(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 720 228**

(51) Int. Cl.:

A61K 8/36	(2006.01)
A61K 8/37	(2006.01)
A61K 8/49	(2006.01)
A61Q 19/00	(2006.01)
A61Q 19/02	(2006.01)
A61Q 17/04	(2006.01)
A61Q 19/04	(2006.01)
A61Q 19/08	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.01.2014** **PCT/EP2014/051017**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2014** **WO14111569**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2014** **E 14701944 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019** **EP 2945609**

(54) Título: **Composición cosmética o dermatológica anhidra que comprende una merocianina y una fase oleosa**

(30) Prioridad:

21.01.2013 FR 1350491

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.07.2019

(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

ES 2 720 228 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 anhidra que comprende una merocianina y una fase oleosa

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

a) al menos un compuesto de merocianina de fórmula (3) definido aquí más abajo, y

b) al menos una fase oleosa que comprende al menos un aceite escogido de aceites basados en hidrocarburos, aceites de silicona, y fluoroaceites, y mezclas de los mismos.

Otro objeto de la presente invención consiste en un procedimiento cosmético no terapéutico para cuidar y/o maquillar un material queratínico, que comprende la aplicación, a la superficie del mencionado material queratínico, de al menos una composición según la invención como se define anteriormente.

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

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

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

También se sabe 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 un oscurecimiento inmediato y persistente de la piel. La exposición diaria a rayos UVA, incluso de corta duración, en condiciones normales puede dar lugar a daño de las fibras de colágeno y de la elastina, lo que se refleja mediante una modificación en el microrrelieve de la piel, la aparición de arrugas y pigmentación desigual (manchas de hígado, falta de uniformidad de la complexión).

De este modo, es necesaria la protección frente a rayos UVA y UVB. Un producto fotoprotector eficiente debería proteger frente a la radiación tanto UVA como UVB.

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

Hasta la fecha, se han propuesto muchas composiciones cosméticas para limitar el oscurecimiento de la piel y mejorar el color y uniformidad de la complexión. Es bien sabido en el campo de productos antisolares que tales composiciones se pueden obtener usando agentes de filtro de radiación UV, y en particular agentes de filtro de radiación UVB. Ciertas composiciones también pueden contener agentes de filtro de radiación UVA. Este sistema filtrante debería cubrir la protección frente a UVB con el fin de limitar y controlar la neosíntesis de melanina, que promueve la pigmentación global, pero también debería cubrir la protección frente a UVA para limitar y controlar la oxidación de la melanina ya existente que conduce al oscurecimiento del color de la piel.

Sin embargo, es extremadamente difícil encontrar una composición que contenga una combinación particular de agentes de filtro de la radiación UV que fuese especialmente adecuada para fotoproteger la piel y particularmente para mejorar la calidad de la piel con respecto tanto al color como a sus propiedades mecánicas de elasticidad.

Ventajosamente, esta mejora se busca particularmente en piel ya pigmentada, para no incrementar la carga pigmentaria de melanina o la estructura de la melanina ya presente en la piel.

De hecho, la mayoría de los agentes de filtro de la radiación UV orgánicos consiste 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 deberían tener también buenas propiedades cosméticas, buena solubilidad en los disolventes habituales, 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 de la radiación UV. También deberían ser incoloros, o al menos tener un color que sea cosméticamente aceptable para el consumidor.

Uno de los inconvenientes principales conocidos hasta la fecha de estas composiciones es que estos sistemas filtrantes son insuficientemente eficaces frente a rayos UV, y en particular frente a rayos UVA lejanos con longitudes de onda más allá de 370 nm, con el fin de controlar la pigmentación fotoinducida y su evolución por medio de un sistema para filtrar radiación UV a lo largo de todo el espectro de UV.

Entre todos los compuestos que se han recomendado para este fin, se ha propuesto una familia ventajosa de agentes de filtro de radiación UV, que consiste en derivados de merocianina que poseen carbono, que se describe en la patente US 4195999, en la solicitud de patente WO 2004/006878, en las solicitudes de patente WO2008/090066, WO2011/113718, WO2009/027258, WO2013/010590, WO2013/011094, WO2013/011480, y en los documentos IP COM JOURNAL nº 000179675D publicado el 23 de febrero de 2009, IP COM JOURNAL nº 000182396D publicado el 29 de abril, IP COM JOURNAL nº 000189542D publicado el 12 de noviembre 2009, IP COM Journal nº IP COM 000011179D publicado el 04/03/2004. Algunos de estos compuestos pueden mostrar los siguientes inconvenientes:

- solubilidad relativamente insatisfactoria en los disolventes habituales, y en particular en sustancias grasas tales como aceites, lo que puede requerir un procedimiento de formulación laborioso y/o puede dar como resultado inconvenientes cosméticos tales como un efecto grasiento al aplicarlos;

- una estabilidad química insatisfactoria y/o una fotoestabilidad insatisfactoria;

- producen un color susceptible de desalentar al consumidor de que use una composición cosmética o dermatológica que los contiene.

De este modo, todavía existe la necesidad de encontrar nuevas formulaciones que comprenden una fase oleosa y al menos un compuesto de merocianina, sin los inconvenientes definidos previamente. El Solicitante ha descubierto, sorprendentemente, composiciones anhidras que comprenden al menos una fase oleosa y al menos un compuesto de merocianina de fórmula (3) definido aquí más abajo, que hacen posible lograr este objetivo.

Además, los compuestos de merocianina de fórmula (3), aquí más abajo, presentan sorprendentemente la ventaja de estar significativamente menos coloreados que los compuestos de merocianina descritos en las solicitudes WO2008/090066 y WO2009/027258 como el compuesto MC11 (MC03).

Estos descubrimientos forman la base de la presente invención.

De este modo, según uno de los objetos de la presente invención, se propone ahora una composición cosmética o dermatológica, que comprende, en un soporte fisiológicamente aceptable:

a) al menos un compuesto de merocianina de fórmula (3) definido aquí más abajo, y

b) al menos una fase oleosa que comprende al menos un aceite escogido de aceites basados en hidrocarburos, aceites de silicona y fluoroaceites, y mezclas de los mismos.

Otro objeto de la presente invención consiste en un procedimiento cosmético no terapéutico para cuidar y/o maquillar un material queratínico, que comprende la aplicación, a la superficie del mencionado material queratínico, de al menos una composición según la invención como se define anteriormente.

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

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

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

La expresión “materiales queratínicos humanos” significa la piel (cuerpo, cara, área alrededor de los ojos), cabello, pestañas, cejas, pelo corporal, uñas, labios, o membranas mucosas.

La expresión “farmacéuticamente aceptable” significa compatible con la piel y/o sus integumentos, que tiene un color, olor y sensación agradables, y que no provoca ningún malestar inaceptable (picor, tensión o rojez) que pueda disuadir al consumidor de usar esta composición.

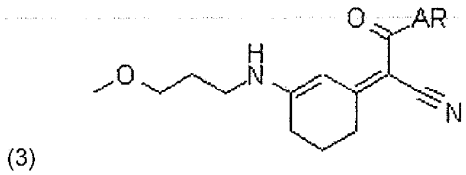
La expresión “composición anhidra” significa una composición que contiene menos de 1% en peso de agua, o incluso menos de 0,5% de agua, y especialmente está libre de agua, no añadiéndose el agua durante la preparación de la composición, sino que corresponde al agua residual proporcionada por los ingredientes mezclados.

La expresión “entre X e Y” significa el intervalo de valores que también incluye los límites X e Y.

Según la invención, el término “prevenir” o “prevención” significa reducir el riesgo de aparición o ralentización de la aparición de un fenómeno dado, a saber, según la presente invención, los signos de envejecimiento de un material queratínico.

MEROCIANINAS

Según la presente invención, los compuestos de merocianina según la invención corresponden a la fórmula (3) a continuación, y también sus formas de isómeros geométricos E/E o E/Z:



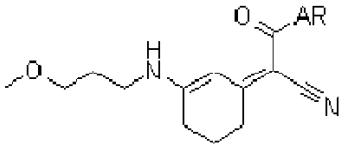
(3)

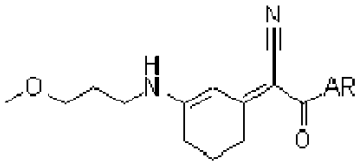
en la que:

A es -O- o -NH;

R es un grupo alquilo de C_1-C_{22}, un grupo alquenilo de C_2-C_{22}, un grupo alquinilo de C_2-C_{22}, un grupo cicloalquilo de C_3-C_{22}, o un grupo cicloalquenilo de C_3-C_{22}, estando dichos grupos posiblemente interrumpidos con uno o más O.

