otro objeto de la presente invención consiste en un proceso cosmético no terapéutico para el cuidado y/o maquillaje de un material de queratina, que comprende la aplicación, a la superficie de dicho material de queratina, de al menos una composición según la invención como se ha definido anteriormente.

15 La invención también se refiere a un proceso cosmético no terapéutico para limitar el oscurecimiento de la piel y/o mejorar el color y/o uniformidad de la tez, que comprende la aplicación, a la superficie del material de queratina, de al menos una composición como se ha definido previamente.

20 La invención también se refiere a un proceso cosmético no terapéutico para prevenir y/o tratar los signos del envejecimiento de un material de queratina, que comprende la aplicación, a la superficie del material de queratina, de al menos una composición como se ha definido previamente.

25 Se sabe que la radiación con longitudes de onda entre 280 nm y 400 nm permite broncear la epidermis humana y que la radiación con longitudes de onda entre 280 y 320 nm, conocida como rayos UVB, daña el desarrollo de un bronceado natural. La exposición también es responsable de provocar un cambio perjudicial en las propiedades biomecánicas de la epidermis, que se refleja por la aparición de arrugas, que conducen al envejecimiento prematuro de la piel.

30 También se sabe que los rayos UVA con longitudes de onda entre 320 y 400 nm penetran más profundamente en la piel que los rayos UVB. Los rayos UVA producen bronceado inmediato y persistente de la piel. La exposición diaria a rayos UVA, incluso de corta duración, en condiciones normales, puede producir daño a las fibras de colágeno y la elastina, que se refleja por una modificación en el microrelieve de la piel, la aparición de arrugas y pigmentación no uniforme (manchas de la edad, falta de uniformidad de la tez).

Así, la protección contra rayos UVA y UVB es necesaria. Un producto fotoprotector eficiente debe proteger contra los rayos UVA y UVB.

35 Hasta la fecha se han propuesto muchas composiciones fotoprotectoras para vencer los efectos inducidos por los rayos UVA y/o UVB. Generalmente, contienen agentes de protección UV orgánicos y/o minerales, que funcionan según su propia naturaleza química y según sus propias propiedades por absorción, reflexión o dispersión de los rayos UV. Generalmente, comprenden mezclas de agentes de protección orgánicos liposolubles y/o agentes de protección UV solubles en agua en combinación con pigmentos de óxido metálico, tales como dióxido de titanio u óxido de cinc.

40 Se han propuesto hasta la fecha muchas composiciones cosméticas para limitar el oscurecimiento de la piel y mejorar el color y la uniformidad de la tez. Es muy conocido en el campo de los productos contra el sol que tales composiciones pueden obtenerse usando agentes de protección de UV, y en particular agentes de protección de UVB. Ciertas composiciones también pueden contener agentes de protección de UVA. Este sistema de protección debe cubrir la protección de UVB con el fin de limitar y controlar la neosíntesis de melanina, que promueve la pigmentación global, pero debe también cubrir la protección de UVA para limitar y controlar la oxidación de la melanina ya existente que conduce al oscurecimiento del color de la piel.

45 Sin embargo, ninguna composición contiene una combinación particular de agentes de protección de UV que sería especialmente adecuada para fotoproteger la piel y particularmente para mejorar la calidad de la piel con respecto a tanto el color como sus propiedades mecánicas de elasticidad.

50 Ventajosamente, esta mejora es particularmente visible en piel ya pigmentada de manera que no aumenta la carga pigmentaria de melanina o la estructura de la melanina ya presente en la piel.

En efecto, la mayoría de los agentes de protección de UV orgánicos consisten en compuestos aromáticos que absorben en el intervalo de longitud de onda entre 280 y 370 nm. Además de su potencia para descartar la luz del

sol, los compuestos fotoprotectores deseados deben también tener buenas propiedades cosméticas, buena solubilidad en los disolventes usuales y en particular en sustancias grasas tales como aceites, y también buena estabilidad química y buena fotoestabilidad solos o en combinación con otros agentes de protección de UV. Deben también ser incoloros o al menos tener un color que sea cosméticamente aceptable para el consumidor.

- 5 Uno de los inconvenientes principales conocidos hasta la fecha de estas composiciones es que estos sistemas de protección son insuficientemente eficaces contra los rayos UV y en particular contra los rayos UVA largos con longitudes de onda más allá de 370 nm, con el fin de controlar la pigmentación fotoinducida y su evolución por medio de un sistema para descartar UV del espectro de UV completo.

10 Entre todos los compuestos que han sido recomendados para este fin se ha propuesto una ventajosa familia de agentes de protección de UV, que consiste en derivados de merocianina que llevan carbono, que se describen en la patente de US 4 195 999, solicitud de patente WO 2004/006 878, solicitudes de patente WO2008/090066, WO2011/113718, WO2009/027258, WO2013/010590, WO2013/011094, WO2013/011480 y los documentos IP COM JOURNAL N.º 000179675D publicado el 23 de febrero de 2009, IP COM JOURNAL N.º 000182396D publicado el 29 de abril, IP COM JOURNAL N.º 000189542D publicado el 12 de noviembre de 2009, IP COM Journal N.º IP COM 000011179D publicado el 03/04/2004. Algunos de estos compuestos pueden mostrar los siguientes inconvenientes:

- solubilidad relativamente insatisfactoria en los disolventes usuales y en particular en sustancias grasas tales como aceites que puede requerir un laborioso proceso de formulación y/o puede producir inconvenientes cosméticos tales como un efecto grasiento en la aplicación;
- una estabilidad química insatisfactoria y/o fotoestabilidad insatisfactoria
- 20 - producir un color responsable de desalentar al consumidor del uso de una composición cosmética o dermatológica que los contiene.

25 Las composiciones contra el sol están bastante frecuentemente en forma de una emulsión de tipo aceite en agua (es decir, un vehículo cosméticamente aceptable que consiste en una fase de dispersión acuosa continua y de una fase dispersa aceitosa discontinua) o del tipo agua en aceite (es decir, un vehículo cosméticamente aceptable que consiste en una fase de dispersión aceitosa continua y de una fase dispersa acuosa discontinua) que contiene, en concentraciones variables, uno o más agentes de protección orgánicos lipófilos y/o hidrófilos convencionales que son capaces de absorber selectivamente rayos UV peligrosos, estando estos agentes de protección (y las cantidades de los mismos) seleccionados en función del factor de protección solar deseado.

30 El documento EP-A1-1728501 desvela composiciones estables durante el almacenamiento que comprenden filtros de UV-A unidos a polipéptidos, además de otros filtros de UV.

35 El documento DE-A1-102005059738 desvela composiciones protectoras del sol con alto equilibrio de UV-A que comprenden merocianinas. El solicitante ha encontrado en el transcurso de su investigación que algunas de las merocianinas podrían perder su eficacia en presencia de ciertos emulsionantes particulares en composiciones contra el sol. El solicitante ha observado especialmente que algunas de estas merocianinas se degradan químicamente en presencia de ciertos sistemas emulsionantes como aquellos constituidos de al menos una sal de metal alcalino de un éster de ácido fosfórico de un alcohol graso.

Así, todavía existe una necesidad de seleccionar otras familias de emulsionantes que garanticen una buena estabilidad química de las merocianinas sin los inconvenientes que se definieron previamente.

40 El solicitante ha descubierto sorprendentemente que el uso de un sistema emulsionante que contiene al menos un polímero anfifílico que comprende al menos una unidad de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico y un compuesto de merocianina de fórmula (1) hace posible lograr este objetivo.

45 Además, los compuestos de merocianina de fórmula (1) en el presente documento más adelante presentan sorprendentemente la ventaja de ser significativamente menos coloreados que los compuestos de merocianina que se desvelan en la solicitud WO2008/090066 como el compuesto MC11, también llamado MC03 en la solicitud WO2009/027258.

Aquellos descubrimientos forman la base de la presente invención.

Así, según uno de los objetos de la presente invención, ahora se propone una composición cosmética o dermatológica en forma de emulsión que comprende, en un vehículo fisiológicamente aceptable:

- a) al menos una fase acuosa, y
- 50 b) al menos una fase aceitosa, y
- c) al menos un compuesto de merocianina de fórmula (1) que se definirá en mayor detalle en el presente documento más adelante, y

d) al menos un sistema emulsionante que contiene al menos un polímero anfifílico que comprende al menos una unidad de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico.

Otro objeto de la presente invención consiste en un proceso cosmético no terapéutico para el cuidado y/o maquillaje de un material de queratina, que comprende la aplicación, a la superficie de dicho material de queratina, de al menos una composición según la invención como se ha definido anteriormente.

La invención también se refiere a un proceso cosmético no terapéutico para limitar el oscurecimiento de la piel y/o mejorar el color y/o uniformidad de la tez, que comprende la aplicación, a la superficie del material de queratina, de al menos una composición como se ha definido previamente.

La invención también se refiere a un proceso cosmético no terapéutico para prevenir y/o tratar los signos del envejecimiento de un material de queratina, que comprende la aplicación, a la superficie del material de queratina, de al menos una composición como se ha definido previamente.

Otras características, aspectos y ventajas de la invención surgirán de la lectura de la descripción detallada que sigue.

La expresión "materiales de queratina humanos" significa la piel (cuerpo, cara, área alrededor de los ojos), pelo, pestañas, cejas, vello corporal, uñas, labios o membranas mucosas.

El término "fisiológicamente aceptable" significa compatible con la piel y/o sus tegumentos, que tienen un color, olor y tacto agradables y que no causan ninguna molestia desagradable (escozor, tirantez o rojez) responsable de desalentar al consumidor del uso esta composición.

El término "entre X e Y" significa el intervalo de valores que también incluye los límites X e Y.

Según la invención, el término "prevenir" o "prevención" significa reducir el riesgo de manifestación o ralentizar la aparición de un fenómeno dado, concretamente, según la presente invención, los signos del envejecimiento de un material de queratina.

El término "emulsión" significa cualquier composición cinéticamente estable macroscópicamente homogénea, que comprende al menos dos fases mutuamente inmiscibles; una que es una fase continua de dispersión y la otra que está dispersa en dicha fase continua en forma de gotitas. Las dos fases son cinéticamente estabilizadas por al menos un sistema emulsionante que generalmente comprende al menos un tensioactivo emulsionante.

Las emulsiones se distinguen por ser del tipo aceite en agua, conocidas como emulsiones "directas", que consisten en una fase continua de dispersión acuosa y de una fase discontinua dispersa aceitosa, y emulsiones del tipo agua en aceite, conocidas como emulsiones inversas, que consisten en una fase continua de dispersión aceitosa y de una fase discontinua dispersa acuosa. También hay emulsiones múltiples, por ejemplo, emulsiones de agua en aceite en agua o de aceite en agua en aceite.

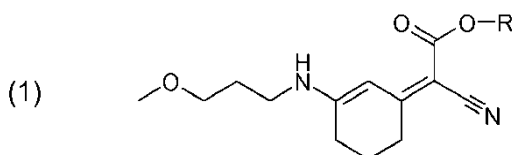
El término "sistema emulsionante" se refiere a cualquier compuesto o mezcla de compuestos que es capaz de aumentar la estabilidad cinética de una emulsión. Estos compuestos son generalmente anfifílicos y son tensioactivos caracterizados por su naturaleza más o menos hidrófila o más o menos lipófila que determinará su capacidad para estabilizar emulsiones directas o emulsiones inversas. Se clasifican especialmente por su HLB según el método de cálculo de W.C. Griffin en el documento "Classification of Surface Active Agents by HLB, Journal of the Society of Cosmetic Chemists 1 (1949) 311" y en el documento "Calculation of HLB of Non Ionic Surfactants, Journal of the Society of Cosmetic Chemists 5 (1954) 249". El cálculo de HLB según este método de cálculo se realiza según la ecuación:

$$HLB = 20 \times M_h/M$$

donde M_h es la masa molar de la parte hidrófila del tensioactivo y M es la masa molecular total de la molécula.

MEROCIANINAS

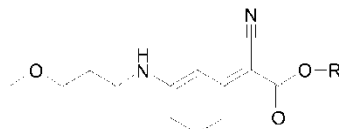
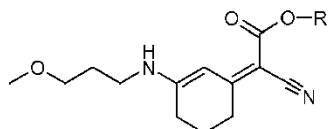
Según la presente invención, los compuestos de merocianina según la invención se corresponden con la fórmula (1) a continuación, y también las formas de isómeros geométricos E/E o E/Z de los mismos:



en la que:

R es un grupo alquilo C₁-C₂₂, un grupo alquenilo C₂-C₂₂, un grupo alquinilo C₂-C₂₂, un grupo cicloalquilo C₃-C₂₂ o un grupo cicloalquenilo C₃-C₂₂, estando dichos grupos posiblemente interrumpidos con uno o más O.

Los compuestos de merocianina de la invención pueden estar en sus formas de isómeros geométricos E/E o E/Z.



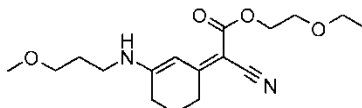
5 Los compuestos preferentes de fórmula (1) son aquellos en los que:

R es un alquilo C₁-C₂₂, que puede interrumpirse con uno o más O.

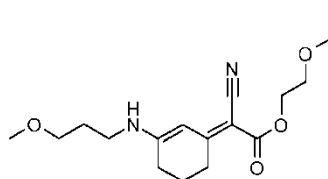
Entre los compuestos de fórmula (1), se hará uso más particularmente de aquellos elegidos de los siguientes compuestos, y también las formas de isómeros geométricos E/E o E/Z de los mismos:

1	 (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de etilo	4	 (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 2-butoxietilo
2	 (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 2-etoxietilo	5	 (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 3-metoxipropilo
3	 (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 2-metilpropilo	6	 (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 3-etoxipropilo

10 Según un modo más particularmente preferido de la invención, se hará uso del compuesto (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 2-etoxietilo (2) en su configuración geométrica E/Z que tiene la siguiente estructura:



y/o en su configuración geométrica E/E que tiene la siguiente estructura:



Las merocianinas de fórmula (1) según la invención están preferentemente presentes en las composiciones según la invención en una concentración que oscila del 0,1 % al 10 % en peso y preferencialmente del 0,2 % al 5 % en peso con respecto al peso total de la composición.

