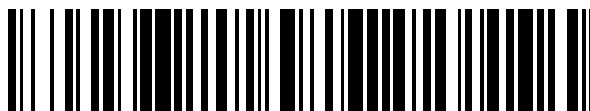


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 045**

51 Int. Cl.:

<b>A61K 8/41</b>	(2006.01) <b>A61K 8/04</b>	(2006.01)
<b>A61Q 17/04</b>	(2006.01) <b>A61K 8/42</b>	(2006.01)
<b>A61K 8/89</b>	(2006.01)	
<b>A61K 8/06</b>	(2006.01)	
<b>A61K 8/35</b>	(2006.01)	
<b>A61K 8/49</b>	(2006.01)	
<b>A61K 8/40</b>	(2006.01)	
<b>A61K 8/368</b>	(2006.01)	
<b>A61K 8/46</b>	(2006.01)	
<b>A61K 8/898</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.01.2014 PCT/EP2014/051032**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2014 WO14111574**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2014 E 14700925 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 2945605**

54 Título: **Composición cosmética o dermatológica que comprende una merocianina, un agente de filtro UVB orgánico y un agente de filtro UVA orgánico adicional**

30 Prioridad:

21.01.2013 FR 1350492  
 21.01.2013 FR 1350493  
 21.01.2013 FR 1350494  
 20.02.2013 US 201361767025 P  
 21.02.2013 US 201361767304 P  
 21.02.2013 US 201361767354 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.12.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROUDOT, ANGELINA y**  
**CANDAU, DIDIER**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

Observaciones :

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

**ES 2 693 045 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**

Composición cosmética o dermatológica que comprende una merocianina, un agente de filtro UVB orgánico y un agente de filtro UVA orgánico adicional

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

- a) al menos una fase oleosa, y
- b) al menos un compuesto de merocianina de la fórmula (1) definida más adelante en la presente, y
- c) al menos un agente de filtro UVB orgánico elegido de:
  - 10 i) un agente de filtro UVB orgánico lipófilo líquido
  - ii) un agente de filtro UVB orgánico hidrófilo
  - iii) un agente de filtro UVB de triazina, y
  - iv) mezclas de éstos; y
- d) al menos un agente de filtro UVA orgánico diferente de dicho compuesto de merocianina;
- e) al menos una fase acuosa;

15 cuando dicho agente de filtro UVB es líquido y lipófilo, dicha composición contiene menos de 2% en peso de ciclohexasiloxano con respecto al peso total de la composición, excluyendo una emulsión W/O particular como se define en la presente reivindicación 1.

20 Otro objeto de la presente invención consiste en un proceso cosmético no terapéutico para cuidar y/o maquillar un material de queratina, que comprende la aplicación, a la superficie del material de queratina, de al menos una composición de acuerdo con la invención como se define 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 la uniformidad del cutis, que comprende la aplicación, a la superficie del material de queratina, de al menos una composición como se define previamente.

25 La invención también se refiere a un proceso cosmético no terapéutico para prevenir y/o tratar los signos de 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 previamente.

30 Se conoce que la radiación con longitudes de onda de entre 280 nm y 400 nm permite el bronceado de la epidermis humana y que las radiaciones con longitudes de onda de entre 280 y 320 nm, conocidas como rayos UV-B, perjudican el desarrollo de un bronceado natural. La exposición también es susceptible de provocar un cambio perjudicial en las propiedades biomecánicas de la epidermis, que se refleja por la aparición de arrugas, conduciendo a envejecimiento prematuro de la piel.

35 También se conoce que los rayos UV-A con longitudes de onda de entre 320 y 400 nm penetran más profundamente en la piel que los rayos UV-B. Los rayos UV-A provocan oscurecimiento inmediato y persistente de la piel. La exposición diaria a rayos UVA, aun durante corta duración, bajo condiciones normales puede dar como resultado daño a las fibras de colágeno y la elastina, lo que se refleja por una modificación en el micro-relieve de la piel, la aparición de arrugas y pigmentación desigual (puntos café, carencia de uniformidad del cutis).

De esta manera, la protección contra rayos UVA y UVB es necesaria. Un producto fotoprotector eficiente debe proteger contra rayos tanto UVA como UVB.

40 Hasta la fecha se han propuesto muchas composiciones fotoprotectoras para superar los efectos inducidos por la radiación UVA y/o UVB. En general contienen agentes orgánicos y/o minerales de filtro UV, que funcionan de acuerdo con su propia naturaleza química y de acuerdo con sus propias propiedades mediante absorción, reflexión o dispersión de la radiación UV. En general contienen mezclas de agentes orgánicos liposolubles de filtro y/o agentes solubles en agua de filtro UV en combinación con pigmentos de óxidos metálicos, tal como dióxido de titanio u óxido de zinc.

45 Hasta la fecha se han propuesto muchas composiciones cosméticas para limitar el oscurecimiento de la piel y para mejorar el color y la uniformidad del cutis. Es bien conocido en el campo de productos antisolares que estas composiciones se pueden obtener al usar agentes de filtro UV, y en particular agentes de filtro UVB. Ciertas composiciones también pueden contener agentes de filtro UVA. Este sistema de filtro debe cubrir protección UVB con el fin de limitar y controlar la neosíntesis de melanina, lo que promueve la pigmentación total, pero también debe

cubrir protección UVA para limitar y controlar la oxidación de la melanina ya existente que conduce a oscurecimiento del color de la piel.

5 Sin embargo, es extremadamente difícil encontrar una composición que contenga una combinación particular de agentes de filtro UV que será especialmente adecuada para mejorar la calidad de la piel con respecto tanto al color como a sus propiedades de elasticidad mecánica. Esta mejora se busca en particular en la piel ya pigmentada para no incrementar la carga pigmentaria de melanina o la estructura de la melanina ya presente en la piel.

10 De hecho, la mayoría de los agentes orgánicos de filtro UV consisten en compuestos aromáticos que absorben en el intervalo de longitudes de onda entre 280 y 370 nm. Además de su poder para filtrar la luz solar, los compuestos fotoprotectores deseados también deben 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 filtro UV. También deben ser incoloros o al menos tener un color que sea cosméticamente aceptable por el consumidor.

15 Una de las desventajas principales conocidas hasta la fecha de estas composiciones antisolares es que sus sistemas para filtrar la radiación UVA y UVB son insuficientemente efectivos contra rayos UV y en particular contra rayos UVA largos con longitudes de onda más allá de 370 nm, con el fin de controlar la pigmentación foto-inducida y su evolución por medio de un sistema de filtro UV en el espectro UV completo.

20 Los filtros UVB orgánicos lipófilos líquidos son particularmente ventajosos puesto que no requieren disolventes para disolverlos en aceites habitualmente usados en las composiciones antisolares. Estos agentes de filtro UVB líquidos se eligen principalmente de compuestos  $\beta,\beta$ -difenilacrilato tal como octocrileno, compuestos de salicilato tal como homosalato y salicilato de etilhexilo, y compuestos de cinamato tal como metoxicinamato de etilhexilo.

Los sistemas de filtro UVA y UVB que contienen estos agentes de filtro UVB orgánicos líquidos combinados con agentes de filtro UVA orgánicos comúnmente usados no dan sin embargo alta protección UV sobre el intervalo de 280 a 400 nm.

25 Los agentes de filtro UVB orgánicos hidrófilos son particularmente ventajosos puesto que se pueden disolver en la fase acuosa y de esta manera limitar la cantidad de aceites habitualmente usados en las composiciones antisolares. Entre los agentes de filtro UVB hidrófilos comúnmente usados, se puede hacer mención de compuestos de fenilbencimidazol, tal como ácido fenilbencimidazolsulfónico especialmente vendido bajo el nombre comercial Eusolex 232 por Merck.

30 Los sistemas de filtro UVA y UVB que contienen estos agentes de filtro UVB orgánicos hidrófilos combinados con los agentes de filtro UVA orgánicos comúnmente usados no dan sin embargo amplia protección UV sobre el intervalo de 280 a 400 nm.

35 Los agentes de filtro UVB de triazina son particularmente ventajosos por sus satisfactorias propiedades de absorción de rayos UVB. Se describen en las patentes US 4 724 137, EP 0 517 104, EP 0 570 838, EP 0 796 851 y EP 0 775 698. Los productos que se conocen de manera particular incluyen el derivado 2,4,6-tris[p-(2'-etilhexil-1'-oxicarbonil)anilino]-1,3,5-triazina, que se vende especialmente bajo el nombre comercial Uvinul T 150 por la compañía BASF, y 2-[(p-(terc-butilamido)anilino)-4,6-bis[(p-(2'-etilhexil-1'-oxicarbonil)anilino)-1,3,5-triazina o dietilhexil butamido triazona (nombre INCI), vendido bajo el nombre comercial Uvasorb HEB por Sigma 3V.

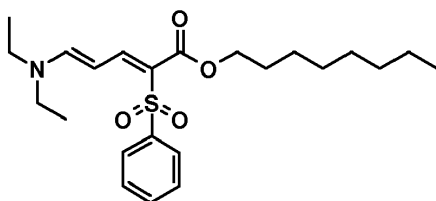
40 Los compuestos de merocianina se conocen en la patente US 4 195 999, solicitud de patente WO2004/006878, solicitudes de patente WO2008/090066, WO2011/113718, WO2009/027258, WO2013010590, WO2013/011094, WO2013/011480, y los documentos IP COM JOURNAL N° 000179675D publicado el 23 de febrero de 2009, IP COM JOURNAL N° 000182396D publicado el 29 de abril, IP COM JOURNAL N° 000189542D publicado el 12 de noviembre de 2009, IP COM Journal N° IPCOM000011179D publicado el 03/04/2004.

Algunos de estos compuestos pueden mostrar las siguientes desventajas:

- 45
- solubilidad relativamente insatisfactoria en los disolventes usuales y en particular en sustancias grasas tales como aceites, lo que puede requerir un proceso laborioso de formulación y/o puede dar como resultado desventajas cosméticas tales como efecto graso en la aplicación;
  - una estabilidad química satisfactoria y/o fotoestabilidad satisfactoria,
  - producen un color capaz de disuadir al consumidor de usar una composición cosmética o dermatológica que los contiene.

50 Los sistemas de filtro UVA y UVB que consisten en

(1) algunos de estos agentes de filtro de merocianina como el compuesto 5-N,N-dietilamino-2-fenisulfonil-2,4-pentadienoato de octilo que corresponde al compuesto MC172 de la estructura



(2) al menos un filtro UVB lipófilo líquido orgánico y/o un filtro UVB hidrófilo orgánico y/o un filtro UVB de triazina, y (3) al menos un filtro UVA orgánico comúnmente usado no siempre hace posible dar amplia protección UV sobre el intervalo de 280 a 400 nm, y especialmente obtener una absorbancia observable hasta una longitud de onda de 400 nm inclusive.

De esta manera, sigue existiendo la necesidad de encontrar un nuevo sistema de filtro UVA y UVB en base a (1) al menos un compuesto de merocianina, (2) al menos un agente de filtro UVB que es un filtro UVB lipófilo líquido orgánico y/o un filtro UVB hidrófilo orgánico y/o un filtro UVB del tipo triazina y al menos un filtro UVA orgánico, que es fotoestable y que asegura protección completa contra rayos UV desde 280 a 400 nm, especialmente que tiene absorbancia notable que varía hasta una longitud de onda de 400 nm inclusive, de una manera que es estable con el paso del tiempo y a altas temperaturas, sin las desventajas como se define anteriormente.

El solicitante ha encontrado, de manera sorprendente, que este objetivo se puede lograr al usar a) al menos un filtro UVB lipófilo líquido orgánico y/o al menos un filtro UVB hidrófilo orgánico y/o al menos un filtro UVB de triazina, b) una merocianina particular de la fórmula (1) que se definirá en detalle más adelante en la presente, y c) al menos un filtro UVA orgánico diferente de la merocianina.

Adicionalmente, los compuestos de merocianina de la fórmula (1) más adelante en la presente presentan de manera sorprendente la ventaja de que están significativamente menos coloreados que los compuestos de merocianina como se describe en la solicitud WO2008/090066 como el compuesto MC11, también llamado MC03 en la solicitud WO2009/027258.

Estos descubrimientos forman la base de la presente invención.

De esta manera, de acuerdo con uno de los objetos de la presente invención, ahora se propone una composición cosmética o dermatológica, que comprende, en un soporte fisiológicamente aceptable:

- a) al menos una fase oleosa, y
- b) al menos un compuesto de merocianina de la fórmula (1) definida más adelante en la presente, y
- c) al menos un agente de filtro UVB orgánico elegido de:
  - i) un agente de filtro UVB orgánico lipófilo líquido
  - ii) un agente de filtro UVB orgánico hidrófilo
  - iii) un agente de filtro UVB de triazina, y
  - iv) mezclas de éstos; y
- d) al menos un agente de filtro UVA orgánico diferente del mencionado compuesto de merocianina,
- e) al menos una fase acuosa;

cuando el mencionado agente de filtro UVB es líquido y lipófilo, la mencionada composición contiene menos de 2% en peso de ciclohexasiloxano con respecto al peso total de la composición, excluyendo una emulsión W/O particular como se define en la presente reivindicación 1.

Otro objeto de la presente invención consiste en una composición para uso en un método para cuidar y/o maquillar un material de queratina, que comprende la aplicación a la superficie de dicho material de queratina de al menos una composición de acuerdo con la invención como se define anteriormente.

La invención también se refiere a una composición para uso en un método para limitar el oscurecimiento de la piel y/o para mejorar el color y/o la uniformidad del cutis, que comprende la aplicación, a la superficie del material de queratina, de al menos una composición como se define previamente.

La invención también se refiere a una composición para uso en un método para prevenir y/o tratar los signos de 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 previamente.

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

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

- 5 La expresión "fisiológicamente aceptable" significa compatible con la piel y/o sus tegumentos, que tiene un color, olor y sensación agradables, y que no provoca ninguna incomodidad inaceptable (escozor, tirantez o enrojecimiento) propensa a desalentar que el consumidor use esta composición.

- 10 La expresión "agente de filtro UVB orgánico lipófilo líquido" significa cualquier molécula química orgánica que sea capaz de absorber al menos rayos UVB en el intervalo de longitudes de onda entre 280 y 320 nm; estando la mencionada molécula en forma líquida a temperatura ambiente (20-25°C) y a presión atmosférica (760 mmHg) y capaz de ser disuelta completamente en forma molecular en una fase grasa líquida o de ser disuelta en forma coloidal (por ejemplo, en forma micelar) en una fase grasa líquida.

- 15 La expresión "agente de filtro UVB orgánico hidrófilo" significa cualquier molécula química orgánica que sea capaz de absorber al menos rayos UVB en el intervalo de longitudes de onda entre 280 y 320 nm; siendo dicha molécula capaz de ser disuelta completamente en forma molecular en una fase acuosa o de ser disuelta en forma coloidal (por ejemplo, en forma micelar) en una fase acuosa.

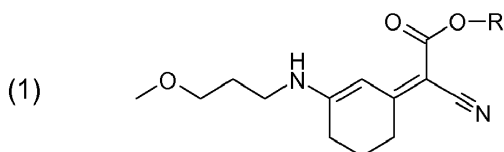
La expresión "agente de filtro UVA orgánico" significa cualquier molécula química orgánica que es capaz de absorber al menos rayos UVA en el intervalo de longitudes de onda entre 320 y 400 nm; siendo también dicha molécula capaz de absorber rayos UVB en el intervalo de longitudes de onda entre 280 y 320 nm.

- 20 La expresión "entre X e Y" significa el intervalo de valores que también incluye los límites X e Y.

De acuerdo con la invención, el término "prevenir" o "prevención" significa reducir el riesgo de aparición o desacelerar la aparición de un fenómeno dado, a saber, de acuerdo con la presente invención, los signos de envejecimiento de un material de queratina.

#### MEROCIANINAS

- 25 De acuerdo con la presente invención, los compuestos de merocianina de acuerdo con la invención corresponden a la fórmula (1) posterior, y también las formas de isómeros geométricos E/E o E/Z de los mismos:



en la cual:

- 30 R es un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, un grupo alquenilo de C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>, un grupo alquinilo de C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>, un grupo cicloalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub> o un grupo cicloalquenilo de C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>, estando dichos estos grupos posiblemente sustituidos con uno o más O.

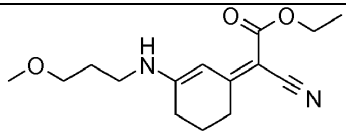
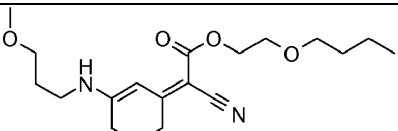
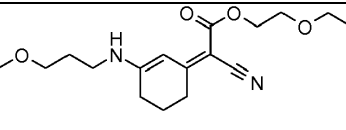
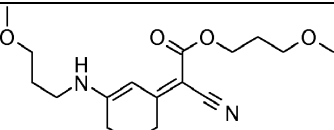
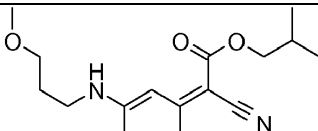
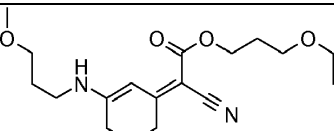
Los compuestos de merocianina de la invención pueden estar en sus formas de isómeros geométricos E/E o E/Z.



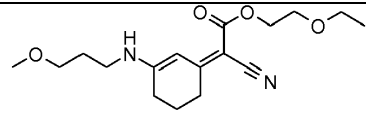
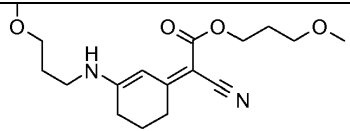
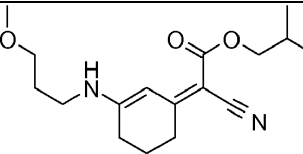
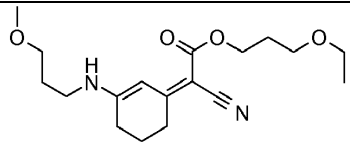
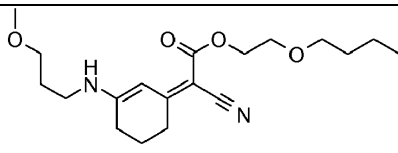
Los compuestos preferenciales de la fórmula (1) son aquellos en los cuales:

R es un alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, que puede estar interrumpido con uno o más O.

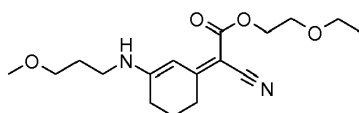
- 35 Entre los compuestos de la fórmula (1), se hará uso más particularmente de aquellos elegidos de los siguientes compuestos, y también las formas de isómeros geométricos E/E o E/Z de los mismos:

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

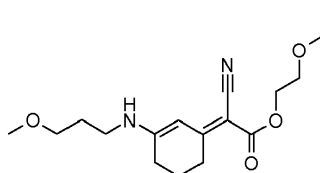
De acuerdo con un modo particular de la invención, se hará uso de aquellos elegidos de los siguientes compuestos y también las formas de isómeros geométricos E/E o E/Z de los mismos:

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

5 De acuerdo con 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:



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

10 Los compuestos de la fórmula (1) se pueden preparar de acuerdo con los protocolos descritos en la solicitud de patente WO 2007/071 582, en IP.com Journal (2009), 9(5A), 29-30 IPCOM000182396D bajo el título "Procedimiento para producir compuestos de 3-amino-2-ciclohexan-1-ilideno" 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.