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

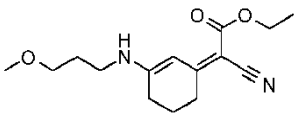
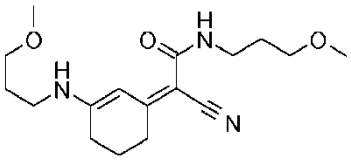
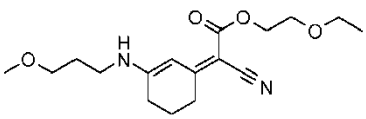


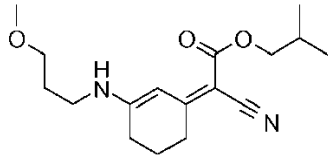
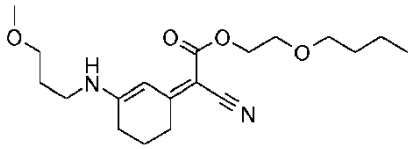
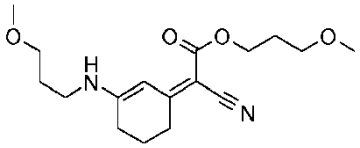
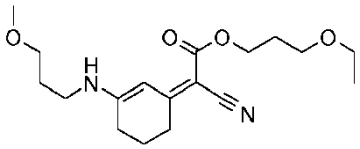


Los compuestos incluso más preferentes de fórmula (3) son aquellos en los que:

A es –O-; R es un alquilo de C_1-C_{22}, que puede estar interrumpido con uno o más O.

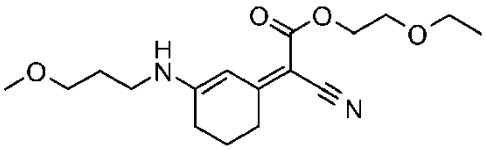
Entre los compuestos de fórmula (3), se hará uso más particularmente de aquellos escogidos del siguiente grupo, y también sus formas de isómeros geométricos E/E o E/Z:

14	 (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de etilo
15	 (2Z)-2-ciano-N-(3-metoxipropil)-2-{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanamida
25	 (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 2-etoxietilo

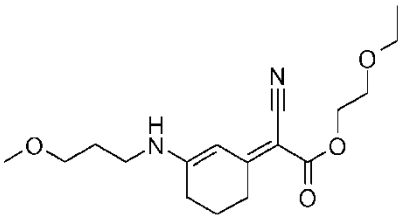
27	 (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 2-metilpropilo
29	 (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 2-butoxietilo
31	 (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 3-metoxipropilo
37	 (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 3-etoxipropilo

Según un modo más particularmente preferido de la invención, se hará uso del compuesto (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 2-etoxietilo (25) en su configuración geométrica E/E y/o E/Z.

La forma E/Z tiene la siguiente estructura:



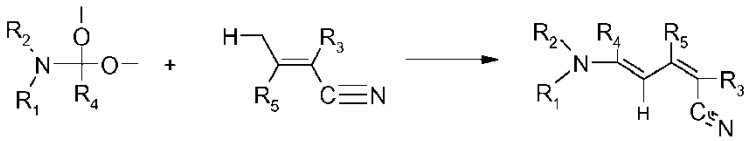
La forma E/E tiene la siguiente estructura:



Las merocianinas filtrantes según la invención pueden estar presentes en la composición según la invención en una concentración que oscila de 0,1% a 10% en peso, y preferentemente de 0,2% a 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Los compuestos de fórmula (3) se pueden preparar según procedimientos conocidos, como se describe, por ejemplo, en J. Org. Chem. USSR (traducción inglesa) 26(8), p. 1562f (1990); J. Heterocycl. Chem. 33(3), p. 763-766 (1996); Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii 11, p. 1537-1543 (1984); Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii 3, p. 397-404 (1982); Chem. Heterocycl. Comp. (traducción inglesa) 24(8), 914-919 (1988) y en Synthetic Communications Vol. 33, No. 3, 2003, p 367-371.

La síntesis de los compuestos usados en la presente invención también se describe en los documentos US 2003/0 181 483 A1, WO 02/34710, Eur. J. Org. Chem. 2003, 2250-2253, J. Med. Chem. 1996, 39, 1112-1124 and J. Org. Chem., Vol. 37, No. 8, 1972, 1141-1145, como sigue:



Los compuestos con CH ácido se hacen reaccionar con acetales de amida.

En el documento J. Heterocyclic Chem., 27, 1990, 1143-1151, ésteres de ácido aminoacrílico o aminoacrilonitrilos se hacen reaccionar con etoximetilencianoacetatos en etanol para formar los compuestos correspondientes de la presente invención.

Los compuestos de fórmula (1) o (2), en los que R_4 y R_5, por un lado, o R_9 y R_{10}, por otro lado, forman juntos un anillo carbocíclico que contiene 6 átomos de carbono, respectivamente, se pueden preparar según los protocolos descritos en la solicitud de patente WO 2007/071 582, en IP.com Journal (2009), 9(5A), 29-30 IPCOM000182396D con el título “Procedimiento para producir compuestos 3-amino-2-ciclohexan-1-ilidénicos”, y en el documento US-A-4749643, en la columna 13, línea 66 - columna 14, línea 57, y las referencias citadas a este respecto.

FASE OLEOSA

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

Para los fines de la invención, la expresión “fase oleosa” significa una fase que comprende al menos un aceite inmiscible en agua cosméticamente aceptable distinto de hidrocarburos aromáticos (por ejemplo tolueno), y también todos los ingredientes liposolubles y lipófilos y las sustancias grasas cosméticamente aceptables 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 – 25ºC) y a presión atmosférica (760 mmHg).

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

Un aceite que es adecuado para uso en la invención se puede elegir de aceites a base de hidrocarburos, aceites de silicona, y fluoroaceites, y mezclas de los mismos.

Un aceite a base de hidrocarburos que es adecuado para 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.

Un aceite que es adecuado para 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 los mismos.

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.

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.

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 de la radiación 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.

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 oscila en particular desde 0,13 Pa a 40000 Pa (10^{-3} a 300 mmHg), en particular que oscila de 1,3 Pa a 13000 Pa (0,01 a 100 mmHg), y de manera más particular que oscila de 1,3 Pa a 1300 Pa (0,01 a 10 mmHg).

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 aceites a base de hidrocarburos no volátiles que se pueden usar según la invención, se puede hacer mención especialmente de:

(i) aceites a base de hidrocarburos de origen vegetal, tales 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 alazor, aceite de nuez kukui, aceite de pasiflora y aceite de rosa mosqueta; o también triglicéridos de ácidos caprílicos/cápricos, tales como aquellos vendidos por Stéarineries Dubois o aquellos vendidos bajo los nombres Miglyol 810®, 812® y 818® por Dynamit Nobel;

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

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

(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_{12}-C_{15}, tal como el producto vendido bajo el nombre comercial 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 “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, tales como tartratos de di(alquilo de C_{12}-C_{13} lineal), tales como aquellos vendidos bajo el nombre Cosmacol ETI® por Enichem Augusta Industriale, y también tartratos de di(alquilo de C_{14}-C_{15} lineal), tales 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, tales como ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico;

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

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

y mezclas de los mismos.

Entre los aceites a base de hidrocarburos no volátiles que se pueden usar según 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_{12}-C_{15}, benzoato de 2-etilfenilo, y alcoholes grasos, en particular octildodecanol.

Como aceites a base de hidrocarburos volátiles que se pueden usar según la invención, se puede hacer mención en particular de aceites a base de hidrocarburos que contienen de 8 a 16 átomos de carbono y en particular de alcanos de C_8-C_{16} ramificados, tales como isoalcanos de C_8-C_{16} de origen del petróleo (también conocidos como isoparafinas), tales 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_8-C_{16} 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 2007/068371 o WO 2008/155059 (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_{11}) y n-tridecano (C_{13}) obtenidas en los Ejemplos 1 y 2 de la solicitud de patente WO 2008/155059 de la compañía Cognis. También se puede hacer mención de n-dodecano (C_{12}) y n-tetradecano (C_{14}), vendidos por Sasol con las referencias respectivas Parafol 12-97 y Parafol 14-97®, y también sus mezclas.