- 5 Los compuestos de fórmula (1) pueden prepararse según los protocolos descritos en la solicitud de patente WO 2007/071 582, en IP.com Journal (2009), 9(5A), 29-30 IPCOM000182396D con el título "Process for producing 3-amino-2-cyclohexan-1-ylidene compounds" y en el documento US-A-4 749 643 en la columna 13, línea 66 - columna 14, línea 57 y las referencias citadas a este respecto.

SISTEMA EMULSIONANTE

a) Polímero anfifílico que comprende al menos una unidad de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico

- 10 Para los fines de la invención, el término "polímero anfifílico" está previsto para indicar un polímero que tiene propiedades anfifílicas, es decir, que tiene al menos una parte hidrófila y al menos una parte hidrófoba. Grupos hidrófilos y grupos hidrófobos son muy conocidos para aquellos expertos en la materia.

Para los fines de la presente invención, el término "polímero" está previsto para indicar un compuesto que comprende al menos dos unidades de repetición y en particular al menos cinco unidades de repetición.

- 15 Los polímeros anfifílicos en consideración según la invención son polímeros anfifílicos que comprenden al menos una unidad de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico (AMPS®).

- Los polímeros anfifílicos que comprenden al menos una unidad de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico (AMPS®) que pueden usarse en la presente invención, que también son conocidos más simplemente como "polímeros anfifílicos de AMPS®" en el presente documento más adelante, comprenden tanto una parte hidrófila como una parte hidrófoba que comprende al menos una cadena grasa.

La cadena grasa presente en dichos polímeros anfifílicos de AMPS® según la invención puede comprender preferentemente de 7 a 30 átomos de carbono y más preferencialmente de 7 a 22 átomos de carbono.

- 25 Los polímeros anfifílicos de AMPS® según la invención se eligen especialmente de polímeros anfifílicos de al menos un monómero de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico (AMPS®) y de al menos un comonómero hidrófobo etilénicamente insaturado que comprende al menos una parte hidrófoba que contiene de 7 a 30 átomos de carbono y en particular de 7 a 22 átomos de carbono o incluso de 12 a 22 átomos de carbono.

Los polímeros anfifílicos de AMPS® según la invención generalmente tienen un peso molecular promedio en peso que oscila de 50.000 a 10.000.000 g/mol, en particular de 100.000 a 8.000.000 g/mol e incluso más particularmente de 100.000 a 7.000.000 g/mol.

- 30 Pueden estar reticulados o sin reticular.

Cuando los polímeros anfifílicos de AMPS® según la invención están reticulados, los agentes de reticulación pueden elegirse de los compuestos poliolefinicamente insaturados comúnmente usados para la reticulación de polímeros obtenidos por polimerización de radicales libres.

- 35 Ejemplos de agentes de reticulación que pueden mencionarse incluyen divinilbenceno, dialil éter, dialil éter de dipropilenglicol, dialil éteres de poliglicol, divinil éter de trietilenglicol, dialil éter de hidroquinona, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, metilenbis(acrilamida), metilenbis(metacrilamida), trietilamina, cianurato de trialilo, maleato de dialilo, tetraaliletilendiamina, tetraaliloxietano, dialil éter de trimetilolpropano, (met)acrilato de alilo, éteres alílicos de alcoholes de la serie del azúcar, u otros éteres alílicos o vinil éteres de alcoholes polifuncionales, y también ésteres alílicos de derivados de ácido fosfórico y/o vinilfosfónico, o mezclas de estos compuestos.

Los agentes de reticulación pueden elegirse especialmente de metilenbis(acrilamida), metacrilato de alilo y triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA).

El grado de reticulación puede oscilar, por ejemplo, del 0,01 % en moles al 10 % en moles y preferentemente del 0,2 % en moles al 2 % en moles con respecto al polímero.

- 45 Los polímeros anfifílicos de AMPS® según la invención pueden elegirse especialmente de polímeros anfifílicos de AMPS® al azar modificados mediante reacción con una n-monoalquil C₆-C₂₂-amina o di-n-alquilamina, tal como aquellos descritos en la solicitud de patente WO 00/31154.

- Un polímero anfifílico que es adecuado para su uso en la invención puede comprender al menos un comonómero hidrófilo etilénicamente insaturado elegido, por ejemplo, de ácido acrílico, ácido metacrílico o derivados de alquilo sustituidos de los mismos o ésteres de los mismos obtenidos con monoalquilen o polialquilenglicoles, acrilamida, metacrilamida, vinilpirrolidona, vinilformamida, anhídrido maleico, ácido itacónico o ácido maleico, o mezclas de los mismos.

Un polímero anfifílico según la invención puede comprender al menos un comonomero hidrófobo etilénicamente insaturado.

- 5 Un polímero anfifílico que es adecuado para su uso en la invención puede comprender al menos una parte hidrófoba elegida de radicales alquilo lineales saturados o insaturados, por ejemplo, n-octilo, n-decilo, n-hexadecilo, n-dodecilo y oleilo, radicales alquilo ramificados, por ejemplo isoestearilo, o radicales alquilo cíclicos, por ejemplo, ciclododecano o adamantano.

Un polímero anfifílico de AMPS® también puede contener al menos un comonomero hidrófobo etilénicamente insaturado que comprende, por ejemplo:

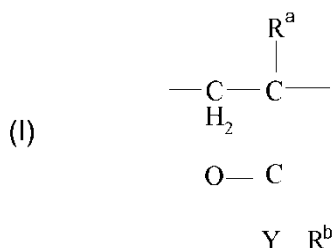
- un radical flúor o fluoroalquilo C₇-C₁₈ (por ejemplo, el grupo de fórmula -(CH₂)₂-(CF₂)₉-CF₃),
- 10 - un radical colesterilo o un radical basado en colesterol (por ejemplo, hexanoato de colesterilo),
- un grupo aromático policíclico, por ejemplo naftaleno o pireno,
- un radical de silicona, alquilsilicona o alquilfluorosilicona.

Estos copolímeros se describen especialmente en el documento EP-A-0 750 899, patente US-A-5 089 578 y en las siguientes publicaciones por Yotaro Morishima:

- 15 - Self-assembling amphiphilic polyelectrolytes and their nanostructures - Chinese Journal of Polymer Science Vol. 18, N.º 40, (2000), 323-336;
- Micelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and a nonionic surfactant macromonomer in water as studied by fluorescence and dynamic light scattering - Macromolecules 2000, Vol. 33, N.º 10 - 3694-3704;
- 20 - Solution properties of micelle networks formed by nonionic moieties covalently bound to a polyelectrolyte: salt effects on rheological behavior - Langmuir, 2000, Vol. 16, N.º 12, 5324-5332;
- Stimuli responsive amphiphilic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and associative macromonomers - Polym. Preprint, Div. Polym. Chem. (1999), 40(2), 220-221.

- 25 También se describen en los documentos EP 1 069 142, WO 02/44224, WO 02/44225, WO 02/44227, WO 02/44229, WO 02/44230, WO 02/44231, WO 02/44267, WO 02/44268, WO 02/44269, WO 02/44270, WO 02/44271, WO 02/43677, WO 02/43686, WO 02/43687, WO 02/43688 y WO 02/43689, a nombre de Clariant.

Un comonomero hidrófobo etilénicamente insaturado de la invención puede elegirse preferentemente de los acrilatos o acrilamidas de fórmula (I) a continuación:



- 30 en la que:

- R^a indica un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, preferentemente metilo;
- Y indica O o NH;
- R^b indica un radical hidrófobo que comprende una cadena grasa que contiene de 7 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 7 a 22 y más particularmente de 12 a 22 átomos de carbono.
- 35 El radical hidrófobo R^b se elige de radicales alquilo C₇-C₂₂ lineales saturados o insaturados (por ejemplo, n-octilo, n-decilo, n-hexadecilo, n-dodecil u oleilo), radicales alquilo ramificados (por ejemplo, isoesteárico) o radicales alquilo cíclicos (por ejemplo, ciclododecano o adamantano); radicales alquil C₇-C₁₈-perflúor (por ejemplo, el grupo de fórmula -(CH₂)₂(CF₂)₉-CF₃); el radical colesterilo o un éster de colesterol, por ejemplo, hexanoato de colesterilo; grupos policíclicos aromáticos, por ejemplo naftaleno o pireno.
- 40 Entre estos radicales, los radicales alquilo lineales y ramificados son más particularmente preferidos.

Según una realización preferida de la invención, el radical hidrófobo R^b también puede comprender al menos una unidad de óxido de alquileo y preferentemente una cadena de polioxialquileo.

La cadena de polioxialquileo puede consistir preferencialmente en unidades de óxido de etileno y/o unidades de óxido de propileno e incluso más particularmente consiste únicamente en unidades de óxido de etileno.

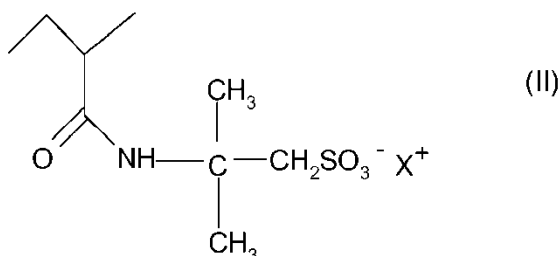
- 5 El número de moles de unidades de oxialquileo puede generalmente oscilar de 1 a 30 moles, más preferencialmente de 1 a 25 moles e incluso más preferencialmente de 3 a 20 moles.

Entre estos polímeros, puede hacerse mención de:

- 10 - copolímeros reticulados o no reticulados, neutralizados o no neutralizados, que comprenden del 15 % al 60 % en peso de unidades de AMPS® y del 40 % al 85 % en peso de unidades de alquil (C_8-C_{16})-(met)acrilamida o de unidades de (met)acrilato de alquilo (C_8-C_{16}) con respecto al polímero, tales como aquellos descritos en la solicitud de patente EP-A-0 750 899;
- terpolímeros que comprenden del 10 % en moles al 90 % en moles de unidades de acrilamida, del 0,1 % en moles al 10 % en moles de unidades de AMPS® y del 5 % en moles al 80 % en moles de unidades de n-alquil (C_6-C_{18})-acrilamida con respecto al polímero, tales como aquellos descritos en la patente US-A-5 089 578;
- 15 - copolímeros no reticulados de AMPS® parcialmente o completamente neutralizados y de metacrilato de n-dodecilo, metacrilato de n-hexadecilo o metacrilato de n-octadecilo, tales como aquellos descritos en los artículos de Morishima mencionados anteriormente;
- copolímeros reticulados o no reticulados de AMPS® parcialmente o completamente neutralizados y de n-dodecilmecrilamida, tales como aquellos descritos en los artículos de Morishima mencionados anteriormente.
- 20 Los polímeros anfífilos de AMPS® que también pueden mencionarse incluyen copolímeros de AMPS® totalmente neutralizados y de metacrilato de n-dodecilo, n-hexadecilo y/o n-octadecilo, y también copolímeros de AMPS® no reticulados y reticulados y de n-dodecilmecrilamida.

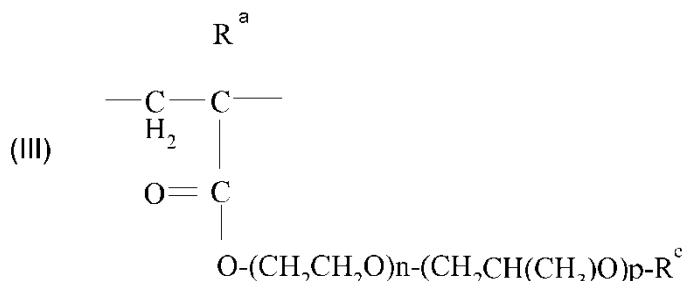
Se hará mención más particularmente de copolímeros anfífilos de AMPS® reticulados o no reticulados que consisten en:

- 25 unidades de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS®) de la fórmula (II) a continuación:



en la que X es un protón, un catión de metal alcalino, un catión de metal alcalinotérreo o un ión amonio;

y unidades de la fórmula (III) a continuación:



- 30 en la que n y p, independientemente entre sí, indican varios moles y oscilan de 0 a 30, preferencialmente de 1 a 25 y más preferencialmente de 3 a 20, con la condición de que $n + p$ sea inferior o igual a 30, preferentemente inferior a 25 y mejor todavía inferior a 20; R^a indica un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, preferentemente metilo, y R^c indica un alquilo lineal o ramificado que contiene de 7 a 22 átomos de carbono y preferentemente de 12 a 22 átomos de carbono.

- 35 En la fórmula (II), el catión X indica más particularmente sodio o amonio.

Entre los monómeros de fórmula (III), puede hacerse mención de:

- ésteres de ácido (met)acrílico y de un alcohol graso C_{10} - C_{18} polioxietilenado con 8 moles de óxido de etileno, por ejemplo el producto Genapol C-080® comercializado por la empresa Clariant,
- 5 - ésteres de ácido (met)acrílico y de un oxoalcohol graso C_{11} polioxietilenado con 8 moles de óxido de etileno, por ejemplo el producto Genapol UD-080® comercializado por la empresa Clariant,
- ésteres de ácido (met)acrílico y de un alcohol graso C_{12} - C_{14} polioxietilenado con 7 moles de óxido de etileno, por ejemplo el producto Genapol LA-070® comercializado por la empresa Clariant,
- ésteres de ácido (met)acrílico y de un alcohol graso C_{12} - C_{14} polioxietilenado con 11 moles de óxido de etileno, por ejemplo el producto Genapol LA-110® comercializado por la empresa Clariant,
- 10 - ésteres de ácido (met)acrílico y de un alcohol graso C_{16} - C_{18} polioxietilenado con 8 moles de óxido de etileno, por ejemplo el producto Genapol T-080® comercializado por la empresa Clariant,
- ésteres de ácido (met)acrílico y de un alcohol graso C_{16} - C_{18} polioxietilenado con 15 moles de óxido de etileno, por ejemplo el producto Genapol T-150® comercializado por la empresa Clariant,
- 15 - ésteres de ácido (met)acrílico y de un alcohol graso C_{16} - C_{18} polioxietilenado con 11 moles de óxido de etileno, por ejemplo el producto Genapol T-110® comercializado por la empresa Clariant,
- ésteres de ácido (met)acrílico y de un alcohol graso C_{16} - C_{18} polioxietilenado con 20 moles de óxido de etileno, por ejemplo el producto Genapol T-200® comercializado por la empresa Clariant,
- ésteres de ácido (met)acrílico y de un alcohol graso C_{16} - C_{18} polioxietilenado con 25 moles de óxido de etileno, por ejemplo el producto Genapol T-250® comercializado por la empresa Clariant,
- 20 - ésteres de ácido (met)acrílico y de un alcohol graso C_{18} - C_{22} polioxietilenado con 25 moles de óxido de etileno y/o de un isoalcohol graso C_{16} - C_{18} polioxietilenado con 25 moles de óxido de etileno.