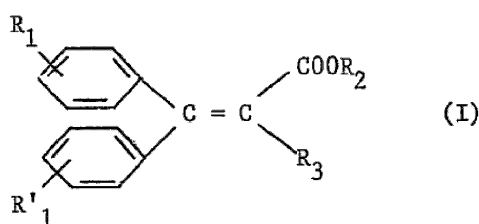
#### AGENTES DE FILTRO UVB ORGÁNICOS LIPÓFILOS LÍQUIDOS

Los agentes de filtro UVB orgánicos líquidos que se pueden usar de acuerdo con la invención se eligen de manera preferente de:

- compuestos de  $\beta,\beta$ -difetilacrilato lipófilos líquidos
- 15 - compuestos de salicilato lipófilos líquidos
- compuestos de cinamato lipófilos líquidos
- y mezclas de éstos.

#### a) Compuestos de $\beta,\beta$ -difetilacrilato

20 Entre los agentes de filtro UVB lipófilos líquidos orgánicos que se pueden usar de acuerdo con la invención, se puede hacer mención de los compuestos de  $\beta,\beta$ -difetilacrilato o  $\alpha$ -ciano- $\beta,\beta$ -difetilacrilato de alquilo lipófilos líquidos de la fórmula (1) a continuación:



en la cual  $R_1$  a  $R_3$  pueden tomar los siguientes significados:

- 25 -  $R_1$  y  $R'_1$ , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alcoxi de  $C_1$ - $C_8$  de cadena lineal o ramificada o un radical alquilo de  $C_1$ - $C_4$  de cadena lineal o ramificada,
- estando  $R_1$  y  $R'_1$ , en la posición meta o para;
- $R_2$  representa un radical alquilo de  $C_1$ - $C_{12}$  de cadena lineal o ramificada;
- $R_3$  representa un átomo de hidrógeno o un radical CN.

30 Entre los radicales alcoxi de  $C_1$ - $C_8$  de cadena lineal o ramificada, los ejemplos que se pueden mencionar incluyen radicales metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi, terc-butoxi, n-amiloxi, isoamiloxi, neopentiloxi, n-hexiloxi, n-heptiloxi, n-octiloxi y 2-etilhexiloxi.

Entre los radicales alquilo de  $C_1$ - $C_4$  de cadena lineal o ramificada, se puede hacer mención más particularmente de radicales metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y terc-butilo. Entre los radicales alquilo de  $C_1$ - $C_{12}$ , los

ejemplos que se pueden mencionar, además de aquellos mencionados anteriormente, incluyen radicales n-amilo, isoamilo, neopentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, decilo y laurilo.

Entre los compuestos de la fórmula general (1), los siguientes compuestos son más particularmente preferidos:

$\alpha$ -ciano- $\beta,\beta$ -difenilacrilato de 2-etilhexilo,

5  $\alpha$ -ciano- $\beta,\beta$ -difenilacrilato de etilo, tal como Etocrylene vendido especialmente bajo el nombre comercial Uvinul N35® por BASF,

$\beta,\beta$ -difenilacrilato de 2-etilhexilo,

$\beta,\beta$ -bis(4'-metoxifenil)acrilato de etilo.

10 Entre los compuestos de la fórmula general (1), el compuesto 2-ciano-3,3-difenilacrilato de 2-etilhexilo, u octocrileno, especialmente vendido bajo el nombre comercial Uvinul N539 por BASF, es aún más particularmente preferido.

b) Compuestos de salicilato

Entre los compuestos de salicilato lipófilos líquidos que se pueden usar de acuerdo con la invención, se puede hacer mención de:

- Homosalato, vendido bajo el nombre Eusolex HMS por Rona/EM Industries,

15 - Salicilato de etilhexilo, vendido bajo el nombre de Neo Heliopan OS por Symrise,

c) Compuestos de cinamato

Entre los compuestos de cinamato lipófilos líquidos que se pueden usar de acuerdo con la invención, se puede hacer mención de:

20 - Metoxicinamato de etilhexilo, vendido especialmente bajo el nombre comercial Parsol MCX por DSM Nutritional Products,

- Metoxicinamato de isopropilo,

- Metoxicinamato de isoamilo, vendido bajo el nombre comercial Neo Heliopan E 1000 por Symrise.

Entre los agentes de filtro UVB lipófilos líquidos de acuerdo con la invención, se hará uso más particularmente de los compuestos elegidos de:

25 - Octocrileno

- Homosalato,

- Salicilato de etilhexilo

- Metoxicinamato de etilhexilo, y mezclas de éstos.

30 Entre estos agentes de filtro UVB lipófilos líquidos, se hará uso más preferencialmente de los compuestos elegidos de:

- Octocrileno

- Salicilato de etilhexilo, y mezclas de éstos, y de manera aún más particular octocrileno.

35 Los agentes de filtro UVB lipófilos líquidos de acuerdo con la invención están preferentemente presentes en las composiciones de acuerdo con la invención en una concentración que varía de 0,1% a 40% en peso, de manera preferente de 0,2% a 25% en peso, y de manera aún más preferente de 0,5% a 15% en peso con respecto al peso total de la composición.

#### AGENTES DE FILTRO UVB ORGÁNICOS HIDRÓFILOS

Los agentes de filtro UVB orgánicos hidrófilos se eligen especialmente de:

- derivados cinámicos hidrófilos tal como ácido ferúlico o ácido 3-metoxi-4-hidroxicinámico;

40 - compuestos de bencilidenalcanfor hidrófilos;

- compuestos de fenilbencimidazol hidrófilos;



- compuestos p-aminobenzoicos (PABA) hidrófilos;
- compuestos salicílicos hidrófilos;
- y mezclas de éstos.

5 Como ejemplos de agentes de filtro UVB orgánicos hidrófilos, se puede hacer mención de aquellos representados más adelante en la presente bajo su nombre INCI:

Compuestos para-aminobenzoicos:

PABA,

PEG-25 PABA, vendido bajo el nombre Uvinul P 25® por BASF.

Compuestos salicílicos:

- 10 Salicilato de dipropilenglicol, vendido bajo el nombre Dipsal® por Scher,  
Salicilato de TEA, vendido bajo el nombre Neo Heliopan TS® por Symrise.

Compuestos de bencilidenalcanfor:

Ácido bencilidenalcanfosulfónico, vendido bajo el nombre Mexoryl SL® por Chimex,

Metosulfato de canfobenzalconio, vendido bajo el nombre Mexoryl SO® por Chimex.

- 15 Compuestos de fenilbencimidazol:

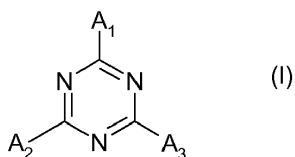
Ácido fenilbencimidazol-sulfónico, vendido en particular bajo el nombre comercial Eusolex 232® por Merck.

Se hará uso más particularmente del agente de filtro ácido fenilbencimidazol-sulfónico, vendido especialmente bajo el nombre comercial Eusolex 232® por Merck.

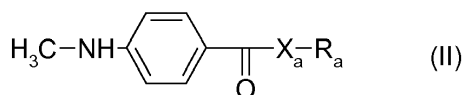
- 20 El agente o agentes de filtro UVB hidrófilos pueden estar presentes en las composiciones de acuerdo con la invención en contenidos que varían desde 0,1% a 15% en peso, y de manera preferente que varían desde 0,2% a 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

AGENTE DE FILTRO UVB DE TRIAZINA

Entre los agentes de filtro UVB de triazina acuerdo con la invención, se puede hacer mención de los derivados de 1,3,5-triazina de la fórmula (1) a continuación

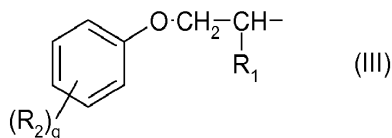


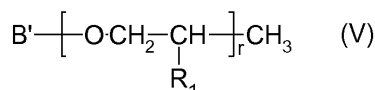
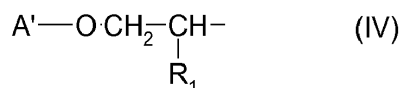
- 25 en la que los radicales  $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_3$ , que pueden ser idénticos o diferentes, se eligen de los grupos de la fórmula (II):



en la que:

- $X_a$ , que pueden ser idénticos o diferentes, representan oxígeno o un radical -NH-;
- 30 -  $R_a$ , que pueden ser idénticos o diferentes, se eligen de un radical alquilo de  $C_1$ - $C_{18}$  lineal o ramificado; un radical cicloalquilo de  $C_5$ - $C_{12}$  opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo de  $C_1$ - $C_4$ ; un radical polioxietileno que comprende de 1 a 6 unidades de óxido de etileno y en el que el grupo OH terminal está metilado; un radical de la fórmula (III), (IV) o (V) a continuación:





en la que

- $R_1$  es hidrógeno o un radical metilo;
- 5 -  $R_2$  es un radical alquilo de  $C_1-C_9$ ;
- $q$  es un número entero que varía de 0 a 3;
- $r$  es un número entero que varía de 1 a 10;
- $A'$  es un radical alquilo de  $C_4-C_8$  o un radical cicloalquilo de  $C_5-C_8$ ;
- 10 -  $B'$  se elige de: un radical alquilo de  $C_1-C_8$  lineal o ramificado; un radical cicloalquilo de  $C_5-C_8$ ; un radical arilo opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo de  $C_1-C_4$ ;

entendiéndose que cuando  $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_3$  son idénticos y  $X_a$  representa un átomo de oxígeno, entonces  $R_a$  representa un radical alquilo de  $C_6-C_{18}$  ramificado.

Una primera familia más particularmente preferida de derivados de 1,3,5-triazina de la fórmula (I) es aquella descrita especialmente en el documento EP-A-0 517 104, que corresponde a las 1,3,5-triazinas de la fórmula (I) en la que  $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_3$  son de la fórmula (II) y tienen las siguientes características:

- uno o dos radicales  $X_a-R_a$  representan el radical  $-NH-R_a$ , eligiéndose  $R_a$ : un radical cicloalquilo de  $C_5-C_{12}$  opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo de  $C_1-C_4$ ; un radical de la fórmula (III), (IV) o (V) anterior en las que:
  - $B'$  es un radical alquilo de  $C_1-C_4$ ;
  - 20 -  $R_2$  es un radical metilo;
  - los otros dos  $X_a-R_a$  representan un radical  $-O-R_a$ , escogiéndose  $R_a$ , que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de: hidrógeno; un metal alcalino; un radical de amonio opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo o hidroxialquilo; un radical alquilo de  $C_1-C_{18}$  lineal o ramificado; un radical cicloalquilo de  $C_5-C_{12}$  opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo de  $C_1-C_4$ ; un radical de la fórmula (III), (IV) o (V) anterior en las que:
    - 25 -  $B'$  es un radical alquilo de  $C_1-C_4$ ;
    - $R_2$  es un radical metilo.

Una segunda familia más particularmente preferida de compuestos de la fórmula (I) es aquella que consiste en derivados de 1,3,5-triazina descritos en el documento EP-A-0 570 838, que corresponde a las 1,3,5-triazinas de la fórmula (I) en las que  $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_3$  son de la fórmula (II) y que tienen todas las siguientes características:

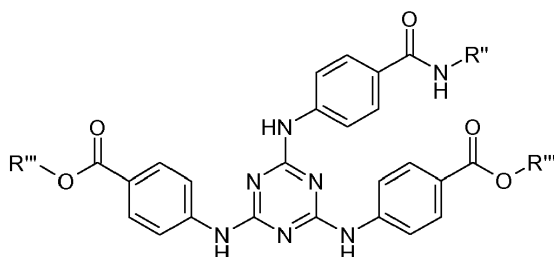
- uno o dos radicales  $X_a-R_a$  representa el radical  $-NH-R_a$ , escogiéndose  $R_a$  de: un radical alquilo de  $C_1-C_{18}$  lineal o ramificado; un radical cicloalquilo de  $C_5-C_{12}$  opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo de  $C_1-C_4$ ; un radical de la fórmula (III), (IV) o (V) anterior en las que:
  - $B'$  es un radical alquilo de  $C_1-C_4$ ;
  - 35 -  $R_2$  es un radical metilo;
  - siendo el otro o los otros dos  $X_a-R_a$  el radical  $-O-R_a$ , escogiéndose  $R_a$ , que pueden ser idénticos o diferentes, de: hidrógeno; un metal alcalino; un radical de amonio opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo o hidroxialquilo; un radical alquilo de  $C_1-C_{18}$  lineal o ramificado; un radical cicloalquilo de  $C_5-C_{12}$  opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo de  $C_1-C_4$ ; un radical de la fórmula (III), (IV) o (V) anterior en las que:
    - 40 -  $B'$  es un radical alquilo de  $C_1-C_4$ ;
    - $R_2$  es un radical metilo.

Una tercera familia preferida de compuestos de la fórmula (I) que se puede usar en el contexto de la presente invención, y que se describe de manera especial en el documento US 4 724 137, que corresponde a las 1,3,5-triazinas de la fórmula (I) en la que A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> y A<sub>3</sub> son de la fórmula (II) y que tienen las siguientes características:

- X<sub>a</sub> son idénticos y representan oxígeno;
- 5 - R<sub>a</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical alquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> o un radical polioxialquileo que comprende de 1 a 6 unidades de óxido de etileno y en el que el grupo OH terminal está metilado.

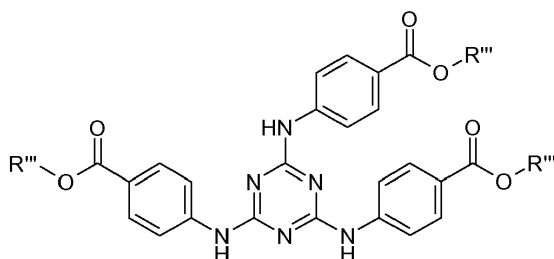
Entre los compuestos de UVB de triazina de la fórmula (I), los siguientes se elegirán de manera más particular:

- 10 - 2-[(p-(terc-butilamido)anilino)-4,6-bis[(p-(2'-etilhexil-1'-oxicarbonil)anilino)-1,3,5-triazina o dietilhexil butamido triazona, vendida bajo el nombre comercial Uvasorb HEB por Sigma 3V y que corresponde a la siguiente fórmula:



en la que R''' representa un radical 2-etilhexilo y R'' representa un radical terc-butilo;

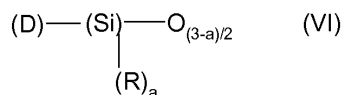
- 15 - 2,4,6-tris[p-(2'-etilhexil-1'-oxicarbonil)anilino]-1,3,5-triazina o etilhexil triazona, vendida especialmente bajo el nombre comercial Uvinul T 150 por la compañía BASF y que corresponde a la siguiente fórmula:



en la que R''' representa un radical 2-etilhexilo

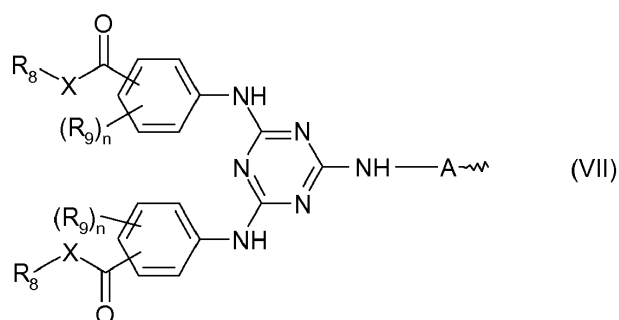
- y mezclas de éstos.

20 Entre los agentes de filtro UVB de triazina de acuerdo con la invención, también se puede hacer mención de las triazinas de silicona de la fórmula (VI) a continuación, o una forma tautomérica de éstas:



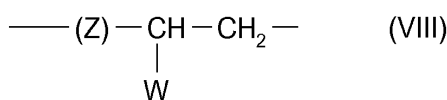
en la que:

- 25 - R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> lineal o ramificado que está opcionalmente halogenado o insaturado, un radical arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, un radical alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un radical hidroxilo, o el grupo trimetilsililoxi;
- el grupo (D) representa un compuesto de s-triazina de la fórmula (VII) a continuación:

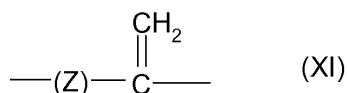
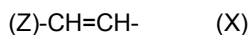
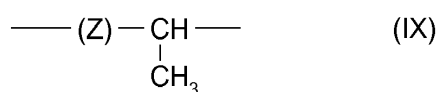


en la que:

- X representa -O- o -NR<sub>10</sub>-, representando R<sub>10</sub> hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>,
- 5 - R<sub>8</sub> representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> lineal o ramificado que está opcionalmente insaturado y que puede comprender un átomo de silicio, un grupo cicloalquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, opcionalmente sustituido con 1 a 3 radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineales o ramificados, el grupo -(CH<sub>2</sub>CHR<sub>10</sub>-O)<sub>m</sub>R<sub>11</sub> o el grupo -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-R<sub>12</sub>,
- 10 - R<sub>9</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado, o un radical alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, siendo posible que dos grupos R<sub>2</sub> adyacentes en el mismo núcleo aromático formen conjuntamente un grupo alquilidendioxi en el que el grupo alquilideno contiene 1 o 2 átomos de carbono,
- R<sub>10</sub> representa hidrógeno o metilo; siendo posible que el grupo (C=O)XR<sub>8</sub> esté en la posición orto, meta o para con respecto al grupo amino,
- R<sub>11</sub> representa hidrógeno o un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,
- 15 - R<sub>12</sub> representa hidrógeno o un grupo alquilo de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>,
- m es un número entero que varía de 2 a 20,
- n = 0 a 2,
- A es un radical divalente elegido de metileno o un grupo que corresponde a las siguientes fórmulas (VIII), (IX), (X) o (XI):



20

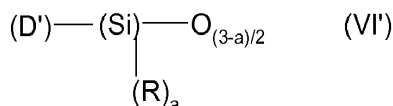


en las que:

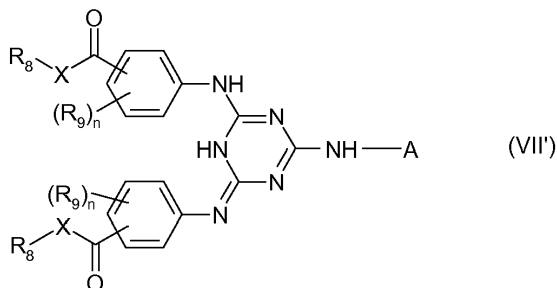
- 25 - Z es un dirradical alquileno de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido con un radical hidroxilo o átomos de oxígeno y que contiene opcionalmente un grupo amino;
- W representa un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> saturado o insaturado lineal o ramificado.

30 El organosiloxano de la fórmula (VI) puede comprender unidades de la fórmula: (R)<sub>b</sub>-(Si)(O)<sub>(4-b)/2</sub>, en la que R tiene el mismo significado que en la fórmula (VI), b = 1, 2 o 3.