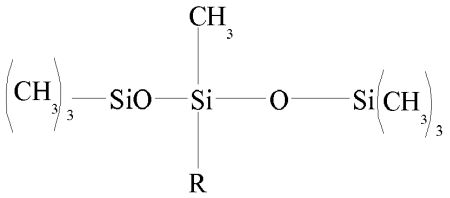
También se pueden usar otros aceites a base de hidrocarburos volátiles, por ejemplo destilados del petróleo, en particular los vendidos con el nombre Shell Solt® por Shell. Según una realización, el disolvente volátil se escoge de aceites a base de hidrocarburos volátiles que contienen de 8 a 16 átomos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

b) 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(metildifenil)trisiloxanos o trimetilsiloxisilicatos de (2-feniletilo).

Los ejemplos de aceites de silicona volátiles que se pueden mencionar incluyen aceites de silicona lineales o cíclicas volátiles, especialmente aquellos con una viscosidad $\leq$ 8 centistokes (8×10^{-6} m^2/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 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 según 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, representa de 2% a 100% en peso, y preferiblemente de 10% a 90% en peso, con respecto al peso total de la composición.

ADITIVOS

a) Agentes de filtro insolubles en agua adicionales

Preferentemente, las composiciones según la invención contienen, además del compuesto o compuestos de merocianina de fórmula (3), uno o más agentes de filtro de radiación UV insolubles en agua.

La expresión “agente de filtro de radiación UV insoluble en agua” significa cualquier compuesto orgánico o mineral que es capaz de filtrar radiación UV en el intervalo de longitudes de onda de 280 a 400 nm mediante absorción, reflexión y/o dispersión; teniendo dicho compuesto una solubilidad en agua a 25ºC de menos de 1% en peso o incluso menos de 0,5% en peso, o todavía más, menos de 0,1% en peso.

Los agentes de filtro de radiación UV insolubles en agua se escogen generalmente de agentes de filtro de radiación UV orgánicos que son lipófilos o insolubles en aceites, y/o agentes de filtro minerales.

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

La expresión “agente de filtro de radiación UV insoluble en aceite” significa cualquier compuesto orgánico o mineral cosmético o dermatológico para filtrar radiación UV, que tiene 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 70ºC, se define como la cantidad de producto en disolución en el disolvente en equilibrio con un exceso de sólido en suspensión tras volver a la temperatura ambiente. Se puede evaluar fácilmente en el laboratorio.

Los agentes de filtro de radiación UV orgánicos adicionales se escogen en particular de compuestos cinámicos; antranilatos; compuestos salicílicos; compuestos de dibenzoilmetano; compuestos de bencilidenalcanfor; compuestos de benzofenona; compuestos de β,β-difenilacrilato; compuestos de triazina; compuestos de benzotriazol; compuestos de benzalmalonato, en particular los citados en la patente US 5624663; compuestos de bencimidazol; imidazolinas; compuestos de ácido p-aminobenzoico (PABA); compuestos de metilenbis(hidroxifenilbenzotriazol), tales como los descritos en las solicitudes de patente US 5237071, US 5166355, GB 2303549, DE 19726184 y EP 893119; compuestos de benzoxazol, como los descritos en las solicitudes de patente EP 0832642, EP 1027883, EP 1300137 y DE 10162844; polímeros filtrantes y siliconas filtrantes, tales como los descritos en particular en la solicitud de patente WO 93/04665; dímeros a base de α-alquilestireno, tales como los descritos en la solicitud de patente DE 19855649; compuestos de 4,4-diarilbutadieno, como los descritos en las solicitudes de patente EP 0967200, DE 19746654, DE 19755649, EP-A-1008586, EP 1133980 y EP 133981, y mezclas de los mismos.

Como ejemplos de agentes fotoprotectores orgánicos, se puede hacer mención de aquellos enumerados a continuación usando sus nombres INCI:

Compuestos cinámicos:

Metoxicinamato de etilhexilo, vendido en particular bajo el nombre comercial Parsol MCX® por DSM Nutritional Products,

Metoxicinamato de isopropilo,

p-metoxicinamato de isoamilo, vendido bajo el nombre comercial Neo Heliopan E 1000® por Symrise,

Metoxicinamato de DEA,

Metilcinamato de diisopropilo,

Dimetoxicinamato de etilhexanoato de glicerilo.

Compuestos de dibenzoilmetano:

Butilmetoxidibenzoilmetano, vendido en particular con el nombre comercial Parsol 1789® por DSM Nutritional Products,

Isopropildibenzoilmetano.

Compuestos del ácido para-aminobenzoico:

PABA,

Etil PABA,

Etil dihidroxipropil PABA,

Etilhexil dimetil PABA, vendido particularmente bajo el nombre Escalol 507® por ISP,

Gliceril PABA,

PEG-25 PABA, vendido bajo el nombre Uvinul P25® por BASF.

Compuestos salicílicos:

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

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

Salicilato de dipropilenglicol, vendido bajo el nombre Dipsal® por Scher,

Salicilato de TEA, vendido bajo el nombre Neo Heliopan TS® por Symrise.

Compuestos de β,β-difenilacrilato:

Octocrileno, vendido en particular bajo el nombre comercial Uvinul N539® por BASF,

Etocrileno, vendido en particular bajo el nombre comercial Uvinul N35® por BASF.

Compuestos de benzofenona:

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

Benzofenona-2, vendida bajo el nombre comercial Uvinul D50® por BASF,

Benzofenona-3 u Oxibenzona, vendida bajo el nombre comercial Uvinul M40® por BASF,

Benzofenona-4, vendida bajo el nombre comercial Uvinul MS40® por BASF,

Benzofenona-5,

Benzofenona-6, vendida bajo el nombre comercial Helisorb 11® por Norquay,

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

Benzofenona-9, vendida bajo el nombre comercial Uvinul DS 49® por BASF,

Benzofenona-12,

2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)-benzoato de n-hexilo, vendido bajo el nombre comercial Uvinul A Plus® o en forma de una mezcla con metoxicinamato de octilo bajo el nombre comercial Uvinul A Plus B® por BASF,

1,1'-(1,4-piperazindiil)bis[1-[2-[4-(dietil-amino)-2-hidroxibenzoil]fenil]metanona] (CAS 919803-06-8), tal como se describe en la solicitud de patente WO 2007/071584; usándose este compuesto ventajosamente en forma micronizada (tamaño medio de 0,02 a 2 μm), que se puede obtener, por ejemplo, según el proceso de micronización descrito en las solicitudes de patente GB-A-2303549 y EP-A-893119, y en particular en forma de una dispersión acuosa.

Compuestos de bencilidenalcanfor:

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

4-Metilbencilidenalcanfor, vendido bajo el nombre Eusolex 6300® por Merck,

Ácido bencilidencanfosulfónico, fabricado bajo el nombre Mexoryl SL® por Chimex,

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

Ácido tereftalilidendicanfosulfónico, fabricado bajo el nombre Mexoryl SX® por Chimex,

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

Compuestos de fenilbencimidazol:

Ácido fenilbencimidazolsulfónico, vendido en particular bajo el nombre comercial Eusolex 232® por Merck.

Compuestos de bis-benzazolilo:

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

Compuestos de fenilbenzotriazol:

Drometrizol trisiloxano, vendido bajo el nombre Silatrizole® por Rhodia Chimie.

Compuestos de metilenbis(hidroxifenilbenzotriazol):

Metilenbis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol, especialmente en forma sólida, por ejemplo el producto vendido 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 oscila 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 oscila de 1,4 a 1,6, como se describe en la patente GB-A-2303549, vendido en particular 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 oscila de 0,02 a 2 μm, más preferiblemente 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 2009/063392.

Compuestos de triazina:

Bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina, vendida bajo el nombre comercial Tinosorb S® por BASF,

Etilhexiltriazona, vendida en particular bajo el nombre comercial Uvinul T150® por BASF,

Dietilhexilbutamidotriazona, vendida bajo el nombre comercial Uvasorb HEB® por Sigma 3V,

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

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

2,4-bis(4'-aminobenzoato de n-butilo)-6-(aminopropiltrisiloxano)-s-triazina,

2,4-bis(4'-aminobenzalmalonato de dineopentilo)-6-(4'-aminobenzoato de n-butilo)-s-triazina,

agentes de filtro de triazinas simétricas sustituidos con grupos naftalenilo o grupos polifenilo descritos en la patente US 6225467, en la solicitud de patente WO 2004/085412 (véanse los compuestos 6 y 9) o en el documento "Symmetrical Triazine Derivatives", IP.COM IPCOM000031257 Journal, INC, West Henrietta, NY, US (20 de septiembre de 2004), en particular 2,4,6-tris(difenil)triazina y 2,4,6-tris(terfenil)triazina, que también se menciona en las solicitudes de patente WO 06/035000, WO 06/034982, WO 06/034991, WO 06/035007, WO 2006/034992 y WO 2006/034985, usándose estos compuestos ventajosamente en forma micronizada (tamaño medio de partículas de 0,02 a 3 μm) que se puede obtener, por ejemplo, según el proceso de micronización descrito en las solicitudes de patente GB-A-2303549 y EP-A-893119, y en particular en forma de una dispersión acuosa; las triazinas de silicona sustituidas con dos grupos aminobenzoato, como se describen en la patente EP 0841341, en particular 2,4-bis(4'-aminobenzalmalonato de n-butilo)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)amino]-s-triazina.

