

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 910 098**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/81** (2006.01)  
**A61K 8/19** (2006.01)  
**A61Q 17/04** (2006.01)  
**A61K 8/26** (2006.01)  
**A61K 8/29** (2006.01)  
**A61K 8/44** (2006.01)  
**A61Q 5/00** (2006.01)  
**A61K 8/64** (2006.01)  
**A61K 8/67** (2006.01)  
**A61K 8/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2014** **PCT/CN2014/079678**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2015** **WO15188335**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2014** **E 14894490 (3)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.01.2022** **EP 3154510**

54 Título: **Composición para proteger materiales queratínicos del sol**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.05.2022**

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

72 Inventor/es:  
**LUAN, TU y**  
**WANG, YAN**

74 Agente/Representante:  
**BERCIAL ARIAS, Cristina**

ES 2 910 098 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 para proteger materiales queratínicos del sol

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición que es capaz de proteger los materiales queratínicos del efecto nocivo provocado por el sol. Más particularmente, la presente invención se refiere a una composición que comprende filtro o filtros UV, potenciador o potenciadores de FPS, y/o partícula o partículas compuestas en forma esférica, e ingrediente o ingredientes activos contra la oxidación. La presente invención también se refiere al método para preparar una composición como tal, y al uso de la misma para proteger los materiales queratínicos de la radiación UV y la pro-oxidación.

10 Antecedentes de la invención

Los materiales queratínicos, tales como la piel, el cuero cabelludo y el cabello, están continuamente expuestos a muchos agentes ambientales peligrosos, incluyendo la radiación UV, los contaminantes del aire, tales como el ozono y la radiación ionizante, que generan Especies Reactivas de Oxígeno (ROS), entre los cuales, la exposición al sol ha causado a los materiales queratínicos muchos problemas peligrosos, tales como las quemaduras solares y el envejecimiento causado por los rayos UV y los pro-oxidantes.

15 Los rayos UVB, con una longitud de onda corta y muy energéticos, son los responsables de las quemaduras solares de la piel. Los rayos UVA son menos energéticos, pero son 20 veces más numerosos que los rayos UVB. La radiación UV puede inducir el fotoenvejecimiento de los materiales queratínicos, tales como la piel, el cuero cabelludo, y el cabello.

20 Además, la piel, el cuero cabelludo y el cabello están directa y frecuentemente expuestos a los pro-oxidantes ambientales provocados por la exposición solar, y son particularmente sensibles a la acción del estrés oxidativo, su capa más externa sirve de barrera frente al daño oxidativo que pueda producirse. En la mayoría de las circunstancias, el agente oxidante generalmente se neutraliza después de la reacción con materiales queratínicos, pero los productos de reacción formados pueden ser responsables del daño celular y tisular. El estrato córneo, la barrera de la piel, es el sitio de contacto entre el aire y el tejido de la piel, y la estructura bifásica lípido/proteína es un determinante crucial de la función de barrera de la piel. Estos elementos pueden reaccionar con los oxidantes, y se pueden alterar, lo que favorecerá los fenómenos de descamación.

30 Por lo tanto, los efectos nocivos de las luces UV y la peroxidación en los materiales queratínicos afectan la respiración celular de estos materiales queratínicos y dan como resultado un envejecimiento acelerado de la piel con una tez mate y la formación prematura de arrugas y líneas finas, así como una disminución de la fuerza del cabello, que también toma un aspecto mate. Además, debido a los rayos UV y la peroxidación, la piel y el cabello se ensucian más rápidamente. Además, los rayos UV y la peroxidación pueden provocar irritación y fenómenos alérgicos e inflamación en la piel.

35 Para luchar contra los rayos UV y los pro-oxidantes, se describieron diversas composiciones que comprenden filtros UV y/o compuestos contra la oxidación. Por ejemplo, desde el documento WO 2010/118415 se conoce una composición de protección UV que comprende en particular filtros orgánicos y partículas huecas, vendida con la marca registrada Sunspheres por Rohm & Haas.

40 Sin embargo, aún existe la necesidad de una composición novedosa para proteger los materiales queratínicos de los efectos peligrosos causados por la exposición al sol, que posea el valor deseado del factor de protección solar (FPS), y un efecto anti-oxidación mejorado, y que sea estable en el tiempo.

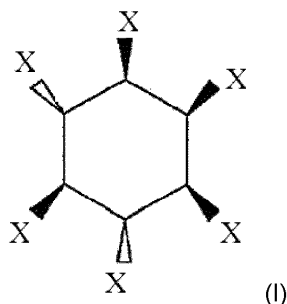
**Sumario de la invención**

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición que comprende:

- a) al menos un filtro UV;
- 45 b) al menos una partícula compuesta en forma esférica, que tiene un tamaño medio de entre 0,1 y 30  $\mu\text{m}$  que comprende al menos un agente filtrante UV en forma de partículas y un núcleo constituido por al menos un material orgánico particular;

c) al menos un ingrediente activo antioxidante escogido de

I) un compuesto de fórmula (I)

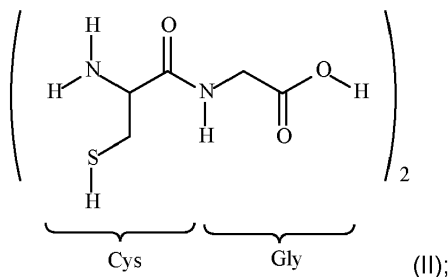


en la que,

5 cada X representa independientemente -OPO<sub>3</sub>Y;

Y se selecciona de hidrógeno, Li, Na y K;

II) un péptido dímero de fórmula (II):



10 III) un tocoferol o sus derivados seleccionados de fosfato de vitamina E de sodio (VEP), fosfato de tocoferilo del ácido lauriliminodipropiónico, tocoferil glucósido, succinato de tocoferilo, tocofersolán (succinato de tocoferilo polietilenglicol 1000), fosfatos de tocoferilo de lauriminodipropionato disódico, tocofereth-5, 10, 12, 18 y 50 (éteres tocoferílicos de polietilenglicol); y

IV) una mezcla de los mismos.

15 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para preparar una composición según la presente invención, que comprende mezclar al menos un filtro UV, al menos una partícula compuesta en forma esférica como se define en la invención, y al menos un ingrediente activo anti-oxidación como se ha descrito anteriormente.

20 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona la composición según la presente invención para uso en un método para proteger los materiales queratínicos, tales como la piel, el cuero cabelludo, y el cabello, en particular, la piel, de la radiación UV y la pro-oxidación, en el que se aplica a los materiales queratínicos.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una combinación de al menos un filtro UV, al menos una partícula compuesta en forma esférica como se define en la invención, y al menos un ingrediente activo anti-oxidación como se define en la invención, en la producción de una composición como se describe anteriormente.

25 La composición según la presente invención se puede usar para proteger los materiales queratínicos, especialmente la piel, el cuero cabelludo y el cabello, de la radiación UV y la pro-oxidación. La composición tiene un valor de factor de protección solar (FPS) mejorado, y un efecto anti-oxidación mejorado, y es estable en el tiempo.

30 Ventajosamente, la composición de la presente invención se puede usar como composición de maquillaje, tal como base, crema BB, o base de maquillaje. Posee una sensación ligera y una perfecta cobertura del maquillaje cuando la composición contiene adicionalmente cargas y/o pigmentos.

Descripción detallada de la invención

Los inventores de la presente invención encontraron sorprendentemente que con la combinación de un filtro UV, al menos una partícula compuesta en forma esférica como se define en la invención, y un ingrediente activo anti-

oxidación como se define en la invención, la composición según la presente la invención tiene un efecto mejorado sobre la protección UV y un efecto anti-oxidación mejorado.

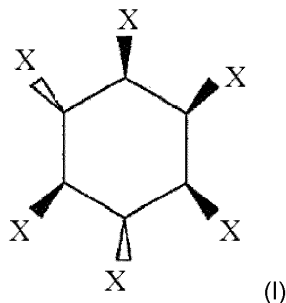
Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición que comprende:

a) al menos un filtro UV;

5 b) al menos un potenciador del FPS escogido de al menos una partícula compuesta en forma esférica, que tiene un tamaño medio de entre 0,1 y 30  $\mu\text{m}$  que comprende al menos un agente filtrante UV en partículas y un núcleo constituido por al menos un material orgánico, en el que el material del núcleo se escoge del grupo formado por poli(met)acrilatos, poliamidas, siliconas, poliuretanos, polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, policaprolactamas, polisacáridos, politetrafluoroetilenos, polipéptidos, ceras, poliésteres y poliéteres, y mezclas  
10 de los mismos; más preferiblemente se escoge de un grupo que consiste en  $\text{SiO}_2$ , poli(metacrilato de metilo), copolímeros de estireno y de un (met)acrilato de alquilo de  $\text{C}_1/\text{C}_5$ , poliamidas, politetrafluoroetilenos, y mezclas de los mismos; y

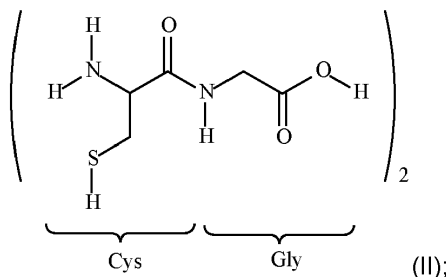
c) al menos un ingrediente activo antioxidante escogido de

I) un compuesto de fórmula (I)



en la que cada X representa independientemente  $-\text{OPO}_3\text{Y}$ , en el que Y se selecciona de hidrógeno, Li, Na y K;

II) un péptido dímero de fórmula (II):



20 III) tocoferol o sus derivados seleccionados de fosfato de vitamina E de sodio (VEP), fosfato de tocoferilo del ácido lauriliminodipropiónico, tocoferil glucósido, succinato de tocoferilo, tocofersolán (succinato de tocoferilo polietilenglicol 1000), fosfatos de tocoferilo de lauriminodipropionato disódico, tocofereth-5, 10, 12, 18 y 50 (ésteres tocoferílicos de polietilenglicol); y

IV) una mezcla de los mismos.

25 La composición es preferiblemente una composición cosmética, más particularmente una composición de maquillaje.

La composición es para aplicación tópica.

La composición según la presente invención puede comprender al menos un polisacárido.

Preferiblemente, la composición según la presente solicitud puede comprender al menos un pigmento.

30 La composición según la presente solicitud puede comprender al menos una sal inorgánica, por ejemplo seleccionada de cloruro y sulfato de sodio, potasio, magnesio.

Se entiende que la expresión "tamaño medio de las partículas" en esta invención significa el parámetro  $D[4,3]$  medido usando un analizador de tamaño de partículas "Mastersizer 2000" (Malvern). La intensidad de la luz dispersada por las partículas como una función del ángulo al que se iluminan se convierte en una distribución de

tamaños según la teoría de Mie. Se mide el parámetro  $D[4,3]$ ; éste es el diámetro medio de la esfera que tiene el mismo volumen que la partícula. Para una partícula esférica, a menudo se hará referencia al "diámetro medio".

La expresión "tamaño elemental medio" significa el tamaño de partículas no agregadas.

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

Filtro UV

La composición de la presente invención comprende al menos un filtro UV.

No hay limitación para el tipo del filtro UV. Se pueden usar dos o más tipos de filtros UV en la composición de la invención. De este modo, se puede usar un solo tipo de filtro UV o una combinación de diferentes tipos de filtros UV.

- 10 El filtro UV se puede seleccionar de filtros UV inorgánicos, filtros UV orgánicos, y mezclas de los mismos.

Filtro UV orgánico

La composición según la presente invención puede comprender un filtro UV orgánico.

El filtro UV orgánico usado para la presente invención puede ser activo en la región UV-A y/o UV-B. El filtro UV orgánico puede ser hidrófilo y/o lipófilo.