Se debe señalar que los derivados de la fórmula (VI) se pueden usar en sus formas tautoméricas, y de manera más particular en la forma tautomérica de la fórmula (VI') a continuación:



en la que el grupo (D') representa un compuesto de s-triazina de la fórmula (VII') a continuación:



5 Además de las unidades de la fórmula  $-A-(Si)(R)_a(O)_{(3-a)/2}$ , el organosiloxano puede comprender unidades de la fórmula  $(R^1)_b-(Si)(O)_{(4-b)/2}$ , en la que  $R^1$  tiene el mismo significado como en la fórmula (VI),  $b = 1, 2$  o  $3$ .

En las fórmulas (VI) y (VI') como se define anteriormente, los radicales alquilo pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados, y elegidos especialmente de radicales metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-amilo, isoamilo, neopentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo y terc-octilo. El radical alquilo que se prefiere de manera particular es el radical metilo.

10 Los derivados de s-triazina preferidos son aquellos para los cuales en la fórmula (VI) o (VI'), se satisfacen al menos una y de manera más preferente todas las siguientes características:

R es metilo,

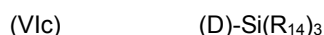
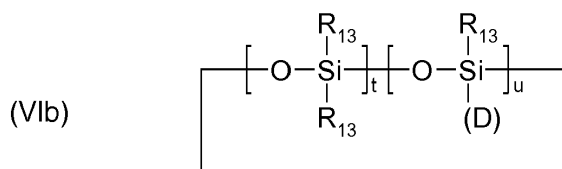
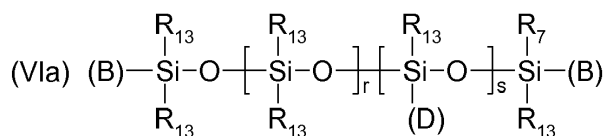
a = 1 o 2,

R<sub>8</sub> es un radical C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>,

15 Z = -CH<sub>2</sub>-,

W = H.

De manera preferente, los compuestos de s-triazina de la fórmula (VI) de la invención se representan por las fórmulas (VIa), (VIb) y (VIc) a continuación:



20

en las que:

- (D) corresponde a la fórmula (VII) como se define anteriormente,
- R<sub>13</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, se eligen de radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, fenilo, 3,3,3-trifluoropropilo y trimetilsililoxi, o el radical hidroxilo,
- R<sub>14</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, se eligen de radicales alquilo y alqueniilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados, radicales hidroxilo, o radicales fenilo,
- (B), que pueden ser idénticos o diferentes, se eligen de los radicales R<sub>13</sub> y el radical (D),
- r es un número entero entre 0 y 200 inclusive,

25

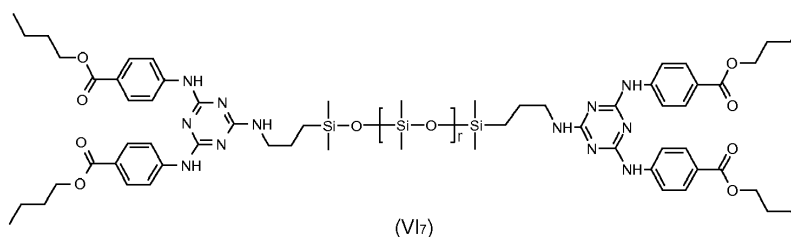
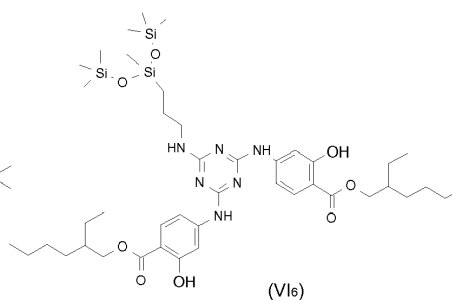
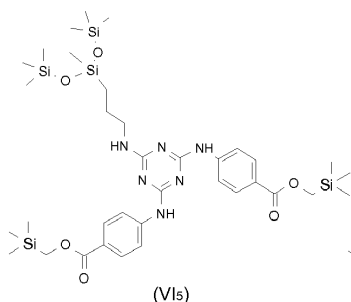
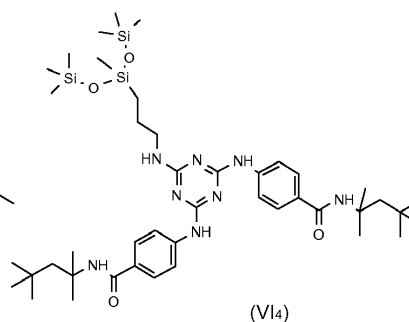
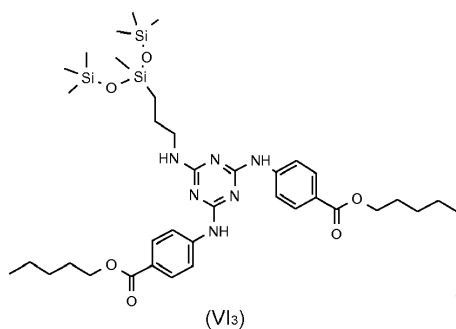
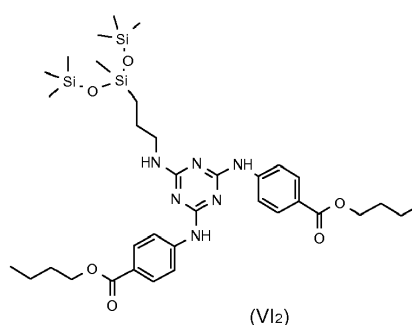
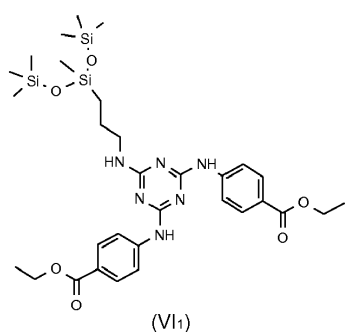
- s es un número entero que varía de 0 a 50 y, si s = 0, al menos uno de los dos símbolos (B) representa (D),
- u es un número entero que varía de 1 a 10,
- t es un número entero que varía de 0 a 10, entendiéndose que t + u es igual o mayor que 3, y las formas tautoméricas de los mismos.

5 Los diorganosiloxanos lineales de la fórmula (VIa)

Los diorganosiloxanos lineales o cíclicos de la fórmula (VIa) o (VIb) son oligómeros o polímeros aleatorios que tienen de manera preferente al menos una y de manera más preferente todas las siguientes características:

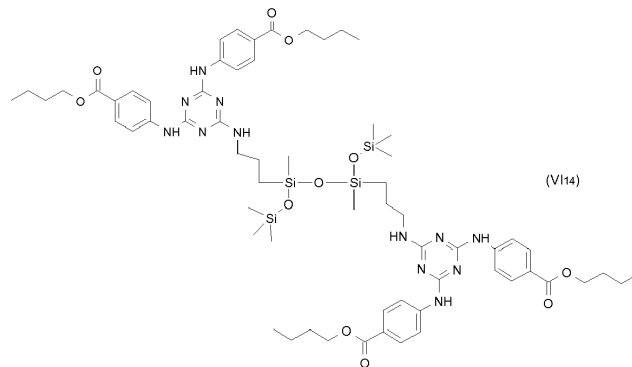
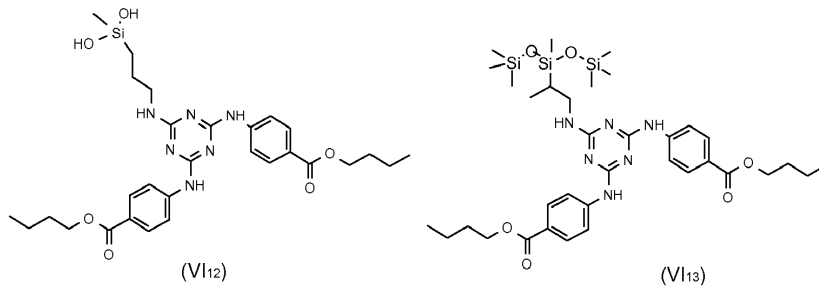
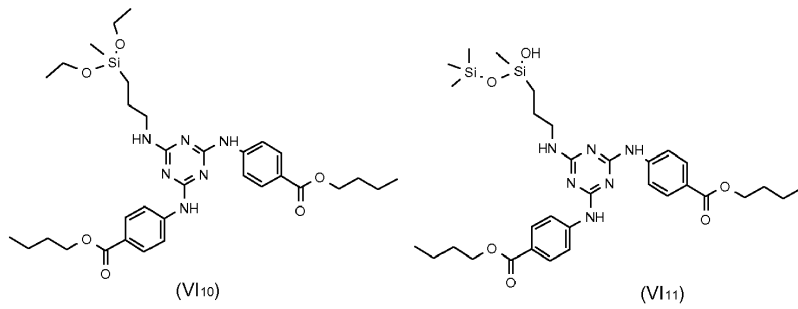
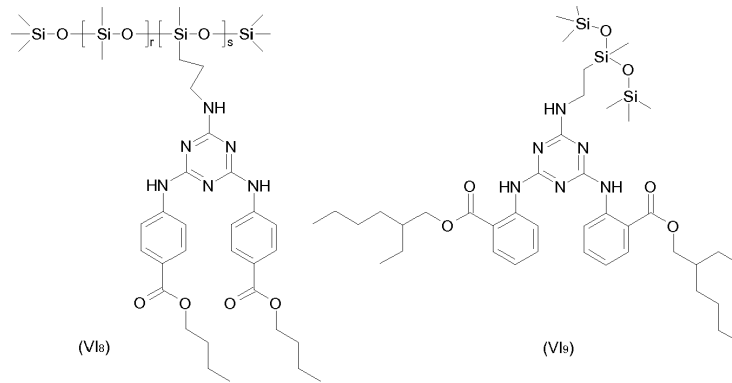
- R<sub>13</sub> es un radical metilo, un radical alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o un radical hidroxilo,
- B es preferentemente metilo (en el caso de los compuestos lineales de la fórmula (VIa)).

10 Como ejemplos de compuestos particularmente preferidos de la fórmula (VI), se hará mención de los compuestos de las fórmulas (VI<sub>1</sub>) a (VI<sub>14</sub>) a continuación y también las formas tautoméricas de los mismos:

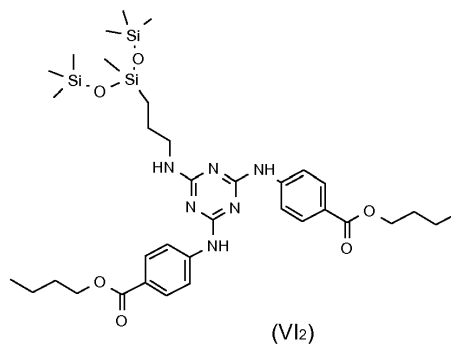


15

con r = 8,1.



- 5 Se hará uso de manera más particular del compuesto 2,4-bis(4'-diilaminobenzoato de n-butilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-((trimetilsilil)oxi)disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina de estructura (VI<sub>2</sub>):



Las triazinas de la fórmula (VI) y la síntesis de las mismas se describieron en la solicitud de patente EP 1 891 079.

Entre los agentes de filtros UVB de triazina que se pueden usar de acuerdo con la invención, también se puede hacer mención de las s-triazinas sustituidas con una función benzalmalonato y/o cinamato y/o bencilidenalcanfor y/o benzotriazol, tal como:

- 5            2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de diisobutilo)-s-triazina,
- 2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de bis(2-etilhexilo))-s-triazina,
- 2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de bis(2-etilhexilo))-6-cloro-s-triazina,
- 2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de bis(2-etilhexilo))-6-(4'-aminobenzoato de 2-etilhexilo)-s-triazina,
- 2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de diisobutilo)-6-butoxi-s-triazina,
- 10           2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de diisobutilo)-6-(2-etilhexilamino)-s-triazina,
- 2,4-bis(4'-aminobencilidenalcanfor)-6-(2-etilhexilamino)-s-triazina,
- 2,4-bis(4'-aminobencilidenalcanfor)-6-(4'-aminobenzalmalonato de diisobutilo)-s-triazina,
- 2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de dietilo)-s-triazina,
- 2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de diisopropilo)-s-triazina,
- 15           - 2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de dimetilo)-s-triazina,
- 2,4,6-tris( $\alpha$ -ciano-4-aminocinamato de etilo)-s-triazina,
- 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-il-2'-hidroxi-5'-metil)fenilamino]-s-triazina,
- 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-il-2'-hidroxi-5'-terc-octil)fenilamino]-s-triazina.

- 20           Los agentes de filtro UVB de triazina de acuerdo con la invención están preferentemente presentes en las composiciones de acuerdo con la invención en una concentración que varía desde 0,1% a 30% en peso, de manera preferente de 0,2% a 20% en peso, y de manera aún más preferente de 0,5% a 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

#### AGENTES DE FILTRO UVA ORGÁNICOS

- 25           Las composiciones de acuerdo con la invención contienen al menos un agente de filtro UVA orgánico. En general, se eligen de agentes de filtro de UVA orgánicos hidrófilos, lipófilos o insolubles.

La expresión "agente de filtro UV hidrófilo" significa cualquier compuesto orgánico o mineral cosmético o dermatológico para filtrar radiación UV, que se puede disolver completamente en forma molecular en una fase acuosa líquida o que se puede disolver en forma coloidal (por ejemplo, en forma micelar) en una fase acuosa líquida.

- 30           La expresión "agente de filtro lipófilo" significa cualquier compuesto orgánico o mineral cosmético o dermatológico para filtrar la radiación UV, que se puede disolver completamente en forma molecular en una fase grasa líquida o que se puede disolver en forma coloidal (por ejemplo, en forma micelar) en una fase grasa líquida.

- 35           La expresión "agente de filtro UV insoluble" significa cualquier compuesto orgánico o mineral, cosmético o dermatológico, para filtrar la radiación UV que tiene una solubilidad en agua de menos de 0,5% en peso y una solubilidad de menos de 0,5% en peso en la mayoría de los disolventes orgánicos tales como parafina líquida, benzoatos de alquilo grasos y triglicéridos de ácidos grasos, por ejemplo Miglyol® 812 vendido por la compañía Dynamit Nobel. Esta solubilidad, determinada a 70°C, se define como la cantidad de producto en disolución en el disolvente en equilibrio con un exceso de sólido en suspensión después del retorno a temperatura ambiente. Se puede evaluar fácilmente en el laboratorio.

Entre los agentes de filtro UVA orgánicos de la invención, se puede hacer mención de:

- 40           - agentes de filtro UVA orgánicos del tipo (A) que son capaces de absorber exclusivamente rayos UV entre 320 y 400 nm,
- agentes de filtro UVA orgánicos del tipo (B) que son capaces de absorber simultáneamente rayos UV entre 280 y 320 nm, y aquellos entre 320 y 400 nm,
- y mezclas de éstos.
- 45           a) Agentes de filtro UVA orgánicos del tipo (A) que son capaces de absorber rayos UV de 320 a 400 nm



Los agentes de filtro UVA orgánicos del tipo (A) se eligen preferentemente de compuestos de dibenzoilmetano; compuestos de hidroxibenzofenona amino sustituidos como se describe en las solicitudes de patente EP-A-1 046 391, EP 1 133 980, DE 100 12 408 y WO 2007/071 584; compuestos antranílicos; compuestos de bencilidenalcanfor; compuestos de 4,4-diarilbutadieno tales como aquellos descritos en las patentes EP 916 335 y EP 1 133 981; compuestos de bis-benzazolilo como se describe en las patentes EP 669 323 y US 2 463 26; y mezclas de éstos, y de manera más particular los siguientes agentes de filtro UVA orgánicos:

Compuestos de dibenzoilmetano:

Butilmetoxidibenzoilmetano, vendido especialmente bajo el nombre comercial Parsol 1789® por DSM Nutritional Products, Inc.;

10 Isopropildibenzoilmetano.

Compuestos de hidroxibenzofenona amino sustituidos:

2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo, vendido bajo el nombre comercial Uvinul A Plus® por la compañía BASF.

15 1,1'-(1,4-piperazindiilo)bis[1-[2-[4-(dietil-amino)-2-hidroxibenzoil]fenil]metanona] (CAS 919803-06-8), tal como se describe en la solicitud de patente WO 2007/071 584; usándose este compuesto ventajosamente en forma micronizada (tamaño medio de 0,02 a 2 µm), que se puede obtener por ejemplo, de acuerdo al 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 antranílicos:

20 Antranilato de mentilo, vendido especialmente bajo el nombre comercial Neo Heliopan MA® por Symrise.

Compuestos de 4,4-diarilbutadieno:

1,1-dicarboxi(2,2'-dimetilpropil)-4,4-difenil-butadieno.

Compuestos de bencilidenalcanfor:

Ácido tereftalilidencanfosulfónico, vendido bajo el nombre Mexoryl SX® por Chimex.

25 Compuestos de bis-benzazolilo:

Fenildibencimidazoltetrasulfonato de disodio, vendido bajo el nombre comercial Neo Heliopan AP por Haarmann and Reimer.

En el contexto de la invención, y de acuerdo con una realización particular, se usan los siguientes agentes de filtro orgánicos del tipo (A):

- 30 - butilmetoxidibenzoilmetano;  
 - 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo;  
 - ácido tereftalilidencanfosulfónico, y mezclas de éstos.

b) Agentes de filtro UVA orgánicos del tipo mixto (B) que son capaces de absorber tanto UVA como UVB

35 Los agentes de filtro UVA orgánicos del tipo (B) se eligen preferentemente de compuestos de benzofenona; compuestos de fenilbenzotriazol; 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 bis-resorciniil-triazina como se describe en la solicitud de patente EP 0 775 698; 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; agentes de filtro de triazina simétrica 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 IPCOM000031257 Journal, INC West Henrietta, NY, US (20 de Septiembre de 2004), especialmente 2,4,6-tris(difenil)triazina y 2,4,6-tris(terfenil)triazina, que se revisa en las solicitudes de patente WO 06/035 000, WO 06/034 982, WO 06/034 991, WO 06/035 007, WO 2006/034 992 y WO 2006/034 985, usándose estos compuestos ventajosamente en forma micronizada (tamaño medio de partículas de 0,02 y 3 µm) que se puede obtener, por ejemplo, de acuerdo al proceso de micronización descrito en las solicitudes de patente GB-A-2 303 549 y EP-A-893 119, y especialmente en forma de dispersión acuosa; y mezclas de éstos.

45

Compuestos de benzofenona

Benzofenona-1, vendida especialmente bajo el nombre comercial Uvinul 400® por BASF;

Benzofenona-2, vendida especialmente bajo el nombre comercial Uvinul D 50® por BASF;

Benzofenona-3 u oxibenzona, vendida especialmente bajo el nombre comercial Uvinul M 40® por BASF;

Benzofenona-4, vendida por la compañía BASF bajo el nombre Uvinul MS 40®;

Benzofenona-5;

5 Benzofenona-6, vendida especialmente bajo el nombre comercial Helisorb 11 por Norquay;

Benzofenona-8, vendida especialmente bajo el nombre comercial Spectra-Sorb UV-24® por American Cyanamid;

Benzofenona-9, vendida por la compañía BASF bajo el nombre Uvinul DS 49®;

Benzofenona-10;

10 Benzofenona-11;

Benzofenona-12.