Compuestos antranílicos:

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

Compuestos de imidazolina:

Dimetoxibencilidendioxoimidazolinpropionato de etilhexilo.

Compuestos de benzalmalonato:

Poliorganosiloxanos que comprenden grupos funcionales benzalmalonato, tal como Polisilicona-15, vendido bajo el nombre comercial Parsol SLX® por Hoffmann-LaRoche.

Compuestos de 4,4-diarilbutadieno:

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

Compuestos de benzoxazol:

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

Los agentes de filtro orgánicos preferidos se escogen de:

Metoxicinamato de etilhexilo,

Salicilato de etilhexilo,

Homosalato,

Butil metoxi dibenzoilmetano,

Octocrileno,

Ácido fenilbencimidazolsulfónico,

Benzofenona-3,

Benzofenona-4,

Benzofenona-5,

2-(4-Dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo,

4-Metilbencilidenalcanfor,

Ácido tereftalilidendicanfosulfónico,

Fenildibencimidazoltetrasulfonato de disodio,

Metilen bis-benzotriazolil tetrametilbutilfenol,

Bis-etilhexiloxifenil metoxifenil triazina,

Etilhexil triazona,

Dietilhexil butamido triazona,

2,4,6-Tris(4'-aminobenzalmalonato de dineopentilo)-s-triazina,

2,4,6-Tris(4'-aminobenzalmalonato de diisobutilo)-s-triazina,

2,4-bis(4'-aminobenzoato de n-butil)-6-(aminopropiltrisiloxano)-s-triazina,

2,4-Bis(4'-aminobenzalmalonato de dineopentilo)-6-(4'-aminobenzoato de n-butilo)-s-triazina,

2,4,6-Tris(difenil)triazina,

2,4,6-Tris(terfenil)triazina,

2,4-Bis(4'-aminobenzalmalonato de n-butilo)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)amino]-s-triazina,

Drometrizol trisiloxano,

Polisilicona-15,

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

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

y sus mezclas.

Los agentes de filtro orgánicos particularmente preferidos se escogen de:

Salicilato de etilhexilo,

Homosalato,

Butilmetoxidibenzoilmetano,

Octocrileno,

2-(4-Dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo,

Ácido tereftalilidendicanfosulfónico,

Bis(etilhexiloxifenol)metoxifeniltriazina,

Etilhexil triazona,

Dietilhexil butamido triazona,

2,4-Bis(4'-aminobenzalmalonato de n-butilo)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)amino]-s-triazina,

Drometrizol trisiloxano,

y sus mezclas.

Los agentes de filtro de la radiación UV minerales adicionales usados según la presente invención son pigmentos de óxidos metálicos. Más preferentemente, los agentes de filtro de la radiación UV minerales 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.

Tales pigmentos de óxidos metálicos revestidos o no revestidos se describen en particular en la solicitud de patente EP-A-0518773. 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, y preferiblemente revestidos con al menos un material hidrófobo.

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 hexametafosfato de sodio.

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,
- 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,
- 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,
- 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 Titan Kogyo,
- 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,
- con hexametafosfato de sodio, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 150 W® de la compañía Tayca,
- TiO_2 tratado con octiltrimetilsilano, vendido con el nombre comercial T 805® por la compañía Degussa Silices,
- TiO_2 tratado con un polidimetilsiloxano, vendido con el nombre comercial 70250 Cardre UF TiO2SI3® por la compañía Cardre,
- TiO_2 anatasa/rutilo tratado con un polidimetilhidrogenosiloxano, vendido con el nombre comercial Microtitanium Dioxide USP Grade Hydrophobic® por la compañía Color Techniques.

También se puede hacer mención de pigmentos de TiO_2 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 escoge 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 óxido de titanio comprende al menos un dispersante escogido de ésteres de ácidos grasos polioxialquilenados de glicerol. Se puede hacer mención más particularmente de la dispersión oleosa de partículas de TiO_2 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.

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;
- 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 Zinc Oxide CS-5® por la compañía Toshibi (ZnO revestido con polimetilhidrogenosiloxano);
- 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_{12}-C_{15});
- aquellos vendidos con el nombre Daitopersion Zn-30® y Daitopersion Zn-50® por la compañía Daito (dispersiones en ciclopolimetilsiloxano/polidimetilsiloxano oxietilenado, que contienen 30% o 50% de óxidos de cinc revestidos con sílice y polimetilhidrogenosiloxano);
- 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 Escalol Z100® por la compañía ISP (ZnO tratado con alúmina dispersado en una mezcla de metoxicinamato de etilhexilo/copolímero de PVP-hexadeceno/meticona);
- 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 de C_{12}-C_{15} con policondensado de ácido hidroxiesteárico).

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

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®.

Se puede hacer también mención de mezclas de óxidos metálicos, en particular de dióxido de titanio y de dióxido de cerio, incluyendo la mezcla de igual peso de dióxido de titanio y dióxido de cerio revestida con sílice, vendida 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 dióxido de titanio revestidos o no revestidos, e incluso más particularmente, pigmentos de dióxido de titanio revestidos con al menos un material hidrófobo.

Los agentes de filtro de la radiación UV adicionales según la invención están presentes preferiblemente en las composiciones según la invención en proporciones que oscilan de 0,1% a 50% en peso, con respecto al peso total de la composición, y preferiblemente que oscilan de 2% a 30% en peso, con respecto al peso total de la composición.

b) Otros aditivos

Las composiciones según la presente invención también pueden comprender adyuvantes cosméticos convencionales escogidos en particular de disolventes orgánicos, espesantes iónicos o no iónicos, suavizantes,

humectantes, opacificantes, estabilizantes, emolientes, siliconas, antiespumas, fragancias, agentes conservantes, tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, bipolares, o anfóteros, agentes activos, cargas, polímeros, propelentes, o cualquier otro ingrediente usado habitualmente en el campo cosmético y/o dermatológico.

Entre los disolventes orgánicos, se puede hacer mención de alcoholes inferiores y polioles. Estos polioles se pueden escoger de glicoles y éteres de glicoles, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, dipropilenglicol o dietilenglicol.

Los espesantes que se pueden mencionar incluyen los productos de Pemulen (copolímero de acrilato/acrilato de alquilo de C_{10}-C_{30}) (Pemulen TR1® o Pemulen TR2®); polisacáridos, y especialmente gomas, tal como goma de xantana, y mezclas de los mismos.

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;
- agentes contra la contaminación;
- agentes autobronceantes;
- agentes antiglicación;
- calmantes;
- desodorantes;
- aceites esenciales;
- inhibidores de NO sintasa;
- agentes para estimular la síntesis de macromoléculas dérmicas o epidérmicas, y/o que previenen su descomposición;
- agentes para estimular la proliferación de fibroblastos;
- agentes para estimular la proliferación de queratinocitos;
- relajantes musculares;
- agentes refrescantes;
- agentes tensionantes;
- agentes matificantes;
- agentes despigmentantes;
- agentes propigmentantes;
- agentes queratolíticos;
- agentes descamantes;
- hidratantes;
- agentes antiinflamatorios;
- agentes antimicrobianos;
- agentes adelgazantes;
- agentes que actúan sobre el metabolismo energético de las células;
- repelentes de insectos;
- antagonistas de la sustancia P o CGRP;

- agentes que contrarrestan la pérdida del cabello;
- agentes antiarrugas;
- agentes antienvejecimiento.

Una persona experta en la técnica seleccionará el mencionado principio o principios activos según 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 según la invención no se vean afectadas adversamente, o no se vean sustancialmente afectadas, por la adición o adiciones pretendidas.

FORMAS GALÉNICAS

Las composiciones según la invención se pueden preparar según las técnicas que son bien conocidas para los expertos en la técnica para fabricar composiciones anhidras. Pueden estar en forma de una loción fluida, un gel o una composición compacta, por ejemplo una composición moldeada en caliente. Opcionalmente pueden estar en forma de un polvo suelto o compacto.

Preferiblemente, las composiciones según la invención están en forma de una composición fluida o un gel.