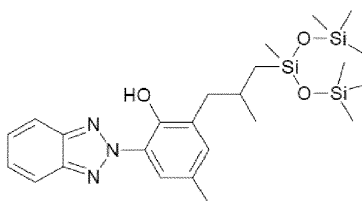
- 15 El filtro UV orgánico puede ser sólido o líquido. Los términos "sólido" y "líquido" significan sólido y líquido, respectivamente, a 25°C a 1 atm.

- 20 El filtro UV orgánico se puede seleccionar del grupo que consiste en compuestos antranílicos; compuestos de dibenzoilmetano; compuestos cinámicos; compuestos salicílicos; compuestos de alcanfor; compuestos de benzofenona; compuestos de  $\beta,\beta$ -difenilacrilato; compuestos de triazina; compuestos de benzotriazol; compuestos de benzalmalonato; compuestos de bencimidazol; compuestos de imidazolina; compuestos de bis-benzoxazolilo; compuestos de ácido p-aminobenzoico (PABA); compuestos de metileno-bis (hidroxifenilbenzotriazol); compuestos de benzoxazol; polímeros filtrantes y siliconas filtrantes; dímeros derivados de  $\alpha$ -alquilestireno; compuestos de 4,4-diarilbutadienos; guayazuleno y derivados del mismo; rutina y derivados de la misma; flavonoides; bioflavonoides; orizanol y derivados del mismo; ácido quínico y derivados del mismo; fenoles; retinol; cisteína; aminoácidos aromáticos; péptidos que tienen un resto de aminoácido aromático; y mezclas de los mismos.

Se pueden mencionar, como ejemplos del filtro o filtros UV orgánicos, los denotados más abajo con sus nombres INCI, y mezclas de los mismos.

- Compuestos antranílicos: Antranilato de metilo, comercializado con la marca "Neo Heliopan MA" por Haarmann y Reimer.
- 30 - Compuestos de dibenzoilmetano: Butil metoxidibenzoilmetano, comercializado en particular con la marca "Parsol 1789" por Hoffmann-La Roche; e isopropil dibenzoilmetano.
- Compuestos cinámicos: Metoxicinamato de etilhexilo, comercializado en particular con la marca "Parsol MCX" por DSM Nutritional Products; metoxicinamato de isopropilo; metoxicinamato de isopropoxi; metoxicinamato de isoamilo, comercializado con la marca "Neo Heliopan E 1000" por Haarmann and Reimer; cinoxato (4-metoxicinamato de 2-etoxietilo); metoxicinamato de DEA; metilcinamato de diisopropilo; y dimetoxicinamato de etilhexanoato de glicerilo.
- 35 - Compuestos salicílicos: Homosalato (salicilato de homomentilo), comercializado con la marca "Eusolex HMS" por Rona/EM Industries; salicilato de etilhexilo, comercializado con la marca "Neo Heliopan OS" por Haarmann and Reimer; salicilato de glicol; salicilato de butiloctilo; salicilato de fenilo; salicilato de dipropilenglicol, comercializado con la marca "Dipsal" por Scher; y salicilato de TEA, comercializado con la marca "Neo Heliopan TS" por Haarmann and Reimer.
- 40 - Compuestos de alcanfor, en particular derivados de bencilidenalcanfor: 3-bencilidenalcanfor, fabricado con la marca "Mexoryl SD" por Chimex; 4-metilbencilidenalcanfor, comercializado con la marca "Eusolex 6300" por Merck; ácido bencilidencanfósulfónico, fabricado con la marca "Mexoryl SL" por Chimex; metosulfato de canfobenzalconio, fabricado con la marca "Mexoryl SO" por Chimex; ácido tereftalilidencanfósulfónico, fabricado con la marca "Mexoryl SX" por Chimex; y poliácridamidotilbencilidenalcanfor, fabricado con la marca "Mexoryl SW" por Chimex.
- 45 - Compuestos de benzofenona: Benzofenona-1 (2,4-dihidroxi-benzofenona), comercializada con la marca "Uvinul 400" por BASF; benzofenona-2 (tetrahidroxi-benzofenona), comercializada con la marca "Uvinul D50" por BASF; benzofenona-3 (2-hidroxi-4-metoxibenzofenona) u oxibenzona, comercializada con la marca "Uvinul M40" por BASF; benzofenona-4 (ácido hidroximetoxibenzofenonasulfónico), comercializada con la marca "Uvinul MS40"
- 50

- por BASF; benzofenona-5 (hidroximetoxibenzofenonasulfonato de sodio); benzofenona-6 (dihidroximetoxibenzofenona), comercializada con la marca "Helisorb 11" por Norquay; benzofenona-8, comercializada con la marca "Spectra-Sorb UV-24" por American Cyanamid; benzofenona-9 (dihidroximetoxibenzofenonadisulfonato de disodio), comercializada con la marca "Uvinul DS-49" por BASF; y benzofenona-12 y 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo (UVINUL A+ por BASF).
- 5
- Compuestos de  $\beta$ , $\beta$ -difetilacrilato: Octocrileno, comercializado en particular con la marca "Uvinul N539" por BASF; y etocrileno, comercializado en particular con la marca "Uvinul N35" por BASF.
  - Compuestos de triazina: Dietilhexil butamidotriazona, comercializada con la marca "Uvasorb HEB" por Sigma 3V; 2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de dineopentilo)-s-triazina, bis-etilhexiloxifenolmetoxifenil triazina comercializada con la marca "TINOSORB S" por BASF, y etilhexil triazona comercializada con la marca "UVINUL T150" por BASF.
  - Compuestos de benzotriazol, en particular derivados de fenilbenzotriazol: 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-dodecil-4-metilfenol, ramificado y lineal; y los descritos en el documento USP 5240975.
  - Compuestos de benzalmalonato: 4'-metoxibenzalmalonato de dineopentilo, y poliorganosiloxano que comprende grupos funcionales de benzalmalonato, tal como polisilicona-15, comercializada con la marca "Parsol SLX" por Hoffmann-La Roche.
  - Compuestos de bencimidazol, en particular derivados de fenilbencimidazol: Ácido fenilbencimidazolsulfónico, comercializado en particular con la marca "Eusolex 232" por Merck, y fenildibencimidazoltetrasulfonato de disodio, comercializado con la marca "Neo Heliopan AP" por Haarmann and Reimer.
  - Compuestos de imidazolina: Dimetoxibencilidendioxoimidazolinpropionato de etilhexilo.
  - Compuestos de bis-benzoxazolilo: Los derivados como se describen en el documento EP-669.323 y en la patente U.S. No. 2.463.264.
  - Compuestos de ácido para-aminobenzoico: PABA (ácido p-aminobenzoico), etil PABA, etil dihidroxipropil PABA, pentil dimetil PABA, etilhexil dimetil PABA, comercializado en particular con la marca "Escalol 507" por ISP, gliceril PABA, y PEG-25 PABA, comercializado con la marca "Uvinul P25" por BASF.
  - Compuestos de metilenbis-(hidroxifenilbenzotriazol), tales como 2,2'-metilenbis[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metilfenol], comercializado en forma sólida con la marca "Mixxim BB/200" por Fairmount Chemical, 2,2'-metilenbis[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], comercializado en forma micronizada en dispersión acuosa con la marca "Tinosorb M" por BASF, o con la marca "Mixxim BB/100" por Fairmount Chemical, y los derivados descritos en las patentes de U.S. Nos. 5.237.071 y 5.166.355, GB-2.303.549, DE-197.26.184, y EP-893.119, y Drometrizol trisiloxano, comercializado con la marca registrada "Silatrizole" por Rhodia Chimie o - "Mexoryl XL" por L'Oreal, como se representa a continuación.
- 20
- 25
- 30



- Compuestos de benzoxazol: 2,4-bis[5-(dimetilpropil)benzoxazol-2-il-(4-fenil)imino]-6-(2-etilhexil)imino-1,3,5-triazina, comercializada con la marca de Uvasorb K2A por Sigma 3V.
- Polímeros filtrantes y siliconas filtrantes: Las siliconas descritas en el documento WO 93/04665.
- Dímeros derivados de  $\alpha$ -alquilestireno: los dímeros descritos en el documento DE-19855649.
- Compuestos de 4,4-diarilbutadieno: 1,1-dicarboxi(2,2'-dimetilpropil)-4,4-difenilbutadieno.

Es preferible que el filtro o filtros UV orgánicos se seleccionen del grupo que consiste en: butil metoxidibenzoilmetano, metoxicinamato de etilhexilo, homosalato, salicilato de etilhexilo, octocrileno, ácido fenilbencimidazolsulfónico, benzofenona-3, benzofenona-4, benzofenona-5, 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo, 1,1'-(1,4-piperazinediil)bis[1-[2-[4-(dietilamino)-2-hidroxibenzoil]fenil]-metanona, 4-metilbencilidenalcanfor, ácido tereftalilidencanfosulfónico, fenildibencimidazoltetrasulfonato de disodio, etilhexil triazona, bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina, 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'-aminobenzalmalonato de n-butilo)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsililoxil)disiloxanil]propil)amino]-s-triazina, 2,4,6-tris-(di-fenil)-triazina, 2,4,6-tris-(ter-fenil)-triazina, metilen bis-benzotriazolil tetrametilbutilfenol, drometrizol trisiloxano, polisilicona-15, 4'-

40

45

metoxibenzalmalonato de dineopentilo, 1,1-dicarboxi(2,2'-dimetilpropil)-4,4-difenilbutadieno, 2,4-bis[5-1 (dimetilpropil)benzoxazol-2-il-(4-fenil)imino]-6-(2-etilhexil)imino-1,3,5-triazina, metosulfato de canfobencilconio, y mezclas de los mismos

- 5 Si están presentes, el filtro UV orgánico está presente en la composición de la invención en una cantidad generalmente de 0,5% a 20%, preferiblemente de 1% a 10%, y más preferiblemente de 3% a 7,5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Filtro UV inorgánico

La composición según la presente invención puede comprender un filtro UV inorgánico.

El filtro UV inorgánico usado para la presente invención puede ser activo en la región UV-A y/o UV-B.

- 10 El filtro UV inorgánico se escoge generalmente de óxidos metálicos, preferiblemente óxidos de titanio, zinc o hierro, o sus mezclas, y más particularmente de dióxido de titanio (amorfo o cristalino en forma de rutilo y/o anatasa), óxido de zinc, y sus mezclas. De manera particularmente preferida, el agente filtrante UV inorgánico es  $\text{TiO}_2$ .

- 15 Estos óxidos metálicos pueden estar en forma de partículas, que tienen un tamaño elemental medio generalmente menor que 200 nm. Ventajosamente, las partículas de óxido metálico usadas tienen un tamaño elemental medio menor o igual a 0,15  $\mu\text{m}$ .

Estos óxidos metálicos también pueden estar en forma de capas, preferiblemente multicapas con un grosor medio generalmente menor que 0,2  $\mu\text{m}$ .

- 20 Los filtros UV inorgánicos según la invención tienen preferiblemente un tamaño medio de partículas elementales mayor que 5 nm y menor que 200 nm. Según una realización particularmente preferida de la invención, este tamaño oscila preferiblemente de 10 nm a 150 nm.

Según una realización de la invención, los filtros UV inorgánicos pueden ser nanopigmentos a base de óxido de titanio.

Los filtros UV inorgánicos pueden estar revestidos o no revestidos.

- 25 Los filtros UV inorgánicos revestidos son pigmentos que han sufrido uno o más tratamientos superficiales de naturaleza química, electrónica, mecanoquímica, y/o mecánica con compuestos como se describe, por ejemplo, en Cosmetics & Toiletries, febrero de 1990, Vol. 105, pp. 53-64, tales como aminoácidos, cera de abeja, ácidos grasos, alcoholes grasos, tensioactivos aniónicos, lecitinas, sales de sodio, potasio, zinc, hierro o aluminio de ácidos grasos, alcóxidos metálicos (alcóxidos de titanio o de aluminio), polietileno, siliconas, proteínas (colágeno, elastina), alcanolaminas, óxidos de silicio, óxidos metálicos, o hexametáfosfato de sodio.