Compuestos de fenilbenzotriazol:

Drometrizol-trisiloxano, vendido especialmente bajo el nombre Silatrizole por Rhodia Chimie o fabricado bajo el nombre Meroxyl XL® por la compañía Chimex.

15 Compuestos de metilenbis(hidroxifenilbenzotriazol)

Metilenbis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol, vendido en forma sólida, especialmente bajo el nombre comercial Mixxim BB/100® por Fairmount Chemical, o en forma de una dispersión acuosa de partículas micronizadas con un tamaño medio de partículas que varía de 0,01 a 5 µm, más preferentemente de 0,01 a 2 µm, y de manera más particular de 0,020 a 2 µm, con al menos un agente tensioactivo de alquilpoliglicósido 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 medio de polimerización de la unidad ( $C_6H_{10}O_5$ ) y varía de 1,4 a 1,6, como se describe en la patente GB-A-2 303 549, vendido especialmente bajo el nombre comercial Tinosorb M® por BASF, o en forma de una dispersión acuosa de partículas micronizadas con un tamaño medio de partículas que varía de 0,02 a 2 µm, más preferentemente de 0,01 a 1,5 µm, y de manera más particular de 0,02 a 1 µm, en presencia de al menos un éster monoalquilílico ( $C_8-C_{20}$ ) poliglicerílico 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.

25 Compuestos de bis-resorcinil-triazina:

Bis(etilhexiloxifenol)metoxifeniltriazina, vendida especialmente bajo el nombre comercial Tinosorb S® por BASF.

Compuestos de benzoxazol:

30 2,4-Bis[5-(1-dimetilpropil)benzoxazol-2-il-(4-fenil)imino]-6-(2-etilhexil)imino-1,3,5-triazina, vendida especialmente bajo el nombre Uvasorb K2A por Sigma 3V.

En el contexto de la invención, y de acuerdo con una realización particular, se usan los siguientes agentes de filtro orgánicos (B):

- Drometrizol trisiloxano,

35 - Metilenbis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol en forma de una dispersión acuosa de partículas micronizadas,

- Bis(etilhexiloxifenol)metoxifeniltriazina,

- Benzofenona-3 u oxibenzona,

- 2,4,6-tris(difenil)triazina en forma micronizada,

- y mezclas de éstos.

40 Los agentes de filtro UVA orgánicos de acuerdo con la invención están preferentemente presentes en contenidos que varían de 0,01% a 30% en peso y de manera preferente de 0,1% a 15% en peso con respecto al peso total de la composición.

FASE OLEOSA

Las composiciones de acuerdo con la invención comprenden al menos una fase oleosa.

Las composiciones de la invención contienen menos de 2% del ciclohexasiloxano con respecto al peso total de la composición, puesto que este compuesto puede plantear problemas de incompatibilidad con ciertos aceites usualmente usados en formulaciones antisolares.

5 Para los fines de la invención, la expresión “fase oleosa” significa una fase que comprende al menos un aceite y todos los ingredientes 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 mmHg).

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

10 Un aceite que es adecuado para la invención se puede elegir de aceites a base de hidrocarburos, aceites de silicona, y fluoroaceites, y mezclas de éstos.

Un aceite a base de hidrocarburos que es adecuado para el uso en la invención puede ser un aceite a base de hidrocarburo animal, un aceite a base de hidrocarburo vegetal, un aceite a base de hidrocarburo mineral o un aceite a base de hidrocarburo sintético.

15 Un aceite que es adecuado para el uso en la invención se puede elegir de manera ventajosa de aceites a base de hidrocarburos minerales, aceites a base de hidrocarburos vegetales, aceites a base de hidrocarburos sintéticos y aceites de silicona, y mezclas de éstos.

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

20 La expresión “aceite a base de hidrocarburos” significa un aceite que comprende principalmente átomos de hidrógeno y carbono.

El término “fluoroaceite” significa un aceite que comprende al menos un átomo de flúor.

25 Un aceite a base de hidrocarburo que es adecuado para uso en la invención puede comprender opcionalmente además 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.

La fase oleosa comprende, en general, además del agente o agentes de filtro UV lipófilos, al menos un aceite a base de hidrocarburo volátil o no volátil y/o un aceite de silicona volátil y/o no volátil.

30 Para los fines de la invención, la expresión “aceite volátil” significa un aceite que es capaz de evaporarse al contacto con la piel o la fibra de queratina en menos de una hora, a temperatura ambiente y presión atmosférica. El aceite o aceites volátiles de la invención son aceites cosméticos volátiles que son líquidos a temperatura ambiente y que tienen una presión de vapor no nula, a temperatura ambiente y presión atmosférica, que varía en particular desde 0,13 Pa a 40000 Pa ( $10^{-3}$  a 300 mmHg), en particular que varía de 1,3 Pa a 13000 Pa (0,01 a 100 mmHg) y de manera más particular que varía de 1,3 Pa a 1300 Pa (0,01 a 10 mmHg).

35 La expresión “aceite no volátil” significa un aceite que permanece en la piel o la fibra de queratina, a temperatura ambiente y a presión atmosférica, durante al menos varias horas, y que en particular tiene una presión de vapor de menos de  $10^{-3}$  mmHg (0,13 Pa).

Aceites a base de hidrocarburos

Como los aceites a base de hidrocarburos no volátiles que se pueden usar de acuerdo con la invención, se puede hacer mención especialmente de:

40 (i) aceites a base de hidrocarburos de origen vegetal, tal como triésteres de glicéridos, que son en general triésteres de ácidos grasos y de glicerol, ácidos grasos los cuales pueden tener longitudes variadas de cadena 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 almendras dulces, 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 semilla de calabaza, aceite de calabacín, aceite de grosella negra, aceite de onagra, aceite de mijo, aceite de cebada, aceite de quinoa, aceite de centeno, aceite de cártamo, aceite de cabulean, aceite de pasiflora y aceite de rosa mosqueta; o también triglicéridos de ácidos caprílicos/cápricos, tal como aquellos vendidos por Stéarineries Dubois o aquellos vendidos bajo los nombres Miglyol 810®, 812® y 818® por Dynamit Nobel,

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

(iii) hidrocarburos lineales o ramificados de origen mineral o sintético, tal como jalea de petróleo, polidecenos, poliisobuteno hidrogenado tal como Parleam, y escualeno, y mezclas de éstos;

(iv) ésteres sintéticos, por ejemplo aceites de la fórmula RCOOR', en la que R representa un resto de ácido graso lineal o ramificado que contiene de 1 a 40 átomos de carbono y R' representa una cadena a base de hidrocarburo que está especialmente ramificada, que contiene de 1 a 40 átomos de carbono, con la condición de que

R + R' es  $\geq 10$ , por ejemplo aceite de purcelina (octanoato de cetearilo), miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, benzoato de alquilo de C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>, tal como el producto vendido bajo el nombre comercial de Finsolv TN® o Witconol TN® por Witco o Tegosoft TN® por Evonik Goldschmidt, benzoato de 2-etilfenilo, tal como el producto comercial vendido bajo el nombre X-Tend 226® por ISP, lanolato de isopropilo, laurato de hexilo, adipato de diisopropilo, isononanoato de isononilo, erucato de oleilo, palmitato de 2-etilhexilo, isoestearato de isoestearilo, sebacato de diisopropilo, tal como el producto vendido bajo el nombre de Dub Dis por Stearinerie Dubois, octanoatos, decanoatos o ricinoleatos de alcoholes o polialcoholes, tal como dioctanoato de propilenglicol; ésteres hidroxilados, tal como lactato de isoestearilo o malato de diisoestearilo; y ésteres de pentaeritritol; citratos o tartratos, tal como tartratos de di(alquilo de C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> lineal), tal como aquellos vendidos bajo el nombre Cosmacol ETI® por Enichem Augusta Industriale, y también tartratos de di(alquilo de C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub> lineal), tal como aquellos vendidos bajo el nombre Cosmacol ETL® por la misma compañía; o acetatos;

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

(vi) ácidos grasos superiores, tal como ácido oleico, ácido linoleico o ácido linoléico;

(vii) carbonatos tal como carbonato de dicaprililo, por ejemplo el producto vendido bajo el nombre de Cetiol CC® por la compañía Cognis;

(viii) amidas grasas, tal como sarcosinato de isopropil-N-lauroilo, tal como el producto vendido bajo el nombre comercial Eldew SL205® de Ajinomoto;

y mezclas de éstos.

Entre los aceites a base de hidrocarburos no volátiles que se pueden usar de acuerdo con la invención, se dará preferencia más particularmente a triésteres de glicéridos, y en particular a triglicéridos de ácidos caprílico/cáprico, ésteres sintéticos, y en particular isononanoato de isononilo, erucato de oleilo, benzoato de alquilo de C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>, benzoato de 2-etilfenilo, y alcoholes grasos, en particular, octildodecanol.

Como aceites a base de hidrocarburos volátiles que se pueden usar de acuerdo con la invención, se puede hacer mención especialmente de aceites a base de hidrocarburos que tienen de 8 a 16 átomos de carbono y en particular de alcanos de C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> ramificados, tales como isoalcanos de C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> de origen del petróleo (también conocidos como isoparafinas), tal como isododecano (también conocido como 2,2,4,4,6-pentametilheptano), isodecano o isohexadecano, los aceites vendidos con los nombres comerciales Isopar o Permethyl, ésteres de C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> ramificados, neopentanoato de isohexilo, y mezclas de los mismos.

También se puede hacer 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 difieren en al menos un carbono). Estos alcanos se obtienen de alcoholes grasos, que se obtienen ellos mismos de aceite de coco o de palma. Se puede hacer mención de las mezclas de n-undecano (C<sub>11</sub>) y n-tridecano (C<sub>13</sub>) obtenidas en los Ejemplos 1 y 2 de la solicitud de patente WO 2008/155 059 de la compañía Cognis. También se puede hacer mención de n-dodecano (C<sub>12</sub>) y n-tetradecano (C<sub>14</sub>), vendidos por Sasol con las referencias respectivas Parafol 12-97 y Parafol 14-97®, y también sus mezclas.

También se pueden usar otros aceites a base de hidrocarburos volátiles, por ejemplo destilados del petróleo, especialmente los vendidos con el nombre Shell Solt® por la compañía Shell. De acuerdo con una realización, el disolvente volátil se escoge de aceites a base de hidrocarburos volátiles que contienen de 8 a 16 átomos de carbono, y sus mezclas.

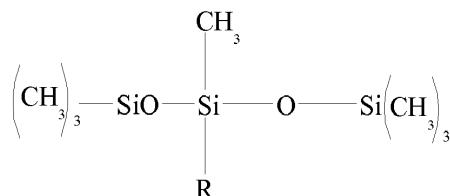
#### Aceites de silicona

Los aceites de silicona no volátiles se pueden escoger en particular de polidimetilsiloxanos (PDMSs) no volátiles, polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alquilo o alcoxi que cuelgan y/o que están en el extremo de la cadena de silicona, grupos los cuales contienen cada uno de 2 a 24 átomos de carbono, o fenilsiliconas, tales como fenil trimeticonas, fenil dimeticonas, fenil(trimetilsiloxi)difenilsiloxanos, difenil dimeticonas, difenil(metil difenil)trisiloxanos o trimetilsiloxisilicatos de (2-feniletilo).

Los ejemplos de aceites de silicona volátiles que se pueden mencionar incluyen siliconas lineales o cíclicas volátiles, especialmente aquellas con una viscosidad  $\leq 8$  centistokes ( $8 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s) y especialmente que contienen de 2 a 7

átomos de silicio, comprendiendo estas siliconas opcionalmente grupos alquilo o alcoxi que contienen de 1 a 10 átomos de carbono. Como aceites de silicona volátiles que se pueden usar en la invención, se puede hacer mención especialmente de octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, heptametilhexiltrisiloxano, heptametiloctiltrisiloxano, hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano y dodecametilpentasiloxano, y sus mezclas.

También se puede hacer mención de los aceites de alquiltrisiloxanos lineales volátiles de fórmula general (I):



en la que R representa un grupo alquilo que comprende de 2 a 4 átomos de carbono, cuyos uno o más átomos de hidrógeno se pueden sustituir por un átomo de flúor o de cloro.

Entre los aceites de la fórmula general (I), se puede hacer mención de:

- 3-butil-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,

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

Fluoroaceites

También se puede hacer uso de fluoroaceites volátiles, tales como nonafluorometoxibutano, decafluoropentano, tetradecafluorohexano, dodecafluoropentano, y sus mezclas.

Una fase oleosa de acuerdo con la invención puede comprender también otras sustancias grasas, mezcladas con o disueltas en el aceite.

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

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

Según una forma particular de la invención, la fase oleosa global, incluyendo todas las sustancias lipófilas de la composición que son capaces de ser disueltas en esta misma fase, representan de 5% a 95% en peso, y preferiblemente de 10% a 80% en peso, con respecto al peso total de la composición.

FASE ACUOSA

Las composiciones según la invención también pueden comprender al menos una fase acuosa, especialmente en el caso en el que se desee usar un agente de filtro UVA orgánico hidrófilo.

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

Una fase acuosa que es adecuada para uso en la invención puede comprender, por ejemplo, agua escogida de agua de manantial, tal como de La Roche-Posay, agua de Vittel o agua de Vichy, o agua floral.

Los disolventes solubles en agua o miscibles en agua que son adecuados para uso en la invención comprenden monoalcoholes de cadena corta, por ejemplo monoalcoholes de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tales como etanol o isopropanol; dioles o

polioles, tales como etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, hexilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 2-etoxietanol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, glicerol y sorbitol, y sus mezclas.

Según una realización preferida, se puede hacer uso más particularmente de etanol, propilenglicol, glicerol, y sus mezclas.

- 5 Según una forma específica de la invención, la fase acuosa global, incluyendo todas las sustancias hidrófilas de la composición capaces de ser disueltas en esta misma fase, representa de 5% a 95% en peso, y preferiblemente de 10% a 80% en peso, con respecto al peso total de la composición.

#### ADITIVOS

##### a) Agentes de filtro UV adicionales

- 10 Las composiciones de acuerdo con la invención también pueden contener uno o más agentes de filtro UV adicionales elegidos de agentes de filtro UVB orgánicos hidrófilos, lipófilos, no líquidos o insolubles y/o uno o más agentes de filtro UV minerales. Preferentemente consistirá en al menos un agente de filtro UV orgánico hidrófilo, lipófilo o insoluble.

- 15 La expresión "agente de filtro UVB orgánico" significa cualquier molécula química orgánica que es capaz exclusivamente de absorber rayos UVB en el intervalo de longitudes de onda entre 280 y 320 nm.

Los agentes de filtro UV orgánicos adicionales se eligen especialmente de compuestos p-aminobenzoicos (PABA); compuestos de triazina; compuestos de bencilidenalcanfor; compuestos de imidazolina; compuestos de benzalmalonato, especialmente aquellos mencionados en la patente US 5 624 663; compuestos de bencimidazol; compuestos de benzoxazol; siliconas y polímeros de filtro, y mezclas de los mismos.

- 20 Como ejemplos de agentes de filtro UV orgánicos adicionales, se puede hacer mención de los representados en la presente más abajo en sus nombres INCI:

Compuestos para-aminobenzoicos:

PABA,

Etil PABA,

- 25 Etil dihidroxipropil PABA,

Etilhexil dimetil PABA, vendido especialmente con el nombre Escalol 507® por ISP, gliceril PABA,

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

Compuestos de bencilidenalcanfor:

- 30 3-Bencilidenalcanfor, fabricado con el nombre Mexoryl SD® por Chimex, 4-metilbencilidenalcanfor, vendido con el nombre Eusolex 6300® por Merck,

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

Compuestos de imidazolina:

Dimetoxibenciliden dioxoimidazolin propionato de etilhexilo.

Compuestos de benzalmalonato:

- 35 Poliorganosiloxanos que contienen funciones benzalmalonato, por ejemplo Polysilicone-15, vendido especialmente con el nombre comercial Parsol SLX por DSM Nutritional Products, Inc.;

4'-Metoxibenzalmalonato de dineopentilo.

- 40 Los agentes de filtro UV minerales usados de acuerdo con la presente invención son pigmentos de óxidos metálicos. Más preferiblemente, los agentes de filtro UV minerales de la invención son partículas de óxido metálico con un tamaño medio de partículas elementales menor o igual a 0,5 µm, más preferentemente entre 0,005 y 0,5 µm, incluso más preferentemente entre 0,01 y 0,2 µm, mejor aún entre 0,01 y 0,1 µm, y más particularmente entre 0,015 y 0,05 µm.

Se pueden seleccionar, en particular, de óxido de titanio, óxido de cinc, óxido de hierro, óxido de circonio y óxido de cerio, o mezclas de los mismos.

## ES 2 693 045 T3

Tales pigmentos de óxidos metálicos revestidos o no revestidos se describen en particular en la solicitud de patente EP-A-0 518 773. Los pigmentos comerciales que se pueden mencionar incluyen los productos vendidos por las compañías Sachtleben Pigments, Tayca, Merck y Degussa.

Los pigmentos de óxidos metálicos pueden estar revestidos o no revestidos.

- 5 Los pigmentos revestidos son pigmentos que han sufrido uno o más tratamientos superficiales de naturaleza química, electrónica, mecanoquímica y/o mecánica con compuestos tales como aminoácidos, cera de abejas, ácidos grasos, alcoholes grasos, tensioactivos aniónicos, lecitinas, sales de sodio, de potasio, de cinc, de hierro o de aluminio de ácidos grasos, alcóxidos metálicos (de titanio o de aluminio), polietileno, siliconas, proteínas (colágeno, elastina), alcanolaminas, óxidos de silicio, óxidos metálicos o hexametáfosfato de sodio.
- 10 Los pigmentos revestidos son más particularmente óxidos de titanio que se han revestido:
- con sílice, tal como el producto Sunveil® de la compañía Ikeda,
  - con sílice y óxido de hierro, tal como el producto Sunveil F® de la compañía Ikeda,
  - con sílice y alúmina, tal como los productos Microtitanium Dioxide MT 500 SA® y Microtitanium Dioxide MT 100 SA® de la compañía Tayca, y Tioveil de la compañía Tioxide,
- 15
- con alúmina, tal como los productos Tipaque TTO-55 (B)® y Tipaque TTO-55 (A)® de la compañía Ishihara y UVT 14/4 de la compañía 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 compañía Tayca, los productos Solaveil CT-10 W® y Solaveil CT 100® de la compañía Uniqema, y el producto Eusolex T-AVO® de la compañía Merck,
- 20
- con sílice, alúmina y ácido algínico, tal como el producto MT-100 AQ® de la compañía Tayca,
  - con alúmina y laurato de aluminio, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 100 S® de la compañía Tayca,
  - con óxido de hierro y estearato de hierro, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 100 F® de la compañía Tayca,
- 25
- con óxido de cinc y estearato de cinc, tal como el producto BR 351® de la compañía Tayca,
  - con sílice y alúmina y tratado con silicona, tal como los productos Microtitanium Dioxide MT 600 SAS®, Microtitanium Dioxide MT 500 SAS® o Microtitanium Dioxide MT 100 SAS® de la compañía Tayca,
  - con sílice, alúmina y estearato de aluminio, y tratado con silicona, tal como el producto STT-30-DS® de la compañía Titán Kogyo,
- 30
- con sílice, y tratado con silicona, tal como el producto UV-Titan X 195® de la compañía Sachtleben Pigments,
  - con alúmina, y tratado con silicona, tal como los productos Tipaque TTO-55 (S)® de la compañía de Ishihara, o UV Titan M 262® de la compañía Sachtleben Pigments,
  - con trietanolamina, tal como el producto STT-65-S de la compañía Titan Kogyo,
  - con ácido esteárico, tal como el producto Tipaque TTO-55 (C)® de la compañía de Ishihara,
- 35
- con hexametáfosfato de sodio, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 150 W® de la compañía Tayca.
  - TiO<sub>2</sub> tratado con octiltrimetilsilano, vendido con el nombre comercial T 805® por la compañía Degussa Silices,
  - TiO<sub>2</sub> tratado con un polidimetilsiloxano, vendido con el nombre comercial 70250 Cardre UF TiO<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>® por la compañía Cardre,
- 40
- TiO<sub>2</sub> anatasa/rutilo tratado con un polidimetilhidrosiloxano, vendido con el nombre comercial Microtitanium Dioxide USP Grade Hydrophobic® por la compañía Color Techniques.