Para los fines de la invención, la expresión “composición fluida” significa una composición que no está en forma sólida y cuya viscosidad, medida usando un viscosímetro Rheomat 180 a 25ºC a una velocidad del husillo de 200 rpm tras 30 segundos de rotación, es menor que 0,5 Pa.s, más preferiblemente menor que 0,2 Pa.s, y más particularmente que oscila de 0,0001 Pa.s a 0,1 Pa.s.

Según una forma particularmente preferida de la invención, las composiciones serán transparentes y tendrán preferiblemente una turbidez de menos de 1000 NTU (unidades de turbidez nefelométricas) a 25ºC, preferiblemente menos de 50 NTU a 25ºC, e incluso más preferentemente menos de 15 NTU, medida usando un aparato turbidímetro 2100P de la compañía Hach.

Según una forma particular de la invención, la composición de la invención es una composición fluida que comprende también:

a) al menos un monoalcanol de C_1-C_4 lineal, y

b) al menos un policondensado de poliamida lipófilo.

POLICONDENSADO DE POLIAMIDA LIPÓFILO

Para los fines de la invención, el término “policondensado” significa un polímero obtenido por policondensación, es decir, por reacción química entre monómeros que poseen grupos funcionales diferentes escogidos en particular de funciones ácido, alcohol y amina.

Para los fines de la invención, el término “polímero” significa un compuesto que contiene al menos dos unidades que se repiten, preferiblemente al menos tres unidades que se repiten, y todavía mejor, diez unidades que se repiten.

La expresión “polímero lipófilo” significa cualquier polímero que se puede disolver totalmente 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.

El policondensado o policondensados de poliamida lipófilos están presentes preferiblemente en las composiciones de la invención en concentraciones que oscilan de 0,1% a 15% en peso, y más preferentemente de 1% a 8% en peso con respecto al peso total de la composición.

Los policondensados de poliamida lipófilos se pueden escoger especialmente de polímeros de poliamida que comprenden a) una cadena principal de polímero que contiene unidades que se repiten a base de hidrocarburo, que tienen al menos una unidad de amida no colgante, y opcionalmente b) al menos una cadena grasa colgante y/o al menos una cadena grasa terminal, que están opcionalmente funcionalizadas, que comprenden al menos cuatro átomos de carbono y que están unidas a estas unidades a base de hidrocarburo.

Para los fines de la invención, la expresión “cadenas funcionalizadas” significa una cadena alquílica que comprende uno o más grupos funcionales o reactivos escogidos especialmente de grupos hidroxilo, éter, oxialquileno o polioxialquileno, halógeno, incluyendo fluoro o perfluoro, y grupos éster, siloxano y polisiloxano. Además, los átomos de hidrógeno de una o más cadenas grasas pueden estar sustituidos al menos parcialmente por átomos de flúor.

Para los fines de la invención, la expresión “unidades que se repiten a base de hidrocarburo” significa una unidad que comprende de 2 a 80 átomos de carbono, y preferiblemente de 2 a 60 átomos de carbono, que posee átomos

de hidrógeno y opcionalmente átomos de oxígeno, que puede ser lineal, ramificada o cíclica, y saturada o insaturada. Estas unidades también pueden comprender cada una al menos un grupo amida que está ventajosamente no colgante, que está en la cadena principal polimérica.

Las cadenas colgantes están ventajosamente enlazadas directamente a al menos uno de los átomos de nitrógeno de la cadena principal polimérica.

Entre las unidades a base de hidrocarburo, el policondensado de poliamida lipófilo puede comprender unidades de silicona o unidades oxialquilénicas.

Además, el policondensado de poliamida lipófilo de la composición de la invención comprende ventajosamente de 40% a 98% de cadenas grasas con respecto al número total de unidades de amida y cadenas grasas, y todavía mejor, de 50% a 95%.

Las cadenas grasas colgantes están enlazadas preferiblemente a al menos uno de los átomos de nitrógeno de las unidades amídicas del polímero. En particular, las cadenas grasas de esta poliamida representan de 40% a 98% del número total de unidades amídicas y de cadenas grasas, y todavía mejor, de 50% a 95%.

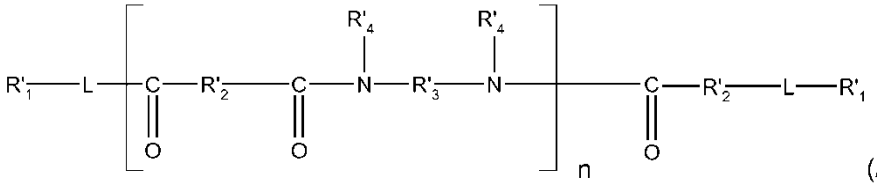
Ventajosamente, el policondensado de poliamida lipófilo tiene una masa molecular media ponderal menor que 100000 (especialmente que oscila de 1000 a 100000), en particular menor que 50000 (especialmente que oscila de 1000 a 50000), y más particularmente que oscila de 1000 a 30000, preferiblemente de 2000 a 20000, y todavía mejor de 2000 a 10000.

El policondensado de poliamida lipófilo es insoluble en agua, especialmente a 25ºC. En particular, contiene grupos no iónicos.

Como policondensados de poliamida lipófilos preferidos que se pueden usar en la invención, se puede hacer mención de poliamidas ramificadas con cadenas grasas colgantes y/o cadenas grasas terminales que contienen de 6 a 120 átomos de carbono, y todavía mejor, de 8 a 120, y en particular de 12 a 68 átomos de carbono, estando cada cadena grasa terminal enlazada a la cadena principal poliamídica vía al menos un grupo enlazante L. El grupo enlazante L se puede escoger de grupos éster, éter, amina, urea, uretano, tioéster, tioéter, tiourea y tiouretano. Preferiblemente, estos polímeros comprenden una cadena grasa en cada extremo de la cadena principal poliamídica.

Estos polímeros son preferiblemente polímeros que resultan de una policondensación entre un ácido dicarboxílico que contiene al menos 32 átomos de carbono (en particular que contiene de 32 a 44 átomos de carbono) y una amina escogida de diaminas que contienen al menos 2 átomos de carbono (en particular de 2 a 36 átomos de carbono) y triaminas que contienen al menos 2 átomos de carbono (en particular de 2 a 36 átomos de carbono). El diácido es preferiblemente un dímero de un ácido graso que contiene insaturación etilénica que contiene al menos 16 átomos de carbono, preferiblemente de 16 a 24 átomos de carbono, por ejemplo ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico. La diamina es preferiblemente etilendiamina, hexilendiamina o hexametilendiamina. La triamina es, por ejemplo, etilentriamina. Para los polímeros que comprenden uno o dos grupos ácido carboxílico terminales, es ventajoso esterificarlos con un monoalcohol que contiene al menos cuatro átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 36 átomos de carbono, todavía mejor, de 12 a 24, e incluso mejor, de 16 a 24, por ejemplo 18 átomos de carbono.

El policondensado de poliamida lipófilo de la composición según la invención se puede escoger en particular de los polímeros de fórmula (A) a continuación:



(A)

en la que:

n es un número entero que oscila de 1 a 30;

R'_1 representa, independientemente en cada caso, una cadena grasa, y se escoge de un grupo alquilo o alquenilo que contiene al menos 1 átomo de carbono, y especialmente de 4 a 24 átomos de carbono;

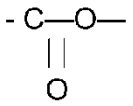
R'_2 representa, independientemente en cada caso, un radical a base de hidrocarburo que comprende de 1 a 52 átomos de carbono;

R'_3 representa, independientemente en cada caso, un grupo orgánico que comprende al menos un átomo escogido de átomos de carbono, hidrógeno y nitrógeno, con la condición de que R'_3 comprenda al menos tres átomos de carbono;

R'_4, representa, en cada caso: un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, o un enlace directo a al menos un grupo escogido de R'_3 y otro R'_4, de manera que cuando el mencionado grupo es otro R'_4, el átomo de nitrógeno al que están unidos tanto R'_3 como R'_4 forma parte de una estructura heterocíclica definida por R'_4-N-R'_3, con la condición de que al menos 50% de los R'_4 representen un átomo de hidrógeno, y

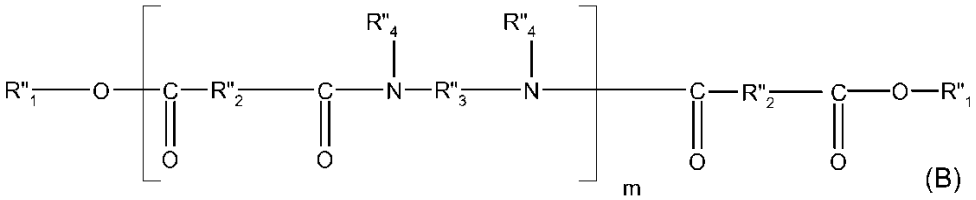
L representa un grupo enlazante, escogido preferiblemente de éster, éter, amina, urea, uretano, tioéster, tioéter, tiourea y tiouretano, opcionalmente sustituido con al menos un grupo R'_1 como se define anteriormente.