Los productos que se elegirán más particularmente son:

- los productos no reticulados para los que $p = 0$, $n = 7$ o 25 , R^a indica un metilo y R^c representa una mezcla de alquilo C_{12} - C_{14} o C_{16} - C_{18} ,
- 25 - los productos reticulados para los que $p = 0$, $n = 8$ o 25 , R^a indica un metilo y R^c representa una mezcla de alquilo C_{16} - C_{18} .

Estos polímeros se describen y sintetizan en la solicitud de patente EP 1 069 142.

- 30 - Estos polímeros anfífilos de AMPS® particulares pueden obtenerse según los procesos estándar de polimerización por radicales libres en presencia de uno o más iniciadores, por ejemplo azobisisobutironitrilo (AIBN), azobisdimetilvaleronitrilo, clorhidrato de 2,2-azobis(2-amidinopropano) (ABAH), peróxidos orgánicos tales como peróxido de dilauro, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de terc-butilo, compuestos de peróxido mineral tales como persulfato de potasio o amonio, o H_2O_2 opcionalmente en presencia de agentes reductores.

- 35 - Estos polímeros anfífilos de AMPS® pueden obtenerse especialmente por polimerización por radicales libres en medio de terc-butanol, en el que precipitan. Usando polimerización por precipitación en terc-butanol, es posible obtener una distribución de tamaño de las partículas de polímero que es particularmente favorable para sus usos.

La reacción puede realizarse a una temperatura de entre 0 y 150 °C y preferentemente entre 10 y 100 °C, tanto a presión atmosférica como a presión reducida.

También puede realizarse bajo una atmósfera inerte, y preferentemente bajo nitrógeno.

- 40 - Los polímeros anfífilos de AMPS® según la invención pueden preferentemente ser parcialmente o totalmente neutralizados con una base mineral tal como hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoniaco acuoso o una base orgánica tal como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, un aminometilpropanodiol, N-metilglucamina, aminoácidos básicos, por ejemplo arginina y lisina, y mezclas de estos compuestos. Pueden especialmente ser totalmente o casi totalmente neutralizados, es decir, al menos el 80 % neutralizados.

- 45 - La concentración en porcentaje molar de las unidades de fórmula (II) y de las unidades de fórmula (III) en los polímeros anfífilos de AMPS® según la invención puede variar en función de la aplicación cosmética deseada, por ejemplo la naturaleza de la emulsión (emulsión de aceite en agua o de agua en aceite) y las propiedades reológicas deseadas de la formulación. Puede oscilar, por ejemplo, entre el 0,1 % en moles y el 99,9 % en moles.

Preferentemente, para la mayoría de los polímeros hidrófobos, la proporción molar de unidades de fórmula (I) o (III) oscila del 50,1 % al 99,9 %, más particularmente del 70 % al 95 % e incluso más particularmente del 80 % al 90 %.

Preferentemente, para los polímeros moderadamente hidrófobos, la proporción molar de unidades de fórmula (I) o (III) oscila del 0,1 % al 50 %, más particularmente del 5 % al 25 % e incluso más particularmente del 10 % al 20 %.

La distribución de los monómeros en los polímeros de AMPS® según la invención puede ser, por ejemplo, alterna, de bloque (incluyendo multibloque) o al azar.

5 Como guía, y sin ser esto limitante, puede hacerse mención especialmente de:

- un copolímero no reticulado de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico y de un metacrilato de alquilo C₁₂-C₁₄ polietoxilado con 25 moles de óxido de etileno (nombre INCI: copolímero de acriloldimetiltaurato de amonio/metacrilato de laureth-7) (copolímero no reticulado obtenido de Genapol LA-070 y AMPS®) comercializado con el nombre Aristoflex LNC por la empresa Clariant,
- 10 - un copolímero reticulado de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico y de metacrilato de estearilo polietoxilado con 25 moles de óxido de etileno (nombre INCI: polímero reticulado de acriloldimetiltaurato de amonio/metacrilato de steareth-25) (copolímero reticulado con triacrilato de trimetilolpropano obtenido de Genapol T-250 y AMPS®) comercializado con el nombre Aristoflex HMS por la empresa Clariant,
- 15 - un copolímero no reticulado de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico y de un metacrilato de alquilo C₁₆/C₁₈ polietoxilado con 8 moles de óxido de etileno (nombre INCI: copolímero de acriloldimetiltaurato de amonio/metacrilato de steareth-8) comercializado con el nombre Aristoflex SNC por la empresa Clariant,
- un copolímero reticulado de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico y de metacrilato de behenilo polietoxilado con 25 moles de óxido de etileno, reticulado con triacrilato de trimetilolpropano (nombre INCI: polímero reticulado de acriloldimetiltaurato de amonio/metacrilato de beheneth-25) comercializado con el nombre Aristoflex HMB por la empresa Clariant, y mezclas de los mismos.
- 20

Según una realización preferida, el polímero usado según la invención es un copolímero de AMPS y de un metacrilato de alquilo C₁₆-C₁₈ que comprende de 6 a 25 moles de óxido de etileno, siendo copolímero obtenido de AMPS y ácido metacrílico o una sal de ácido metacrílico y de un alcohol C₁₆-C₁₈ polioxietilenado que comprende 6 a 25 moles de óxido de etileno.

- 25 Según una realización incluso más preferida de la invención, el polímero usado según la invención es un copolímero de AMPS y de un metacrilato de alquilo C₁₆-C₁₈ que comprende de 6 a 10 moles de óxido de etileno, para los que la proporción molar de unidades de metacrilato de alquilo C₁₆-C₁₈ (unidades (II)) oscila del 2 % al 15 % y mejor todavía del 5 % al 10 %. Es más particularmente un copolímero de AMPS y de ácido metacrílico o una sal de ácido metacrílico y de alcohol estearílico oxietilenado (Genapol T-080) que comprende una proporción molar de unidades de metacrilato de alquilo del 7,35 %.
- 30

- Un polímero preferido según la invención que puede mencionarse en particular es el copolímero de AMPS y de la sal de amonio de ácido metacrílico y de alcohol estearílico oxietilenado que comprende 8 moles de óxido de etileno (metacrilato de Genapol T-080) y que comprende una proporción molar de unidades de metacrilato de alquilo del 7,35 %, comercializado con el nombre Aristoflex SNC por la empresa Clariant (nombre INCI: copolímero de acriloldimetiltaurato de amonio/metacrilato de steareth-8).
- 35

Los polímeros anfífilos según la invención están presentes en las composiciones en concentraciones de material activo preferentemente que oscila del 0,01 % al 2 % en peso, más preferencialmente del 0,01 % al 1 % en peso y mejor todavía del 0,1 % al 0,5 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

b) Emulsionantes adicionales

- 40 Las composiciones según la invención pueden estar en forma de una emulsión de aceite en agua o una emulsión de agua en aceite en función de la naturaleza de la proporción relativa de las partes hidrófoba e hidrófila y/o de la naturaleza química del polímero anfílico de las mismas que comprende al menos una unidad de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico.

Puede contener otros tensioactivos emulsionantes que son adecuados para el tipo de emulsión.

- 45 Para las emulsiones O/W, ejemplos de emulsionantes que pueden mencionarse incluyen emulsionantes no iónicos tales como ésteres oxialquilenados (más particularmente polioxietilenados) de ácidos grasos y de glicerol; ésteres oxialquilenados de ácidos grasos y de sorbitano; ésteres oxialquilenados (oxietilenados y/o oxipropilenados) de ácidos grasos, tales como la mezcla de estearato de PEG-100/estearato de glicerilo comercializada, por ejemplo, por ICI con el nombre Arlacel 165; éteres oxialquilenados (oxietilenados y/o oxipropilenados) de alcoholes grasos;
- 50 ésteres de azúcares, tales como estearato de sacarosa; o éteres de alcohol graso y de azúcar, en particular alquilpoliglucósidos (APG), tales como decilglucósido y laurilglucósido, comercializados, por ejemplo, por la empresa Henkel con los nombres respectivos Plantaren 2000 y Plantaren 1200, cetoestearilglucósido, opcionalmente como una mezcla con alcohol cetoestearílico, comercializado, por ejemplo, con el nombre Montanov 68 por la empresa SEPPIC, con el nombre Tegocare CG90 por la empresa Goldschmidt y con el nombre Emulgade KE3302 por la

empresa Henkel, y también araquidilglucósido, por ejemplo en forma de una mezcla de alcohol araquidílico, alcohol behénico y araquidilglucósido, comercializado con el nombre Montanov 202 por la empresa SEPPIC. Según una realización particular de la invención, la mezcla del alquilpoliglucósido como se ha definido anteriormente con el alcohol graso correspondiente puede estar en forma de una composición auto-emulsionante, por ejemplo como se describe en el documento WO-A-92/06778.

Según una forma particular de la invención, también se hará uso de ácidos grasos C₁₁-C₁₈ tales como ácido undecanoico o ácido láurico, tales como los productos comercializados con el nombre comercial Acide Laurique 98® por la empresa Stéarineries Dubois, o Edenor C12-99 MY® por la empresa Emery Oleochemicals, ácido palmítico, tal como los productos comercializados con el nombre comercial Palmera A9516® o Palmera A9816® por la empresa KLK Oleo, o Acide Palmitique 95 % - Pastilles por la empresa Stéarineries Dubois, o el ácido esteárico comercializado con el nombre comercial Palmera B1802CG por la empresa KLK Oleo, Stéarine TP 1200 Pastilles® (DUB 50P®) por la empresa Stéarineries Dubois, o Kortacid PH 05,02® por la empresa Pacific Oleochemicals, o mezclas de los mismos, por ejemplo la mezcla de ácido esteárico y palmítico comercializada con el nombre comercial Dub Microlub 50® por la empresa Stéarineries Dubois, y más particularmente ácido esteárico. Los ácidos grasos pueden estar presentes en las composiciones de la invención preferentemente entre el 0,1 % y el 5 % y más particularmente entre el 0,5 % y el 3 %.

Como emulsionantes tensioactivos que pueden usarse para la preparación de las emulsiones W/O, ejemplos que pueden mencionarse incluyen sorbitano, glicerol o ésteres alquílicos o alquil éteres de azúcar; tensioactivos de silicona, por ejemplo copolios de dimeticona, tales como la mezcla de ciclometicona y de copoliol de dimeticona, comercializado con el nombre DC 5225 C por la empresa Dow Corning, y copolios de alquildimeticona tales como copoliol de laurilmetica comercializado con el nombre Dow Corning 5200 Formulation Aid por la empresa Dow Corning; copoliol de cetildimeticona, tal como el producto comercializado con el nombre Abil EM 90R por la empresa Goldschmidt, y la mezcla de copoliol de cetildimeticona, de isoestearato de poliglicerilo (4 moles) y de laurato de hexilo, comercializada con el nombre Abil WE 09 por la empresa Goldschmidt. Uno o más coemulsionantes también pueden añadirse a la misma, que puede elegirse ventajosamente del grupo que consiste en ésteres alquílicos de polioli.

Ésteres alquílicos de polioli que pueden mencionarse especialmente incluyen ésteres de polietilenglicol, por ejemplo dipolihiidroxiestearato de PEG-30, tal como el producto comercializado con el nombre Arlcel P135 por la empresa ICI.

Ésteres de glicerol y/o de sorbitano que pueden mencionarse incluyen, por ejemplo, isoestearato de poliglicerilo, tal como el producto comercializado con el nombre Isolan GI 34 por la empresa Goldschmidt, isoestearato de sorbitano, tal como el producto comercializado con el nombre Arlcel 987 por la empresa ICI, glicerilisoestearato de sorbitano, tal como el producto comercializado con el nombre Arlcel 986 por la empresa ICI, y mezclas de los mismos.

Según un modo particular de la invención, la composición no contendrá ningún agente emulsionante distinto del polímero anfílico que comprende al menos una unidad de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico.

El término "que no contiene" significa "que contiene menos del 0,5 %" o incluso está "libre de" agentes emulsionantes distintos del polímero de la invención.

FASE ACEITOSA

Las composiciones según la invención comprenden al menos una fase aceitosa.

Para los fines de la invención, el término "fase aceitosa" significa una fase que comprende al menos un aceite y todos de los componentes liposolubles y lipófilos y las sustancias grasas usadas para la formulación de las composiciones de la invención.

El término "aceite" significa cualquier sustancia grasa que está en forma líquida a temperatura ambiente (20 - 25 °C) y a presión atmosférica (760 mm de Hg).

Un aceite que es adecuado para su uso en la invención puede ser volátil o no volátil.

Un aceite que es adecuado para su uso en la invención puede elegirse de aceites basados en hidrocarburo, aceites de silicona y fluoroaceites, y mezclas de los mismos.

Un aceite basado en hidrocarburo que es adecuado para su uso en la invención puede ser un aceite basado en hidrocarburos animal, un aceite basado en hidrocarburos vegetal, aceite basado en hidrocarburos mineral o aceite basado en hidrocarburos sintético.

Un aceite que es adecuado para su uso en la invención puede ser ventajosamente elegido de aceites basados en hidrocarburos minerales, aceites basados en hidrocarburos vegetales, aceites basados en hidrocarburos sintéticos y aceites de silicona, y mezclas de los mismos.

Para los fines de la presente invención, el término "aceite de silicona" significa un aceite que comprende al menos un átomo de silicio, y especialmente al menos un grupo Si-O.

El término "aceite basado en hidrocarburos" significa un aceite que comprende principalmente átomos de hidrógeno y de carbono.