También se puede hacer mención de pigmentos de TiO<sub>2</sub> dopados con al menos un metal de transición tal como hierro, cinc o manganeso, y más particularmente manganeso. Preferiblemente, los mencionados pigmentos dopados están en forma de una dispersión oleosa. El aceite presente en la dispersión oleosa se elige preferiblemente de triglicéridos, incluyendo aquellos de ácidos cáprico/caprílico. La dispersión oleosa de las partículas de óxido de titanio también puede comprender uno o más dispersantes, por ejemplo un éster de sorbitán, por ejemplo isoestearato de sorbitán, o un éster de ácido graso polioxialquilenado de glicerol, por ejemplo citrato de éter miristílico de TRI-PPG3 y polirricinoleato de poliglicerilo-3. Preferiblemente, la dispersión oleosa de partículas de

45

5 óxido de titanio comprende al menos un dispersante escogido de ésteres de ácidos grasos polioialquilenados de glicerol. Se puede hacer mención más particularmente de la dispersión oleosa de partículas de TiO<sub>2</sub> dopadas con manganeso en triglicérido de ácidos cáprico/caprílico en presencia de citrato de éter miristílico de TRI-PPG-3 y polirricinoleato de poliglicerilo-3 e isoestearato de sorbitán, que tiene el nombre INCI: dióxido de titanio (y) citrato de éter miristílico de TRI-PPG-3 (y) ricinoleato de poliglicerilo-3 (e) isoestearato de sorbitán, por ejemplo el producto vendido con el nombre comercial Optisol TD50® por la compañía Croda.

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

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

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

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

- aquellos vendidos con el nombre de Zinc Oxide CS-5® por la compañía Toshiba (ZnO revestido con polimetilhidrogenosiloxano);
- 20 - aquellos vendidos con el nombre Nanogard Zinc Oxide FN® por la compañía Nanophase Technologies (como una dispersión al 40% en Finsolv TN®, benzoato de alquilo de C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>);
- aquellos vendidos con el nombre Daitopersion Zn-30® y Daitopersion Zn-50® por la compañía Daito (dispersiones en ciclopometilsiloxano/polidimetilsiloxano oxietileno, que contienen 30% o 50% de óxidos de cinc revestidos con sílice y polimetilhidrogenosiloxano);
- 25 - aquellos vendidos con el nombre NFD Ultrafine ZnO® por la compañía Daikin (ZnO revestido con fosfato de perfluoroalquilo y copolímero a base de perfluoroalquiletilo como dispersión en ciclopentasiloxano);
- aquellos vendidos con el nombre SPD-Z1® por la compañía Shin-Etsu (ZnO revestido con polímero acrílico injertado con silicona, dispersado en ciclodimetilsiloxano);
- aquellos vendidos con el nombre Escalot Z100® por la compañía ISP (ZnO tratado con alúmina dispersado en una mezcla de metoxicinamato de etilhexilo/copolímero de PVP-hexadeceno/meticono);
- 30 - aquellos vendidos con el nombre Fuji ZnO-SMS-10® por la compañía Fuji Pigment (ZnO revestido con sílice y polimetilsilsesquioxano);
- aquellos vendidos con el nombre Nanox Gel TN® por la compañía Elementis (ZnO dispersado a una concentración de 55% en benzoato de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> con policondensado de ácido hidroxisteárico).

35 Los pigmentos de óxido de cerio sin revestir pueden ser, por ejemplo, aquellos vendidos con el nombre Colloidal Cerium Oxide® por la compañía Rhone-Poulenc.

Los pigmentos de óxido de hierro sin revestir son vendidos, por ejemplo, por la compañía 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 compañía Mitsubishi con el nombre TY-220®.

40 Los pigmentos de óxido de hierro revestidos se venden, por ejemplo, por la compañía 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 compañía BASF con el nombre Transparent Iron Oxide®.

45 Se puede hacer también mención de mezclas de óxidos metálicos, en particular de dióxido de titanio y de dióxido de cerio, incluyendo mezclas de igual peso de dióxido de titanio y dióxido de cerio revestidas con sílice, vendidas por la compañía Ikeda con el nombre Sunveil A®, y también la mezcla de dióxido de titanio y dióxido de cinc revestida con alúmina, sílice y silicona, tal como el producto M 261® vendido por la compañía Sachtleben Pigments, o revestida con alúmina, sílice y glicerol, tal como el producto M 211® vendido por la compañía Sachtleben Pigments.

Según la invención, se prefieren particularmente pigmentos de óxido de titanio revestidos o no revestidos.

50 Los agentes de filtro UV adicionales de acuerdo con la invención están presentes preferiblemente en las composiciones de acuerdo con la invención en un contenido que varía de 0,1% a 45% en peso, y en particular de 1% a 30% en peso con respecto al peso total de la composición.



b) Otros aditivos:

5 Las composiciones de acuerdo con la presente invención también pueden comprender adyuvantes cosméticos convencionales elegidos en particular de disolventes orgánicos, espesantes iónicos o no iónicos, suavizantes, humectantes, opacificantes, estabilizantes, emolientes, siliconas, antiespumantes, fragancias, agentes conservantes, tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, bipolares, o anfóteros, agentes activos, cargas, polímeros, propelentes, agentes basificantes o acidificantes, o cualquier otro ingrediente usado habitualmente en el campo cosmético y/o dermatológico.

10 Entre los disolventes orgánicos, se puede hacer mención de alcoholes distintos de monoalcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> como se definen anteriormente, y en particular polioles de C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> de cadena corta, tales como glicerol, o dioles, tales como caprilglicol, 1,2-pentanodiol, propanodiol, butanodiol, glicoles y éteres de glicol, tales como etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, dipropilenglicol o dietilenglicol.

15 Como espesantes, se puede hacer mención de polímeros carboxivinílicos, tales como los Carbopols® (carbómeros) y los Pemulenos, tales como Pemulen TR1® y Pemulen TR2® (copolímero de acrilato/acrilato de alquilo de C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>); poliacrilamidas, por ejemplo los copolímeros reticulados vendidos con los nombres Sepigel 305® (nombre CTFA: poliacrilamida/isoparafina de C<sub>13-14</sub>/Laureth 7) o Simulgel 600 (nombre CTFA: acrilamida/copolímero de acriloldimetiltaurato sódico/isohexadecano/polisorbato 80) por la compañía SEPPIC; polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, opcionalmente reticulados y/o neutralizados, tales como el poli(ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) vendido por la compañía Hoechst con el nombre comercial Hostacerin AMPS® (nombre CTFA: poliacriloldimetiltaurato amónico) o Simulgel 800®, vendido por la compañía SEPPIC (nombre CTFA: poliacriloldimetiltaurato sódico/polisorbato 80/oleato de sorbitán); copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y de acrilato de hidroxietilo, tales como Simulgel NS® y Sepinov EMT 10®, vendidos por la compañía SEPPIC; derivados de celulosa, tales como hidroxietilcelulosa; polisacáridos, y en particular gomas, tal como goma de xantana; derivados de silicona solubles en agua o dispersables en agua, tales como siliconas acrílicas, siliconas de poliéteres y siliconas catiónicas, y mezclas de éstos.

25 Entre los agentes acidificantes, los ejemplos que se pueden mencionar 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.

30 Entre los agentes basificantes, los ejemplos que se pueden mencionar incluyen amoníaco acuoso, carbonatos de metales alcalinos, alcanolaminas, tales como mono-, di- y trietanolaminas y sus derivados, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

Preferiblemente, 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 de acuerdo con la invención está generalmente entre 3 y 12 aproximadamente, preferiblemente entre 5 y 11 aproximadamente, y más particularmente aún, de 6 a 8,5.

35 Entre los agentes activos para el cuidado de materiales queratínicos tales como la piel, los labios, el cuero cabelludo, el cabello, las pestañas o las uñas, los ejemplos que se pueden mencionar incluyen:

- vitaminas y derivados o precursores de los mismos, solos o como mezclas;
- antioxidantes;
- depuradores de radicales libres;
- 40 - agentes contra la contaminación;
- agentes autobronceantes;
- agentes antiglicación;
- calmantes;
- desodorantes;
- 45 - aceites esenciales;
- inhibidores de NO sintasa;
- agentes para estimular la síntesis de macromoléculas dérmicas o epidérmicas, y/o para impedir la degradación de las mismas;
- agentes para estimular la proliferación de fibroblastos;

- agentes para estimular la proliferación de queratinocitos;
- relajantes musculares;
- agentes refrescantes;
- agentes tensionantes;
- 5 - agentes matificantes;
- agentes despigmentantes;
- agentes propigmentantes;
- agentes queratolíticos;
- agentes descamantes;
- 10 - hidratantes;
- agentes antiinflamatorios;
- agentes antimicrobianos;
- agentes adelgazantes;
- agentes que actúan sobre el metabolismo energético de las células;
- 15 - repelentes de insectos;
- antagonistas de la sustancia P o CGRP;
- agentes que contrarrestan la pérdida del cabello;
- agentes antiarrugas;
- agentes antienvjecimiento.
- 20 Una persona experta en la técnica seleccionará el mencionado principio o principios activos de acuerdo con el efecto deseado sobre la piel, el cabello, las pestañas, las cejas o las uñas.

Es innecesario decir que una persona experta en la técnica tendrá cuidado de seleccionar el compuesto o compuestos adicionales opcionales mencionados anteriormente, y/o sus cantidades, de manera que las propiedades ventajosas asociadas intrínsecamente con las composiciones de acuerdo con la invención no se vean afectadas adversamente, o no se vean sustancialmente afectadas, por la adición o adiciones pretendidas.

#### FORMAS GALÉNICAS

Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden preparar de acuerdo con las técnicas que son bien conocidas por aquellos expertos en la técnica. En particular, pueden estar en forma de una emulsión simple o compleja (O/W, W/O, O/W/O o W/O/W), tal como una crema, una leche o un gel en crema.

30 También pueden estar en forma anhidra, por ejemplo en forma de un aceite. La expresión "composición anhidra" significa una composición que contiene menos de 1% en peso de agua, o incluso menos de 0,5% en peso de agua, y especialmente libre de agua, no añadiéndose el agua durante la preparación de la composición sino que corresponde al agua residual proporcionada por los ingredientes mezclados. Opcionalmente se pueden envasar en forma de aerosol, y pueden estar en forma de una mousse o una pulverización.

35 En el caso de composiciones en forma de emulsiones de aceite en agua o de agua en aceite, los procedimientos de emulsionamiento que se pueden usar son del tipo paleta o propulsor, rotor-estator y HPH.

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

40 También es posible, por medio de un HPH (entre 50 y 800 bares), obtener dispersiones estables con tamaños de gotitas que pueden ser tan pequeñas como 100 nm.

Las emulsiones comprenden en general al menos un emulsionante elegido de emulsionantes anfóteros, aniónicos, catiónicos y no iónicos, usados solos o como una mezcla. Los emulsionantes se eligen apropiadamente de acuerdo con la emulsión a obtener (W/O u O/W).

- Los ejemplos de tensioactivos emulsionantes W/O que se pueden mencionar incluyen ésteres o éteres alquílicos de sorbitán, de glicerol, de poliol o de azúcares; tensioactivos de siliconas, por ejemplo copolios de dimeticona, tales como la mezcla de copoliol de ciclometicona y de dimeticona, vendida con el nombre DC 5225 C® por la compañía Dow Corning, y copolios de alquildimeticona, tal como copoliol de laurilmeticona vendido con el nombre Dow Corning 5200 Formulation Aid por la compañía Dow Corning; copoliol de cetildimeticona, tal como el producto vendido con el nombre Abil EM 90R® por la compañía Goldschmidt, y la mezcla de copoliol de cetildimeticona, de isoestearato de poliglicerilo (4 moles) y de laurato de hexilo, vendida con el nombre Abil WE O9® por la compañía Goldschmidt. También se les pueden añadir uno o más coemulsionantes, que se pueden elegir ventajosamente del grupo que consiste en ésteres alquílicos de poliol.
- 5
- También se puede hacer mención de tensioactivos emulsionantes no siliconados, en particular ésteres o éteres alquílicos de sorbitán, de glicerol, de poliol o de azúcares.
- 10
- Los ésteres alquílicos de poliol que se pueden mencionar especialmente incluyen ésteres de polietilenglicol, por ejemplo dipolihidroxiestearato de PEG-30, tal como el producto vendido con el nombre Arlacel P135® por la compañía ICI.
- 15
- Los ejemplos de ésteres de glicerol y/o de sorbitán que se pueden mencionar incluyen isoestearato de poliglicerilo, tal como el producto vendido con el nombre Isolan GI 34® por la compañía Goldschmidt; isoestearato de sorbitán, tal como el producto vendido con el nombre Arlacel 987® por la compañía ICI; glicerilisoestearato de sorbitán, tal como el producto vendido con el nombre Arlacel 986® por la compañía ICI, y sus mezclas.
- 20
- Para las emulsiones O/W, los ejemplos de tensioactivos emulsionantes no iónicos que se pueden mencionar incluyen ésteres polioialquilenados (más particularmente polioxietilenados y/o polioxipropilenados) de ácidos grasos y de glicerol; ésteres oxialquilenados de ácidos grasos y de sorbitán; ésteres polioialquilenados (en particular polioxietilenados y/o polioxipropilenados) de ácidos grasos, opcionalmente en combinación con un éster de ácido graso y de glicerol, tal como la mezcla de estearato PEG-100/estearato de glicerilo vendida, por ejemplo, por ICI con el nombre Arlacel 165; ésteres oxialquilenados (oxietilenados y/u oxipropilenados) de alcoholes grasos; ésteres de azúcares, tal como estearato de sacarosa; o éteres de alcohol graso y de azúcar, en particular, alquilpoliglucósidos (APGs), tal como decilglucósido y laurilglucósido, vendidos, por ejemplo, por la compañía Henkel bajo los nombres respectivos Plantaren 2000® y Plantaren 1200®, cetearilglucósido, opcionalmente como una mezcla con alcohol cetearílico, vendido, por ejemplo, con el nombre Montanov 68® por la compañía SEPPIC, con el nombre Tegocare CG90® por la compañía Goldschmidt y con el nombre Emulgade KE3302® por la compañía Henkel, y araquidilglucósido, por ejemplo en forma de la mezcla de alcoholes araquidílico y behenílico y de araquidilglucósido vendida con el nombre Montanov 202® por la compañía SEPPIC. Según una realización particular de la invención, la mezcla del alquilpoliglucósido como se define anteriormente con el alcohol graso correspondiente puede estar en forma de una composición autoemulsionante, por ejemplo como se describe en el documento WO-A-92/06778.
- 25
- 30
- 35
- Cuando es una emulsión, la fase acuosa de esta emulsión puede comprender una dispersión vesicular no iónica preparada según procedimientos conocidos (Bangham, Standish y Watkins, J. Mol. Biol., 13, 238 (1965), documentos FR 2 315 991 y FR 2 416 008).
- Las composiciones de acuerdo con la invención encuentran su aplicación en un gran número de tratamientos, especialmente tratamientos cosméticos, de la piel, los labios y el cabello, incluyendo el cuero cabelludo, especialmente para proteger y/o cuidar la piel, los labios y/o el cabello, y/o para maquillar la piel y/o los labios.
- 40
- Las composiciones de acuerdo con la invención como se definen anteriormente se pueden usar para la fabricación de productos cosméticos para tratar la piel, los labios, las uñas, el cabello, las pestañas, las cejas y/o el cuero cabelludo, especialmente productos para el cuidado, productos antisolares y productos de maquillaje.
- Las composiciones cosméticas de acuerdo con la invención se pueden usar, por ejemplo, como productos de maquillaje.
- 45
- Otro objeto de la presente invención consiste en una composición para uso en un método para cuidar y/o maquillar un material de queratina, que consiste en aplicar, a la superficie del mencionado material de queratina, al menos una composición de acuerdo con la invención como se define anteriormente.
- Las composiciones cosméticas de acuerdo con la invención se pueden usar, por ejemplo, como productos de cuidado y/o productos antisolares para la cara y/o el cuerpo con una consistencia líquida a semilíquida, tal como leches, cremas más o menos suaves, geles en crema, o pastas. Opcionalmente se pueden envasar en forma de aerosol, y pueden estar en forma de un mousse o una pulverización.
- 50
- Las composiciones de acuerdo con la invención en forma de lociones fluidas vaporizables de acuerdo con la invención se aplican a la piel o al cabello en forma de partículas finas por medio de dispositivos de presurización. Los dispositivos de acuerdo con la invención son bien conocidos para aquellos expertos en la técnica, y comprenden bombas sin aerosol o "atomizadores", recipientes aerosólicos que comprenden un propelente, y bombas aerosólicas que usan como propelente aire comprimido. Estos dispositivos se describen en las patentes US 4 077 441 y US 4 850 517.
- 55

Las composiciones envasadas en forma de aerosol de acuerdo con la invención contienen generalmente propelentes convencionales, por ejemplo hidrofluorocompuestos, diclorodifluorometano, difluoroetano, éter dimetilico, isobutano, n-butano, propano o triclorofluorometano. Preferiblemente están presentes en cantidades que varían de 15% a 50% en peso con respecto al peso total de la composición.

5 CONJUNTO

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

i) un recipiente que delimita uno o más compartimentos, estando dicho recipiente cerrado mediante un elemento de cierre, y estando opcionalmente sin sellar; y

10 ii) una composición de maquillaje y/o de cuidado de acuerdo con la invención, colocada en el interior del mencionado compartimiento o compartimientos.

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

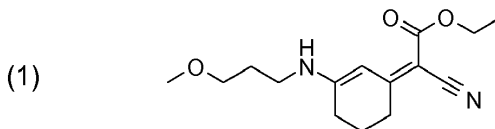
El elemento de cierre puede estar en forma de una tapa que comprende un tapón montado para que se pueda mover por traslación o movimiento pivotante con respecto al recipiente que aloja la mencionada composición o composiciones de maquillaje y/o de cuidado.