Según una realización, estos polímeros se escogen de los polímeros de fórmula (A) en los que el grupo enlazante L representa un grupo éster



Estos polímeros son más especialmente aquellos descritos en el documento US-A-5.783.657 de la compañía Union Camp.

Cada uno de estos polímeros en particular satisface la fórmula (B) a continuación:



(B)

en la que:

- m representa un número entero de unidades amídicas de manera que el número de grupos éster representa de 10% a 50% del número total de grupos éster y amida;
- R''_1 es, independientemente en cada caso, un grupo alquilo o alquenilo que contiene al menos 4 átomos de carbono, y especialmente de 4 a 24 átomos de carbono;
- R''_2 representa, independientemente en cada caso, un grupo a base de hidrocarburo de C_4 a C_{42}, con la condición de que el 50% de los grupos R_2 representen un grupo a base de hidrocarburo de C_{30} a C_{42};
- R''_3 representa, independientemente en cada caso, un grupo orgánico que contiene al menos dos átomos de carbono, átomos de hidrógeno, y opcionalmente uno o más átomos de oxígeno o de nitrógeno;
- y R''_4 representa, independientemente en cada caso, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C_1 a C_{10} o un enlace directo a R''_3 o a otro R_4, de manera que el átomo de nitrógeno al que están unidos tanto R''_3 como R''_4 forme parte de una estructura heterocíclica definida por R''_4-N-R''_3, representando al menos 50% de los grupos R_4 un átomo de hidrógeno.

En el caso particular de fórmula (B), las cadenas grasas terminales que están funcionalizadas opcionalmente para los fines de la invención son cadenas terminales enlazadas al último átomo de nitrógeno de la cadena principal poliamídica.

En particular, los grupos éster de fórmula (B), que forman parte de las cadenas grasas terminales y/o colgantes dentro del significado de la invención, representan de 15% a 40%, y todavía mejor, de 20% a 35% del número total de grupos éster y amida.

Además, m representa ventajosamente un número entero que oscila de 1 a 5, y todavía mejor, mayor que 2.

Preferiblemente, R''_1 es un grupo alquilo de C_{12} a C_{22}, y preferiblemente de C_{16} a C_{22}. Ventajosamente, R''_2 puede ser un grupo (alquileno) a base de hidrocarburo de C_{10} a C_{42}. Preferiblemente, al menos 50%, y todavía mejor, al menos 75% de los grupos R''_2 son grupos que contienen de 30 a 42 átomos de carbono. Los otros grupos R''_2 son grupos que contienen hidrocarburos de C_4 a C_{19}, y todavía mejor, de C_4 a C_{12}.

Preferiblemente, R''_3 representa un grupo a base de hidrocarburo de C_2 a C_{36}, o un grupo polioxialquileno, y R_4 representa un átomo de hidrógeno. Preferiblemente, R_3 representa un grupo a base de hidrocarburo de C_2 a C_{12}.

Los grupos a base de hidrocarburo pueden ser grupos lineales, cíclicos o ramificados, y saturados o insaturados. Además, los grupos alquilo y alquileno pueden ser grupos lineales o ramificados, y saturados o insaturados.

En general, los polímeros de fórmula (B) están en forma de mezclas de polímeros, conteniendo también posiblemente estas mezclas un producto sintético que corresponde a un compuesto de fórmula (B) en la que n es 0, es decir, un diéster.

Según una forma particularmente preferida de la invención, se usará una mezcla de copolímeros de un diácido de C_{36} condensado en etilendiamina; los grupos éster terminales resultan de la esterificación de los grupos terminales ácidos restantes con alcohol cetílico, estearílico o sus mezclas (denominadas también alcohol cetilestearílico) (nombre INCI: copolímero de etilendiamina/dilinoleato dimérico de estearilo). Su masa molecular media ponderal es preferiblemente 6000. Estas mezclas son vendidas especialmente por la compañía Arizona Chemical bajo los nombres comerciales Uniclear 80 y Uniclear 100 VG, respectivamente, en forma de gel al 80% (de material activo) en un aceite mineral, y al 100% (de material activo). Tienen un punto de reblandecimiento de 88ºC a 94ºC.

Como policondensados de poliamida que corresponden a la fórmula general (A), se pueden mencionar también los polímeros que comprenden al menos una cadena grasa terminal enlazada a la cadena principal polimérica vía al menos un grupo enlazante de amida terciaria (también denominada “poliamida terminada en amida” o ATPA). Para más información con respecto a estos polímeros, se puede hacer referencia al documento US 6503522.

Según una forma particularmente preferida de la invención, se usará más particularmente un copolímero de diácido linoleico hidrogenado, de etilendiamina y de di-alquil(C_{14}-C_{18})-amina(s) (nombre INCI: BIS-DI-ALQUIL C_{14}-C_{18}-AMIDA DE COPOLÍMERO DE ETILENDIAMIDA/DILINOLEATO DIMÉRICO HIDROGENADO). Este copolímero se vende especialmente bajo el nombre comercial Sylvaclear A200V por la compañía Arizona Chemical.

Según otra realización, la poliamida de fórmula (A) también puede ser una poli(esteramida) terminada en éster (ETPEA), por ejemplo aquellas cuya preparación se describe en el documento US 6552160.

Según una forma particularmente preferida de la invención, se usará más particularmente un copolímero de diácido linoleico hidrogenado, de etilendiamina, de neopentilglicol y de alcohol estearílico (nombre INCI: COPOLÍMERO DE BIS-ESTEARILETILENDIAMINA/NEOPENTILGLICOL/DILINOLEATO DIMÉRICO HIDROGENADO DE ESTEARILO). Este copolímero se vende especialmente bajo el nombre comercial Sylvaclear C75 V por la compañía Arizona Chemical.

Como policondensados de poliamida que se pueden usar en la invención, se pueden citar también los que comprenden al menos una cadena grasa terminal enlazada a la cadena principal polimérica vía al menos un grupo enlazante de éter o poliéter (se denomina entonces poli(éter)amida terminada en éter). Tales polímeros se describen, por ejemplo, en el documento US 6399713.

Las poliamidas según la invención tienen ventajosamente un punto de reblandecimiento mayor que 65ºC, que puede ser hasta 190ºC. Preferiblemente tiene un punto de reblandecimiento que oscila de 70ºC a 130ºC, y todavía mejor, de 80ºC a 105ºC. La poliamida es en particular un polímero no céreo.

Como policondensados de poliamida que se pueden usar en la invención, también se puede hacer mención de resinas poliamídicas que resultan de la condensación de un ácido dicarboxílico alifático y una diamina (incluyendo compuestos que contienen más de 2 grupos carbonilo y 2 grupos amina), condensándose los grupos carbonilo y amina de unidades individuales adyacentes vía un enlace de amida. Estas resinas poliamídicas son especialmente, los productos vendidos con el nombre comercial Versamid® por las compañías General Mills Inc. y Henkel Corp. (Versamid 930, 744 o 1655), o por la compañía Olin Mathieson Chemical Corp. con el nombre comercial Onamid®, en particular Onamid S o C. Estas resinas tienen una masa molecular media ponderal que oscila de 6000 a 9000. Para información adicional con respecto a estas poliamidas, se puede hacer referencia a los documentos US 3645705 y US 3148125. Más especialmente se usa Versamid® 930 o 744.

También se pueden usar las poliamidas vendidas por la compañía Arizona Chemical con las referencias Uni-Rez (2658, 2931, 2970, 2621, 2613, 2624, 2665, 1554, 2623 y 2662), y el producto vendido con la referencia Macromelt 6212 por la compañía Henkel. Para información adicional con respecto a estas poliamidas, se puede hacer referencia al documento US 5500209.

También es posible usar resinas poliamídicas a base de vegetales, por ejemplo las descritas en las patentes US 5783657 y US 5998570.

MONOALCOHOL LINEAL DE C_1-C_4

La expresión “monoalcohol de C_1-C_4” significa cualquier compuesto de alcano lineal o ramificado, saturado, que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y solamente una función hidroxilo (OH).