5 El término "fluoroaceite" significa un aceite que comprende al menos un átomo de flúor.

Un aceite basado en hidrocarburos que es adecuado para su uso en la invención puede también comprender opcionalmente átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y/o fósforo, por ejemplo en forma de grupos hidroxilo, amina, amida, éster, éter o ácido, y en particular en forma de grupos hidroxilo, éster, éter o ácido.

10 La fase aceitosa generalmente comprende, además del agente o agentes de protección de UV lipófilos, al menos un aceite basado en hidrocarburos volátil o no volátil y/o un aceite de silicona volátil y/o no volátil.

Para los fines de la invención, el término "aceite volátil" significa un aceite que es capaz de evaporarse en contacto con la piel o la fibra de queratina en menos de una hora, a temperatura ambiente y presión atmosférica. El (Los) aceite(s) volátil(es) de la invención son aceites cosméticos volátiles que son líquidos a temperatura ambiente y que tienen una presión de vapor distinta de cero, a temperatura ambiente y presión atmosférica, que oscila en particular de 0,13 Pa a 40.000 Pa (10^{-3} a 300 mm de Hg), en particular que oscila de 1,3 Pa a 13.000 Pa (0,01 a 100 mm de Hg) y más particularmente que oscila de 1,3 Pa a 1300 Pa (0,01 a 10 mm de Hg).

15 El término "aceite no volátil" significa un aceite que sigue sobre la piel o la fibra de queratina a temperatura ambiente y presión atmosférica durante al menos varias horas, y que especialmente tiene una presión de vapor inferior a 10^{-3} mm de Hg (0,13 Pa).

20 Aceites basados en hidrocarburos

Como aceites basados en hidrocarburos no volátiles que pueden usarse según la invención, puede hacerse mención especialmente de:

(i) aceites basados en hidrocarburos de origen vegetal, tales como triésteres de glicérido, que son generalmente triésteres de ácidos grasos y de glicerol, ácidos grasos que pueden tener longitudes de cadena variadas de C_4 a C_{24} , siendo posible que estas cadenas estén saturadas o insaturadas y sean lineales o ramificadas; estos aceites son en particular aceite de germen de trigo, aceite de girasol, aceite de semilla de uva, aceite de sésamo, aceite de maíz, aceite de albaricoque, aceite de ricino, aceite de karité, aceite de aguacate, aceite de oliva, aceite de soja, aceite de almendra dulce, aceite de palma, aceite de colza, aceite de semilla de algodón, aceite de avellana, aceite de macadamia, aceite de jojoba, aceite de alfalfa, aceite de amapola, aceite de calabaza, aceite de tuétano, aceite de grosella negra, aceite de onagra, aceite de mijo, aceite de cebada, aceite de quinoa, aceite de centeno, aceite de alazor, aceite de nuez de la India, aceite de flor de la pasión y aceite de rosa mosqueta; o también triglicéridos de ácido caprílico/cáprico, tales como aquellos comercializados por Stéarineries Dubois o aquellos comercializados con los nombres Miglyol 810®, 812® y 818® por Dynamit Nobel,

35 (ii) éteres sintéticos que contienen de 10 a 40 átomos de carbono;

(iii) hidrocarburos lineales o ramificados de origen mineral o sintético, tales como vaselina, polidecenos, poliisobuteno hidrogenado tal como Parleam, y escualano, y mezclas de los mismos;

(iv) ésteres sintéticos, por ejemplo aceites de fórmula $RCOOR'$ en la que R representa un residuo de ácido graso lineal o ramificado que contiene de 1 a 40 átomos de carbono y R' representa una cadena basada en hidrocarburo que está especialmente ramificada, que contiene de 1 a 40 átomos de carbono, con la condición de que $R + R'$ sea ≥ 10 , por ejemplo aceite de purcelina (octanoato de cetosteárido), miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, benzoato de alquilo C_{12} - C_{15} , tal como el producto comercializado con el nombre comercial Finsolv TN® o Witconol TN® por la empresa Witco o Tegosoft TN® por la empresa Evonik Goldschmidt, benzoato de 2-etilfenilo, tal como el producto comercializado con el nombre X-Tend 226® por la empresa ISP, lanolato de isopropilo, laurato de hexilo, adipato de diisopropilo, isononanoato de isononilo, erucato de oleílo, palmitato de 2-etilhexilo, isoestearato de isoestearilo, sebacato de diisopropilo, tal como el producto comercializado con el nombre "Dub Dis" por la empresa Stéarineries Dubois, octanoatos, decanoatos o ricinoleatos de alcoholes o polialcoholes, tales como dioctanoato de propilenglicol; ésteres hidroxilados, tales como lactato de isoestearilo o malato de diisoestearilo; y ésteres de pentaeritritol; citratos o tartratos, tales como tartratos de di(alquilo C_{12} - C_{13} lineal), tales como aquellos comercializados con el nombre Cosmacol ETI® por la empresa Enichem Augusta Industriale, y también tartratos de di(alquilo C_{14} - C_{15} lineal), tales como aquellos comercializados con el nombre Cosmacol ETL® por la misma empresa; o acetatos;

(v) alcoholes grasos que son líquidos a temperatura ambiente, que contienen una cadena basada en carbono ramificada y/o insaturada que contiene de 12 a 26 átomos de carbono, por ejemplo octildodecanol, alcohol isoestearílico, alcohol oleico, 2-hexildecanol, 2-butiloctanol o 2-undecilpentadecanol;

(vi) ácidos grasos superiores, tales como ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico;

(vii) carbonatos, tales como carbonato de dicaprilo, tal como el producto comercializado con el nombre Cetiol CC® por la empresa Cognis;

5 (viii) amidas grasas, tales como N-lauroilsarcosinato de isopropilo, tal como el producto comercializado con el nombre comercial Eldew SL205® de Ajinomoto;

y mezclas de los mismos.

Entre los aceites basados en hidrocarburos no volátiles que pueden usarse según la invención, se dará preferencia más particularmente a triésteres de glicérido y en particular a triglicéridos de ácido caprílico/cáprico, ésteres sintéticos y en particular isononanoato de isononilo, erucato de oleilo, benzoato de alquilo C₁₂-C₁₅, benzoato de 2-etilfenilo y alcoholes grasos, en particular octildodecanol.

10 Como aceites basados en hidrocarburos volátiles que pueden usarse según la invención, puede hacerse mención especialmente de aceites basados en hidrocarburos que tienen de 8 a 16 átomos de carbono y en particular de alcanos C₈-C₁₆ ramificados, tales como isoalcanos C₈-C₁₆ de origen de petróleo (también conocidos como isoparafinas), tales como isododecano (también conocido como 2,2,4,4,6-pentametilheptano), isodecano o isohexadecano, los aceites comercializados con los nombres comerciales Isopar o Permethyl, ésteres C₈-C₁₆ ramificados, neopentanoato de isohexilo, y mezclas de los mismos.

15 También puede hacerse mención de los alcanos descritos en las solicitudes de patente de Cognis WO 2007/068 371 o WO 2008/155 059 (mezclas de distintos alcanos que se diferencian por al menos un carbono). Estos alcanos se obtienen de alcoholes grasos, que son ellos mismos obtenidos de aceite de coco o de palma. Puede hacerse mención de las mezclas de n-undecano (C₁₁) y n-tridecano (C₁₃) obtenidas en los Ejemplos 1 y 2 de la solicitud de patente WO 2008/155 059 de la empresa Cognis. También puede hacerse mención de n-dodecano (C₁₂) y n-tetradecano (C₁₄) comercializados por Sasol con las referencias respectivas Parafol 12-97 y Parafol 14-97®, y también mezclas de los mismos.

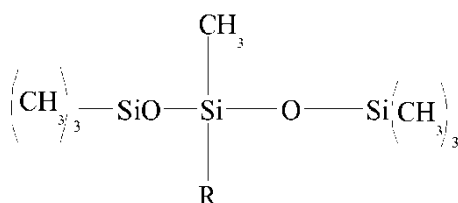
20 También pueden usarse otros aceites basados en hidrocarburos volátiles, por ejemplo destilados de petróleo, especialmente aquellos comercializados con el nombre Shell Solt® por la empresa Shell. Según una realización, el disolvente volátil se elige de aceites basados en hidrocarburos volátiles que contienen de 8 a 16 átomos de carbono, y mezclas de los mismos.

b) Aceites de silicona

30 Los aceites de silicona no volátiles pueden elegirse en particular de polidimetilsiloxanos no volátiles (PDMS), polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alquilo o alcoxi que son laterales y/o están en el extremo de la cadena de silicona, grupos que contienen cada uno de 2 a 24 átomos de carbono, o fenilsiliconas, tales como feniltrimeticonas, fenildimeticonas, fenil(trimetilsiloxi)difenilsiloxanos, difenildimeticonas, difenil(metildifenil)trisiloxanos o (2-feniletil)trimetilsiloxisilicatos.

35 Ejemplos de aceites de silicona volátiles que pueden mencionarse incluyen siliconas lineales o cíclicas volátiles, especialmente aquellas con una viscosidad ≤ 8 centistokes (8×10^{-6} m²/s) y especialmente que contienen de 2 a 7 átomos de silicio, comprendiendo estas siliconas opcionalmente grupos alquilo o alcoxi que contiene de 1 a 10 átomos de carbono. Como aceites de silicona volátiles que pueden usarse en la invención, puede hacerse mención especialmente de octametilciclotetrasiloxano, dexametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, heptametilhexitrisiloxano, heptametiloctiltrisiloxano, hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano, dexametiltetrasiloxano y dodecametilpentasiloxano, y mezclas de los mismos.

También puede hacerse mención de los aceites de alquiltrisiloxano lineal volátiles de fórmula general (I):



donde R representa un grupo alquilo que comprende de 2 a 4 átomos de carbono, uno o más átomos de hidrógeno del cual puede sustituirse con un átomo de flúor o de cloro.

45 Entre los aceites de fórmula general (I), puede hacerse mención de:

3-butyl-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano,

3-propil-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano, y

3-etil-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano,

correspondientes a los aceites de fórmula (I) para los que R es, respectivamente, un grupo butilo, un grupo propilo o un grupo etilo.

Fluoroaceites

- 5 También puede hacerse uso de fluoroaceites volátiles, tales como nonafluorometoxibutano, decafluoropentano, tetradecafluorohexano, dodecafluoropentano, y mezclas de los mismos.

Una fase aceitosa según la invención también puede comprender otras sustancias grasas, mezcladas con o disueltas en el aceite.

Otra sustancia grasa que puede estar presente en la fase aceitosa puede ser, por ejemplo:

- 10 - un ácido graso elegido de ácidos grasos que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono, tal como ácido esteárico, ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico;
- una cera elegida de ceras tales como lanolina, cera de abeja, cera de carnauba o candelilla, ceras de parafina, ceras de lignito, ceras microcristalinas, ceresina u ozoquerita, o ceras sintéticas, tales como ceras de polietileno o ceras de Fischer-Tropsch;
- 15 - una goma elegida de gomas de silicona (dimeticonol);
- un compuesto pastoso, tal como compuestos de silicona poliméricos o no poliméricos, ésteres de un oligómero de glicerol, propionato de araquidilo, triglicéridos de ácido graso y derivados de los mismos;
- y mezclas de los mismos.

- 20 Preferentemente, la fase aceitosa global, que incluye todas las sustancias lipófilas de la composición capaces de ser disueltas en esta misma fase, representa del 5 % al 95 % en peso y preferentemente del 10 % al 80 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

FASE ACUOSA

Las composiciones según la invención comprenden al menos una fase acuosa.

La fase acuosa comprende agua y opcionalmente otros disolventes orgánicos solubles en agua o miscibles en agua.

- 25 Una fase acuosa que es adecuada para su uso en la invención puede comprender, por ejemplo, un agua elegida de un agua de fuente natural, tal como agua de La Roche-Posay, agua de Vittel o aguas de Vichy, o un agua floral.

- 30 Los disolventes solubles en agua o miscibles en agua que son adecuados para su uso en la invención comprenden monoalcoholes de cadena corta, por ejemplo monoalcoholes C₁-C₄, tales como etanol o isopropanol; dioles o polioles, tales como etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, hexilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 2-etoxietanol, monometil éter de dietilenglicol, monometil éter de trietilenglicol, glicerol y sorbitol, y mezclas de los mismos.

Según una realización preferida, puede hacerse uso más particularmente de etanol, propilenglicol, glicerol, y mezclas de los mismos.

- 35 Según una forma particular de la invención, la fase acuosa global, que incluye todas las sustancias hidrófilas de la composición capaces de ser disueltas en esta misma fase, representa del 5 % al 95 % en peso y preferentemente del 10 % al 80 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

ADITIVOS

a) Agentes de protección de UV adicionales

- 40 Las composiciones según la invención también pueden contener uno o más agentes de protección de UV adicionales elegidos de agentes de protección de UV orgánicos hidrófilos, lipófilos o insolubles y/o uno o más pigmentos minerales. Preferencialmente consistirán en al menos un agente de protección de UV orgánico hidrófilo, lipófilo o insoluble.

- 45 Los agentes de protección de UV orgánicos adicionales se eligen en particular de compuestos cinámicos; compuestos de antranilato; compuestos salicílicos; compuestos de dibenzoilmetano; compuestos de bencilidenalcanfor; compuestos de benzofenona; compuestos de β,β-difenilacrilato; compuestos de triazina; compuestos de benzotriazol; compuestos de benzalmalonato, en particular aquellos citados en la patente US 5 624 663; derivados de bencimidazol; compuestos de imidazolina; compuestos de bis-benzazolilo, como se describe en las patentes EP 669 323 y US 2 463 264; compuestos de ácido p-aminobenzoico (PABA); compuestos

de metilbis(hidroxifenilbenzotriazol), como se describe en las solicitudes de patente US 5 237 071, US 5 166 355, GB 2 303 549, DE 197 26 184 y EP 893 119; compuestos de benzoxazol, como se describe en las solicitudes de patente EP 0 832 642, EP 1 027 883, EP 1 300 137 y DE 101 62 844; polímeros de protección y siliconas de protección, tales como aquellos descritos en particular en la solicitud de patente WO 93/04665; dímeros basados en α -alquilestireno, tales como aquellos descritos en la solicitud de patente DE 198 55 649; compuestos de 4,4-diarilbutadieno, como se describen en las solicitudes de patente EP 0 967 200, DE 197 46 654, DE 197 55 649, EP-A-1 008 586, EP 1 133 980 y EP 133 981, y mezclas de los mismos.