15 Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar la invención. En estos ejemplos, las cantidades de los ingredientes de las composiciones se dan como porcentajes en peso con respecto al peso total de la composición.

**EJEMPLOS**

**A. Ejemplos de preparación de agentes absorbentes UV de merocianina**

**Ejemplo A1: Preparación del compuesto (1)**



20 Se alquilan 122,23 g de 3-[(3-metoxipropil)amino]-2-ciclohexen-1-ona con sulfato de dimetilo, o como alternativa, con sulfato de dietilo, y se tratan con 75,45 g de cianoacetato de etilo en proporciones aproximadamente equimolares en presencia de una base y opcionalmente de un disolvente.

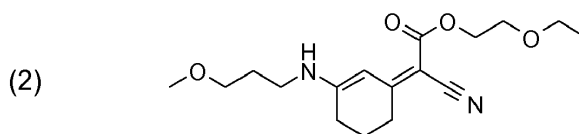
Se usan las siguientes combinaciones de base/disolvente:

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

25 La terminación de la reacción de alquilación se monitorizó, por ejemplo, vía métodos tales como TLC, GC o HPLC. Se obtienen 162,30 g de compuesto (14) en forma de un aceite marrón.

Tras la cristalización, el producto se obtuvo en forma de cristales amarillentos. Punto de fusión: 92,7°C.

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

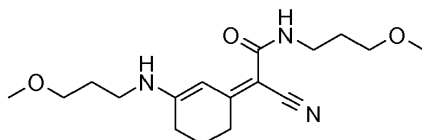


Se alquilan 148,4 g de 3-[(3-metoxipropil)amino]-2-ciclohexen-1-ona con sulfato de dimetilo, o como alternativa, con sulfato de dietilo, y se tratan con 130,00 g de cianoacetato de 2-etoxietilo en presencia de una base orgánica y un disolvente.

5 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

**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 sin publicar PCT/EP 2012/064 195**



10

Se alquilan 101,00 g de 3-[(3-metoxipropil)amino]-2-ciclohexen-1-ona con sulfato de dimetilo, o como alternativa, con sulfato de dietilo, y se trataron con 86,00 g de 2-ciano-N-(3-metoxipropil)acetamida en proporciones aproximadamente 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

15

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

Punto de fusión: 84,7-85,3°C.

**B.1 Ejemplos de formulación 1 a 4**

El compuesto 2-etoxietil (2Z)-ciano-3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-ilideno (2) de la invención se comparó con:

- 5
- el compuesto (2Z)-2-ciano-N-(3-metoxipropil)-2-{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-ilideno}etanamida según el ejemplo A3 (fuera la invención)
  - el compuesto 5-N,N-dietilamino-2-fenilsulfonil-2,4-pentadienoato de octilo (fuera de la invención),
  - el compuesto de merocianina MC11 descrito en la solicitud WO2008/090066 (fuera de la invención).

10 Se prepararon las formulaciones 1 a 4 a continuación; se construyeron de manera que la suma de los contenidos de aceite y de agentes de filtro UV liposolubles permanezca constante. El contenido de los agentes de filtro se ajustó para asegurar el mismo nivel de filtración UVB y también el mismo SPF *in vitro*, y también el mismo perfil de absorbancia entre 290 y 340 nm. Para cada una de las formulaciones se midió el SPF *in vitro*, el índice UVA<sub>PPD</sub> *in vitro*, y la absorbancia tras 24 horas a temperatura ambiente, y tras 10 días a 60°C.

Fase	Nombre INCI	Formulación 1 (fuera de la invención)	Formulación 2 (fuera de la invención)	Formulación 3 (fuera de la invención)	Formulación 4 (invención)
A	Agua	csp 100	csp 100	csp 100	csp 100
	Glicerol	6	6	6	6
	EDTA disódico	0,1	0,1	0,1	0,1
	Cetil Fosfato Potásico (Amphisol K®)	1	1	1	1
	Trietanolamina	0,45	0,45	0,45	0,45
B	Benzoato de 2-etilfenilo (X-Tend 226®)	19,4	18,5	18,2	18,1
	Octocrileno (UVINUL N539®)	8	8,5	8,5	8,5
	Butilmetoxidibenzoilmetano (Parsol 1789®)	2,6	2	2	2
	5-N,N-dietilamino-2-fenilsulfonil-2,4-pentadienoato de octilo	-	1	-	-
	(2Z)-2-ciano-N-(3-metoxipropil)-2-{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-ilideno}etanamida	-	-	1,3	-
	Compuesto (2)	-	-	-	1,4
	Ácido esteárico	1,5	1,5	1,5	1,5
	Estearato de glicerilo (y) Estearato de PEG-100 (Arlacel 165)	1,5	1,5	1,5	1,5
	Dimeticona	0,5	0,5	0,5	0,5
	Conservantes	1,28	1,28	1,28	1,28
C	Isohexadecano	2	2	2	2
	Goma xantana	0,1	0,1	0,1	0,1
	Polímero cruado de acrilatos/alquil C10-30 acrilato (Pemulen TR1®)	0,25	0,25	0,25	0,25
D	Trietanolamina	0,25	0,25	0,25	0,25
E	Alcohol	2	2	2	2

ES 2 693 045 T3

<b>SPF <i>in vitro</i> (t<sub>24h</sub>)</b>	15,1 ± 2,3	13,6 ± 1,8	11,2 ± 1,6	11,8 ± 3,1
<b>UVA<sub>PPD</sub> <i>in vitro</i> (t<sub>24h</sub>)</b>	10,4 ± 1,3	11,6 ± 1,5	10,3 ± 1,4	10,8 ± 2,7

5

Se prepararon las formulaciones 5 a 9 a continuación. El contenido de los filtros fue constante a fin de comparar el comportamiento del compuesto (2) con el de la (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) y con el del compuesto MC11 descrito en la solicitud WO2008/090066 (fuera de la invención), con el mismo contenido. Para las formulaciones 5 y 6, se midió SPF, el índice UVA<sub>PPD</sub> y la absorbancia después de una semana a temperatura ambiente, y después de 45 días a 45°C. Las cantidades se expresan en % en peso con respecto al peso total de la composición.

<b>Fase</b>	<b>Ingredientes</b>	<b>Formulación 5 (fuera de la invención)</b>	<b>Formulación 6 (invención)</b>
A	Agua	csp 100	csp 100
	Glicerina	5	5
	EDTA disódico	0,1	0,1
	Trietanolamina	0,45	0,45
	Cetil Fosfato de Potasio (Amphisol K®)	1	1
B	Lauroil Sarcosinato de Isopropilo (Eldew SL-205®)	20	20
	Octocrileno (UVINUL N539®)	10	10
	Butilmetoxidibenzoilmetano (PARSOL 1789®)	2	2
	(2Z)-2-ciano-N-(3-metoxipropil)-2-{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanamida	2	-
	Compuesto (2)	-	2
	Ácido esteárico	1,5	1,5
	Estearato de glicerilo (y) Estearato de PEG-100 (Arlacel 165®)	2,5	2,5
	Dimeticona	0,5	0,5
	Alcohol cetílico	0,5	0,5
	Alcohol cetearílico (y) Cetearil Glucósido (Montanov 68®)	2	2
	Conservantes	1	1
C	Isohexadecano	1	1
	Goma xantana	0,2	0,2
	Polímero cruzado de acrilatos / alquil C10-C30 acrilato (Pemulen TR1®)	0,2	0,2
D	Trietanolamina	0,2	0,2
<b>SPF <i>in vitro</i> (t<sub>1w</sub>)</b>		44,6 ± 6,3	35,4 ± 3,1
<b>UVA<sub>PPD</sub> <i>in vitro</i> (t<sub>1w</sub>)</b>		47,9 ± 6,0	34,8 ± 3,1
<b>SPF <i>in vitro</i> (t<sub>45d 45°C</sub>)</b>		27,5 ± 4,8	35,8 ± 8,2

ES 2 693 045 T3

<b>UVA PPD <i>in vitro</i> (t<sub>45d</sub> 45°C)</b>	29,7 ± 5,2	36,2 ± 7,8
---	------------	------------

<b>Fase</b>	<b>Ingredientes</b>	<b>Formulación 6 (invención)</b>	<b>Formulación 7 (fuera de la invención)</b>	<b>Formulación 8 (fuera de la invención)</b>	<b>Formulación 9 (fuera de la invención)</b>
A	Agua	csp 100	csp 100	csp 100	csp 100
	Glicerina	5	5	5	5
	EDTA disódico	0,1	0,1	0,1	0,1
	Trietanolamina	0,45	0,45	0,45	0,45
	Cetil Fosfato de Potasio (Amphisol K®)	1	1	1	1
B	Lauroil Sarcosinato de Isopropilo (Eldew SL-205®)	20	20	30	30
	Octocrieno (UVINUL N539®)	10	10	-	-
	Butilmetoxidibenzoilmetano (PARSOL 1789®)	2	2	-	-
	Compuesto (2)	2	-	2	-
	MC11 del documento WO2008/090066	-	2	-	2
	Ácido esteárico	1,5	1,5	1,5	1,5
	Estearato de glicerilo (y) Estearato de PEG-100 (Arlacel 165®)	2,5	2,5	2,5	2,5
	Dimeticona	0,5	0,5	0,5	0,5
	Alcohol cetílico	0,5	0,5	0,5	0,5
	Alcohol cetearílico (y) Cetearil Glucósido (Montanov 68®)	2	2	2	2
	Conservantes	1	1	1	1
C	Isohexadecano	1	1	1	1
	Goma xantana	0,2	0,2	0,2	0,2
	Polímero cruzado de acrilatos / alquil C10-C30 acrilato (Pemulen TR1®)	0,2	0,2	0,2	0,2
D	Trietanolamina	0,2	0,2	0,2	0,2

Método de preparación de la emulsión:

5 La fase acuosa A y la fase oleosa B se prepararon mezclando los materiales de partida con agitación mecánica a 80°C. Una vez que la disolución acuosa A y la disolución oleosa B fueron macroscópicamente homogéneas, la emulsión se preparó introduciendo la fase B en la fase A con agitación usando un homogeneizador de tipo rotor-estator a una velocidad de agitación de 4500 rpm durante 20 minutos. Entonces se añadieron sucesivamente las fases C y después D, con agitación continua. La emulsión se enfrió finalmente hasta la temperatura ambiente antes de añadir la fase E. La emulsión final se caracterizó por gotitas entre 1 µm y 20 µm de tamaño.

10 Protocolo *in vitro* para evaluar la eficacia de filtración



El factor de protección solar (SPF) se determinó según el método *in vitro* descrito por B.L. Diffey en J. Soc. Cosmet. Chem. 40, 127-133 (1989). Las medidas se llevaron a cabo usando un espectrofotómetro UV-1000S de la compañía Labsphere. Se extrajo el valor del "factor de protección *in vitro* estático (SPF)". Cada composición se aplicó a una placa rugosa de PMMA en forma de un depósito uniforme y homogéneo en una proporción de 1 mg/cm<sup>2</sup>.

- 5 Se tomaron medidas del índice UVA<sub>PPD</sub> *in vitro* en las mismas condiciones usando un espectrofotómetro UV-1000S de la compañía Labsphere. Se extrajo el valor del "índice UVA<sub>PPD</sub> (espectro de acción de oscurecimiento pigmentario persistente)". Cada composición se aplicó a una placa rugosa de PMMA, en forma de un depósito uniforme y homogéneo en una proporción de 1 mg/cm<sup>2</sup>.

Protocolo para evaluar los espectros de absorbancia de las formulaciones

- 10 Los espectros de absorbancia de las formulaciones se extrajeron a partir de los datos de mAF como una función de la longitud de onda generada durante la medida de SPF *in vitro* y la medida del índice UVA<sub>PPD</sub> *in vitro*. Los valores de mAF se convirtieron entonces en valores de absorbancia según: Abs = log(mAF).

Absorbancia de las formulaciones medida 24 horas tras la formulación

Absorbancia	Formulación 1 (fuera de la invención)	Formulación 2 (fuera de la invención)	Formulación 4 (invención)
Absorbancia a 290 nm (t <sub>24h</sub> )	1,14 ± 0,07	1,10 ± 0,05	1,02 ± 0,12
Absorbancia a 320 nm (t <sub>24h</sub> )	1,18 ± 0,07	1,12 ± 0,06	1,06 ± 0,12
Absorbancia a 400 nm (t <sub>24h</sub> )	0,08 ± 0,01	0,19 ± 0,02	<b>0,58 ± 0,05</b>

- 15 Absorbancia de las formulaciones medida tras 10 días a 60°C

Absorbancia	Formulación 3 (fuera de la invención)	Formulación 4 (invención)
Absorbancia a 290 nm (10 días, 60°C)	1,17 ± 0,4	1,09 ± 0,02
Absorbancia a 320 nm (10 días, 60°C)	1,19 ± 0,03	1,12 ± 0,02
Absorbancia a 400 nm (10 días, 60°C)	0,50 ± 0,01	<b>0,62 ± 0,03</b>

Conclusiones

Los valores de la absorbancia medidos a 400 nm, 24 horas después de la formulación, muestran que para el mismo SPF y el mismo índice UVA<sub>PPD</sub> *in vitro*, las formulaciones 1 y 2 son menos eficientes que las formulaciones 3 y 4.

- 20 Los valores de absorbancia medidos a 400 nm, después de 10 días a 60°C, muestran que para el mismo SPF y el mismo índice UVA<sub>PPD</sub> *in vitro*, la formulación 3 es menos eficiente que la formulación 4 de la invención.

Absorbancia de las formulaciones 5 y 6 medida tras 1 semana de almacenamiento a temperatura ambiente

Absorbancia	Formulación 5 (fuera de la invención)	Formulación 6 (invención)
Absorbancia a 290 nm (1W RT°C)	1,62 ± 0,05	1,52 ± 0,03
Absorbancia a 320 nm (1W RT°C)	1,66 ± 0,04	1,55 ± 0,03
Absorbancia a 400 nm (1W RT°C)	0,79 ± 0,02	<b>0,91 ± 0,03</b>

Absorbancia de las formulaciones 5 y 6 medida tras 45 días a 45°C

Absorbancia	Formulación 5 (fuera de la invención)	Formulación 6 (invención)
Absorbancia a 290 nm (45d 45°C)	1,41 ± 0,08	1,50 ± 0,10

Absorbancia a 320 nm (45d 45°C)	1,44 ± 0,08	1,53 ± 0,10
Absorbancia a 400 nm (45d 45°C)	0,56 ± 0,02	<b>0,84 ± 0,04</b>

Los índices de SPF y UV- $A_{PPD}$  medidos *in vitro* en las formulaciones 5 y 6 muestran que la eficiencia en las radiaciones UVB y UVA se mantuvo en el tiempo y en temperatura para la formulación 6 de acuerdo con la invención, mientras que la eficiencia se degradó para la formulación 5 (fuera de la invención).

- 5 Además, los valores de la absorbancia medidos a 400 nm en las formulaciones 5 y 6 después de 1 semana a temperatura ambiente muestran que la formulación 5 fue significativamente menos eficiente en la UVA lejana que la formulación 6 de acuerdo con la invención. Este efecto es más pronunciado después de 45 días de almacenamiento a 45°C.

Protocolo para evaluar el color de las formulaciones

- 10 El color de las formulaciones se evaluó tras la preparación de películas delgadas en mapa de contraste. Las formulaciones se depositaron en un círculo de 2,2 cm de diámetro y se aplanaron para obtener grosores de depósito reproducible. Entonces se realizaron medidas colorimétricas por medio de un espectrocolorímetro Minolta CM2600D en dos puntos de la película. Esta operación se reprodujo dos veces, lo que conduce a 4 valores experimentales por formulación.
- 15 Los resultados se expresan en el sistema ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ), en el que  $L^*$  representa la luminancia,  $a^*$  representa el eje rojo-verde ( $-a^*$  = verde,  $+a^*$  = rojo), y  $b^*$  representa el eje amarillo-azul ( $-b^*$  azul,  $+b^*$  amarillo). De manera que  $a^*$  y  $b^*$  expresan la sombra del compuesto.

La diferencia de color  $\Delta E^*$  se calculó a partir de las variaciones  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  entre el compuesto (2) y el compuesto MC11, con la siguiente ecuación:

$$20 \quad (\Delta E^*)^2 = (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2$$

$$\Delta L^* = L^* \text{ formulación con compuesto MC11} - L^* \text{ formulación con compuesto (2)}$$

$$Aa^* = a^* \text{ formulación con compuesto MC11} - a^* \text{ formulación con compuesto (2)}$$

$$Ab^* = b^* \text{ formulación con compuesto MC11} - b^* \text{ formulación con compuesto (2)}$$

Consideramos que la diferencia de color entre los dos compuestos es significativa si  $\Delta E^* > 2$ .

- 25 Medidas colorimétricas en las formulaciones 6 a 9

	Formulación 6 (invención)	Formulación 7 (fuera de la invención)	Formulación 8 (fuera de la invención)	Formulación 9 (fuera de la invención)
$L^*$	93,4 ± 0,7	93,1 ± 0,6	93,1 ± 0,6	93,0 ± 0,6
$a^*$	-7,1 ± 0,2	-7,6 ± 0,1	-5,08 ± 0,03	-6,40 ± 0,05
$Aa^*$	-0,5		-1,32	
$b^*$	18,2 ± 0,5	21,3 ± 0,7	12,0 ± 0,2	15,8 ± 0,2
$\Delta b^*$	<b>3,1</b>		<b>3,8</b>	
$\Delta E^*$	<b>3,2</b>		<b>4,0</b>	

Los resultados de la colorimetría en los Ejemplos 6 a 9 muestran que la formulación 6 con el compuesto (2) es significativamente menos amarilla que las formulaciones equivalentes 7, 8 y 9 con el compuesto MC11 de la solicitud WO2008/090066.

- 30 **B.2 Ejemplos 10 a 14 de formulación**

El compuesto 2-etoxietil (2Z)-ciano- $\{3-[(3\text{-metoxipropil})\text{amino}]$ ciclohex-2-en-1-ilideno $\}$  (2) de la invención se comparó con:

- el compuesto (2Z)-2-ciano-N-(3-metoxi-propil)-2- $\{3-[(3\text{-metoxipropil})\text{amino}]$ ciclohex-2-en-1-ilideno $\}$ etanamida de acuerdo con el ejemplo A3 (fuera la invención)

- el compuesto 5-N,N-dietilamino-2-fenilsulfonil-2,4-pentadienoato de octilo (fuera de la invención)
- el compuesto de merocianina MC11 descrito en la solicitud WO2008/090066 (fuera de la invención).

5 Se prepararon las formulaciones 10 a 13 a continuación; se construyeron de manera que la suma de los contenidos de aceite y de agentes de filtro UV liposolubles permanece constante. El contenido de los agentes de filtro se ajustó para asegurar el mismo nivel de filtración UVB y también el mismo SPF *in vitro*, y también el mismo perfil de absorbancia entre 290 y 340 nm. Para cada una de las formulaciones, se midió el SPF *in vitro*, el índice UVA<sub>PPD</sub> *in vitro* y la absorbancia tras 24 horas a temperatura ambiente, y tras 10 días a 60°C. Las cantidades se expresan como porcentajes en peso con respecto al peso total de la composición.