- 30 Preferiblemente, los filtros UV inorgánicos se pueden escoger de dióxido de titanio revestido o no revestido.

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,
- 35 - con sílice y alúmina, tales 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, tales como los productos Tipaque TTO-55 (B) y Tipaque TTO-55 (A) de la compañía Ishihara, y UVT 14/4 de la compañía Kemira,
- con alúmina y estearato de aluminio, tales 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,
- 40 - 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,
- 45 - 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 una silicona, tales 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 una silicona, tal como el producto STT-30-DS de la compañía Titan Kogyo,
- con sílice, y tratado con una silicona, tal como el producto UV-Titan X 195 de la compañía Kemira,
- con alúmina, y tratado con una silicona, tales como los productos Tipaque TTO-55 (S) de la compañía de Ishihara, o UV Titan M 262 de la compañía Kemira,
- 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 Ishihara,
- con hexametáfosfato de sodio, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 150 W de la compañía Tayca,
- $\text{TiO}_2$  tratado con octiltrimetilsilano, vendido con el nombre comercial T 805 por la compañía Degussa Silices,
- $\text{TiO}_2$  tratado con un polidimetilsiloxano, vendido con el nombre comercial 70250 Cardre UF  $\text{TiO}_2\text{Si}_3$  por la compañía Cardre,
- $\text{TiO}_2$  anatasa/rutilo tratado con un polidimetilhidrogenosiloxano, vendido con el nombre comercial Microtitanium Dioxide USP Grade Hydrophobic por la compañía Color Techniques.

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.

Según la invención, se prefiere el dióxido de titanio revestido con alúmina y estearato de aluminio, tales como los productos Microtitanium Dioxide MT 100 TV.

Si están presentes, el filtro UV inorgánico está presente en la composición de la invención en una cantidad generalmente de 0,01% a 10%, preferiblemente de 0,05% a 5%, y más preferiblemente de 0,1% a 3% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Partículas compuestas en forma esférica

Las partículas compuestas en forma esférica usadas según la invención tienen un tamaño medio de entre 0,1 y 30  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 0,1 y 20  $\mu\text{m}$ , y aún más preferentemente entre 0,1 y 10  $\mu\text{m}$ .

El término "esférica" significa que la partícula tiene un índice de esfericidad, es decir, la relación entre su diámetro mayor y su diámetro menor, menor que 1,2.

Las partículas compuestas en forma esférica usadas según la presente invención comprenden al menos un agente filtrante UV en partículas, y un núcleo constituido por al menos un material orgánico.

Según una primera variante, las partículas compuestas en forma esférica contienen un núcleo que comprende al menos un material orgánico, en el que se incluyen partículas de agente filtrante UV en forma de partículas. Según esta realización, la matriz exhibe inclusiones, y las partículas del agente filtrante UV en forma de partículas se colocan en las inclusiones de la matriz.

Según una segunda variante, las partículas compuestas en forma esférica contienen un núcleo de un material orgánico, cubierto con al menos una capa de agente filtrante UV en forma de partículas que puede unirse a la matriz por medio de un aglutinante.

Según una tercera variante, las partículas compuestas en forma esférica contienen un agente filtrante UV en forma de partículas cubierto con al menos una capa de un material orgánico.

El núcleo está formado por uno o más materiales orgánicos.

Puede ser entonces una fase continua de materiales tal como una aleación, es decir, una fase continua en la que los materiales ya no pueden disociarse, o una fase discontinua de materiales, por ejemplo constituida por un material orgánico cubierto con una capa de otro material orgánico diferente.

El contenido en peso de agente filtrante UV en forma de partículas en las partículas compuestas en forma esférica de la invención está preferiblemente entre 1% y 90%, preferiblemente entre 2% y 80%, e incluso mejor aún entre 3% y 70%.

Los materiales orgánicos usados para formar el núcleo de las partículas compuestas en forma esférica se escogen del grupo formado por poli(met)acrilatos, poliamidas, siliconas, poliuretanos, polietilenos, polipropilenos,

poliestirenos, policaprolactamas, polisacáridos, politetrafluoroetilenos, polipéptidos, ceras, poliésteres y poliéteres, y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, la matriz de las partículas compuestas en forma esférica contiene un material o una mezcla de materiales escogidos de:

- 5     - SiO<sub>2</sub>,
- poli(metacrilato de metilo),
- copolímeros de estireno y de un derivado de (met)acrilato de alquilo de C<sub>1</sub>/C<sub>5</sub>,
- poliamidas, tales como Nylon<sup>®</sup>,
- politetrafluoroetilenos.

- 10    Más preferiblemente, la matriz o el núcleo de las partículas compuestas en forma esférica comprende poli(metacrilato de metilo).

Agentes filtrantes UV en forma de partículas

Los agentes filtrantes UV en forma de partículas según la invención se escogen de agentes filtrantes UV orgánicos en forma de partículas y agentes filtrantes inorgánicos.

- 15    Preferiblemente, los agentes filtrantes UV en forma de partículas según la invención se escogen de agentes filtrantes inorgánicos.

Agentes filtrantes inorgánicos

- 20    El agente filtrante UV inorgánico se escoge generalmente de óxidos metálicos, preferiblemente óxidos de titanio, zinc o hierro, o sus mezclas, y más particularmente de dióxido de titanio (amorfo o cristalino en forma de rutilo y/o anatasa), óxido de zinc, y sus mezclas. De manera particularmente preferida, el agente filtrante UV inorgánico es TiO<sub>2</sub>.

Estos óxidos metálicos pueden estar en forma de partículas, que tienen un tamaño elemental medio generalmente menor que 200 nm. Ventajosamente, las partículas de óxido metálico usadas tienen un tamaño elemental medio menor o igual a 0,15 µm.

- 25    Estos óxidos metálicos también pueden estar en forma de capas, preferiblemente multicapas con un grosor medio generalmente menor que 0,2 µm.

Los agentes filtrantes UV inorgánicos según la invención tienen preferiblemente un tamaño medio de partículas elementales mayor que 5 nm y menor que 200 nm. Según una realización particularmente preferida de la invención, este tamaño oscila preferiblemente de 10 nm a 150 nm.

- 30    Según una realización de la invención, los agentes filtrantes UV inorgánicos pueden ser nanopigmentos a base de óxido de titanio.

Los agentes filtrantes UV inorgánicos pueden estar revestidos o no revestidos.

- 35    Los agentes filtrantes UV inorgánicos revestidos son pigmentos que han sufrido uno o más tratamientos superficiales de naturaleza química, electrónica, mecanoquímica, y/o mecánica con compuestos como se describe, por ejemplo, en *Cosmetics & Toiletries*, febrero de 1990, Vol. 105, pp. 53-64, tales como aminoácidos, cera de abeja, ácidos grasos, alcoholes grasos, tensioactivos aniónicos, lecitinas, sales de sodio, potasio, zinc, hierro o aluminio de ácidos grasos, alcóxidos metálicos (alcóxidos de titanio o de aluminio), polietileno, siliconas, proteínas (colágeno, elastina), alcanolaminas, óxidos de silicio, óxidos metálicos, o hexametáfosfato de sodio.

- 40    Como se sabe, las siliconas son polímeros u oligómeros organosilícicos de estructura lineal o cíclica, ramificada o reticulada, de peso molecular variable, obtenidas por polimerización y/o policondensación de silanos funcionalizados adecuadamente, y consisten esencialmente en una repetición de unidades principales en las que los átomos de silicio están unidos entre sí a través de átomos de oxígeno (enlace de siloxano), estando los radicales hidrocarbonados opcionalmente sustituidos directamente unidos a dichos átomos de silicio a través de un átomo de carbono.

- 45    El término "siliconas" también incluye los silanos requeridos para su preparación, en particular alquilsilanos.

Las siliconas usadas para el revestimiento de los pigmentos que son adecuados para la presente invención se escogen preferiblemente del grupo que consiste en alquilsilanos, polidialquilsiloxanos, y polialquilhidrogenosiloxanos. Aún más preferentemente, las siliconas se escogen del grupo que contiene octiltrimetilsilano, polidimetilsiloxanos, y polimetilhidrogenosiloxanos.

Por supuesto, antes de ser tratados con siliconas, los pigmentos de óxidos metálicos pueden haber sido tratados con otros agentes de superficie, en particular con óxido de cerio, alúmina, sílice, compuestos de aluminio o compuestos de silicio, o mezclas de los mismos.

Los pigmentos revestidos son más particularmente óxidos de titanio que se han revestido:

- 5 - 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, tales como los productos Microtitanium Dioxide MT 500 SA y Microtitanium Dioxide MT 100 SA de la compañía Tayca, y Tioveil de la compañía Tioxide,
- 10 - con alúmina, tales como los productos Tipaque TTO-55 (B) y Tipaque TTO-55 (A) de la compañía Ishihara, y UVT 14/4 de la compañía Kemira,
- con alúmina y estearato de aluminio, tales 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,
- 15 - 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,
- 20 - con sílice y alúmina, y tratado con una silicona, tales 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 una silicona, tal como el producto STT-30-DS de la compañía Titan Kogyo,
- con sílice, y tratado con una silicona, tal como el producto UV-Titan X 195 de la compañía Kemira,
- 25 - con alúmina, y tratado con una silicona, tales como los productos Tipaque TTO-55 (S) de la compañía de Ishihara, o UV Titan M 262 de la compañía Kemira,
- 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 Ishihara,
- con hexametáfosfato de sodio, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 150 W de la compañía Tayca,
- $\text{TiO}_2$  tratado con octiltrimetilsilano, vendido con el nombre comercial T 805 por la compañía Degussa Silices,
- 30 -  $\text{TiO}_2$  tratado con un polidimetilsiloxano, vendido con el nombre comercial 70250 Cardre UF  $\text{TiO}_2\text{SiI}_3$  por la compañía Cardre,
- $\text{TiO}_2$  anatasa/rutilo tratado con un polidimetilhidrogenosiloxano, vendido con el nombre comercial Microtitanium Dioxide USP Grade Hydrophobic por la compañía Color Techniques.

- 35 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:

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

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

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

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

- 20 Los pigmentos de óxido de hierro sin revestir se venden, 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.

- 25 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.

- 30 También se puede hacer mención de mezclas de óxidos metálicos, en particular de dióxido de titanio y de dióxido de cerio, incluyendo la mezcla equiponderal 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 Kemira, o revestida con alúmina, sílice y glicerol, tal como el producto M 211 vendido por la compañía Kemira.

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

El óxido de titanio puede estar en forma de rutilo y/o anatasa, y/o en forma amorfa o sustancialmente amorfa.

- 35 Según una realización preferida, las partículas compuestas en forma esférica contienen un núcleo que comprende al menos un material orgánico y/o al menos un material inorgánico, en el que se incluyen partículas de agente filtrante UV inorgánico.

Según esta realización, las partículas de agente filtrante UV inorgánico se caracterizan por un tamaño elemental medio generalmente menor que 200 nm. Ventajosamente, las partículas de óxido metálico usadas tienen un tamaño elemental medio menor o igual a 0,15 µm.

- 40 Como partículas compuestas en forma esférica correspondientes a esta variante, se puede hacer mención de los productos Sunsil TIN 50 y Sunsil TIN 40, vendidos por la compañía Sunjin Chemical. Estas partículas compuestas esféricas que tienen un tamaño medio entre 2 y 7 µm están formadas por TiO<sub>2</sub> encapsulado en un núcleo de sílice.

También se pueden mencionar las siguientes partículas:

- partículas compuestas esféricas que tienen un tamaño medio de entre 4 y 8 µm, que contienen TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>, y que tienen el nombre comercial Eospoly TR, vendido por la compañía Creations Couleurs,
- 45 - partículas compuestas que contienen TiO<sub>2</sub> y una matriz de copolímero de estireno/acrilato de alquilo, vendidas con el nombre Eospoly UV TR22 HB 50 por la compañía Creations Couleurs,
- partículas compuestas que contienen TiO<sub>2</sub> y ZnO y una matriz de PMMA, y que tienen el nombre comercial Sun PMMA-T50, vendido por la compañía Sunjin Chemical.