El o los monoalcoholes de C_1-C_4, presentes en las composiciones de la invención, se pueden escoger de metanol, etanol y propanol, o sus mezclas. Se escogerá más particularmente el etanol.

En general, están presentes en concentraciones que oscilan de 0,1% a 40% en peso, y más preferentemente de 2% a 10% en peso, con respecto al peso total de la composición.

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

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

Otro objeto de la presente invención consiste en un procedimiento cosmético no terapéutico para cuidar y/o maquillar un material queratínico, que consiste en aplicar, a la superficie del mencionado material queratínico, al menos una composición según la invención como se define anteriormente.

Las composiciones cosméticas según la invención se pueden usar, por ejemplo, como productos para el cuidado y/o como productos protectores antisolares para la cara y/o el cuerpo, de consistencia líquida o sólida, tales como lociones, o geles más o menos blandos y pastas. Opcionalmente se pueden envasar en forma de aerosol, y pueden estar en forma de una mus o una pulverización.

Las composiciones según la invención en forma de lociones fluidas vaporizables según la invención se aplican a la piel o al cabello en forma de partículas finas por medio de dispositivos a presión. Los dispositivos según la invención son bien conocidos por los expertos en la técnica, y comprenden bombas no aerosólicas o “atomizadores”, recipientes de aerosol que comprenden un propelente, y bombas de aerosol que usan aire comprimido como propelente. Estos dispositivos se describen en las patentes US 4077441 y US 4850517.

Las composiciones envasadas como un aerosol según la invención comprenden generalmente propelentes convencionales, tales como, por ejemplo, hidrofluorocompuestos, diclorodifluorometano, difluoroetano, éter dimetílico, isobutano, n-butano, propano, o triclorofluorometano. Preferiblemente están presentes en cantidades que oscilan de 15% a 50% en peso con respecto al peso total de la composición.

CONJUNTO

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

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

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

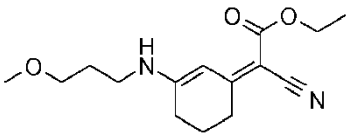
El recipiente puede estar, por ejemplo, en forma de un tarro o una caja.

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.

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

Ejemplo A1: Preparación del compuesto (14)

(14)



Se alquilaron 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 usaron las siguientes combinaciones de base/disolvente:

Ejemplo	Base	Disolvente
Ejemplo A1.1	DBU (1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno)	dimetilacetamida
Ejemplo A1.2	trietilamina	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

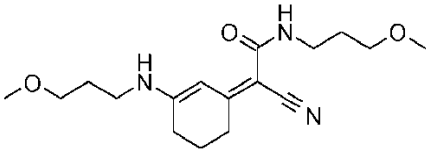
La terminación de la reacción de alquilación se monitorizó, por ejemplo, vía métodos tales como TLC, GC o HPLC.

Se obtuvieron 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: 92,7ºC.

Ejemplo A2: Preparación del compuesto (15)

(15)



Se alquilaron 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:

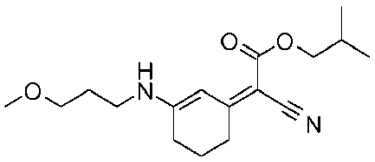
Ejemplo	Base	Disolvente
Ejemplo A2.1	DBU (1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno)	dimetilacetamida
Ejemplo A2.2	trietilamina	isopropanol
Ejemplo A2.3	3-metoxipropilamina	isopropanol
Ejemplo A2.4	3-metoxipropilamina	alcohol terc-amílico
Ejemplo A2.5	3-metoxipropilamina	tolueno
Ejemplo A2.6	3-metoxipropilamina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

El producto bruto (15) se obtiene 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: 84,7-85,3ºC.

Ejemplo A3: Preparación del compuesto (27)

(27)



Se alquilan 13,09 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 10,12 g de cianoacetato de isobutilo en proporciones aproximadamente equimolares en presencia de una base y opcionalmente de un disolvente.

Se usaron las siguientes combinaciones de base/disolvente:

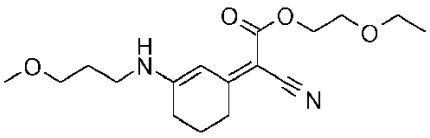
Ejemplo	Base	Disolvente
Ejemplo A3.1	DBU (1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno)	dimetilacetamida
Ejemplo A3.2	trietilamina	isopropanol
Ejemplo A3.3	3-metoxipropilamina	isopropanol
Ejemplo A3.4	N-metilmorfolina	alcohol terc-amílico
Ejemplo A3.5	3-metoxipropilamina	tolueno
Ejemplo A3.6	3-metoxipropilamina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

Se obtienen 15,97 g del producto bruto (27) en forma de un aceite pardo oscuro.

Tras la cromatografía en una columna de gel de sílice (eluyente: tolueno/acetona), se obtienen 13,46 g de producto en forma de cristales amarillentos. Punto de fusión: 96,3ºC.

Ejemplo A4: Preparación del compuesto (25)

(25)



Se alquilaron 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 trataron con 130,00 g de cianoacetato de 2-etoxietilo en presencia de una base y un disolvente.

Se usaron las siguientes combinaciones de base/disolvente:

Ejemplo	Base	Disolvente
Ejemplo A4.1	DBU (1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno)	dimetilacetamida
Ejemplo A4.2	trietilamina	isopropanol
Ejemplo A4.3	3-metoxipropilamina	isopropanol
Ejemplo A4.4	N-metilmorfolina	alcohol terc-amílico
Ejemplo A4.5	3-metoxipropilamina	tolueno
Ejemplo A4.6	3-metoxipropilamina	dimetilformamida
Ejemplo A4.7	3-metoxipropilamina	sin disolvente

Ejemplos 1 a 4 de formulación

Se prepararon las formulaciones 1 a 4 a continuación, en las que se evaluó la estabilidad química del compuesto (25) de la invención. Las cantidades se expresan en % en peso con respecto al peso total de la composición. La formulación 3 se construyó de manera que la proporción en peso de cada ingrediente fue idéntica a la proporción en peso de cada ingrediente en la fase grasa de la formulación 4.

Fase	Ingredientes	Formulación 1 (invención) Aceite	Formulación 2 (fuera de la invención) Emulsión
A	BENZOATO DE ALQUILO DE C_{12-15}	c,s, 100	-
	PALMITATO DE ISOPROPILO	25	-
	PARAFINA LÍQUIDA	14	-
	OCTILDODECANOL	14	-
	COPOLÍMERO DE ETILENDIAMINA/DILINOLEATO	6	-

	DIMÉRICO DE ESTEARILO (UNICLEAR 100 VG® - ARIZONA CHEMICAL)		
	Compuesto (25)	0,5	0,5
	BENZOATO DE FENETILO (y) ÁCIDO BENZOICO (X-TEND 226® - ISP)	-	30
	ÁCIDO ESTEÁRICO	-	1,5
	ESTEARATO DE GLICERILO (y) ESTEARATO DE PEG-100 (ARLACEL 165®)	-	2,5
	DIMETICONA	-	0,5
	ALCOHOL CETÍLICO	-	0,5
	ALCOHOL CETEARÍLICO (y) CETEARIL GLUCÓSIDO (MONTANOV 68® - SEPPIC)	-	2
	CONSERVANTE	-	1
B	AGUA	-	c.s. 100
	GLICERINA	-	5
	TRIETANOLAMINA	-	0,45
	EDTA DISÓDICO	-	0,1
	CETIL FOSFATO DE POTASIO (AMPHISOL K®-DSM NUTRITIONAL PRODUCTS)	-	1
C	ISOHEXADECANO	-	1
	CROSPOLÍMERO DE ACRILATOS/ALQUIL C10-30 ACRILATO (PEMULEN TR1)	-	0,2
	GOMA DE XANTANA	-	0,2
D	ETANOL	8	-
	AGUA	-	1,35
	TRIETANOLAMINA	-	0,2
Fase	**Ingredientes**	**Formulación 3 (invención) Aceite**	**Formulación 4 (fuera de la invención) Emulsión**
A	Lauroil sarcosinato de isopropilo (Eldew SL-205®)	73,17	30
	Compuesto (25)	4,88	2
	Ácido esteárico	3,66	1,5
	Estearato de glicerilo (y) Esterato de PEG-100 (Arlacel 165®)	6,10	2,5
	Alcohol cetílico	1,22	0,5
	Alcohol cetearílico (y) Cetearil Glucósido (Montanov 68®)	4,88	2
	Dimeticona	1,22	0,5
	Conservante	2,44	1
B	Agua	-	c.s. 100
	Glicerina	-	5
	Trietanolamina	-	0,45
	EDTA disódico	-	0,1
	Cetil Fosfato de potasio (Amphisol K®)	-	1
C	Isohexadecano	2,44	1
	Crospolímero de acrilatos / alquil C10-30 acrilato (Pemulen TR1)	-	0,2
	Goma de xantana	-	0,2
D	Trietanolamina	-	0,2
% de compuesto (25) después de 1 mes a 45ºC		**4,85**	**1,78**
% de pérdida de compuesto (25) después de 1 mes a 45ºC con respecto al contenido teórico		**0,6**	**11**

Método para preparar las formulaciones 1 y 3 (aceite):

Las formulaciones oleosas de la invención se prepararon de la siguiente manera. La fase A se calentó hasta 80ºC con agitación. Una vez que esta fase era transparente, se añadió el alcohol (fase D) a temperatura ambiente con agitación continuada usando un agitador magnético durante un tiempo entre 10 minutos y 1 hora.