Fase	Ingredientes	Formulación 10 (fuera de la invención)	Formulación 11 (fuera de la invención)	Formulación 12 (fuera de la invención)	Formulación 13 (invención)
<b>A</b>	Agua	csp 100	csp 100	csp 100	csp 100
	Glicerol	6	6	6	6
	EDTA disódico	0,1	0,1	0,1	0,1
	Trietanolamina	3,15	3,15	3,15	3,15
	Ácido fenilbencimidazolsulfónico (Eusolex 232®)	4	4	4	4
	Cetil Fosfato de Potasio (Amphisol K®)	1	1	1	1
<b>B</b>	Benzoato de 2-etilfenilo (X-Tend 226®)	26	25,7	25,5	25,3
	Butilmetoxidibenzoilmetano (Parsol 1789®)	4	3,5	3,5	3,5
	5-N,N-dietilamino-2-fenilsulfonil-2,4-pentadienoato de octilo	-	0,8	-	-
	(2Z)-2-ciano-N-(3-metoxipropil)-2-{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanamida	-	-	1	-
	Compuesto (2)	-	-	-	1,2
	Ácido esteárico	1,5	1,5	1,5	1,5
	Estearato de glicerilo (y) Estearato de PEG-100 (Arlacel 165®)	1,5	1,5	1,5	1,5
	Dimeticona	0,5	0,5	0,5	0,5
	Agentes conservantes	1,28	1,28	1,28	1,28
<b>C</b>	Isohexadecano	2	2	2	2
	Goma xantana	0,1	0,1	0,1	0,1
	Polímero cruzado de acrilatos/alquil C10-30 acrilato (Pemulen TR1®)	0,25	0,25	0,25	0,25
<b>D</b>	Trietanolamina	0,25	0,25	0,25	0,25
<b>E</b>	Alcohol	2	2	2	2
<b>SPF <i>in vitro</i></b>		5,2 ± 0,6	4,6 ± 0,9	4,3 ± 0,7	5,4 ± 0,5
<b>UVA<sub>PPD</sub> <i>in vitro</i></b>		13,9 ± 2,8	14,7 ± 4,2	15,4 ± 4,1	21,3 ± 3,2

Para las formulaciones 13 y 14 a continuación, el contenido de los filtros fue constante a fin de comparar el comportamiento del compuesto (2) de acuerdo con la invención con aquél del compuesto MC11 descrito en la solicitud WO2008/090066 (fuera de la invención) con el mismo contenido. Las cantidades se expresan como porcentajes en peso con respecto al peso total de la composición.

Fase	Ingredientes	Formulación 13 (invención)	Formulación 14 (fuera de la invención)
<b>A</b>	Agua	csp 100	csp 100
	Glicerina	6	6
	EDTA disódico	0,1	0,1
	Trietanolamina	3,15	3,15
	Ácido fenilbencimidazolsulfónico (Eusolex 232®)	4	4
	Cetil Fosfato de Potasio (Amphisol K®)	1	1
<b>B</b>	Benzoato de 2-etilfenilo (X-Tend 226®)	25,3	25,3
	Butilmetoxidibenzoilmetano (PARSOL 1789®)	3,5	3,5
	Compuesto (2)	1,2	-
	MC11 del documento WO2008/090066	-	1,2
	Ácido esteárico	1,5	1,5
	Estearato de glicerilo (y) Estearato de PEG-100 (Arlacel 165®)	1,5	1,5
	Dimeticona	0,5	0,5
	Conservantes	1,28	1,28
<b>C</b>	Isohexadecano	2	2
	Goma xantana	0,1	0,1
	Polímero cruzado de acrilatos / alquil C10-30 acrilato (Pemulen TR1®)	0,25	0,25
<b>D</b>	Trietanolamina	0,25	0,25
<b>E</b>	Alcohol	2	2

5

Las emulsiones 10 a 14 se prepararon de acuerdo con el mismo modo de preparación como aquél para los Ejemplos 1 a 9.

Los valores de los índices de SPF y UVA<sub>PPD</sub> *in vitro* se midieron en las mismas condiciones indicadas previamente.

Protocolo para evaluar los espectros de absorbancia de las formulaciones

- 10 Los espectros de absorbancia de las formulaciones se extrajeron a partir de los datos de mAF como función de la longitud de onda generados durante la medida del SPF *in vitro* y la medida del índice UVA<sub>PPD</sub> *in vitro*. Los valores de mAF se convirtieron entonces en valores de absorbancia de acuerdo con:  $Abs = \log(mAF)$ .

Absorbancia de las formulaciones medida 24 horas después de la formulación

Absorbancia	Formulación 10 (fuera de la invención)	Formulación 11 (fuera de la invención)	Formulación 12 (fuera de la invención)	Formulación 13 (invención)
Absorbancia a 290 nm (t <sub>24h</sub> )	0,70 ± 0,06	0,64 ± 0,09	0,61 ± 0,08	<b>0,73 ± 0,04</b>

Absorbancia a 320 nm ( $t_{24h}$ )	0,86 ± 0,06	0,78 ± 0,11	0,77 ± 0,10	<b>0,88 ± 0,05</b>
Absorbancia a 400 nm ( $t_{24h}$ )	0,08 ± 0,01	0,15 ± 0,03	0,44 ± 0,05	<b>0,65 ± 0,03</b>

Conclusiones

5 El valor de  $UVA_{PPD}$  *in vitro* y el valor de la absorbancia a 400 nm medidos 24 horas después de la formulación muestran que para el mismo SPF *in vitro* y un perfil de absorbancia similar en el intervalo UVB (de 290 a 320 nm), la combinación de ácido fenilbencimidazolsulfónico/butilmetoxidibenzoilmetano (formulación 10) es significativamente menos protectora que la combinación de ácido fenilbencimidazolsulfónico/butilmetoxidibenzoilmetano/merocianina de la invención (Formulación 13).

10 La combinación de ácido fenilbencimidazolsulfónico/ácido fenilbencimidazolsulfónico/compuesto 2 de la invención (Formulación 13) difiere de la combinación de ácido fenilbencimidazolsulfónico/ácido fenilbencimidazolsulfónico/5-N,N-dietilamino-2-fenilsulfonil-2,4-pentadienoato de octilo (Formulación 11) y de la combinación de ácido fenilbencimidazolsulfónico/ácido fenilbencimidazolsulfónico/(2Z)-2-ciano-N-(3-metoxipropil)-2-{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanamida (Formulación 12) por una absorbancia significativamente mayor a 400 nm medida 24 horas después de la formulación para valores comparables de SPF y  $UVA_{PPD}$  *in vitro*.

Medidas colorimétricas de las formulaciones 13 y 14

15 Las medidas colorimétricas en las formulaciones 13 y 14 se realizaron en las mismas condiciones como se indicó previamente.

	Formulación 13 (invención)	Formulación 14 (fuera de la invención)
L*	93,0 ± 0,7	93,6 ± 0,6
a*	-4,72 ± 0,03	-6,4 ± 0,2
$\Delta a^*$	-1,7	
b*	12,8 ± 0,2	15,9 ± 0,5
$\Delta b^*$	3,1	
$\Delta E^*$	3,6	

20 Los resultados de la colorimetría en los ejemplos 13 y 14 muestran que la formulación 13 con el compuesto (2) es significativamente menos amarilla que la formulación equivalente 14 con el compuesto MC11 de la solicitud WO2008/090066.

**B.3 Ejemplos 15 a 21 de formulación**

El compuesto 2-etoxietil (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-ilideno} (2) de la invención se comparó con:

- 25 - el compuesto (2Z)-2-ciano-N-(3-metoxipropil)-2-{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanamida de acuerdo con el ejemplo A3 (fuera la invención)
- el compuesto 5-N,N-dietilamino-2-fenisulfonil-2,4-pentadienoato de octilo (fuera de la invención)

30 Se prepararon las formulaciones 15 a 18 a continuación; se construyeron de manera que la suma de los contenidos de aceite y de agentes de filtro UV liposolubles permanezca constante. El contenido de los agentes de filtro se ajustó para asegurar el mismo nivel de filtración UVB y también el mismo SPF *in vitro*, y también el mismo perfil de absorbancia entre 290 y 340 nm. Para cada una de las formulaciones, se midió el SPF *in vitro*, el índice  $UVA_{PPD}$  *in vitro*, y la absorbancia tras 24 horas a temperatura ambiente.

Fase	Ingredientes	Formulación 15 (fuera de la invención)	Formulación 16 (fuera de la invención)	Formulación 17 (fuera de la invención)	Formulación 18 (invención)
A	Agua	csp 100	csp 100	csp 100	csp 100
	Glicerina	6	6	6	6
	EDTA disódico	0,1	0,1	0,1	0,1
	Cetil Fosfato de Potasio (Amphisol K®)	1	1	1	1
	Trietanolamina	c.s. pH 8,5	c.s. pH 8,5	c.s. pH 8,5	c.s. pH 8,5
	Ácido tereftalilidendicanfosulfónico, (Mexoryl SX®) (%material de activo)	5,2	4,8	4,8	4,8
B	Benzoato de 2-etilfenilo (X-Tend 226®)	18,8	17,5	17	16,8
	Etilhexil triazona (Uvinul T150®)	1,2	1,2	1,2	1,2
	5-N,N-dietilamino-2-fenilsulfonil-2,4-pentadienoato de octilo	-	1,3	-	-
	(2Z)-2-ciano-N-(3-metoxipropil)-2-{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanamida	-	-	1,8	-
	Compuesto (2)	-	-	-	2
	Ácido esteárico	1,5	1,5	1,5	1,5
	Estearato de glicerilo (y) Estearato de PEG-100 (Arlacel 165®)	1,5	1,5	1,5	1,5
	Dimeticona	0,5	0,5	0,5	0,5
	Conservantes	1,28	1,28	1,28	1,28
C	Isohexadecano	2	2	2	2
	Goma xantana	0,1	0,1	0,1	0,1
	Polímero cruzado de acrilatos/alquil C10-30 acrilato (Pemulen TR1®)	0,25	0,25	0,25	0,25
D	Trietanolamina	0,25	0,25	0,25	0,25
E	Alcohol	2	2	2	2
<b>SPF <i>in vitro</i></b>		7,2 ± 0,4	9,0 ± 1,4	7,9 ± 1	8,1 ± 0,9
<b>UVA<sub>PPD</sub> <i>in vitro</i></b>		2,2 ± 0,1	6,6 ± 0,8	4,9 ± 0,6	5,3 ± 0,5

Se prepararon las formulaciones 19 a 21 a continuación. El contenido de los filtros fue constante a fin de comparar el comportamiento del compuesto (2) con aquél de (2Z)-2-ciano-N-(3-metoxi-propil)-2-{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}-etanamida de acuerdo con el ejemplo A3 (fuera de la invención) y con aquél del compuesto MC11 descrito en la solicitud W02008/090066 (fuera de la invención) con el mismo contenido. Para las formulaciones 20 y 21, se midió SPF, el índice UVA<sub>PPD</sub> y la absorbancia después de una semana a temperatura ambiente, y después de 45 días a 45°C. Las cantidades se expresan en % en peso con respecto al peso total de la composición.

5

10

Fase	Ingredientes	Formulación 19 (fuera de la invención)	Formulación 20 (invención)
A	Agua	csp 100	csp 100
	Glicerina	5	5
	EDTA disódico	0,1	0,1
	Trietanolamina	0,45	0,45
	Cetil Fosfato de Potasio (Amphisol K®)	1	1
B	Lauroil Sarcosinato de Isopropilo (Eldew SL-205®)	30	30
	Drometrizol Trisiloxano (Mexoryl XL)	5	5
	Etilhexil Triazona (Uvinul T150 ®)	1,5	1,5
	(2Z)-2-ciano-N-(3-metoxipropil)-2-{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanamida	2	-
	Compuesto (2)	-	2
	Ácido esteárico	1,5	1,5
	Estearato de glicerilo (y) Estearato de PEG-100 (Arlacel 165®)	2,5	2,5
	Dimeticona	0,5	0,5
	Alcohol cetílico	0,5	0,5
	Alcohol cetearílico (y) Cetearil Glucósido (Montanov 68®)	2	2
	Conservantes	1	1
C	Isohexadecano	1	1
	Goma xantana	0,2	0,2
	Polímero cruzado de acrilatos / alquil C10-C30 acrilato (Pemulen TR1®)	0,2	0,2
D	Trietanolamina	0,2	0,2
<b>SPF <i>in vitro</i> (t<sub>1w</sub>)</b>		33,6 ± 5,0	26,5 ± 5,0
<b>UVA<sub>PPD</sub> <i>in vitro</i> (t<sub>1w</sub>)</b>		25,9 ± 3,2	17,6 ± 3,3
<b>SPF <i>in vitro</i> (t<sub>45d</sub> 45°C)</b>		32,2 ± 7,0	28,4 ± 2,7
<b>UVA<sub>PPD</sub> <i>in vitro</i> (t<sub>45d</sub> 45°C)</b>		19,2 ± 2,5	18,6 ± 1,6

Fase	Ingredientes	Fórmula 20 (invención)	Fórmula 21 (fuera de la invención)
A	Agua	csp 100	csp 100
	Glicerina	5	5
	EDTA disódico	0,1	0,1
	Trietanolamina	0,45	0,45

	Cetil Fosfato de Potasio (Amphisol K®)	1	1
B	Lauroil Sarcosinato de Isopropilo (Eldew SL-205®)	30	30
	Drometrizol Trisiloxano (Mexoryl XL)	5	5
	Etilhexil Triazona (Uvinul T150 ®)	1,5	1,5
	Compuesto (2)	2	-
	MC11 del documento WO2008/090066	-	2
	Ácido esteárico	1,5	1,5
	Estearato de glicerilo (y) Estearato de PEG-100 (Arlacel 165®)	2,5	2,5
	Dimeticona	0,5	0,5
	Alcohol cetílico	0,5	0,5
	Alcohol cetearílico (y) Cetearil Glucósido (Montanov 68®)	2	2
	Conservantes	1	1
C	Isohexadecano	1	1
	Goma xantana	0,2	0,2
	Polímero cruzado de acrilatos / alquil C10-C30 acrilato (Pemulen TR1®)	0,2	0,2
D	Trietanolamina	0,2	0,2

Las emulsiones 15 a 21 se prepararon según el mismo modo de preparación como para los ejemplos 1 a 4.

Los valores del índice de SPF y  $UVA_{PPD}$  *in vitro* se midieron en las mismas condiciones indicadas previamente.

Protocolo para evaluar los espectros de absorbancia de las formulaciones

- 5 Los espectros de absorbancia de las formulaciones se extrajeron a partir de los datos de mAF como función de la longitud de onda generados durante la medida de SPF *in vitro* y la medida del índice  $UVA_{PPD}$  *in vitro*. Los valores de mAF se convirtieron entonces en valores de la absorbancia de acuerdo con: Absorbente =  $\log(mAF)$ .

Absorbancia de las formulaciones 15 a 18 medida 24 horas después de la formulación

Absorbancia	Formulación 15 (fuera de la invención)	Formulación 16 (fuera de la invención)	Formulación 17 (fuera de la invención)	Formulación 18 (invención)
Absorbancia a 290 nm ( $t_{24h}$ )	0,68 ± 0,02	0,72 ± 0,05	0,67 ± 0,04	0,68 ± 0,04
Absorbancia a 320 nm ( $t_{24h}$ )	0,87 ± 0,02	0,95 ± 0,07	0,89 ± 0,05	0,91 ± 0,05
Absorbancia a 400 nm ( $t_{24h}$ )	0,02 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,59 ± 0,05	<b>0,74 ± 0,05</b>

## 10 Conclusiones

Los valores de la absorbancia y los valores de  $UVA_{PPD}$  *in vitro* medidos a  $t_{24h}$  muestran que para el mismo perfil de absorbancia en el intervalo UVB y para el mismo SPF *in vitro*, la formulación 15 sin merocianina es significativamente menos eficiente que la formulación 18 en términos de protección frente a UVA.



5 Los valores de la absorbancia medidos a 400 nm a  $t_{24h}$  también muestran que para el mismo perfil de absorbancia en el intervalo UVB, para el mismo SPF *in vitro* y el mismo índice  $UVA_{PPD}$  *in vitro*, las formulaciones 16 y 17 que contienen una merocianina fuera de la invención (respectivamente, los compuestos 5-N,N-dietilamino-2-fenisulfonil-2,4-pentadienoato de octilo o (2Z)-2-ciano-N-(3-metoxipropil)-2-{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanamida) son significativamente menos eficientes en términos de protección frente a UVA lejana que la formulación 18 que contiene el compuesto (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 2-etoxietilo (2) de la invención.

Absorbancia de formulaciones 19 y 20 medida después de una semana de almacenamiento a temperatura ambiente

Absorbancia	Fórmula 19 (fuera de la invención)	Fórmula 20 (invención)
Absorbancia a 290 nm (1W T°C)	1,14 ± 0,05	1,06 ± 0,06
Absorbancia a 320 nm (1W T°C)	1,61 ± 0,08	1,49 ± 0,08
Absorbancia a 400 nm (1W T°C)	0,73 ± 0,04	0,83 ± 0,07

10 Absorbancia de formulaciones 19 y 20 medida después de 45 días a 45°C

Absorbancia	Fórmula 19 (fuera de la invención)	Fórmula 20 (invención)
Absorbancia a 290 nm (45d 45°C)	1,16 ± 0,06	1,10 ± 0,03
Absorbancia a 320 nm (45d 45°C)	1,55 ± 0,10	1,50 ± 0,04
Absorbancia a 400 nm (45d 45°C)	0,52 ± 0,02	<b>0,79 ± 0,03</b>

15 Los índices  $UV-A_{PPD}$  *in vitro* medidos en las formulaciones 19 y 20 muestran que la eficiencia en las radiaciones UVA se mantuvo en el tiempo y en temperatura para la formulación 20 de acuerdo con la invención, mientras que la eficiencia se degradó para la formulación 19 (fuera de la invención).

Además, los valores de la absorbancia medidos a 400 nm en las formulaciones 19 y 20 después de 45 días de almacenamiento a 45°C muestran que la formulación 19 fue significativamente menos eficiente en la UVA lejana que la formulación 20 de acuerdo con la invención.

Medidas colorimétricas en las formulaciones 20 y 21

20 Las medidas colorimétricas en las formulaciones 20 y 21 se realizaron en las mismas condiciones como se indica previamente.

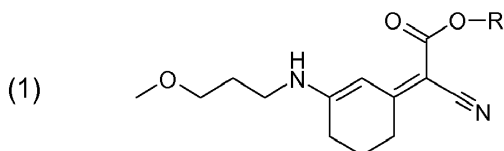
	Formulación 20 (invención)	Formulación 21 (fuera de la invención)
L*	93,3 ± 07	92,9 ± 07
a*	-4,99 ± 0,08	-6,34 ± 0,15
$\Delta a^*$	-1,35	
b*	11,9 ± 0,2	17,0 ± 0,5
$\Delta b^*$	<b>5,1</b>	
$\Delta E^*$	<b>5,3</b>	

25 Los resultados de la colorimetría en los ejemplos 20 y 21 muestran que la formulación 20 con el compuesto (2) es significativamente menos amarilla que la formulación equivalente 21 con el compuesto MC11 de la solicitud WO2008/090066.