Entre las partículas compuestas en forma esférica que se pueden usar según la invención, también se pueden mencionar las partículas compuestas esféricas que contienen  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ , que tienen el nombre comercial STM ACS-0050510, suministradas por la compañía JGC Catalysts and Chemical.

5 Según una realización preferida, las partículas compuestas en forma esférica contienen un agente filtrante UV inorgánico recubierto con al menos una capa de un material orgánico y/o inorgánico. Según esta realización, las partículas de agente filtrante UV inorgánico se caracterizan por un tamaño elemental medio generalmente de entre 0,001 y 0,2  $\mu\text{m}$ . Ventajosamente, las partículas de óxido metálico usadas tienen un tamaño elemental medio de entre 0,01 y 0,15  $\mu\text{m}$ .

10 Según una realización preferida, las partículas compuestas en forma esférica contienen un núcleo de un material orgánico y/o inorgánico, cubierto con al menos una capa de agente filtrante UV inorgánico unido a la matriz por medio de un aglutinante.

Según esta realización, el grosor medio de la capa de agente filtrante UV inorgánico está generalmente entre 0,001 a 0,2  $\mu\text{m}$ , y preferiblemente entre 0,01 a 0,1  $\mu\text{m}$ .

15 Según una forma particular de esta realización, las partículas compuestas en forma esférica pueden estar constituidas por:

i) partículas esféricas  $A_1$  que tienen un tamaño medio mayor que 0,1  $\mu\text{m}$  y menor que 1  $\mu\text{m}$ , más preferentemente menor que 0,6  $\mu\text{m}$ , e incluso más preferentemente menor que 0,4  $\mu\text{m}$ , estando la superficie de dichas partículas  $A_1$  cubierta al menos parcialmente con al menos un agente filtrante UV sólido en forma de partículas como se define anteriormente;

20 ii) y opcionalmente partículas esféricas  $A_2$  que tienen un tamaño medio mayor que o igual a 2  $\mu\text{m}$ , preferiblemente mayor que o igual a 3  $\mu\text{m}$ , más preferentemente mayor que 4  $\mu\text{m}$ , e incluso mejor aún mayor que o igual a 5  $\mu\text{m}$ , estando la superficie de dichas partículas  $A_2$  cubierta al menos parcialmente con al menos un agente filtrante UV sólido en forma de partículas como se define anteriormente.

25 La superficie de dichas partículas  $A_1$  o  $A_2$  también se puede cubrir al menos parcialmente con al menos un colorante en polvo.

En particular, los colorantes pulverulentos se escogen de pigmentos y nácares, y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, los colorantes pulverulentos de la presente invención se escogen de pigmentos. Los pigmentos pueden ser blancos o coloreados, y minerales y/u orgánicos.

30 Según una realización preferida, los colorantes pulverulentos de la presente invención se escogen de pigmentos minerales.

El o los colorantes pulverulentos pueden usarse en las partículas compuestas de la invención en proporciones tales que la relación en peso de las partículas  $A_1$  o  $A_2$ /colorante(s) es de 50:50 a 90:10, preferiblemente de 50:50 a 80:20, y más preferentemente de 50:50 a 70:30.

Dichos pigmentos minerales se describirán más adelante en la descripción.

35 Pigmentos

El término "pigmentos" debe entenderse como partículas blancas o coloreadas, minerales u orgánicas, de cualquier forma, que son insolubles en el medio fisiológico, y que están destinadas a colorear la composición.

Los pigmentos pueden ser blancos o coloreados, y minerales y/u orgánicos.

40 Entre los pigmentos minerales que pueden mencionarse están el dióxido de titanio, opcionalmente tratado superficialmente, el óxido de circonio o el óxido de cerio, y también el óxido de zinc, el óxido de hierro (negro, amarillo o rojo), o el óxido de cromo, el violeta de manganeso, el azul ultramar, el hidrato de cromo, y azul férrico, y polvos metálicos, por ejemplo polvo de aluminio y polvo de cobre.

El núcleo de las partículas  $A_1$  y el núcleo de las partículas  $A_2$  están constituidos por un material inorgánico y/o por un material orgánico.

45 El material inorgánico o el material orgánico puede ser hueco o poroso. La porosidad del material puede caracterizarse por un área superficial específica de 0,05  $\text{m}^2/\text{g}$  a 1500  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferentemente de 0,1  $\text{m}^2/\text{g}$  a 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ , y más preferentemente de 0,2  $\text{m}^2/\text{g}$  a 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , según el método de BET.

Los materiales inorgánicos que se pueden usar en el núcleo de las partículas esféricas  $A_1$  o  $A_2$  según la presente invención se pueden escoger del grupo formado por vidrio, sílice, y óxido de aluminio, y mezclas de los mismos.

Los materiales orgánicos que se pueden usar para formar el núcleo de las partículas A<sub>1</sub> o A<sub>2</sub> se escogen del grupo formado por poli(met)acrilatos, poliamidas, siliconas, poliuretanos, polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, policaprolactamas, polisacáridos, polipéptidos, derivados polivinílicos, ceras, poliésteres y poliéteres, y mezclas de los mismos.

- 5 Las partículas A<sub>1</sub> están parcialmente cubiertas con al menos una capa que comprende al menos un agente filtrante UV en forma de partículas. Preferiblemente, se cubre al menos el 10% de la superficie de la partícula, preferiblemente al menos el 50%, y más preferentemente al menos el 80%, e incluso mejor aún el 100% de la superficie de la partícula se cubre con un agente filtrante sólido.

- 10 El grosor del revestimiento de la partícula A<sub>1</sub> puede depender de varios factores, en particular del tamaño de la partícula. Típicamente, el grosor puede oscilar de 0,001 a 0,2 µm, preferiblemente de 0,005 a 0,18 µm, y más preferentemente de 0,01 a 0,150 µm.

Si al menos dos capas de revestimiento están presentes en la partícula A<sub>1</sub>, el grosor y la composición de las capas pueden ser idénticos o diferentes.

- 15 La o las capas de revestimiento pueden comprender otros materiales, tales como pigmentos colorantes. Estos materiales pueden estar presentes en una cantidad que oscila de 1% a 50% del peso total de los materiales que revisten la partícula A<sub>1</sub>.

- 20 Las partículas esféricas A<sub>2</sub> tienen un tamaño medio mayor o igual a 2 µm, preferiblemente mayor o igual a 3 µm, y más preferentemente mayor que 4 µm. El tamaño medio se puede limitar a un máximo de 50 µm, preferiblemente a un máximo de 30 µm, más preferentemente a un máximo de 20 µm, e incluso más particularmente a un máximo de 10 µm.

El tamaño medio de partícula o el diámetro medio es un diámetro medio aritmético, y se puede determinar, por ejemplo, calculando la media de las dimensiones de alrededor de 100 partículas escogidas en una imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido.

Las partículas esféricas A<sub>2</sub> pueden ser huecas o sólidas, y preferiblemente sólidas.

- 25 Según una forma particularmente preferida, el núcleo de las partículas A<sub>1</sub> estará constituido por copolímero de estireno, y más preferentemente por copolímero de estireno/acrilato, y más particularmente por copolímero de estireno/metilacrilato, por ejemplo el producto vendido con el nombre comercial Sunspheres por la compañía Rohm & Haas, y también el producto vendido con los nombres comerciales SX859(A) y SX866(B) por la compañía JSR Corp en Japón.

- 30 Según una forma particularmente preferida, el núcleo de las partículas A<sub>2</sub> estará constituido por
- polimetacrilato, y más particularmente por poli(metacrilato de metilo), por ejemplo el producto vendido con el nombre comercial MR-7GC por Soken en Japón,
  - poliamida, por ejemplo el producto vendido con el nombre comercial SP-500 por Toray, u Orgasol por Arkema,
  - politetrafluoroetileno, tal como el producto comercial vendido con el nombre Ceridust 9205F por Clariant.

- 35 Más preferiblemente, el núcleo de las partículas A<sub>2</sub> está constituido por poli(metacrilato de metilo).

La relación en peso de las partículas A<sub>1</sub>/partículas A<sub>2</sub> puede ser de 10:90 a 90:10, preferiblemente de 20:80 a 80:20, y más preferentemente de 30:70 a 70:30.

La relación en peso de las partículas A<sub>1</sub> al agente filtrante UV en forma de partículas puede ser de 10:90 a 90:10, preferiblemente de 20:80 a 80:20, y más preferentemente de 30:70 a 70:30.

- 40 La relación en peso de las partículas A<sub>1</sub>/partículas A<sub>2</sub>/agente filtrante UV en forma de partículas puede ser de 20:50:30 a 50:20:30, preferiblemente de 35:15:50 a 15:35:50, más preferentemente de 10:20:70 a 20:10:70, y más particularmente 50:20:30 o 35:15:50.

Según una forma particularmente preferida, las partículas compuestas en forma esférica comprenden:

- 45 i) partículas esféricas A<sub>1</sub> que tienen un tamaño medio mayor que 0,1 µm y menor que 1 µm, más preferentemente menor que 0,6 µm, e incluso más preferentemente menor que 0,4 µm, estando la superficie de dichas partículas A<sub>1</sub> cubierta al menos parcialmente con partículas de dióxido de titanio, y estando el núcleo de las partículas constituido por copolímero de estireno/metacrilato de metilo;
- ii) partículas esféricas A<sub>2</sub> que tienen un tamaño medio mayor que o igual a 2 µm, preferiblemente mayor que o igual a 3 µm, más preferentemente mayor que 4 µm, e incluso mejor aún mayor que o igual a 5 µm, estando la

superficie de dichas partículas A<sub>2</sub> cubierta con al menos partículas de dióxido de titanio, y estando el núcleo de las partículas constituido por poli(metacrilato de metilo).

#### Procedimiento de mecanofusión

5 La partícula compuesta en forma esférica según la invención se puede preparar sometiendo lo siguiente a un procedimiento de mecanofusión:

- las partículas esféricas A<sub>1</sub> que tienen un tamaño medio mayor que 0,1 µm y menor que 1 µm, más preferentemente menor que 0,6 µm, e incluso más preferentemente menor que 0,4 µm,
- y opcionalmente las partículas esféricas A<sub>2</sub> que tienen un tamaño medio mayor o igual a 2 µm, preferiblemente mayor o igual a 3 µm, más preferentemente mayor que 4 µm, e incluso mejor aún mayor o igual a 5 µm, y
- 10 - al menos un agente filtrante UV sólido como se define anteriormente,
- y opcionalmente, el o los agentes filtrantes UV adicionales y/o el o los colorantes pulverulentos como se definen anteriormente.

15 Un procedimiento de fusión mecanoquímica consiste en un procedimiento en el cual se aplica potencia mecánica, tal como una fuerza de compresiva, una fuerza de fricción, o una fuerza de cizallamiento, a una pluralidad de elementos para causar la fusión de dichos elementos.

El procedimiento de mecanofusión se puede realizar con un dispositivo que comprende una cámara giratoria y una pieza interna unida a un raspador, tal como el dispositivo vendido con el nombre comercial Hosokawa Micron Corporation en Japón.

Se usará preferiblemente un procedimiento de hibridación por mecanofusión.

20 El procedimiento de hibridación se desarrolló en la década de 1980. Es un tipo de procedimiento de mecanofusión en el que se aplica una fuerte potencia mecánica a una pluralidad de partículas para provocar una reacción mecanoquímica a fin de formar partículas compuestas.

25 Según el procedimiento de hibridación, la potencia mecánica es producida por un rotor de alta velocidad que puede tener un diámetro que oscila de 10 cm a 1 m, y que puede girar a una velocidad que oscila de 1000 a 10000 revoluciones/minuto. El procedimiento de hibridación se puede llevar a cabo en aire o en una atmósfera seca. De hecho, la rotación a alta velocidad del rotor puede generar un flujo de aire a alta velocidad en las proximidades del rotor. Los materiales líquidos pueden someterse al procedimiento de hibridación en presencia de materiales sólidos.