Método para preparar las formulaciones 2 y 4 (emulsión):

La fase oleosa A y la fase acuosa B se prepararon mezclando los materiales de partida con agitación mecánica a

80ºC. Una vez que la disolución oleosa A y la disolución acuosa B fueron macroscópicamente homogéneas, se preparó la emulsión fuera de la invención introduciendo la fase A en la fase B, las cuales se agitaron usando un homogeneizador de tipo rotor-estator (mezcladora en el caso de la invención). La agitación se mantuvo durante 10 a 20 minutos antes de añadir la fase C, con agitación continua. La emulsión se enfrió hasta la temperatura ambiente antes de añadir los ingredientes de la fase D.

Protocolo para evaluar la estabilidad de merocianina:

La estabilidad de las merocianinas en la formulación se evaluó mediante ensayo de UPLC del contenido de merocianina residual tras 2 meses de almacenamiento de las formulaciones a 4º y 45ºC.

El porcentaje de degradación de las merocianinas tras 2 meses a 45ºC se expresa como:

$$\text{Degradación}_{t2M45^{\circ}C}(\%) = \frac{\text{Merocianina}_{t2M45^{\circ}C} - \text{Merocianina}_{t2M4^{\circ}C}}{\text{Merocianina}_{t2M4^{\circ}C}} x100$$

El porcentaje de degradación de las merocianinas tras 1 mes a 45ºC se expresa como:

$$\text{Degradación}_{t1M45^{\circ}C}(\%) = \frac{\text{Merocianina}_{t1M45^{\circ}C} - \text{Merocianina}_{teórico}}{\text{Merocianina}_{teórico}} x100$$

El contenido teórico corresponde al contenido introducido inicial.

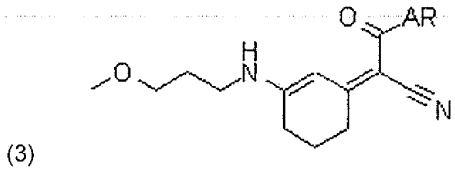
Estabilidad química evaluada	**Formulación 1 (invención)**	**Formulación 2 (fuera de la invención)**
Merocianina residual después de 2 meses a 4ºC (%)	0,54	0,49
Merocianina residual después de 2 meses a 45ºC (%)	0,54	0,46
Degradación de la merocianina después de 2 meses a 45ºC (%)	< 1%	8%
Estabilidad química evaluada	**Formulación 3 (invención)**	**Formulación 4 (fuera de la invención)**
Contenido teórico (%)	4,88	2
Merocianina residual después de 1 mes a 45ºC (%)	4,85	1,78
Degradación de la merocianina después de 1 mes a 45ºC (%)	0,6	11

Los resultados de estabilidad obtenidos en las formulaciones 1 y 3 según la invención, en comparación con las formulaciones 2 y 4, muestran que las merocianinas de la invención, formuladas en composiciones anhidras de la invención, son químicamente más estables que cuando se formulan en un soporte que comprende un sistema emulsionante que contiene al menos una sal de metal alcalino de un éster de ácido fosfórico de un alcohol graso.

REIVINDICACIONES

1. Una composición cosmética o dermatológica anhidra que comprende, en un soporte fisiológicamente aceptable:

a) al menos un compuesto de merocianina que corresponde a la siguiente fórmula (3), y también sus formas de isómeros geométricos E/E o E/Z;



(3)

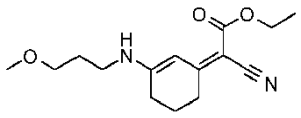
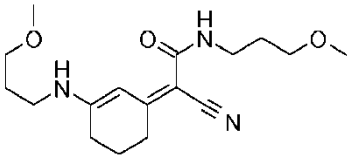
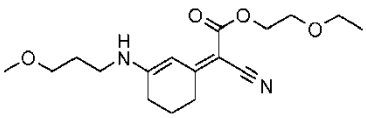
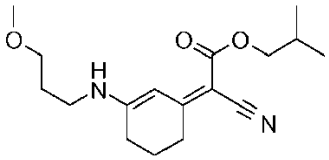
en la que:

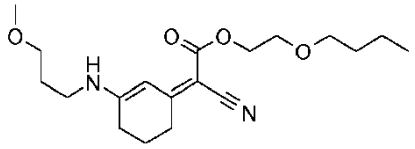
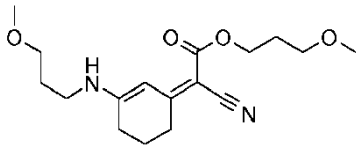
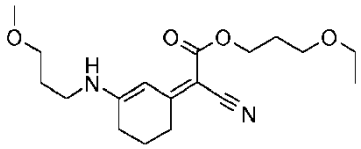
A es -O- o -NH;

R es un grupo alquilo de C_1-C_{22}, un grupo alquenilo de C_2-C_{22}, un grupo alquinilo de C_2-C_{22}, un grupo cicloalquilo de C_3-C_{22}, o un grupo cicloalquenilo de C_3-C_{22}, siendo posible que dichos grupos estén interrumpidos con uno o más O, y

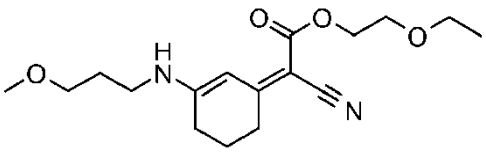
b) al menos una fase oleosa que comprende al menos un aceite escogido de aceites basados en hidrocarburos, aceites de silicona, y fluoroaceites, y mezclas de los mismos.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que las merocianinas de fórmula (3) se escogen de los siguientes compuestos, y también sus formas de isómeros geométricos E/E o E/Z:

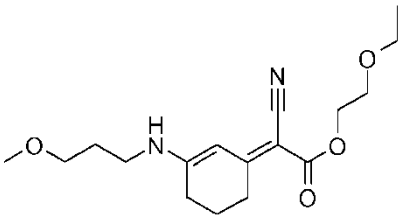
14	 (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de etilo
15	 (2Z)-2-ciano-N-(3-metoxipropil)-2-{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanamida
25	 (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 2-etoxietilo
27	 (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 2-metilpropilo

29	 (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 2-butoxietilo
31	 (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 3-metoxipropilo
37	 (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 3-etoxipropilo

3. Composición según la reivindicación 2, en la que la merocianina de fórmula (3) es el compuesto (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-iliden}etanoato de 2-etoxietilo (25) en su configuración geométrica E/Z que tiene la siguiente estructura:



y/o la forma E/E que tiene la siguiente estructura:



4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que también comprende al menos un agente de filtro de la radiación UV insoluble en agua.

5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fase oleosa global representa de 2% a 100% en peso, y preferentemente de 10% a 90% en peso, con respecto al peso total de la composición.

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que es transparente, y tiene una turbidez a 25ºC de menos de 1000 NTU, preferiblemente menos de 50 NTU, e incluso más preferentemente, menos de 15 NTU.

7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que está en forma de una composición fluida, y también comprende:

a) al menos un monoalcanol de C_1-C_4 lineal, y

b) al menos un policondensado de poliamida lipófilo.

8. Composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para uso en un procedimiento para cuidar y/o maquillar un material queratínico, que comprende la aplicación a la superficie del mencionado material queratínico.

9. Composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para uso en un procedimiento cosmético no terapéutico para limitar el oscurecimiento de la piel y/o mejorar el color y/o la uniformidad de la complexión, que comprende la aplicación a la superficie de la piel.

10. Composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para uso en un procedimiento para prevenir y/o tratar los signos de envejecimiento de un material queratínico, que comprende la aplicación a la superficie del material queratínico.