Como ejemplos de agentes fotoprotectores orgánicos, puede hacerse mención de aquellos indicados en el presente documento más adelante con su nombre INCI:

10 Compuestos cinámicos:

Metoxicinamato de etilhexilo comercializado especialmente con el nombre comercial Parsol MCX® por DSM Nutritional Products,

Metoxicinamato de isopropilo,

p-Metoxicinamato de isoamilo comercializado con el nombre comercial Neo Heliopan E 1000® por Symrise,

15 Metoxicinamato de DEA,

Metilcinamato de diisopropilo,

Etilhexanoato-dimetoxicinamato de glicerilo.

Compuestos de dibenzoilmetano:

20 Butilmetoxidibenzoilmetano comercializado en particular con el nombre comercial Parsol 1789® por DSM Nutritional Products, Inc.;

Isopropildibenzoilmetano.

Compuestos de para-aminobenzoico:

PABA,

Etil-PABA,

25 Etil-dihidroxiopropil-PABA,

Etilhexil-dimetil-PABA, comercializado en particular con el nombre Escalol 507® por ISP,

Gliceril-PABA,

PABA de PEG-25, comercializado con el nombre Uvinul P 25® por BASF.

Compuestos salicílicos:

30 Homosalato, comercializado con el nombre Eusolex HMS® por Rona/EM Industries,

Salicilato de etilhexilo, comercializado con el nombre Neo Heliopan OS® por Symrise,

Salicilato de dipropilenglicol, comercializado con el nombre Dipsal® por Scher,

Salicilato de TEA, comercializado con el nombre Neo Heliopan TS® por Symrise.

Compuestos de β,β -difenilacrilato:

35 Octocrileno, comercializado en particular con el nombre comercial Uvinul N 539® por BASF,

Etocrileno, comercializado en particular con el nombre comercial Uvinul N 35® por BASF.

Compuestos de benzofenona:

Benzofenona-1, comercializada con el nombre comercial Uvinul 400® por BASF,

Benzofenona-2, comercializada con el nombre comercial Uvinul 50® por BASF,

40 Benzofenona-3 u oxibenzona, comercializadas con el nombre comercial Uvinul M 40® por BASF,

Benzofenona-4, comercializada con el nombre comercial Uvinul MS 40® por BASF,

Benzofenona-5,

Benzofenona-6, comercializada con el nombre comercial Helisorb 11® por Norquay,

Benzofenona-8, comercializada con el nombre comercial Spectra-Sorb UV-24® por American Cyanamid,

Benzofenona-9, comercializada con el nombre comercial Uvinul DS 49® por BASF,

5 Benzofenona-12,

2-(4-Dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo, comercializado con el nombre comercial Uvinul A Plus® o, como una mezcla con metoxicinamato de octilo, con el nombre comercial Uvinul A Plus B® por BASF,

10 1,1'-(1,4-Piperazindiil)bis[1-[2-[4-(dietilamino)-2-hidroxibenzoil]fenil]-metanona] (CAS 919803-06-8), tal como se describe en la solicitud de patente WO 2007/071 584; siendo este compuesto ventajosamente usado en forma micronizada (tamaño medio de 0,02 a 2 µm), que puede obtenerse, por ejemplo, según el proceso de micronización descrito en las solicitudes de patente GB-A-2 303 549 y EP-A-893 119, y en particular en forma de una dispersión acuosa.

Compuestos de bencilidenalcanfor:

3-Bencilidenalcanfor, fabricado con el nombre Mexoryl SD® por Chimex,

15 4-Metilbencilidenalcanfor, comercializado con el nombre Eusolex 6300® por Merck,

Ácido bencilidenalcanforsulfónico, fabricado con el nombre Mexoryl SL® por Chimex,

Metosulfato de alcanforbenzalconio, fabricado con el nombre Mexoryl SO® por Chimex,

Ácido tereftalilidencanforsulfónico, fabricado con el nombre Mexoryl SX® por Chimex,

Poliacrilamidometilbencilidenalcanfor, fabricado con el nombre Mexoryl SW® por Chimex.

20 Compuestos de fenilbencimidazol:

Ácido fenilbencimidazolsulfónico, comercializado en particular con el nombre comercial Eusolex 232® por Merck.

Compuestos de bis-benzazolilo:

25 Tetrasulfonato de fenildibencimidazol disódico, comercializado con el nombre comercial Neo Heliopan AP® por Haarmann and Reimer.

Compuestos de fenilbenzotriazol:

Drometrizol trisiloxano, comercializado con el nombre Silatrizole® por Rhodia Chimie.

Compuestos de metilenbis(hidroxifenilbenzotriazol):

30 Metilenbis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol especialmente en forma sólida, por ejemplo el producto comercializado con el nombre comercial Mixxim BB/100® por Fairmount Chemical, o en forma de una dispersión acuosa de partículas micronizadas con un tamaño de partícula medio que oscila de 0,01 a 5 µm, más preferencialmente de 0,01 a 2 µm y más particularmente de 0,020 a 2 µm, con al menos un tensioactivo de alquilpoliglucósido que tiene la estructura $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$, en la que n es un número entero de 8 a 16 y x es el grado de polimerización medio de la unidad $(C_6H_{10}O_5)$ y oscila de 1,4 a 1,6, como se describe en la patente GB-A-2 303 549, comercializado
35 especialmente con el nombre comercial Tinosorb M® por BASF, o en forma de una dispersión acuosa de partículas micronizadas con un tamaño de partícula medio que oscila de 0,02 a 2 µm, más preferencialmente de 0,01 a 1,5 µm y más particularmente de 0,02 a 1 µm, en presencia de al menos un éster monoalquílico (C_8-C_{20}) de poliglicerilo con un grado de polimerización de glicerol de al menos 5, tal como las dispersiones acuosas descritas en la solicitud de patente WO 2009/063 392.

40 Compuestos de triazina:

- Bis(etilhexiloxifenol)metoxifeniltriazina, comercializado con el nombre comercial Tinosorb S® por BASF,
- Etilhexiltriazona, comercializado en particular con el nombre comercial Uvinul T150® por BASF,
- Dietilhexilbutamidotriazona, comercializado con el nombre comercial Uvasorb HEB® por Sigma 3V,
- 2,4,6-tris(dineopentil-4'-aminobenzalmalonato)-s-triazina,

- 2,4,6-tris(diisobutil-4'-aminobenzalmalonato)-s-triazina;
- 2,4-bis(n-butil-4'-aminobenzoato)-6-(aminopropiltrisiloxano)-s-triazina,
- 2,4-bis(dineopentil-4'-aminobenzalmalonato)-6-(n-butil-4'-aminobenzoato)-s-triazina,
- 5 - agentes de protección de triazina simétricos sustituidos con grupos naftalenilo o grupos polifenilo descritos en la patente US 6 225 467, solicitud de patente WO 2004/085 412 (véanse los compuestos 6 y 9) o el documento "Symmetrical Triazine Derivatives", IP.COM IPCOM 000031257 Journal, INC, West Henrietta, NY, EE.UU. (20 de septiembre de 2004), en particular 2,4,6-tris(difenil)triazina y 2,4,6-tris(terfenil)triazina, que también se menciona en las solicitudes de patente WO 06/035 000, WO 06/034 982, WO 06/034 991, WO 06/035 007, 10 WO 2006/034 992 y WO 2006/034 985, siendo estos compuestos ventajosamente usados en forma micronizada (tamaño de partícula medio de 0,02 a 3 µm), que pueden obtenerse, por ejemplo, según el proceso de micronización descrito en las solicitudes de patente GB-A-2 303 549 y EP-A-893 119, y en particular en forma de una dispersión acuosa;
- triazinas de silicona sustituidas con dos grupos aminobenzoato, como se describen en la patente EP 0 841 341, en particular 2,4-bis(n-butil-4'-aminobenzalmalonato)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1- 15 [(trimetilsilil)oxi]disiloxanil)propil)amino]-s-triazina.

Compuestos antranílicos:

Antranilato de mentilo, comercializado con el nombre comercial Neo Heliopan MA® por Symrise.

Compuestos de imidazolina:

Propionato de etilhexildimetoxibencilidendioxoimidazolina.

20 Compuestos de benzalmalonato:

Poliorganosiloxano que comprende grupos funcionales benzalmalonato, tales como Polisilicona-15, comercializada con el nombre comercial Parsol SLX® por Hoffmann-LaRoche.

Compuestos de 4,4-diarilbutadieno:

1,1-Dicarboxi(2,2'-dimetilpropil)-4,4-difenilbutadieno.

25 Compuestos de benzoxazol:

2,4-Bis[4-[5-(1,1-dimetilpropil)benzoxazol-2-il]fenilimino]-6-[(2-etilhexil)imino]-1,3,5-triazina, comercializada con el nombre de Uvasorb K2A® por Sigma 3V.

Los agentes de protección orgánicos preferidos se eligen de:

- Metoxicinamato de etilhexilo,
- 30 Salicilato de etilhexilo,
- Homosalato,
- Butilmetoxidibenzoilmetano,
- Octocrileno,
- Ácido fenilbencimidazolsulfónico,
- 35 Benzofenona-3,
- Benzofenona-4,
- Benzofenona-5,
- 2-(4-Dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo,
- 4-Metilbencilidenalcanfor,
- 40 Ácido tereftalilidendialcanforsulfónico,
- Tetrasulfonato de fenildibencimidazol disódico,
- Metilenbis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol,

- Bis(etilhexiloxifenol)metoxifeniltriazina,
 Etilhexiltriazona,
 Dietilhexilbutamidotriazona,
 2,4,6-Tris(dineopentil-4'-aminobenzalmalonato)-s-triazina
 5 2,4,6-Tris(diisobutil-4'-aminobenzalmalonato)-s-triazina,
 2,4-Bis(n-butil-4'-aminobenzoato)-6-(aminopropiltrisiloxano)-s-triazina,
 2,4-Bis(dineopentil-4'-aminobenzalmalonato)-6-(n-butil-4'-aminobenzoato)-s-triazina,
 2,4-Bis(n-butil-4'-aminobenzalmalonato)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)amino]-s-triazina,
 10 2,4,6-Tris(difenil)triazina,
 2,4,6-Tris(terfenil)triazina,
 Drometrizol trisiloxano,
 Polisilicona-15,
 1,1-Dicarboxi(2,2'-dimetilpropil)-4,4-difenilbutadieno,
 15 2,4-Bis[4-[5-(1,1-dimetilpropil)benzoxazol-2-il]fenilimino]-6-[(2-etilhexil)imino]-1,3,5-triazina,
 y mezclas de los mismos.

Los agentes de protección orgánicos particularmente preferidos se eligen de:

- Salicilato de etilhexilo,
 Homosalato,
 20 Butilmetoxidibenzoilmetano,
 Octocrileno,
 2-(4-Dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo,
 Ácido tereftalilidendialcanforsulfónico,
 Bis(etilhexiloxifenol)metoxifeniltriazina,
 25 Etilhexiltriazona,
 Dietilhexilbutamidotriazona,
 2,4-Bis(n-butil-4'-aminobenzalmalonato)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)amino]-s-triazina,
 drometrizol trisiloxano,
 30 y mezclas de los mismos.

- Los agentes de protección de UV minerales usados según la presente invención son pigmentos de óxido metálico. Más preferencialmente, los agentes de protección de UV minerales de la invención son partículas de óxido metálico con un tamaño de partícula elemental medio inferior o igual a 0,5 µm, más preferencialmente entre 0,005 y 0,5 µm, incluso más preferencialmente entre 0,01 y 0,2 µm, mejor todavía entre 0,01 y 0,1 µm y más particularmente entre 0,015 y 0,05 µm.
 35

Pueden seleccionarse en particular de óxido de titanio, óxido de cinc, óxido de hierro, óxido de circonio y óxido de cerio, o mezclas de los mismos.

- Tales pigmentos de óxido metálico recubiertos o no recubiertos se describen en particular en la solicitud de patente EP-A-0 518 773. Pigmentos comerciales que pueden mencionarse incluyen los productos comercializados por las empresas Sachtleben Pigments, Tayca, Merck y Degussa.
 40

Los pigmentos de óxido metálico pueden estar recubiertos o no recubiertos.

Los pigmentos recubiertos son pigmentos que se han sometido a uno o más tratamientos superficiales de naturaleza química, electrónica, mecanoquímica y/o mecánica con compuestos tales como aminoácidos, cera de abeja, ácidos grasos, alcoholes grasos, tensioactivos aniónicos, lecitinas, sales de sodio, potasio, cinc, hierro o aluminio de ácidos grasos, alcóxidos metálicos (de titanio o aluminio), polietileno, siliconas, proteínas (colágeno, elastina), alcanolaminas, óxidos de silicio, óxidos metálicos o hexametafosfato de sodio.