30 El procedimiento de hibridación se puede llevar a cabo usando un sistema de hibridación vendido con el nombre comercial Nara Machinery, en el que al menos dos tipos de partículas, generalmente partículas que comprenden un núcleo y partículas finas, se introducen en un hibridador equipado con un rotor de alta velocidad que tiene una pluralidad de álabes en una cámara seca, y las partículas se dispersan en la cámara y se produce energía mecánica y térmica sobre las partículas (compresión, fricción, y cizallamiento) durante un período corto tal como de 1 a 10 minutos, y preferiblemente de 1 a 5 minutos. Esto da como resultado partículas de un tipo (partículas finas) integradas o unidas a partículas de otro tipo (es decir, partículas que comprenden un núcleo) para formar partículas compuestas. Es preferible que las partículas se sometan a un tratamiento electrostático, por ejemplo agitándolas para formar una "mezcla ordenada" en la que las partículas de un tipo se esparcen para cubrir las partículas del otro tipo. El procedimiento de hibridación se puede llevar a cabo usando un compositor Theta vendido por Tokujin Corporation.

40 El procedimiento de hibridación se puede llevar a cabo usando un dispositivo del tipo Composi Hybrid o Mechano Hybrid vendido por Nippon Coke.

Según la invención, las partículas huecas A<sub>1</sub>, las partículas A<sub>2</sub>, el o los agentes filtrantes en forma de partículas, el o los pigmentos colorantes opcionales y el o los agentes filtrantes adicionales opcionales se introducen en un hibridador para formar un pigmento compuesto.

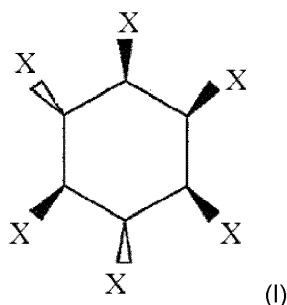
45 El procedimiento de hibridación se puede llevar a cabo usando un rotor que gira a aproximadamente 8000 rpm durante aproximadamente 3 minutos.

Preferiblemente, el contenido de partículas compuestas en forma esférica en la composición según la invención oscila de 1% a 70%, preferiblemente de 1,5% a 50%, y preferiblemente de 2% a 40% en peso con respecto al peso total de la composición.

#### Ingrediente activo anti-oxidación

50 La composición de la presente invención comprende al menos un ingrediente activo anti-oxidación como se define anteriormente. Los ingredientes se utilizan para proteger los materiales queratínicos, especialmente la piel, de la pro-

oxidación. Se puede usar un compuesto de fórmula (I) en la composición según la presente invención como ingrediente activo anti-oxidación.

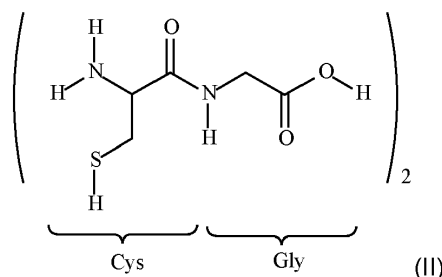


En la fórmula (I), cada X representa independientemente -OPO<sub>3</sub>Y, en el que Y se selecciona de hidrógeno, Li, Na, y K.

En una realización de la presente, se usa una extracción de semillas de plantas que contiene el compuesto según la fórmula (I) como ingrediente activo anti-oxidación. Tal extracción de semillas de plantas puede ser, por ejemplo, Phytovityl<sup>®</sup>, vendido por la compañía Solabia.

Phytovityl<sup>®</sup> es una fracción vegetal activa obtenida de la extracción controlada y específica de semillas de maíz cuyos ingredientes mayoritarios intervienen en el metabolismo celular. Phytovityl<sup>®</sup> está compuesto por un derivado de mioinositol en forma de fitato. Phytovityl<sup>®</sup> tiene actividad anti-radicales libres y efecto antipolución.

Un péptido dímero según la fórmula (II) también se puede usar en la composición según la presente invención como ingrediente activo anti-oxidación.



En una realización, se usa un extracto de semilla que contiene el péptido dímero anterior. En un ejemplo, se usa Phytoquintescine<sup>™</sup> como ingrediente activo anti-oxidación, vendido por la compañía ISP Vincience (Ashland).

Phytoquintescine<sup>™</sup> (INCI: EXTRATO DE SEMILLA DE TRITICUM MONOCOCCUM HIDROLIZADO) se extrae mediante un procedimiento específico de extracción, hidrólisis selectiva, y purificación. Este procedimiento permite seleccionar, aislar y concentrar un péptido dímero con propiedades antioxidantes. La Phytoquintescine se adapta perfectamente a los productos de cuidado diurno, y en concreto a los productos antipolución y antiestrés.

El tocoferol y/o sus derivados se pueden usar en la composición según la presente invención. Los derivados de tocoferol se seleccionan de fosfato de vitamina E de sodio (VEP), fosfato de tocoferilo del ácido lauriliminodipropiónico, tocoferil glucósido, succinato de tocoferilo, tocofersolán (succinato de tocoferilo polietilenglicol 1000), fosfatos de tocoferilo de lauriminodipropionato disódico, tocofereth-5, 10, 12, 18 y 50 (éteres tocoferílicos de polietilenglicol). Los derivados de tocoferol preferidos incluyen fosfato de vitamina E de sodio, fosfato de tocoferilo del ácido lauriliminodipropiónico, y fosfatos de tocoferilo de lauriminodipropionato disódico.

Más preferiblemente, en la presente invención se usa tocoferol. Ejemplos del tocoferol que es adecuado para la presente invención son, por ejemplo, DI Alpha Tocopherol, vendido por la compañía DSM Nutritional Products.

La cantidad de ingrediente activo anti-oxidación en las composiciones de la invención oscila preferiblemente de 0,001% a 10% en peso, más preferiblemente de 0,001% a 5% en peso, aún más preferiblemente de 0,002% a 4%, en particular de 0,002% a 2% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Polisacárido

Ventajosamente, un polisacárido que se puede usar en la composición según la presente invención es un polímero de origen natural.

Además, un polisacárido usado según la presente invención también puede estar, o alternativamente, en forma lineal o ramificada.

Para los fines de esta invención, el término "ramificado" significa un polímero que incluye al menos una unidad de sacárido y/o una secuencia de polisacárido, unido lateralmente a la cadena principal.

Según una realización ventajosa de la presente invención, un polisacárido usado según la presente invención contiene al menos 25% en peso de fucosa y 25% en peso de ácido glucurónico, basado en el peso total del polímero.

Específicamente, un polisacárido que se puede implementar según la presente invención contiene 25% a 80% en peso de fucosa y 25% a 80% en peso de ácido glucurónico, basado en el peso total del polímero.

Según otra realización preferida, un polisacárido contiene de 1 a 50% en peso de glucosa, basado en el peso total del polímero.

Según la invención, el término sacárido o polímero polisacárido (o polisacárido), un polímero que comprende al menos tres unidades de sacárido o derivados del mismo, al menos un tipo de fucosa, glucosa de un tipo, y un tipo de ácido glucurónico, estando unidas dichas unidades entre sí a través de enlaces O-glucosídicos.

Más particularmente, la fucosa y la glucosa están presentes en forma de L y D, respectivamente.

En el contexto de la presente invención, se usarán indistintamente los términos "radical" o "unidad" para un derivado o patrón de monosacárido, que forman un polisacárido según la invención.

Bajo unidades o grupos de sacáridos, se puede hacer, por ejemplo además fucosa, glucosa y ácido glucurónico, tales como triosas, cetotriosas (dihidroxiacetona), las aldotriosas (gliceraldehído); tetrasas tales como cetotetrasas (eritrosa), la aldotetraosa (eritrosa, treosa); pentosas tales como cetopentosas (ribulosa, xilulosa), la aldopentosa (arabinosa, lixosa, ribosa, xilosa), la desoxiosa (desoxirribosa); hexosas tales como cetohexosas (fructosa, psicosa, sorbosa, tagatosa) aldohexosas (alosa, altrosa, galactosa, gulosa, idosa, manosa, talosa) desoxiosas (fuculosa, pneumosa, quinovosa, ramnosa); las heptosas (glucoheptosa, idoheptulosa, manoheptulosa, pseudoheptulosa, taloheptulosa) o derivados de las mismas, u octosas.

Derivados por medio de una unidad de sacárido, unidad como la definida anteriormente, que además ha sufrido una modificación química que da como resultado la presencia de grupos químicos auxiliares y/o la ausencia de los monosacáridos inicialmente presentes en los grupos químicos considerados. A este respecto, se puede incluir, por ejemplo, ácido glucurónico de glucosa, oxidado en su número de carbono 6.

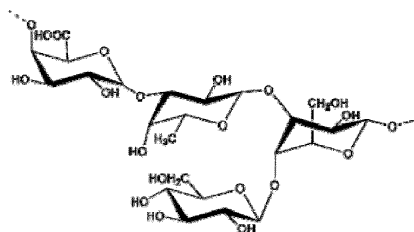
Un polisacárido particularmente adecuado de la presente invención está formado únicamente por unidades de fucosa, glucosa y ácido glucurónico.

Ventajosamente, las unidades de sacárido implementadas dentro de un polisacárido según la invención pueden formar una secuencia de sacárido que se repite en dicho polímero.

Así, un polímero usado en la presente invención comprende preferiblemente al menos una unidad de fucosa, una unidad de ácido glucurónico, y dos unidades de glucosa, presentes en forma de una secuencia repetida de tetrasacárido.

Ventajosamente, tal secuencia se repite al menos 100 veces.

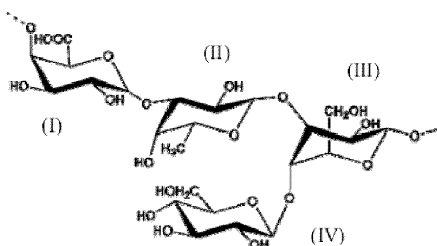
En una variante preferida, el polímero según la invención se considera un compuesto que comprende al menos una secuencia de tetrasacárido de fórmula siguiente:



En una realización preferida, el polímero de sacárido tiene un peso molecular que oscila de 104 a 108 Dalton, y en particular de 5104-5107 Dalton.

Tal polímero se comercializa particularmente con el nombre de Glycofilm 1.5 P<sup>®</sup> (Nombre INCI: Biosacárido Goma-4), comercializado por SOLABIA.

Glycofilm 1.5 P<sup>®</sup> es un polisacárido aniónico (peso molecular medio  $2 \times 10^6$ ), preparado mediante biotecnología a partir de material vegetal. Es una estructura ramificada desacetilada con secuencia de sacárido que comprende ácido glucurónico (I), L-fucosa (II), y D-glucosa (III, IV) de la siguiente manera:



Glycofilm 1.5 P® es un ingrediente activo protector de película que, como una cota de malla o una segunda piel, permite limitar las agresiones externas a la piel, en particular las inducidas por los rayos U.V., la contaminación, los metales pesados, y el uso intensivo de tensioactivos.

- 5 Además de su capacidad para formar una biomatriz tridimensional en la superficie de la piel, Glycofilm 1.5 P® también aporta propiedades texturales que optimizan la suavidad de la fórmula cosmética y acentúan la sensación de bienestar resultante.

Este polímero ya se propone por sus propiedades anti-UV y antipolución. Sin embargo, según el conocimiento de los inventores, nunca se ha descrito por sus propiedades reafirmantes.

- 10 En general, los polisacáridos de la invención pueden estar disponibles comercialmente, o pueden obtenerse, por ejemplo, cultivando levadura en condiciones operativas estándar, claramente dentro del conocimiento general de los expertos en la técnica.

Por ejemplo, la Biosacárido Goma-4 se puede obtener por fermentación bacteriana, sorbitol de extracto vegetal y levadura autolítica.