**REIVINDICACIONES**

1. Composición cosmética o dermatológica que comprende, en un soporte fisiológicamente aceptable:

- a) al menos una fase oleosa, y
- b) al menos un compuesto de merocianina de la fórmula (1) definida más adelante en la presente, y



5

en la cual:

R es un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, un grupo alquenilo de C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>, un grupo alquinilo de C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>, un grupo cicloalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub> o un grupo cicloalquenilo de C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>, estando dichos estos grupos posiblemente sustituidos con uno o más O, y

10

c) al menos un agente de filtro UVB orgánico elegido de:

- i) un agente de filtro UVB orgánico lipófilo líquido
- ii) un agente de filtro UVB orgánico hidrófilo
- iii) un agente de filtro UVB de triazina, y
- iv) mezclas de éstos; y

15

d) al menos un agente de filtro UVA orgánico diferente de dicho compuesto de merocianina,

e) al menos una fase acuosa

cuando dicho agente de filtro UVB es líquido y lipófilo, dicha composición contiene menos de 2% en peso de ciclohexasiloxano con respecto al peso total de la composición,

20

excluyendo la siguiente emulsión W/O en la que las cantidades de los ingredientes se expresan como porcentaje en peso con respecto al peso total de la composición:

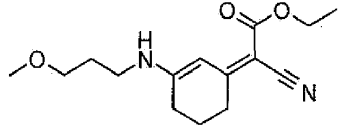
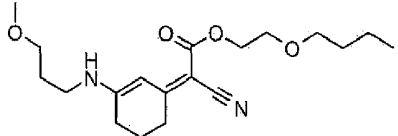
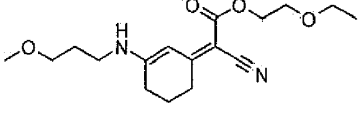
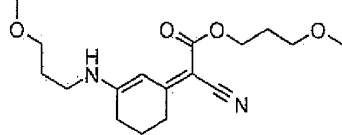
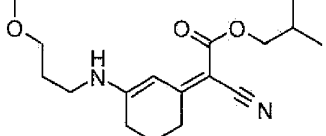
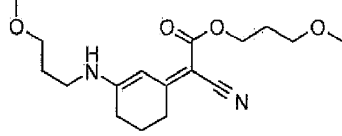
Ingredientes	% en peso
Caprililglicol	0,5
Triglicérido Caprílico/Cáprico y Copolímero de Acrilatos de Sodio (Luvigel EM -BASF)	3
Trietanolamina	0,2
Salicilato de etilhexilo	5
Drometrisol trisiloxano	2
Lauril Carbamato de Inulina (Inutec SP1 - ORAFTI)	0,3
Ciclohexasiloxano	2
Glicerina	5
Propilenglicol	10
Benzoato de alquilo de C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> - (Finsolv TN - INNOSPEC ACTIVE CHEMICAL)	7
Octocrileno	7
Butil metoxidibenzoilmetano	3
<b>(2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de etilo</b>	<b>3</b>
Ácido tereftalilidencanfósulfónico	0,5

Ingredientes	% en peso
Conservante	0,8
EDTA disódico	0,1
Agua	c.s. 100

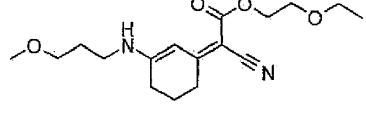
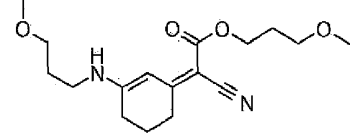
2. Composición según la reivindicación 1, en la que el compuesto o compuestos de merocianina de fórmula (1) se eligen de aquellos en los que:

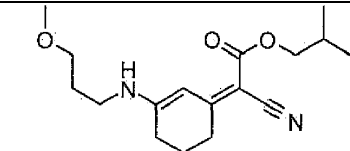
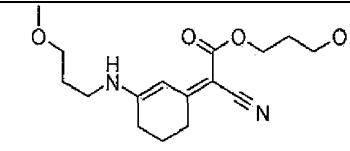
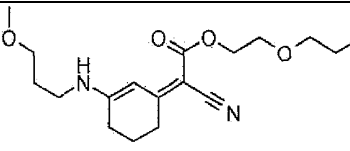
R es un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, que puede estar sustituido con uno o más O.

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

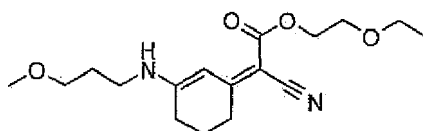
1		4	
	(2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de etilo		(2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 2-butoxietilo
2		5	
	(2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 2-etoxietilo		(2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato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

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

2		5	
	(2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 2-etoxietilo		(2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 3-metoxipropilo

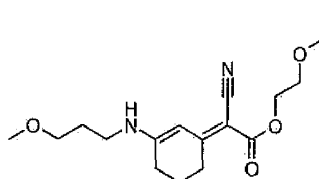
3	 <p>(2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 2-metilpropilo</p>	6	 <p>(2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 3-etoxipropilo</p>
4	 <p>(2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 2-butoxietilo</p>		

5. Composición según la reivindicación 4, 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:



5

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



6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el agente o agentes de filtro UVB orgánicos líquidos se eligen de:

- 10
- compuestos de  $\beta,\beta$ -difenilacrilato lipófilos líquidos
  - compuestos de salicilato lipófilos líquidos
  - compuestos de cinamato lipófilos líquidos
  - y mezclas de éstos.

15 7. Composición según la reivindicación 6, en la que el agente o agentes de filtro UVB orgánicos líquidos se eligen de:

- Octocrileno
- Homosalato,
- Salicilato de etilhexilo
- Metoxicinamato de etilhexilo, y mezclas de éstos.

20 8. Composición según la reivindicación 7, en la que el agente o agentes de filtro UVB orgánicos líquidos se eligen de:

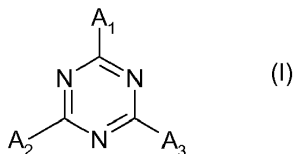
- Octocrileno
- Salicilato de etilhexilo, y mezclas de éstos, y de manera aún más particular Octocrileno.

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el agente o agentes de filtro UVB hidrófilos se eligen de:

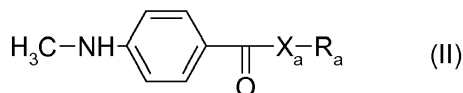
- derivados cinámicos hidrófilos, tal como ácido ferúlico;
- compuestos de bencilidenalcanfor hidrófilos;
- 5 - compuestos de fenilbencimidazol hidrófilos;
- compuestos p-aminobenzoicos (PABA) hidrófilos;
- compuestos salicílicos hidrófilos;
- y mezclas de éstos.

10. Composición según la reivindicación 9, en la que el agente o agentes de filtro UVB hidrófilos se eligen de compuestos de fenilbencimidazol hidrófilos, y más particularmente el compuesto ácido fenilbencimidazolsulfónico.

11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el agente o agentes de filtro UVB de triazina se eligen de los derivados de 1,3,5-triazina de fórmula (1) a continuación

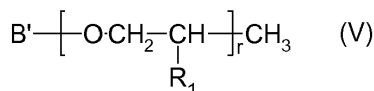
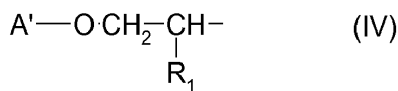
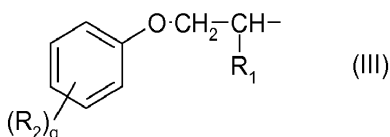


en la que los radicales  $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_3$ , que pueden ser idénticos o diferentes, se eligen de los grupos de fórmula (II):



en la que:

- $X_a$ , que pueden ser idénticos o diferentes, representan oxígeno o un radical -NH-;
- $R_a$ , que pueden ser idénticos o diferentes, se eligen de un radical alquilo de  $C_1$ - $C_{18}$  lineal o ramificado; un radical cicloalquilo de  $C_5$ - $C_{12}$  opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo de  $C_1$ - $C_4$ ; un radical a base de hidrocarburo polioxietilenado que comprende de 1 a 6 unidades de óxido de etileno y en el que el grupo OH terminal está metilado; un radical de fórmula (III), (IV) o (V) a continuación:



en la que

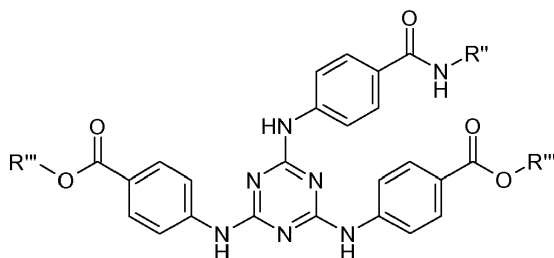
- $R_1$  es hidrógeno o un radical metilo;
- $R_2$  es un radical alquilo de  $C_1$ - $C_9$ ;
- $q$  es un número entero que varía de 0 a 3;
- $r$  es un número entero que varía de 1 a 10;
- $A'$  es un radical alquilo de  $C_4$ - $C_8$  o un radical cicloalquilo de  $C_5$ - $C_8$ ;

- B' se elige de: un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado; un radical cicloalquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>; un radical arilo opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

entendiéndose que cuando A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> y A<sub>3</sub> son idénticos y X<sub>a</sub> representa un átomo de oxígeno, entonces R<sub>a</sub> representa un radical alquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> ramificado.

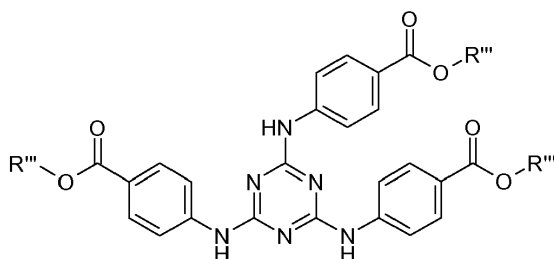
- 5 12. Composición según la reivindicación 11, en la que el agente o agentes de filtro UVB de triazina de fórmula (I) se eligen de los siguientes compuestos:

- 2-[(p-(terc-butilamido)anilino)-4,6-bis[(p-(2'-etilhexil-1'-oxicarbonil)anilino)-1,3,5-triazina], que corresponde a la siguiente fórmula:



- 10 en la que R''' representa un radical 2-etilhexilo y R'' representa un radical terc-butilo;

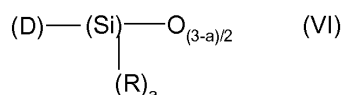
- 2,4,6-tris[p-(2'-etilhexil-1'-oxicarbonil)anilino]-1,3,5-triazina, que corresponde a la siguiente fórmula:



en la que R''' representa un radical 2-etilhexilo

- y mezclas de éstos.

- 15 13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el agente o agentes de filtro UVB de triazina se eligen de las triazinas de silicona de fórmula (VI) a continuación, o una forma tautomérica de éstas:

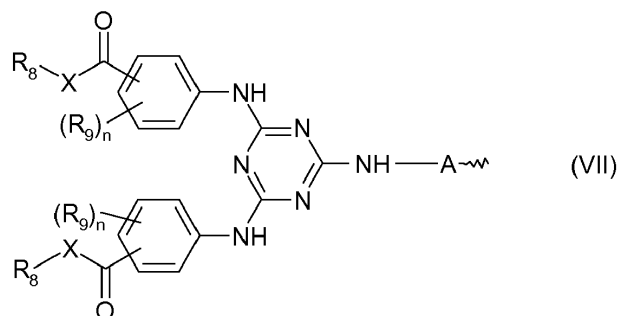


en la que:

- 20 - R<sup>1</sup>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> lineal o ramificado que está opcionalmente halogenado o insaturado, un radical arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, un radical alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un radical hidroxilo, o el grupo trimetilsililoxi;

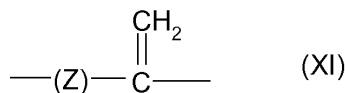
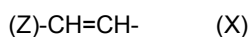
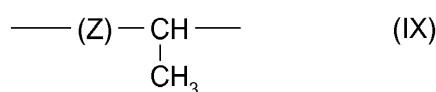
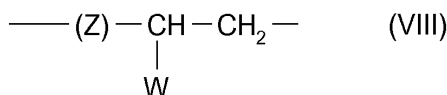
- a = 1 a 3; además de las unidades de fórmula A(Si)(R)<sub>a</sub>(O)<sub>(3-a)/2</sub>,

- el grupo (D) representa un compuesto de s-triazina de fórmula (VII) a continuación:



en la que:

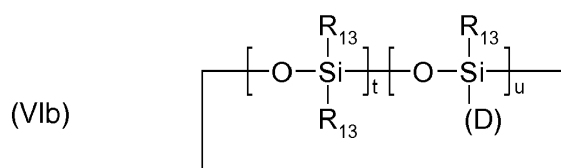
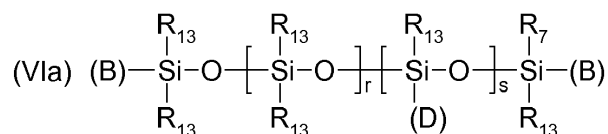
- X representa -O- o -NR<sub>10</sub>-, representando R<sub>10</sub> hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>,
- R<sub>8</sub> representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> lineal o ramificado que está opcionalmente insaturado y que puede comprender un átomo de silicio, un grupo cicloalquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, opcionalmente sustituido con 1 a 3 radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineales o ramificados, el grupo -(CH<sub>2</sub>CHR<sub>10</sub>-O)<sub>m</sub>R<sub>11</sub> o el grupo -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-R<sub>12</sub>,
- R<sub>9</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado, o un radical alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, siendo posible que dos grupos R<sub>2</sub> adyacentes en el mismo núcleo aromático formen conjuntamente un grupo alquilidendioxi en el que el grupo alquilideno contiene 1 o 2 átomos de carbono,
- R<sub>10</sub> representa hidrógeno o metilo; siendo posible que el grupo (C=O)XR<sub>8</sub> esté en la posición orto, meta o para con respecto al grupo amino,
- R<sub>11</sub> representa hidrógeno o un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,
- R<sub>12</sub> representa hidrógeno o un grupo alquilo de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>,
- m es un número entero que varía de 2 a 20,
- n = 0 a 2,
- A es un radical divalente elegido de metileno o un grupo que corresponde a las siguientes fórmulas (VIII), (IX), (X) o (XI):



en las que:

- Z es un dirradical alquileno de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido con un radical hidroxilo o átomos de oxígeno y que contiene opcionalmente un grupo amino;
- W representa un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> saturado o insaturado lineal o ramificado; pudiendo el mencionado compuesto de organosiloxano de fórmula (VI) comprender también unidades de la fórmula: (R<sup>1</sup>)<sub>b</sub>-(Si)(O)<sub>(4-b)/2</sub>, en la que R<sup>1</sup> tiene el mismo significado que en la fórmula (VI), b = 1, 2 o 3.

14. Composición según la reivindicación 13, en la que los compuestos de triazina de fórmula (VI) se representan por las fórmulas (VIa), (VIb) o (VIc) a continuación:



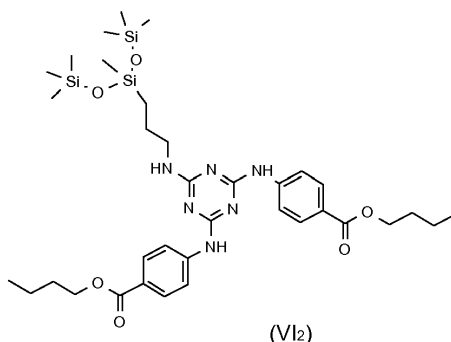
(VIc)

(D)-Si(R<sub>14</sub>)<sub>3</sub>

en las que:

- (D) corresponde a la fórmula (VII) como se define en la reivindicación 8,
- R<sub>13</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, se eligen de radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, fenilo, 3,3,3-trifluoropropilo y trimetilsililo, o el radical hidroxilo,
- R<sub>14</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, se eligen de radicales alquilo y alqueno de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados, radicales hidroxilo, o radicales fenilo,
- (B), que pueden ser idénticos o diferentes, se eligen de los radicales R<sub>13</sub> y el radical (D),
- r es un número entero entre 0 y 200 inclusive,
- s es un número entero que varía de 0 a 50 y, si s = 0, al menos uno de los dos símbolos (B) representa (D),
- u es un número entero que varía de 1 a 10,
- t es un número entero que varía de 0 a 10, entendiéndose que t + u es igual o mayor que 3, y las formas tautoméricas de los mismos.

15. Composición según la reivindicación 14, en la que el compuesto de triazina de fórmula (VI) es el compuesto 2,4-bis(4'-diilaminobenzoato de n-butilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina de estructura (VI<sub>2</sub>):



16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en la que el agente o agentes de filtro UVA orgánicos se eligen de:

- agentes de filtro UVA orgánicos del tipo (A) que son capaces de absorber exclusivamente rayos UV entre 320 y 400 nm,
- agentes de filtro UVA orgánicos del tipo (B) que son capaces de absorber simultáneamente rayos UV entre 280 y 320 nm, y aquellos entre 320 y 400 nm,
- y mezclas de éstos.

17. Composición según la reivindicación 16, en la que los agentes de filtro UVA orgánicos del tipo (A) se eligen de compuestos de dibenzoilmetano; compuestos de hidroxibenzofenona amino sustituidos; compuestos antranílicos; compuestos de bencilidenalcanfor; compuestos de 4,4-diarilbutadieno; compuestos de bis-benzazolilo; y mezclas de éstos.

18. Composición según la reivindicación 17, en la que los agentes de filtro UVA orgánicos del tipo (A) se eligen de los siguientes compuestos:

- butilmetoxidibenzoilmetano;
- 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo;
- ácido tereftalilidencanfósulfónico, y mezclas de éstos.

19. Composición según la reivindicación 16, en la que los agentes de filtro UVA orgánicos del tipo (B) se eligen de compuestos de benzofenona; compuestos de fenilbenzotriazol; compuestos de metilbis(hidroxifenilbenzotriazol); compuestos de bis-resorcínil-triazina; compuestos de benzoxazol; triazinas simétricas sustituidas con grupos naftalenilo o polifenilo; y mezclas de éstos.



20. Composición según la reivindicación 19, en la que los agentes de filtro UVA orgánicos del tipo (B) se eligen de los siguientes compuestos:

- Drometrizol trisiloxano,
- Metilenbis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol en forma de una dispersión acuosa de partículas micronizadas,
- 5 - Bis(etilhexiloxifenol)metoxifeniltriazina,
- Benzofenona-3,
- 2,4,6-tris(difenil)triazina en forma micronizada,
- y mezclas de éstos.

10 21. Composición para uso en un método para cuidar y/o maquillar un material de queratina, que comprende la aplicación, a la superficie de dicho material de queratina, de la mencionada composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

22. Composición para uso en un método para limitar el oscurecimiento de la piel y/o para mejorar el color y/o la uniformidad del cutis, que comprende la aplicación, a la superficie del material de queratina, de la mencionada composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

15 23. Composición para uso en un método para prevenir y/o tratar los signos de envejecimiento de un material de queratina, que comprende la aplicación, a la superficie del material de queratina, de la mencionada composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.