Los pigmentos recubiertos son más particularmente óxidos de titanio que han sido recubiertos:

- con sílice, tal como el producto Sunveil® de la empresa Ikeda,
- con sílice y óxido de hierro, tal como el producto Sunveil F® de la empresa Ikeda,
- con sílice y alúmina, tal como los productos Microtitanium Dioxide MT 500 SA® y Microtitanium Dioxide MT 100 SA® de la empresa Tayca, y Tioveil de la empresa Tioxide,
- con alúmina, tal como los productos Tipaque TTO-55 (B)® y Tipaque TTO-55 (A)® de la empresa Ishihara y UVT 14/4 de la empresa Sachtleben Pigments,
- con alúmina y estearato de aluminio, tal como los productos Microtitanium Dioxide MT 100 T®, MT 100 TX®, MT 100 Z® y MT-01® de la empresa Tayca, los productos Solaveil CT-10 W® y Solaveil CT 100® de la empresa Uniqema y el producto Eusolex T-AVO® de la empresa Merck,
- con sílice, alúmina y ácido algínico, tal como el producto MT-100 AQ® de la empresa Tayca,
- con alúmina y laurato de aluminio, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 100 S® de la empresa Tayca,
- con óxido de hierro y estearato de hierro, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 100 F® de la empresa Tayca,
- con óxido de cinc y estearato de cinc, tal como el producto BR 351® de la empresa Tayca,
- con sílice y alúmina y tratado con una silicona, tal como los productos Microtitanium Dioxide MT 600 SAS®, Microtitanium Dioxide MT 500 SAS® o Microtitanium Dioxide MT 100 SAS® de la empresa Tayca,
- con sílice, alúmina y estearato de aluminio y tratado con una silicona, tal como el producto STT-30-DS® de la empresa Titan Kogyo,
- con sílice y tratado con una silicona, tal como el producto UV-Titan X 195® de la empresa Sachtleben Pigments,
- con alúmina y tratado con una silicona, tal como los productos Tipaque TTO-55 (S)® de la empresa Ishihara o UV Titan M 262® de la empresa Sachtleben Pigments,
- con trietanolamina, tal como el producto STT-65-S de la empresa Titan Kogyo,
- con ácido esteárico, tal como el producto Tipaque TTO-55 (C)® de la empresa Ishihara,
- con hexametafosfato de sodio, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 150 W® de la empresa Tayca,
- TiO₂ tratado con octiltrimetilsilano, comercializado con el nombre comercial T 805® por la empresa Degussa Silices,
- TiO₂ tratado con un polidimetilsiloxano, comercializado con el nombre comercial 70250 Cardre UF TiO₂SI3® por la empresa Cardre,
- TiO₂ anatasa/rutilo tratado con un polidimetilhidrosiloxano, comercializado con el nombre comercial Microtitanium Dioxide USP Grade Hydrophobic® por la empresa Color Techniques.

También puede hacerse mención de pigmentos de TiO₂ dopados con al menos un metal de transición tal como hierro, cinc o manganeso y más particularmente manganeso. Preferentemente, dichos pigmentos dopados están en forma de una dispersión aceitosa. El aceite presente en la dispersión aceitosa se elige preferentemente de triglicéridos que incluyen aquellos de ácidos cápricos/caprílicos. La dispersión aceitosa de partículas de óxido de titanio también puede comprender uno o más dispersantes, por ejemplo un éster de sorbitano, por ejemplo isoestearato de sorbitano, o un éster de ácido graso polioxialquilenado de glicerol, por ejemplo miristil éter citrato de TRI-PPG3 y polirricinoleato de poliglicerilo-3. Preferentemente, la dispersión aceitosa de partículas de óxido de titanio comprende al menos un dispersante elegido de ésteres de ácidos grasos polioxialquilenados de glicerol. Puede hacerse mención más particularmente de la dispersión aceitosa de partículas de TiO₂ dopadas con manganeso en triglicéridos de ácido cáprico/caprílico en presencia de miristil éter citrato de TRI-PPG3 y polirricinoleato de poliglicerilo-3 e isoestearato de sorbitano que tiene el nombre INCI: dióxido de titanio (y) miristil éter citrato de TRI-PPG3 (y) ricinoleato de poliglicerilo-3 (e) isoestearato de sorbitano, por ejemplo el producto comercializado con el nombre comercial Optisol TD50® por la empresa Croda.

Los pigmentos de óxido de titanio no recubiertos son comercializados, por ejemplo, por la empresa Tayca con los nombres comerciales Microtitanium Dioxide MT 500 B o Microtitanium Dioxide MT 600 B®, por la empresa Degussa con el nombre P 25, por la empresa Wackher con el nombre Transparent Titanium Oxide PW®, por la empresa Miyoshi Kasei con el nombre UFTR®, por la empresa Tomen con el nombre ITS® y por la empresa Tioxide con el nombre Tioveil AQ®.

Los pigmentos de óxido de cinc no recubiertos son, por ejemplo:

- aquellos comercializados con el nombre Z-Cote por la empresa Sunsmart;
- aquellos comercializados con el nombre Nanox® por la empresa Elementis;
- aquellos comercializados con el nombre Nanogard WCD 2025® por la empresa Nanophase Technologies.

Los pigmentos de óxido de cinc recubiertos son, por ejemplo:

- aquellos comercializados con el nombre Zinc Oxide CS-5® por la empresa Toshiba (ZnO recubierto con polimetilhidrogenosiloxano);
- aquellos comercializados con el nombre Nanogard Zinc Oxide FN® por la empresa Nanophase Technologies (como una dispersión al 40 % en Finsolv TN®, benzoato de alquilo C₁₂-C₁₅);
- aquellos comercializados con el nombre Daitopersion Zn-30® y Daitopersion Zn-50® por la empresa Daito (dispersiones en ciclopometilsiloxano/polidimetilsiloxano oxietilenado, que contienen 30 % o 50 % de óxidos de cinc recubiertos con sílice y polimetilhidrogenosiloxano);
- aquellos comercializados con el nombre NFD Ultrafine ZnO® por la empresa Daikin (ZnO recubierto con fosfato de perfluoroalquilo y copolímero basado en perfluoroalquiletilo como una dispersión en ciclopentasiloxano);
- aquellos comercializados con el nombre SPD-Z1® por la empresa Shin-Etsu (ZnO recubierto con polímero acrílico injertado con silicona, dispersado en ciclodimetilsiloxano);
- aquellos comercializados con el nombre Escalol Z100® por la empresa ISP (ZnO tratado con alúmina disperso en una mezcla de copolímero metoxicinamato de etilhexilo/PVP-hexadeceno/meticono);
- aquellos comercializados con el nombre Fuji ZnO-SMS-10® por la empresa Fuji Pigment (ZnO recubierto con sílice y polimetilsilsesquioxano);
- aquellos comercializados con el nombre Nanox Gel TN® por la empresa Elementis (ZnO disperso a una concentración del 55 % en benzoato de alquilo C₁₂-C₁₅ con policondensado de ácido hidroxiesteárico).

Los pigmentos de óxido de cerio no recubiertos pueden ser, por ejemplo, aquellos comercializados con el nombre Colloidal Cerium Oxide® por la empresa Rhone-Poulenc.

Los pigmentos de óxido de hierro no recubiertos son comercializados, por ejemplo, por la empresa Arnaud con los nombres Nanogard WCD 2002® (FE 45B®), Nanogard Iron FE 45 BL AQ®, Nanogard FE 45R AQ® y Nanogard WCD 2006® (FE 45R®) o por la empresa Mitsubishi con el nombre TY-220®.

Los pigmentos de óxido de hierro recubiertos son comercializados, por ejemplo, por la empresa Arnaud con los nombres Nanogard WCD 2008 (FE 45B FN®), Nanogard WCD 2009® (FE 45B 556®), Nanogard FE 45 BL 345® y Nanogard FE 45 BL® o por la empresa BASF con el nombre Transparent Iron Oxide®.

También puede hacerse mención de mezclas de óxidos metálicos, en particular de dióxido de titanio y de dióxido de cerio, que incluyen la mezcla de igual peso de dióxido de titanio y dióxido de cerio recubierta con sílice, comercializada por la empresa Ikeda con el nombre Sunveil A®, y también la mezcla de dióxido de titanio y dióxido de cinc recubierta con alúmina, sílice y silicona, tal como el producto M 261® comercializado por la empresa Sachtleben Pigments, o recubierta con alúmina, sílice y glicerol, tal como el producto M 211® comercializado por la empresa Sachtleben Pigments.

Según la invención, son particularmente preferidos pigmentos de óxido de titanio recubiertos o no recubiertos.

Los agentes de protección de UV adicionales según la invención están preferentemente presentes en las composiciones según la invención en un contenido que oscila del 0,1 % al 45 % en peso y en particular del 5 % al 30 % en peso con respecto al peso total de la composición.

b) Otros aditivos:

Las composiciones acuosas según la presente invención también pueden comprender adyuvantes cosméticos convencionales elegidos en particular de disolventes orgánicos, espesantes iónicos o no iónicos, suavizantes, humectantes, opacificantes, estabilizadores, emolientes, siliconas, antiespumantes, fragancias, agentes

conservantes, tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, de ión bipolar o anfóteros, agentes activos, cargas, polímeros, propulsores, agentes basificantes o acidificantes, o cualquier otro componente comúnmente usado en el campo cosmético y/o dermatológico.

- 5 Entre los disolventes orgánicos que pueden mencionarse están alcoholes inferiores y polioles. Estos polioles pueden elegirse de glicoles y éteres de glicol, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, dipropilenglicol o dietilenglicol.

- 10 Espesantes que pueden mencionarse incluyen polímeros de carboxivinilo tales como los productos Carbopol (carbómeros) y los productos Pemulen (copolímero de acrilato/acrilato de alquilo C₁₀-C₃₀) (PemulenTR1® o PemulenTR2®); poliacrilamidas, por ejemplo los copolímeros reticulados comercializados con los nombres Sepigel 305® (nombre CTFA: poliacrilamida/isoparafina C₁₃₋₁₄/Laureth 7) o Simulgel 600 (nombre CTFA: copolímero de acrilamida/acriloidimetiltaurato de sodio/isohehexadecano/polisorbato 80) por la empresa SEPPIC; polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, opcionalmente reticulados y/o neutralizados, tales como el poli(ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) comercializado por la empresa Hoechst con el nombre comercial Hostacerin AMPS® (nombre CTFA: poliacriloidimetiltaurato de amonio) o Simulgel 800®, comercializado por la empresa SEPPIC (nombre CTFA: poliacriloidimetiltaurato de sodio/polisorbato 80/oleato de sorbitano); copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y de hidroxiacrilato de etilo, tales como Simulgel NS® y Sepinov EMT 10®, comercializados por la empresa SEPPIC; derivados de celulosa, tales como hidroxietilcelulosa; polisacáridos y en particular gomas, tales como goma xantana; derivados de silicona solubles en agua o dispersables en agua, tales como siliconas acrílicas, siliconas de poliéter y siliconas catiónicas, y mezclas de las mismas.

- 20 Entre los agentes acidificantes, ejemplos que pueden mencionarse incluyen ácidos minerales u orgánicos, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido ortofosfórico, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos, por ejemplo ácido acético, ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico, y ácidos sulfónicos.

- 25 Entre los agentes basificantes, ejemplos que pueden mencionarse incluyen amoniaco acuoso, carbonatos de metales alcalinos, alcanolaminas, tales como mono-, di- y trietanolaminas y derivados de las mismas, hidróxido sódico o hidróxido potásico.

Preferentemente, la composición cosmética comprende uno o más agentes basificantes seleccionados de alcanolaminas, en particular trietanolamina, e hidróxido sódico.

En el caso de una emulsión directa, el pH de la composición según la invención es generalmente entre 3 y 12 aproximadamente, preferentemente entre 5 y 11 aproximadamente e incluso más particularmente de 6 a 8,5.

- 30 Entre los agentes activos para el cuidado de materiales de queratina tales como la piel, los labios, el cuero cabelludo, el pelo, las pestañas o las uñas, ejemplos que pueden mencionarse incluyen:

- vitaminas y derivados o precursores de las mismas, solos o como mezclas;
- antioxidantes;
- secuestrantes de radicales libres;

- 35 - agentes contra la contaminación;

- agentes autobronceadores;
- agentes anti-glucación;
- calmantes;
- desodorantes;

- 40 - aceites esenciales;

- inhibidores de la NO-sintasa;
- agentes para estimular la síntesis de macromoléculas dérmicas o epidérmicas y/o para prevenir su degradación,
- agentes para estimular la proliferación de fibroblastos;
- agentes para estimular la proliferación de queratinocitos;

- 45 - relajantes musculares,

- agentes refrescantes;
- agentes de tensado;

- agentes matificantes;
- agentes despigmentantes;
- agentes propigmentantes;
- agentes queratolíticos;
- 5 - agentes descamantes;
- hidratantes;
- agentes antiinflamatorios;
- agentes antimicrobianos;
- agentes adelgazantes;
- 10 - agentes que actúan sobre el metabolismo de la energía de células;
- repelentes de insectos;
- sustancia P o antagonistas de CGRP;
- contrarrestantes de la pérdida de pelo;
- agentes antiarrugas;
- 15 - agentes antienvjecimiento.

Un experto en la materia seleccionará dicho(s) agente(s) activo(s) en función del efecto deseado sobre la piel, el pelo, las pestañas, las cejas y las uñas.

- Obviamente, un experto en la materia tendrá cuidado para seleccionar el (los) compuesto(s) adicional(es) opcional(es) anteriormente mencionado(s) y/o las cantidades de los mismos de forma que las propiedades ventajosas intrínsecamente asociadas a las composiciones según la invención no sean, o no sean sustancialmente, adversamente afectadas por la(s) adición (adiciones) prevista(s).

FORMAS GALÉNICAS

- Las composiciones según la invención pueden prepararse según las técnicas que son muy conocidas para aquellos expertos en la materia para la fabricación de emulsiones de aceite en agua o emulsiones de agua en aceite, y en particular emulsiones de aceite en agua. Pueden estar en forma de una crema, una leche o un gel en crema. Pueden estar opcionalmente en forma de una espuma o un espray.

Las composiciones según la invención están preferentemente en forma de una emulsión de aceite en agua.

Los procesos de emulsión que pueden usarse son del tipo pala o hélice, rotor-estátor y HPH.

- Con el fin de obtener emulsiones estables con un bajo contenido de polímero (relación aceite/polímero > 25), es posible preparar la dispersión en fase concentrada y luego diluir la dispersión con el resto de la fase acuosa.

También es posible, por medio de un HPH (entre 50 y 800 bar), obtener dispersiones estables con tamaños de gota que pueden ser de tan solo 100 nm.

La fase acuosa de las emulsiones puede comprender una dispersión vesicular no iónica preparada según procesos conocidos (Bangham, Standish y Watkins, J. Mol. Biol., 13, 238 (1965), documentos FR 2 315 991 y FR 2 416 008).

- Las composiciones según la invención encuentran su aplicación en un gran número de tratamientos, especialmente tratamientos cosméticos, de la piel, los labios y el pelo, que incluyen el cuero cabelludo, especialmente para proteger y/o cuidar la piel, los labios y/o el pelo, y/o para maquillar la piel y/o los labios.