- 15 La cantidad del al menos un polisacárido en las composiciones de la invención es de hasta 6% en peso, preferiblemente oscila de 0,0001% a 5% en peso, más preferiblemente de 0,001% a 4,5% en peso, aún más preferiblemente de 0,005% a 2% en peso, con respecto al peso total de la composición.

#### Pigmentos

- 20 Los "pigmentos" son partículas blancas o coloreadas, orgánicas o inorgánicas, que no interfieren, que son insolubles en medios acuosos y no acuosos, y están destinadas a colorear la composición.

No se incluyen, por tanto, a este respecto los nácares (naturales o no), los pigmentos metálicos, los pigmentos de interferencia, etc.

- 25 Los pigmentos inorgánicos que se pueden usar en la invención incluyen óxidos o dióxidos de titanio, circonio o cerio, y también óxidos de zinc, hierro o cromo, azul de Prusia, violeta de manganoso, azul ultramar, e hidrato de cromo, y mezclas de los mismos.

Los pigmentos orgánicos que se pueden usar en la invención incluyen pigmentos D & C, lacas a base de carmín de cochinilla, y de bario, estroncio, calcio y aluminio, o bien los dicetopirrolpirroles (DPP) que se describen en los documentos EP-A-542 669, EP-A-787 730, EP-A-787 731 y WO-A-96/08537.

- 30 Según una realización preferida, se usarán pigmentos inorgánicos, seleccionados más particularmente de óxidos de titanio y óxidos de hierro (especialmente amarillo, negro y rojo), revestidos ventajosamente con al menos un agente hidrófobo.

Preferiblemente, los pigmentos de la invención se tratan total o parcialmente en la superficie con un agente hidrófobo, más particularmente con compuesto fluorado, un ácido graso o un aminoácido, o compuesto de silicona, o una mezcla de los mismos.

- 35 Su tamaño de partícula inicial D [0,5] es especialmente menor que 20 µm, preferiblemente entre 0,4 y 10 µm, incluyendo los valores de los extremos.

- 40 A modo de ejemplo, el agente de tratamiento hidrófobo se puede seleccionar de ácidos grasos tales como ácido esteárico; jabones metálicos tales como dimiristato de aluminio, y la sal de aluminio del glutamato de sebo hidrogenado; fosfatos de perfluoroalquilo, y óxidos de polihexafluoropropileno; perfluoropolíéters; aminoácidos; N-acilaminoácidos o sales de los mismos; lecitina, titanato de isopropilo y triisosteárido, sebacato de isoesteárido, y compuestos de silicona tales como dimeticonas o polidimetilsiloxanos, y mezclas de los mismos.

El agente de tratamiento hidrófobo se selecciona preferiblemente de fosfatos de perfluoroalquilo, óxidos de polihexafluoropropileno, perfluoropolíéters, aminoácidos, N-acilaminoácidos o sales de los mismos, titanato de isopropilo y triisosteárido, y mezclas de los mismos.

Más preferiblemente, el agente hidrófobo se selecciona de fosfatos de perfluoroalquilo, N-acilaminoácidos o sales de los mismos, titanato de isopropilo y triisoestearilo, y mezclas de los mismos.

5 Los pigmentos tratados superficialmente se pueden preparar según técnicas de tratamiento superficial químicas, electrónicas, quimiomecánicas, o mecánicas que son bien conocidas por los expertos. También es posible usar productos comerciales.

El agente de superficie puede ser absorbido o adsorbido sobre los pigmentos por evaporación del disolvente, reacción química, y creación de un enlace covalente.

Según una versión, el tratamiento superficial comprende un revestimiento de los pigmentos.

10 El revestimiento puede representar de 0,1 a 10% en peso, y más particularmente de 1% a 5% en peso del peso total de los pigmentos revestidos.

El revestimiento se puede llevar a cabo, por ejemplo, por adsorción de un agente de superficie líquido sobre la superficie de los pigmentos, por simple mezcla con agitación de los pigmentos y de dicho agente de superficie, opcionalmente en condiciones de calor, antes de la incorporación de los pigmentos en los demás ingredientes de la composición de cuidado o maquillaje.

15 El revestimiento se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante la reacción química de un agente de superficie con la superficie de los pigmentos, y la creación de un enlace covalente entre el agente de superficie y los pigmentos. Este método se describe especialmente en la patente US 4.578.266.

Agente de tratamiento de aminoácidos o ácidos grasos

20 El agente de tratamiento hidrófobo se puede seleccionar de ácidos grasos tales como ácido esteárico; jabones metálicos tales como dimiristato de aluminio, y la sal de aluminio del glutamato de sebo hidrogenado; aminoácidos; N-acilaminoácidos o sales de los mismos; lecitina, triisoesteariltitanato de isopropilo (o denominado alternativamente ITT), y mezclas de los mismos.

25 Los N-acilaminoácidos pueden comprender un grupo acilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, un grupo 2-etilhexanoilo, caproilo, lauroilo, miristoilo, palmitoilo, estearoilo, o cocoilo. Las sales de estos compuestos pueden ser las sales de aluminio, magnesio, calcio, circonio, zinc, sodio o potasio. El aminoácido puede ser, por ejemplo, lisina, ácido glutámico, o alanina.

Los ácidos grasos en la presente invención son más particularmente ácidos con cadenas hidrocarbonadas que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente que tienen de 5 a 18 átomos de carbono. La cadena hidrocarbonada puede ser saturada, monoinsaturada o poliinsaturada.

30 Ejemplos de pigmentos revestidos con ácidos grasos incluyen aquellos que contienen el binomio estearoilglutamato disódico/hidróxido de aluminio, que se venden en particular con el nombre comercial NAI-TAO-77891, NAI-C33-8073-10, NAI-C33-8075, NAI-C47-051-10, NAI-C33-115, NAI-C33-134, NAI-C33-8001-10, NAI-C33-7001-10, NAI-C33-9001-10 por la compañía Miyoshi Kasei.

35 Los ejemplos de pigmentos tratados con triisoestearato de isopropiltitanio (ITT) incluyen los vendidos con el nombre comercial BWBO-12 (óxido de hierro CI77499 y triisoestearato de isopropiltitanio), BWYO-12 (óxido de hierro CI77492 y triisoestearato de isopropiltitanio) y BWRO-12 (óxido de hierro CI77491 y triisoestearato de isopropiltitanio) por la compañía Kobo.

Preferiblemente, en la presente invención se usan pigmentos revestidos con estearoilglutamato disódico/hidróxido de aluminio.

40 Preferiblemente, el pigmento está presente en la composición de la invención en una cantidad generalmente de 1% a 30% en peso, preferiblemente de 2% a 25% en peso, y más preferiblemente de 5% a 20% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Adyuvantes

45 La composición según la invención puede comprender además adyuvantes adicionales comúnmente usados en el campo de aplicación previsto.

50 Se pueden mencionar especialmente los disolventes orgánicos, especialmente ésteres de alcoholes de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y ácidos carboxílicos de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>; aceites a base de carbono y/o de silicona, de origen mineral, animal y/o vegetal; ceras, pigmentos adicionales, cargas, colorantes, tensioactivos, emulsionantes, coemulsionantes; agentes activos cosméticos o dermatológicos, filtros UV adicionales, polímeros, gelificantes hidrófilos o lipófilos, espesantes, conservantes, fragancias, bactericidas, ceramidas, absorbentes de olores, antioxidantes.

## Cargas

Una composición según la invención puede comprender al menos una carga de naturaleza orgánica o mineral.

Debe entenderse que el término "carga" significa partículas sólidas incoloras o blancas de cualquier forma que se encuentran en una forma insoluble y dispersas en el medio de la composición. Son de naturaleza mineral u orgánica, y permiten conferir suavidad y maticidad a la composición, y un resultado de maquillaje uniforme.

Las cargas usadas en las composiciones según la presente invención pueden estar en forma laminar, globular o esférica, en forma de fibras, o en cualquier otra forma intermedia entre estas formas definidas.

Las cargas según la invención pueden o no revestirse superficialmente, y en particular pueden tratarse superficialmente con siliconas, aminoácidos, derivados fluorados, o cualquier otra sustancia que favorezca la dispersión y compatibilidad de la carga en la composición.

Entre las cargas minerales que se pueden usar en las composiciones según la invención, se pueden mencionar talco, mica, siloxisilicato de trimetilo, caolín, bentona, carbonato de calcio, hidrogenocarbonato de magnesio, hidroxiapatita, nitruro de boro, perlita, microcápsulas de vidrio o cerámica, y mezclas de los mismos.

Entre las cargas orgánicas que se pueden usar en las composiciones según la invención, se pueden mencionar polvos de poliamida (Nylon® Orgasol de Atochem), polvos de poli-β-alanina y de polietileno, polvos de politetrafluoroetileno (Teflon® de DuPont), lauroilisisina, almidón, modificado o sin modificar, especialmente almidón oxidado modificado con éster, tal como almidón oxidado acetilado vendido con el nombre comercial GF-A390 por la compañía Suzhou Gaofeng, polvos de polímero de tetrafluoroetileno, microesferas de polímero huecas, tal como Expancel (Nobel Industrie), jabones metálicos derivados de ácidos carboxílicos orgánicos que contienen de 8 a 22 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo estearato de zinc, estearato de magnesio, o estearato de litio, laurato de zinc, miristato de magnesio, Polypore® L 200 (Chemdal Corporation), microperlas de resina de silicona (Tospearl® de Toshiba, por ejemplo), polvos de poliuretano, en particular polvos de poliuretano reticulado que comprenden un copolímero, comprendiendo dicho copolímero trimetilol hexilactona, por ejemplo el polímero de diisocianato de hexametileno/trimetilol hexilactona vendido con el nombre Plastic Powder D-400® o Plastic Powder D-800® por la compañía Toshiki, microceras de carnauba, tal como el producto vendido con el nombre MicroCare 350® por la compañía Micro Powders, microceras de cera sintética, tal como el producto vendido con el nombre MicroEase 114S® por la compañía Micro Powders, microceras constituidas por una mezcla de cera de carnauba y de cera de polietileno, tales como las comercializadas con los nombres MicroCare 300® y 310® por la compañía Micro Powders, microceras constituidas por una mezcla de cera de carnauba y de cera sintética, tal como el producto vendido con el nombre MicroCare 325® por la compañía Micro Powders, microceras de polietileno, tales como las vendidas con los nombres Micropoly 200®, 220®, 220L® y 250S® por la compañía Micro Powders; y mezclas de los mismos.

Ventajosamente, la carga adecuada para la composición de la presente invención es perlita. La perlita es un polvo sólido blanquecino compuesto por partículas vítreas amorfas inertes, cuyos componentes principales son potasio, sodio y aluminosilicato, sin olor peculiar. La perlita tiene una capacidad antidulce y de control de la grasa, por lo que la introducción de la perlita en la fórmula puede garantizar una larga duración del resultado del maquillaje y también una protección más duradera que brinda esta composición.

Preferiblemente, la al menos una carga está presente en la composición de la presente invención de 0 a 20% en peso, preferiblemente de 0,01% a 10%, más preferiblemente de 0,1% a 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Estos adyuvantes adicionales pueden estar presentes en la composición en una proporción de 1% a 50% en peso, y especialmente de 2% a 30% en peso con respecto al peso total de la composición. Dependiendo de su naturaleza, estos adyuvantes pueden introducirse en la fase grasa o en la fase acuosa de la composición, o en vesículas lipídicas. En cualquier caso, estos adyuvantes, y las proporciones de los mismos, se escogerán por los expertos en la técnica de manera que las propiedades ventajosas de los compuestos según la invención no se vean, o no se vean sustancialmente, afectadas adversamente por la adición prevista.

La composición cosmética según la presente solicitud puede proteger la piel contra la radiación UV y la pro-oxidación.

La composición es estable a diversas temperaturas, tales como 4°C, temperatura ambiente (25°C, 2 meses), 45°C, y 45°C (2 meses).