- Otro objeto de la presente invención consiste en el uso de las composiciones según la invención como se han definido anteriormente para la fabricación de productos para tratamiento cosmético de la piel, los labios, las uñas, el pelo, las pestañas, las cejas y/o el cuero cabelludo, especialmente productos de cuidado, productos contra el sol y productos de maquillaje.

Las composiciones cosméticas según la invención pueden usarse, por ejemplo, como productos de maquillaje.

Otro objeto de la presente invención consiste en un proceso cosmético no terapéutico para el cuidado y/o maquillaje de un material de queratina, que consiste en aplicar, a la superficie de dicho material de queratina, al menos una composición según la invención como se ha definido anteriormente.

5 Las composiciones cosméticas según la invención pueden usarse, por ejemplo, como productos de cuidado y/o productos contra el sol para la cara y/o el cuerpo con una consistencia de líquida a semi-líquida, tal como leches, cremas más o menos fluidas, cremas gel o pastas. Pueden opcionalmente envasarse en forma de aerosol y pueden estar en forma de una espuma o un espray.

10 Las composiciones según la invención en forma de lociones fluidas vaporizables según la invención se aplican a la piel o el pelo en forma de partículas finas por medio de dispositivos de presurización. Los dispositivos según la invención son muy conocidos para aquellos expertos en la materia y comprenden bombas no de aerosol o "atomizadores", recipientes de aerosol que comprenden un propulsor y bombas de aerosol usando aire comprimido como propulsor. Estos dispositivos se describen en las patentes US 4 077 441 y US 4 850 517.

15 Las composiciones envasadas en forma de aerosol según la invención generalmente contienen propulsores convencionales, por ejemplo compuestos de hidrógeno, diclorodifluorometano, difluoroetano, dimetil éter, isobutano, n-butano, propano o triclorofluorometano. Están preferentemente presentes en cantidades que oscilan del 15 % al 50 % en peso con respecto al peso total de la composición.

ENSAMBLAJE

Según otro aspecto, la invención también se refiere a un ensamblaje cosmético que comprende:

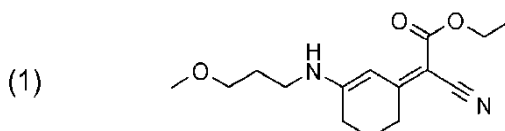
- 20 i) un recipiente que delimita uno o más compartimentos, estando dicho recipiente cerrado por un miembro de cierre y que opcionalmente no es hermético a las fugas; y
- ii) una composición de maquillaje y/o cuidado según la invención dispuesta dentro de dicho(s) compartimento(s).

El recipiente puede estar, por ejemplo, en forma de un frasco o una caja.

25 El miembro de cierre puede estar en forma de una tapa que comprende una caperuza montada de manera que sea capaz de moverse por traslación o por giro con respecto al recipiente que aloja dicha(s) composición (composiciones) de maquillaje y/o cuidado.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar la invención sin, sin embargo, ser de naturaleza limitante. En estos ejemplos, las cantidades de los componentes de composición se dan como porcentajes en peso con respecto al peso total de la composición.

Ejemplo A1: Preparación del compuesto (1)



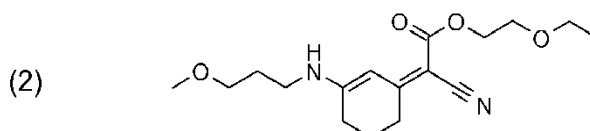
35 Se utilizaron 122,23 g de 3-[(3-metoxipropil)amino]-2-ciclohexen-1-ona con sulfato de dimetilo o alternativamente con sulfato de dietilo y se trataron con 75,45 g de cianoacetato de etilo en aproximadamente proporciones equimolares en presencia de una base y opcionalmente de un disolvente. Se usaron las siguientes combinaciones de base/disolvente:

Ejemplo	Base	Disolvente
Ejemplo A1.1	DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno)	dimetilacetamida
Ejemplo A1.2	triethylamina	isopropanol
Ejemplo A1.3	3-metoxipropilamina	isopropanol
Ejemplo A1.4	3-metoxipropilamina	alcohol terc-amílico
Ejemplo A1.5	3-metoxipropilamina	tolueno
Ejemplo A1.6	3-metoxipropilamina	dimetilformamida
Ejemplo A1.7	3-metoxipropilamina	sin disolvente

Ejemplo A1.8	N-morfolina	isopropanol
--------------	-------------	-------------

El fin de la reacción de alquilación se monitorizó, por ejemplo, mediante métodos tales como CCF, CG o HPLC. Se obtuvieron 162,30 g del compuesto (14) en forma de un aceite marrón. Después de la cristalización, el producto se obtuvo en forma de cristales amarillentos. Punto de fusión: 92,7 °C.

5 **Ejemplo A2: Preparación del compuesto (2)**

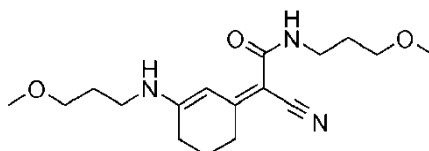


Se alquilaron 148,4 g de 3-[(3-metoxipropil)amino]-2-ciclohexen-1-ona con sulfato de dimetilo o alternativamente con sulfato de dietilo y se trataron con 130,00 g de cianoacetato de 2-etoxietilo en presencia de una base orgánica y un disolvente. Se usaron las siguientes combinaciones de base/disolvente:

Ejemplo	Base	Disolvente
Ejemplo A2.1	DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno)	dimetilacetamida
Ejemplo A2.2	triethylamina	isopropanol
Ejemplo A2.3	3-metoxipropilamina	isopropanol
Ejemplo A2.4	N-metilmorfolina	alcohol terc-amílico
Ejemplo A2.5	3-metoxipropilamina	tolueno
Ejemplo A2.6	3-metoxipropilamina	dimetilformamida
Ejemplo A2.7	3-metoxipropilamina	Sin disolvente

10

Ejemplo A3 (fuera de la invención): Preparación del compuesto (2Z)-2-ciano-N-(3-metoxipropil)-2-{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanamida descrito en la solicitud de patente no publicada PCT/EP2012/064 195



- 15 Se alquilaron 101,00 g de 3-[(3-metoxipropil)amino]-2-ciclohexen-1-ona con sulfato de dimetilo o alternativamente con sulfato de dietilo y se trataron con 86,00 g de 2-ciano-N-(3-metoxipropil)acetamida en aproximadamente proporciones equimolares en presencia de una base y opcionalmente de un disolvente.

Se usaron las siguientes combinaciones de base/disolvente:

Ejemplo	Base	Disolvente
Ejemplo A3.1	DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno)	dimetilacetamida
Ejemplo A3.2	triethylamina	isopropanol
Ejemplo A3.3	3-metoxipropilamina	isopropanol
Ejemplo A3.4	3-metoxipropilamina	alcohol terc-amílico
Ejemplo A3.5	3-metoxipropilamina	tolueno
Ejemplo A3.6	3-metoxipropilamina	dimetilformamida
Ejemplo A3.7	3-metoxipropilamina	sin disolvente

Se obtuvo el producto en bruto (2Z)-2-ciano-N-(3-metoxipropil)-2-{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanamida en forma de un aceite marrón oscuro. Después de la cromatografía sobre una columna de gel de sílice (eluyente: 99/1 de tolueno/metanol), se obtuvieron 81,8 g del producto en forma de cristales amarillentos.

Punto de fusión: 84,7-85,3 °C.

5 Ejemplos de formulación 1 a 4

Se prepararon las formulaciones 1 a 4.

Fase	Componentes	Formulación 1 (invención)	Formulación 2 (invención)
A	Agua	c.s.p. 100	c.s.p. 100
	Glicerol	5	5
	Trietanolamina	0,45	0,45
	EDTA disódico	0,1	0,1
	Copolímero de acrilodimetiltaurato de amonio/metacrilato de steareth-8 (Aristoflex SNC®)	0,5	0,5
	Poliacrilodimetiltauramida de amonio (Hostacerin AMPS® de Clariant)	0,4	0,4
	Goma xantana	0,2	0,2
B	Benzoato de 2-etilfenilo (X-Tend 226®)	30	30
	Compuesto (2)	0,5	2
	Estearato de glicerilo	0,5	0,5
	Alcohol	1	1
	Agentes conservantes	1	1
	Isohexadecano	1	1

Fase	Componentes	Formulación 3 (fuera de la invención)	Formulación 4 (fuera de la invención)
A	Agua	c.s.p. 100	c.s.p. 100
	Glicerol	5	5
	Trietanolamina	0,65	0,65
	EDTA disódico	0,1	0,1
	Cetilfosfato de potasio (Amphisol K®)	1	1
	Polímero reticulado de acrilatos/acrilato de alquilo C ₁₀₋₃₀ (Pemulen TR1®)	0,2	0,2
	Goma xantana	0,2	0,2
B	Benzoato de 2-etilfenilo (X-Tend 226®)	30	30
	Compuesto (2)	0,5	2
	Ácido esteárico	1,5	1,5
	Estearato de glicerilo (y) estearato de PEG-100	2,5	2,5

Fase	Componentes	Formulación 3 (fuera de la invención)	Formulación 4 (fuera de la invención)
	(Arlacel 165®)		
	Alcohol cetílico	0,5	0,5
	Alcohol cetearílico (y) cetearilglucósido (Montanov 68®)	2	2
	Dimeticona	0,5	0,5
	Agentes conservantes	1	1
	Isohexadecano	1	1

Método de preparación de emulsión:

- 5 Se prepararon la fase acuosa A y fase aceitosa B mezclando los materiales de partida con agitación mecánica a 80 °C. Una vez la disolución acuosa A y la disolución aceitosa B fueron macroscópicamente homogéneas, la emulsión se preparó introduciendo la fase B en la fase A con agitación usando un homogeneizador de rotor-estator a una velocidad de agitación de 4500 rpm durante 20 minutos. La emulsión se enfrió a temperatura ambiente. La emulsión final se caracterizó por gotas de entre 1 µm y 20 µm de tamaño.

Protocolo para evaluar la estabilidad de merocianina:

- 10 Se evaluó la estabilidad de las merocianinas en la formulación después del almacenamiento de las formulaciones durante 2 meses. Se estableció por ensayo de UPLC del contenido de merocianina residual después de 2 meses a 45 °C con respecto al contenido residual después de 2 meses a 4 °C. El porcentaje de degradación de merocianina se expresa como:

$$\text{Degradación}_{t_{2M}}(\%) = \frac{\text{Contenido de merocianina}_{t_{2M4^\circ\text{C}}} - \text{Contenido de merocianina}_{t_{2M45^\circ\text{C}}}}{\text{Contenido de merocianina}_{t_{2M4^\circ\text{C}}}} \times 100$$

Estabilidad química evaluada	Formulación 1 (invención)	Formulación 2 (invención)	Formulación 3 (fuera de la invención)	Formulación 4 (fuera de la invención)
Degradación de merocianina a $t_{2M45^\circ\text{C}}$ frente a $t_{2M4^\circ\text{C}}$ (%)	<1 %	<1 %	7,5 %	11,3 %

- 15 Los resultados de estabilidad química para los compuestos de merocianina en las formulaciones 1 y 2 de la invención son mejores que aquellos medidos para las formulaciones 3 y 4. Estos resultados demuestran que los sistemas emulsionantes que comprenden al menos un polímero anfífilico que comprende al menos una unidad de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico garantizan mejor estabilidad química de las merocianinas de la invención.

Ejemplos de formulación 5 y 6

- 20 Se prepararon las siguientes formulaciones:

Se comparó el compuesto (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 2-etoxietilo (2) de la invención con: el compuesto (2Z)-2-ciano-N-(3-metoxi-propil)-2-{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanamida según el Ejemplo A3 (fuera de la invención) el compuesto octil-5-N,N-dietilamino-2-fenilsulfonil-2,4-pentadienoato (fuera de la invención).

- 25 También se midieron el SPF *in vitro* y el índice de UVA_{PPD} *in vitro* de cada formulación.

Fase	Componentes	Formulación 5 (invención)	Formulación 6 (fuera de la invención)
A	Agua	c.s.p. 100	c.s.p. 100
	Mezcla de glicoles: Glicerol 6 % Glicol 2 % Pentilenglicol 3 %	11	11
	EDTA disódico	0,1	0,1
	Trietanolamina	0,4	0,4
	Ácido tereftalilidendialcanforsulfónico (Mexoryl SX®)	0,75	0,75
	Copolímero de estireno/acrilato (Sunspheres Powder® - Rohm & Haas)	3	3
	Copolímero de acriloldimetiltaurato de amonio/metacrilato de steareth-8 (Aristoflex SNC®)	0,5	0,5
	Poliacrilidimetiltauramida de amonio (Hostacerin AMPS® de Clariant)	0,4	0,4
	Goma xantana	0,2	0,2
B	Benzoato de 2-etilfenilo (X-Tend 226®)	11,5	11,5
	Isopropil-lauroil-sarcosinato (Eldew SL-205®)	0,5	0,5
	Triglicérido caprílico/cáprico	2,5	2,5
	Compuesto (2)	0,63	-
	(2Z)-2-ciano-N-(3- metoxipropil)-2-{3-[(3- metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1- iliden}etanamida	-	0,77
	Butilmetoxidibenzoilmetano (Avobenzon)	3	3
	Bis(etilhexiloxifenol)metoxifeniltriazina (Tinosorb S®)	4,5	4,5
	Drometrisol trisiloxano (Mexoryl XL®)	1	1
	Etilhexiltriazona (Uvinul T150®)	2	2
	Dióxido de titanio (e) hidróxido de aluminio (y) ácido esteárico (Microtitanium Dioxide MT-100 TV® - Tayca)	5	5
	Cera sintética (cera de polietileno - Cirebelle 303)	1	1
	Alcohol estearílico	1	1
	Isoestearato de glicerilo	0,5	0,5
	Antioxidante	0,5	0,5
	Agentes conservantes	0,9	0,9
C	Nailon + Talco	2	2
	Alcohol	5	5