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar una composición según la presente invención, que comprende mezclar al menos un filtro UV, al menos una partícula compuesta en forma esférica como se define anteriormente, y al menos un ingrediente activo anti-oxidación como se define anteriormente.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona la combinación de al menos un filtro UV, al menos una partícula compuesta en forma esférica como se define anteriormente, y al menos un ingrediente activo anti-oxidación como se define anteriormente, para uso en la protección de la piel, del cuero cabelludo y del cabello, en particular la piel, frente a la radiación UV y la pro-oxidación.

## 5 Forma galénica

Las composiciones según la invención tal como se han definido anteriormente pueden estar en cualquiera de las formas galénicas clásicamente usadas para aplicación tópica, y en particular en forma de disoluciones acuosas o hidroalcohólicas, de emulsiones de aceite en agua (O/W) o de agua aceite (W/O) o múltiples (triple: W/O/W u O/W/O), de geles acuosos, o de dispersiones de una fase grasa en una fase acuosa mediante micropartículas poliméricas tales como microesferas y microcápsulas, o de vesículas lipídicas de tipo iónico y/o no iónico (liposomas, niosomas, oleosomas), de microemulsiones, o de películas delgadas.

Además, las composiciones usadas según la invención pueden ser más o menos fluidas, y pueden tener el aspecto de una crema blanca o coloreada, un ungüento, una leche, una loción, un suero, una pasta, o una espuma. Opcionalmente, se pueden aplicar a la piel en forma de un aerosol.

15 En una realización preferida, la composición es un producto de maquillaje, tal como una crema BB, una base de maquillaje, un polvo facial, un brillo de labios, una barra de labios, una sombra de ojos.

En otra realización, la composición es un producto para el cuidado de la piel, tales como lociones, leches, cremas de consistencia más espesa o más diluida, geles, y cremas-gel. Opcionalmente, se pueden envasar como un aerosol, y pueden estar en forma de una espuma o una pulverización. A menos que se indique lo contrario, todos los números  
20 que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc., usados en la memoria descriptiva y reivindicaciones, deben entenderse como modificados en todos los casos por la expresión "alrededor de".

En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se pretenden obtener mediante la presente invención.

25 A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que establecen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se dan a conocer con la mayor precisión posible.

Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus respectivas medidas. Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención  
30 sin limitar el alcance como resultado. Los porcentajes se dan en peso.

La invención se ilustrará ahora por medio de los siguientes ejemplos no limitativos. Las cantidades de los ingredientes en los siguientes ejemplos de formulación se expresan como % en peso con respecto a la formulación completa.

## Ejemplos

### 35 Ejemplo 1-6: Ejemplos de preparación

Las siguientes fórmulas se prepararon siguiendo las etapas de:

Mezclar los componentes para la fase A enumerados en la siguiente tabla mientras se calienta la mezcla hasta 70°C durante 5 minutos, y enfriar hasta 25°C, hasta que la mezcla sea homogénea;

Mezclar los componentes para la fase B a 25°C hasta homogeneidad;

40 Añadir la fase B a la fase A enumeradas en la siguiente tabla mientras se homogeneiza durante 15 minutos a 25°C, con la velocidad de 2500 rpm, usado el homogeneizador Turbolab 2500 vendido por la compañía Piere Guerin Technologie con el nombre comercial Moritz.

| Fase | Nombre comercial            | proveedor                            | NOMBRE INCI                                                                         | Concentración        |                      |                      |                      |                      |                        |
|------|-----------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
|      |                             |                                      |                                                                                     | Ej. 1<br>(inversión) | Ej. 2<br>(inversión) | Ej. 3<br>(inversión) | Ej. 4<br>(inversión) | Ej. 5<br>(inversión) | Ej. 6<br>(comparativo) |
| A    | ABIL EM 90                  | EVONIK<br>GOLDSCHMIDT                | CETIL<br>DIMETICONA                                                                 | 3                    | 3                    | 3                    | 3                    | 3                    | 3                      |
| B    | BALANCE LIPIDS,<br>TYPE 13B | NESTLE<br>WORLD<br>TRADE CORPORATION | GOMA XANTANA                                                                        | 0,15                 | 0,15                 | 0,15                 | 0,15                 | 0,15                 | 0,15                   |
| A    | ISOLAN GI 34                | EVONIK<br>GOLDSCHMIDT                | ISOESTEARATO<br>POLIGLICERILO-4<br>DE                                               | 1                    | 1                    | 1                    | 1                    | 1                    | 1                      |
| A    | NAI-C33-9001-10             | MIYOSHI KASEI                        | ÓXIDOS DE HIERRO (y)<br>ESTEAROILGLUTAMATO<br>DISÓDICO (e) HIDRÓXIDO DE<br>ALUMINIO | 0,95                 | 0,95                 | 0,95                 | 0,95                 | 0,95                 | 0,95                   |
| A    | NAI-C33-8001-10             | MIYOSHI KASEI                        | ÓXIDOS DE HIERRO (y)<br>ESTEAROILGLUTAMATO<br>DISÓDICO (e) HIDRÓXIDO DE<br>ALUMINIO | 0,33                 | 0,33                 | 0,33                 | 0,33                 | 0,33                 | 0,33                   |
| A    | KSG 16                      | SHIN ETSU                            | DIMETICONA (y) POLÍMERO<br>CRUZADO DE<br>DIMETICONA/VINILDIMETICONA                 | 3,1                  | 3,1                  | 3,1                  | 3,1                  | 3,1                  | 3,1                    |
| B    | SEL GRAIN                   | BIOTECH MARINE                       | CLORURO DE SODIO                                                                    | 0,7                  | 0,7                  | 0,7                  | 0,7                  | 0,7                  | 0,7                    |
| B    |                             |                                      | AGUA                                                                                | c.s. 100             | c.s. 100             | c.s. 100             | c.s. 100             | c.s. 100             | c.s. 100               |
| A    |                             |                                      | METAPIGMENTO*                                                                       | 2                    | 2                    | 2                    | 2                    | 2                    | 2                      |
| A    | DM-FLUID-2CS                | SHIN ETSU                            | DIMETICONA                                                                          | 21,2                 | 21,2                 | 21,2                 | 20,7                 | 21,2                 | 21,2                   |
| A    | Parsol MCX                  | DSM<br>Nutritional<br>Products       | METOXICINAMATO ETILHEXILO                                                           | 6                    | 6                    | 6                    | 6                    | 6                    | 6                      |
| A    | BWBO-12                     | Kobo                                 | ÓXIDOS DE HIERRO (y)<br>ESTEAROILGLUTAMATO<br>DISÓDICO (e) HIDRÓXIDO DE<br>ALUMINIO | 0,22                 | 0,22                 | 0,22                 | 0,22                 | 0,22                 | 0,22                   |

| Fase                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Nombre comercial                    | proveedor                   | NOMBRE INCI                                                                           | Concentración        |                      |                      |                      |                      |                        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                     |                             |                                                                                       | Ej. 1<br>(invención) | Ej. 2<br>(invención) | Ej. 3<br>(invención) | Ej. 4<br>(invención) | Ej. 5<br>(invención) | Ej. 6<br>(comparativo) |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | NAI-TAO-77891                       | Miyoshi Kasei               | DIÓXIDO DE TITANIO (γ)<br>ESTEAROILGLUTAMATO<br>DISÓDICO (e) HIDRÓXIDO DE<br>ALUMINIO | 12,5                 | 12,5                 | 12,5                 | 12,5                 | 12,5                 | 12,5                   |
| B                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | PHYTOQUINTES<br>CINE G              | ISP VINCENCE<br>(ASHLAND)   | EXTRACTO DE SEMILLA DE<br>TRITICUM MONOCOCCUM<br>HIDROLIZADO                          | 0,003                | -                    | -                    | 0,003                | -                    | -                      |
| B                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | PHYTOVITYL C                        | SOLABIA                     | EXTRACTO DE PEPITA DE ZEA<br>MAYS (MAÍZ)                                              | -                    | 0,005                | -                    | 0,005                | -                    | -                      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | DL ALPHA<br>TOCOPHEROL<br>(0410276) | DSM NUTRITIONAL<br>PRODUCTS | TOCOFEROL                                                                             | -                    | -                    | 0,5                  | 0,5                  | -                    | -                      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                     |                             | ÁCIDO ELÁGICO                                                                         | -                    | -                    | -                    | -                    | -                    | 0,5                    |
| B                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | GLYCOFILM 1.5P                      | SOLABIA                     | BIOSACÁRIDO GOMA-4                                                                    | -                    | -                    | -                    | -                    | 0,01                 | -                      |
| * partícula compuesta en forma esférica, compuesta por un 35% en peso de partículas A <sub>1</sub> (copolímero de estireno/acrilato) de 350 nm, 15% en peso de partículas A <sub>2</sub> (PMMA) de 6 µm, y 50% en peso de agente filtrante UV en forma de partículas (TiO <sub>2</sub> ) de 15 nm. |                                     |                             |                                                                                       |                      |                      |                      |                      |                      |                        |

Ejemplo 7: Ejemplo de evaluación

Se realizaron evaluaciones de la radiación anti UV, efectos anti-oxidación, así como las estabildades, incluyendo los ensayos de FPS in vivo y los ensayos de PPD in vivo, los ensayos anti-oxidación in vitro, y los ensayos de estabilidad de los ejemplos 1 a 6.

5 Los ensayos de FPS in vivo, el Factor de Protección Solar (FPS) de los ejemplos 1 a 6, se evaluaron en piel humana según lo definido por la FDA Sunscreen Final Rule; 21 CFR Partes 201 y 310 [Docket No. FDA-1978-N-0018] (anteriormente Docket No. 1978N-0038), RIN 0910-AF43, Labeling and Effectiveness Testing; Sunscreen Drug Products For Over-the Counter Human Use [FR Doc. 2011-14766 presentado el 16/06/2011; Fecha de publicación: 17/06/2011] usando un simulador solar de arco de xenón como la fuente UV.

10 Los ensayos de PPD in vivo de los ejemplos 1 a 6 se realizaron según Japan Cosmetic Industry Association- J.C.I.A-Measurement Standards for UVA Protection Efficacy emitidos el 21 de noviembre de 1995 y en vigor a partir del 1 de enero de 1996. El factor de protección solar UVAPPD (UVAPPD SPF) se expresa matemáticamente por la relación de la dosis de radiación UV-A necesaria para alcanzar el umbral de pigmentación con el agente filtrante UV (MPPDp) a la dosis de radiación UV-A necesaria para alcanzar el umbral de pigmentación sin agente filtrante UV (MPPDnp).

15 El principio del ensayo de anti-oxidación in vitro usando se determinó mediante la determinación de escualeno y su producto de la eficiencia de fotooxidación de un activo frente a esta forma de fotoperoxidación.

20 El ensayo hizo uso escualeno en presencia de un fotosensibilizador, la hematoporfirina. Bajo la acción de los rayos UVA, la hematoporfirina pasa a un estado excitado. Por reacción sucesiva de oxígeno singlete, se generó (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>). Esta forma altamente reactiva de oxígeno degrada el escualeno por oxidación de los dobles enlaces y ruptura de estos enlaces y la formación de productos de degradación, peróxidos de escualeno.

Bajo el ensayo, se realizó la exposición a escualeno asociado con hematoporfirina en presencia de composiciones obtenidas según los Ejemplos 1-6.

25 El escualeno es uno de los lípidos representativos de la actividad sebácea, y la formación de peróxido de escualeno refleja el grado de daño superficial del sebo. Al exponer los lípidos a UVA, una parte del escualeno se transforma en peróxido de escualeno. Usando LC/DAD&MS/MS para cuantificar la proporción de peróxido de escualeno a escualeno tanto para el sebo tratado con placebo como para el tratado con los ejemplos, calcule el cambio de relación y expréselo como inhibición. La mayor inhibición representa el mejor efecto anti-oxidación del ejemplo.

El medio de reacción es etanol.

30 La mezcla (hematoporfirina/escualeno (80/20 v:v) + cada composición) se expone durante 45 min a los rayos UVA (UVA 5 julios/cm<sup>2</sup>).

La dosificación de escualeno y peróxidos de escualeno se realiza por HPLC/UV. Producto de referencia:

Escualeno [Sigma S-3626].

Base libre de hematoporfirina (aprox. 70%) [Sigma - ref H-7253]

35 Los ensayos de estabilidad se realizaron dejando los ejemplos 1-6 a 4°C, 25°C, 37°C, y 45°C durante 2 meses, e investigando el aspecto de los ejemplos. Los resultados fueron los siguientes:

| Ensayo                           | Ejemplo              |                      |                      |                      |                      |                                                    |
|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------------------------------------|
|                                  | Ej. 1<br>(invención) | Ej. 2<br>(invención) | Ej. 3<br>(invención) | Ej. 4<br>(invención) | Ej. 5<br>(invención) | Ej. 6 (Comparativo)                                |
| FPS                              | 60,7                 | 60,4                 | 61,2                 | 63,6                 | 65,3                 | 58,8                                               |
| PPD                              | 20,1                 | 20,9                 | 21,6                 | 22,9                 | 24,1                 | 18,7                                               |
| Anti-oxidación (% de inhibición) | 87%                  | 88%                  | 87%                  | 93%                  | 86%                  | 84%                                                |
| Estabilidad                      | estable              | estable              | estable              | estable              | estable              | Inestable por debajo de 45°C, la emulsión se rompe |

Comentarios:

Los resultados muestran que, en comparación con el ejemplo comparativo 6, los ejemplos 1-5 según la presente invención tienen un comportamiento mejorado en protección solar, efecto anti-oxidación, y son estables a lo largo del tiempo.

## REIVINDICACIONES

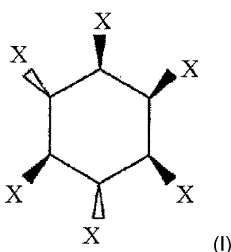
1. Una composición, que comprende:

a) al menos un filtro UV;

b) al menos una partícula compuesta en forma esférica, que tiene un tamaño medio de entre 0,1 y 30  $\mu\text{m}$  que comprende al menos un agente filtrante UV en partículas y un núcleo constituido por al menos un material orgánico, en el que el material del núcleo se escoge del grupo formado por poli(met)acrilatos, poliamidas, siliconas, poliuretanos, polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, policaprolactamas, polisacáridos, politetrafluoroetilenos, polipéptidos, ceras, poliésteres y poliéteres, y mezclas de los mismos; más preferiblemente se escoge de un grupo que consiste en  $\text{SiO}_2$ , poli(metacrilato de metilo), copolímeros de estireno y de un (met)acrilato de alquilo de  $\text{C}_1/\text{C}_5$ , poliamidas, politetrafluoroetilenos, y mezclas de los mismos;

c) al menos un ingrediente activo antioxidante escogido de

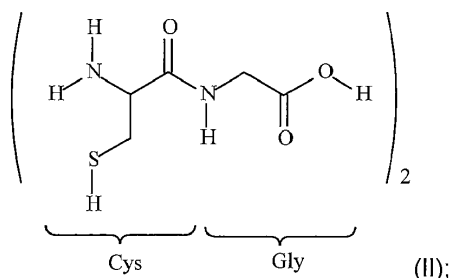
I) un compuesto según la fórmula (I)



en la que

cada X representa independientemente  $-\text{OPO}_3\text{Y}$ , en el que Y se selecciona de hidrógeno, Li, Na y K;

II) un péptido dímero según la fórmula (II):



III) un tocoferol o su derivado seleccionado de fosfato de vitamina E de sodio (VEP), fosfato de tocoferilo del ácido lauriliminodipropiónico, tocoferil glucósido, succinato de tocoferilo, tocofersolán (succinato de tocoferilo polietilenglicol 1000), fosfatos de tocoferilo de lauriminodipropionato disódico, tocofereth-5, 10, 12, 18 y 50 (ésteres tocoferílicos de polietilenglicol); y

IV) una mezcla de los mismos.

2. La composición según la reivindicación 1, en la que el al menos un filtro UV se selecciona de filtro UV orgánico, filtro UV inorgánico o una mezcla de los mismos; preferiblemente, el filtro UV se selecciona de compuestos antranílicos; compuestos de dibenzoilmetano; compuestos cinámicos; compuestos salicílicos; compuestos de alcanfor; compuestos de benzofenona; compuestos de  $\beta,\beta$ -difenilacrilato; compuestos de triazina; compuestos de benzotriazol; compuestos de benzalmalonato; compuestos de bencimidazol; compuestos de imidazolina; compuestos de bis-benzoazolilo; compuestos de ácido p-aminobenzoico (PABA); compuestos de metilénbis(hidroxifenilbenzotriazol); compuestos de benzoxazol; polímeros filtrantes y siliconas filtrantes; dímeros derivados de  $\alpha$ -alquilestireno; compuestos de 4,4-diarylbutadienos; guaiazuleno; rutina; flavonoides; bioflavonoides; orizanol; ácido quínico; fenoles; retinol; cisteína; aminoácidos aromáticos; péptidos que tienen un resto de aminoácido aromático, óxidos o dióxidos revestidos o no revestidos de titanio, de circonio o de cerio, óxidos de zinc, hierro o cromo, azul de prusia, violeta de manganeso, azul ultramar, hidrato de cromo, o una mezcla de los mismos; más preferiblemente, el filtro UV se selecciona de metoxicinamato de etilhexilo, metoxicinamato de isopropilo; metoxicinamato de isopropoxi; metoxicinamato de isoamilo; cinoxato; metoxicinamato de DEA; metilcinamato de diisopropilo; dimetoxicinamato de etilhexanoato de glicerilo, óxido de titanio revestido, óxido de zinc, óxido de cerio,

o una mezcla de los mismos; más particularmente, el filtro UV se selecciona de metoxicinamato de etilhexilo, dióxido de titanio revestido con alúmina y estearato de aluminio, o una mezcla de los mismos.

3. La composición según la reivindicación 1 o 2, que comprende de 0,5% a 20% en peso, preferiblemente de 1% a 10% en peso, y más preferiblemente de 3% a 7,5% en peso de filtro o filtros UV orgánicos, con respecto al peso total de la composición.

4. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende de 0,01% a 10% en peso, preferiblemente de 0,05% a 5% en peso, y más preferiblemente de 0,1% a 3% en peso de filtro o filtros UV inorgánicos, con respecto al peso total de la composición.

5. La composición según la reivindicación 1, en la que la partícula compuesta contiene un núcleo que comprende al menos un material orgánico, en el que se incluyen partículas de agente filtrante UV en forma de partículas.

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el agente filtrante UV en forma de partículas es inorgánico, y se escoge de óxidos metálicos, en forma revestida o sin revestir, en particular de óxidos de titanio, zinc o hierro, y sus mezclas, y más particularmente dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) en forma de rutilo, anatasa o amorfa.

7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que las partículas compuestas esféricas pueden estar constituidas por:

i) partículas esféricas A<sub>1</sub> que tienen un tamaño medio mayor que 0,1 µm y menor que 1 µm, más preferentemente menor que 0,6 µm, e incluso más preferentemente menor que 0,4 µm, estando la superficie de dichas partículas A<sub>1</sub> cubierta al menos parcialmente con al menos un agente filtrante UV sólido en forma de partículas como se define en las reivindicaciones anteriores;

ii) y opcionalmente partículas esféricas A<sub>2</sub> que tienen un tamaño medio mayor que o igual a 2 µm, preferiblemente mayor que o igual a 3 µm, más preferentemente mayor que 4 µm, e incluso mejor aún mayor que o igual a 5 µm, estando la superficie de dichas partículas A<sub>2</sub> cubierta al menos parcialmente con al menos un agente filtrante UV sólido en forma de partículas como se define en las reivindicaciones anteriores.

8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que las partículas compuestas esféricas comprenden:

i) partículas esféricas A<sub>1</sub> que tienen un tamaño medio mayor que 0,1 µm y menor que 1 µm, más preferentemente menor que 0,6 µm, e incluso más preferentemente menor que 0,4 µm, estando la superficie de dichas partículas A<sub>1</sub> cubierta al menos parcialmente con partículas de dióxido de titanio, y estando el núcleo de las partículas constituido por copolímero de estireno/metacrilato de metilo;

ii) partículas esféricas A<sub>2</sub> que tienen un tamaño medio mayor que o igual a 2 µm, preferiblemente mayor que o igual a 3 µm, más preferentemente mayor que 4 µm, e incluso mejor aún mayor que o igual a 5 µm, estando la superficie de dichas partículas A<sub>2</sub> cubierta con al menos partículas de dióxido de titanio, y estando el núcleo de las partículas constituido por poli(metacrilato de metilo).

9. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende de 1% a 70% en peso, más preferiblemente de 1,5% a 50% en peso, incluso más preferiblemente de 2% a 40% en peso de la partícula compuesta en forma esférica, con respecto al peso total de la composición.

10. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende de 0,001% a 10% en peso, más preferiblemente de 0,001% a 5% en peso, aún más preferiblemente de 0,002% a 4%, en particular de 0,002% a 2% en peso de ingrediente activo anti-oxidación, con respecto al peso total de la composición.

11. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además al menos un pigmento, preferiblemente escogido de pigmentos inorgánicos, más preferiblemente de óxidos de titanio y óxidos de hierro ventajosamente revestidos con al menos un agente hidrófobo, más preferiblemente óxidos de titanio y óxidos de hierro revestidos con fosfatos de perfluoroalquilo, óxidos de polihexafluoropropileno, perfluoropoliéteres, aminoácidos, N-acilaminoácidos o sales de los mismos, titanato de triisopropilo y triisosteirilo, y mezclas de los mismos; incluso más preferiblemente el pigmento se escoge de dióxido de titanio, u óxido de hierro, o una mezcla, revestido con estearoilglutamato disódico y/o hidróxido de aluminio.

12. Método de preparación de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende mezclar al menos un filtro UV, al menos una partícula compuesta en forma esférica, y al menos un ingrediente activo anti-oxidación como se describe en la reivindicación 1.

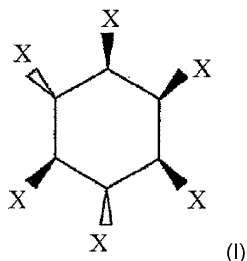
13. Composición de

a) al menos un filtro UV;

b) al menos una partícula compuesta en forma esférica, que tiene un tamaño medio de entre 0,1 y 30  $\mu\text{m}$  que comprende al menos un agente filtrante UV en forma de partículas y un núcleo constituido por al menos un material orgánico como se define en la reivindicación 1;

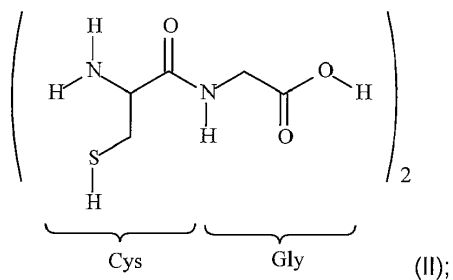
c) al menos un ingrediente activo antioxidante escogido de

5 I) un compuesto según la fórmula (I)



en la que cada X representa independientemente  $-\text{OPO}_3\text{Y}$ , en el que Y se selecciona de hidrógeno, Li, Na y K;

II) un péptido dímero según la fórmula (II):



10 III) un tocoferol o sus derivados seleccionados de fosfato de vitamina E de sodio (VEP), fosfato de tocoferilo del ácido lauriliminodipropiónico, tocoferil glucósido, succinato de tocoferilo, tocofersolán (succinato de tocoferilo polietilenglicol 1000), fosfatos de tocoferilo de lauriminodipropionato disódico, tocofereth-5, 10, 12, 18 y 50 (ésteres tocoferílicos de polietilenglicol); y

15 IV) una mezcla de los mismos.

para uso en la protección de los materiales queratínicos, en particular la piel, el cabello y el cuero cabelludo frente a la radiación UV y la pro-oxidación.