Fase	Componentes	Formulación 7 (invención)	Formulación 8 (fuera de la invención)
A	Agua	c.s.p. 100	c.s.p. 100
	Glicerol	5,0	5,0
	EDTA disódico	0,1	0,1
	Ácido fenilbencimidazolsulfónico (Eusolex 232® de Merck)	1,0	1,0
	Trietanolamina	0,75	0,75
	Estearoilglutamato de disodio (Amisoft HS 21P® de Ajinomoto)	0,5	0,5
	Poliacrilamida (e) isoparafina C13-C14 (y) laureth-7 (Sepigel 305® de SEPPIC)	1,3	1,3
B	Benzoato de 2-etilfenilo (X-Tend 226)	5,55	5,55
	Compuesto (2)	0,63	-
	(2Z)-2-ciano-N-(3- metoxipropil)-2-{3- [(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanamida	-	0,77
	Octocrileno	2,0	2,0
	Butilmetoxidibenzoilmetano	2,0	2,0
	Salicilato de etilhexilo	4,0	4,0
	Dióxido de titanio (y) ácido esteárico (y) alúmina (UV Titan M 160®-Sachtleben)	0,5	0,5
	Antioxidante	0,2	0,2
	Agentes conservantes	1,05	1,05
	Alcohol cetílico (Lanette 16® de BASF)	0,5	0,5
	Alcohol behénico (Lanette 22® de BASF)	1,0	1,0
	Estearato de PEG-100 (Myrj S100-PA-(SG)® de Croda)	0,3	0,3
	Alcohol cetearílico (y) cetearilglucósido (Montanov 68®)	0,32	0,32
	Carbómero (Synthalen K® de 3V)	0,07	0,07
	Copolímero reticulado de acrilóildimetiltaurato de amonio/metacrilato de steareth-25 (Aristoflex HMS®)	0,5	0,5
C	Cera de politetrafluoroetileno (Ceridust 9205 F® de Clariant)	0,3	0,3
	Alcohol	2,0	2,0

Método de preparación de emulsiones:

- 5 Se prepararon la fase acuosa A y fase aceitosa B mezclando los materiales de partida con agitación mecánica a 80 °C. Una vez la disolución acuosa A y la disolución aceitosa B fueron macroscópicamente homogéneas, la emulsión se preparó introduciendo la fase B en la fase A con agitación usando un homogeneizador de rotor-estator a una velocidad de agitación de 4500 rpm durante 20 minutos. La emulsión se enfrió a temperatura ambiente antes de añadir, uno a uno, los componentes de la fase C. La emulsión final se caracterizó por gotas de entre 1 µm y 20 µm de tamaño.

Protocolo para evaluar la estabilidad de merocianina:

- 10 Se evaluó la estabilidad de las merocianinas en la formulación después del almacenamiento de las formulaciones durante 2 meses. Se estableció por ensayo de UPLC del contenido de merocianina residual después de 2 meses a 45 °C con respecto al contenido residual después de 2 meses a 4 °C. El porcentaje de degradación de merocianina se expresa como:

$$\text{Degradación}_{t_{2M}}(\%) = \frac{\text{Contenido de merocianina}_{t_{2M}4^{\circ}\text{C}} - \text{Contenido de merocianina}_{t_{2M}45^{\circ}\text{C}}}{\text{Contenido de merocianina}_{t_{2M}4^{\circ}\text{C}}} \times 100$$

Protocolo *in vitro* para evaluar la eficacia del cribado

- 15 Se determinó el factor de protección solar (SPF) según el método *in vitro* descrito por B.L. Difey en J. Soc. Cosmet. Chem. 40, 127-133 (1989). Las mediciones se llevaron a cabo usando un espectrofotómetro UV-1000S de la empresa Labesphere. Se extrae el valor "factor de protección *in vitro* estático (SPF)". Cada composición se aplica a una placa rugosa de PMMA en forma de un depósito uniforme y plano en una proporción de 1 mg/cm². Las mediciones del índice de PPD *in vitro* se toman bajo las mismas condiciones usando un espectrofotómetro UV-1000S de la empresa Labesphere. Se extrae el valor índice de "UV-A_{ppd} (espectro de acción de oscurecimiento de pigmento persistente)". Cada composición se aplica a una placa rugosa de PMMA, en forma de un depósito uniforme y plano en una proporción de 1 mg/cm².

Mediciones obtenidas	Formulación 5 (invención)	Formulación 6 (fuera de la invención)	Formulación 7 (invención)	Formulación 8 (fuera de la invención)
SPF <i>in vitro</i>	164 ± 23	162 ± 25	14,9 ± 1,0	16,8 ± 1,2
UVA _{ppd} <i>in vitro</i>	111 ± 18	112 ± 18	12,1 ± 0,7	13,6 ± 0,9
Degradación de merocianina a t _{2M} 45 °C frente a t _{2M} 4 °C (%)	4 %	36 %	4 %	40 %

- 25 Los resultados de estabilidad muestran que la merocianina de la invención (compuesto (2)), formulada en las composiciones 5 y 7 emulsionadas de la invención, es químicamente más estable que la merocianina fuera de la invención (2Z)-2-ciano-N-(3-metoxipropil)-2-{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanamida en las composiciones 6 y 8 emulsionadas.

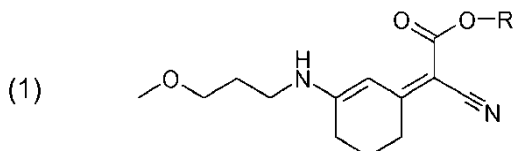
REIVINDICACIONES

1. Composición cosmética o dermatológica en forma de emulsión, que comprende, en un vehículo fisiológicamente aceptable:

a) al menos una fase acuosa, y

5 b) al menos una fase aceitosa, y

c) al menos un compuesto de merocianina de fórmula (1) o una de las formas de isómeros geométricos E/E o E/Z del mismo:



en la que:

10 R es un grupo alquilo C₁-C₂₂, un grupo alquenilo C₂-C₂₂, un grupo alquinilo C₂-C₂₂, un grupo cicloalquilo C₃-C₂₂ o un grupo cicloalquenilo C₃-C₂₂, estando dichos grupos posiblemente interrumpidos con uno o más O, y

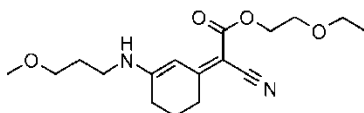
d) al menos un sistema emulsionante que contiene al menos un polímero anfílico que comprende al menos una unidad de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico.

15 2. Composición según la reivindicación 1, en la que el (los) compuesto(s) de merocianina se eligen de aquellos en los que R es un alquilo C₁-C₂₂, que pueden interrumpirse con uno o más O.

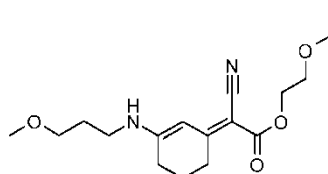
3. Composición según la reivindicación 1 o 2, en la que el (los) compuesto(s) de merocianina se eligen de los siguientes compuestos, y también las formas de isómeros geométricos E/E o E/Z de los mismos:

1		4	
2		5	
3		6	

20 4. Composición según la reivindicación 3, en la que el compuesto de merocianina es (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 2-etoxietilo (2) en su configuración geométrica E/Z que tiene la siguiente estructura:



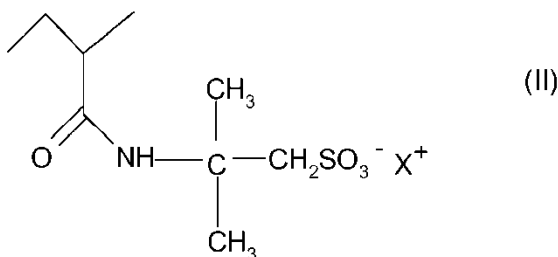
y/o en su configuración geométrica E/E que tiene la siguiente estructura:



5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el (los) compuesto(s) de merocianina de fórmula (1) están presentes en una concentración que oscila del 0,1 % al 10 % en peso y preferencialmente del 0,2 % al 5 % en peso con respecto al peso total de la composición.

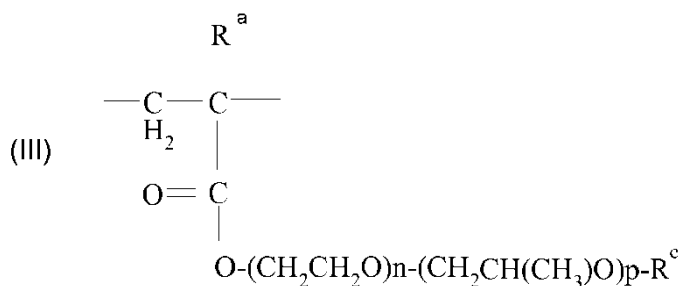
6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el polímero anfifílico que comprende al menos una unidad de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico es un polímero reticulado o no reticulado que consiste en:

10 a) unidades de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS®) de la fórmula (II) a continuación:



en la que X es un protón, un catión de metal alcalino, un catión de metal alcalinotérreo o un ión amonio; y

b) unidades de la fórmula (III) a continuación:



15 en la que n y p, independientemente entre sí, indican varios moles y oscilan de 0 a 30, preferentemente de 1 a 25 y más preferencialmente de 3 a 20, con la condición de que n + p sea inferior o igual a 30, preferentemente inferior a 25 y mejor todavía inferior a 20; R^a indica un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, preferentemente metilo, y R^c indica un alquilo lineal o ramificado que contiene de 7 a 22 átomos de carbono y preferentemente de 12 a 22 átomos de carbono.

20 7. Composición según la reivindicación 6, en la que, en la fórmula (II), el catión X indica sodio o amonio.

8. Composición según la reivindicación 6 o 7, en la que el monómero de fórmula (III) se elige de:

- ésteres de ácido (met)acrílico y de un alcohol graso C₁₀-C₁₈ polioxietilenado con 8 moles de óxido de etileno,
- ésteres de ácido (met)acrílico y de un oxoalcohol graso C₁₁ polioxietilenado con 8 moles de óxido de etileno,
- ésteres de ácido (met)acrílico y de un alcohol graso C₁₂-C₁₄ polioxietilenado con 7 moles de óxido de etileno,
- ésteres de ácido (met)acrílico y de un alcohol graso C₁₂-C₁₄ polioxietilenado con 11 moles de óxido de etileno,
- ésteres de ácido (met)acrílico y de un alcohol graso C₁₆-C₁₈ polioxietilenado con 8 moles de óxido de etileno,

- ésteres de ácido (met)acrílico y de un alcohol graso $C_{16}-C_{18}$ polioxietilenado con 15 moles de óxido de etileno,
 - ésteres de ácido (met)acrílico y de un alcohol graso $C_{16}-C_{18}$ polioxietilenado con 11 moles de óxido de etileno,
 - ésteres de ácido (met)acrílico y de un alcohol graso $C_{16}-C_{18}$ polioxietilenado con 20 moles de óxido de etileno,
 - ésteres de ácido (met)acrílico y de un alcohol graso $C_{16}-C_{18}$ polioxietilenado con 25 moles de óxido de etileno,
 - 5 - ésteres de ácido (met)acrílico y de un alcohol graso $C_{18}-C_{22}$ polioxietilenado con 25 moles de óxido de etileno y/o de un isoalcohol graso $C_{16}-C_{18}$ polioxietilenado con 25 moles de óxido de etileno.
9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en la que el polímero anfílico que comprende al menos una unidad de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico se elige de:
- 10 - los productos no reticulados para los que $p = 0$, $n = 7$ o 25 , R^a indica un metilo y R^c representa una mezcla de alquilo $C_{12}-C_{14}$ o $C_{16}-C_{18}$,
 - los productos reticulados para los que $p = 0$, $n = 8$ o 25 , R^a indica un metilo y R^c representa una mezcla de alquilo $C_{16}-C_{18}$.
10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en la que el polímero anfílico que comprende al menos una unidad de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico se elige de:
- 15 - un copolímero no reticulado de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico y de un metacrilato de alquilo $C_{12}-C_{14}$ polietoxilado con 25 moles de óxido de etileno (copolímero de acriloldimetiltaurato de amonio/metacrilato de laureth-7),
 - un copolímero reticulado de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico y de metacrilato de estearilo polietoxilado con 25 moles de óxido de etileno (polímero reticulado de acriloldimetiltaurato de amonio/metacrilato de steareth-25),
 - 20 - un copolímero no reticulado de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico y de un metacrilato de alquilo C_{16}/C_{18} polietoxilado con 8 moles de óxido de etileno (copolímero de acriloldimetiltaurato de amonio/metacrilato de steareth-8),
 - un copolímero reticulado de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico y de metacrilato de behenilo polietoxilado con 25 moles de óxido de etileno (copolímero reticulado de acriloldimetiltaurato de amonio/metacrilato de beheneth-25), y mezclas de los mismos.
- 25 11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en la que el polímero anfílico que comprende al menos una unidad de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico es un copolímero de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico y de un metacrilato de alquilo $C_{16}-C_{18}$ que comprende de 6 a 25 moles de óxido de etileno.
- 30 12. Composición según la reivindicación 11, en la que el polímero anfílico que comprende al menos una unidad de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico es un copolímero de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico y de un metacrilato de alquilo $C_{16}-C_{18}$ que comprende de 6 a 10 moles de óxido de etileno, para la que la proporción molar de unidades de metacrilato de alquilo $C_{16}-C_{18}$ (unidades (II)) oscila del 2 % al 15 % y mejor todavía del 5 % al 10 %, e incluso más particularmente un copolímero de ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico y de una sal de amonio de ácido metacrílico y de alcohol estearílico oxietilenado que comprende 8 moles de óxido de etileno y que comprende una proporción molar de unidades de metacrilato de alquilo del 7,35 % (copolímero de acriloldimetiltaurato de amonio/metacrilato de steareth-8).
- 35 13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición está en forma de una emulsión de aceite en agua o una emulsión de agua en aceite y más particularmente en forma de una emulsión de aceite en agua.
- 40 14. Proceso cosmético no terapéutico para el cuidado y/o maquillaje de un material de queratina, que comprende la aplicación, a la superficie de dicho material de queratina, de al menos una composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 45 15. Proceso cosmético no terapéutico para limitar el oscurecimiento de la piel y/o mejorar el color y/o la uniformidad de la tez, que comprende la aplicación, a la superficie de la piel, de al menos una composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 50 16. Proceso cosmético no terapéutico para prevenir y/o tratar los signos del envejecimiento de un material de queratina, que comprende la aplicación, a la superficie del material de queratina, de al menos una composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes