



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 291 270**

51 Int. Cl.:

A61Q 17/04 (2006.01)

A61K 8/37 (2006.01)

A61K 8/40 (2006.01)

A61K 8/35 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01271203 .0**

86 Fecha de presentación : **20.11.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1370231**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.12.2003**

54

Título: **Composición filtrante que contiene un filtro del tipo de un derivado del dibenzoilmetano y un filtro del tipo de 4,4-diarilbutadieno.**

30

Prioridad: **18.12.2000 FR 00 16518**

73

Titular/es: **L'ORÉAL**
14, rue Royale
75008 Paris, FR

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2008

72

Inventor/es: **Candau, Didier**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2008

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 291 270 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).

ES 2 291 270 T3

DESCRIPCIÓN

Composición filtrante que contiene un filtro del tipo de un derivado del dibenzoilmetano y un filtro del tipo de 4,4-diarilbutadieno.

5

La invención se relaciona con una composición cosmética o dermatológica de uso tópico destinada a la fotoprotección de la piel y de los cabellos que contiene en asociación un filtro UV del tipo derivado de dibenzoilmetano y un compuesto 4,4-diarilbutadieno.

10

La invención se relaciona también con un procedimiento para mejorar la estabilidad de al menos un derivado del dibenzoilmetano frente a la radiación UV, consistente en asociar a dicho derivado de dibenzoilmetano una cantidad eficaz de al menos un compuesto 4,4-diarilbutadieno.

15

Se dice que las radiaciones luminosas de longitudes de onda comprendidas entre 280 nm y 400 nm permiten el bronceado de la epidermis humana y que los rayos de longitudes de onda más particularmente comprendidas entre 280 y 320 nm, conocidos bajo la denominación UV-B, provocan eritemas y quemaduras cutáneas que pueden perjudicar el desarrollo del bronceado natural. Por estas razones, así como por razones estéticas, existe una demanda constante de medios de control de este bronceado natural en vistas a controlar así el color de la piel; conviene, pues, filtrar esta radiación UV-B.

20

Se dice también que los rayos UV-A, de longitudes de onda comprendidas entre 320 y 400 nm, que provocan el bronceado de la piel, son susceptibles de inducir una alteración de ésta, especialmente en el caso de una piel sensible o de una piel continuamente expuesta a la radiación solar. Los rayos UV-A provocan en particular una pérdida de elasticidad de la piel y la aparición de arrugas que conducen a un envejecimiento cutáneo prematuro. Favorecen la activación de la reacción eritematosa o amplifican esta reacción en algunos sujetos y pueden incluso ser el origen de reacciones fototóxicas o fotoalérgicas. Así, por razones estéticas y cosméticas, tales como la conservación de la elasticidad natural de la piel, por ejemplo, cada vez más personas desean controlar el efecto de los rayos UV-A sobre su piel. Es, pues, deseable filtrar también la radiación UV-A.

25

30

En este sentido, una familia de filtros UV-A particularmente interesante está actualmente constituida por los derivados del dibenzoilmetano, y especialmente el 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano, que presentan, en efecto, un fuerte poder de absorción intrínseco. Estos derivados del dibenzoilmetano, que son ahora productos bien conocidos *per se* como filtros activos en los UV-A, están especialmente descritos en las solicitudes de patente francesas FR-A-2.326.405 y FR-A-2.440.933, así como en la solicitud de patente europea EP-A-0.114.607; el 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano está además actualmente propuesto a la venta bajo la denominación comercial de "PARSOL 1789" por la Sociedad HOFFMANN LAROCHE.

35

40

Desafortunadamente, se ve que los derivados del dibenzoilmetano son productos relativamente sensibles a la radiación ultravioleta (sobre todo UV-A), es decir, más exactamente que presentan una molesta tendencia a degradarse más o menos rápidamente bajo la acción de este último. Así, esta falta substancial de estabilidad fotoquímica de los derivados del dibenzoilmetano frente a la radiación ultravioleta a la que por naturaleza están destinados a ser sometidos, no permite garantizar una protección constante durante una exposición solar prolongada, de tal forma que se deben efectuar aplicaciones repetidas a intervalos de tiempo regulares y próximos por el usuario para obtener una protección eficaz de la piel contra los rayos UV.

45

La fotoestabilización de los derivados del dibenzoilmetano frente a la radiación UV constituye, al día de la fecha, un problema que aún no ha sido resuelto de manera completamente satisfactoria.

50

Se conocen en las solicitudes de patente EP 0.967.200, DE 19.746.654, DE 19.755.649, EP 1.008.586, DE 10.007.017, EP 1.133.980 y EP 1.133.981 composiciones solares a base de 4,4-diarilbutadienos que pueden contener otros filtros complementarios, como los derivados de dibenzoilmetano.

55

Ahora bien, la Solicitante acaba de descubrir ahora, de manera sorprendente, que, asociando a los derivados del dibenzoilmetano antes mencionados una cantidad de al menos un 4,4-diarilbutadieno, era posible mejorar substancial y notablemente la estabilidad fotoquímica (o fotoestabilidad) de estos mismos derivados del dibenzoilmetano.

Así, según uno de los objetos de la presente invención, se propone ahora una nueva composición cosmética o dermatológica de uso tópico, caracterizada por contener al menos, en un soporte cosméticamente aceptable:

60

(a) al menos un filtro UV del tipo derivado del dibenzoilmetano y

(b) al menos un compuesto 4,4-diarilbutadieno; siendo la proporción en peso del compuesto 4,4-diarilbutadieno con respecto al derivado de dibenzoilmetano superior a 2,5 y no conteniendo dicha composición derivado de cinamato.

65

La presente invención tiene igualmente por objeto un procedimiento para mejorar la estabilidad de al menos un derivado del dibenzoilmetano frente a la radiación UV, consistente en asociar a dicho derivado de dibenzoilmetano una cantidad eficaz de al menos un compuesto 4,4-diarilbutadieno.

ES 2 291 270 T3

Por cantidad eficaz de 4,4-diarilbutadieno conforme a la invención, se entiende una cantidad suficiente para obtener un mejoramiento notable y significativo de la fotoestabilidad del o de los derivados del dibenzoilmetano de la composición cosmética fotoprotectora. Esta cantidad mínima de agente fotoestabilizante que se ha de utilizar, que puede variar según la naturaleza del soporte cosméticamente aceptable retenido para la composición, puede ser determinada sin ninguna dificultad por medio de una prueba clásica de medición de fotoestabilidad.

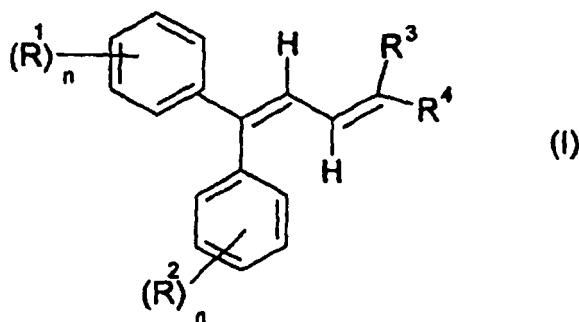
Por compuesto 4,4-diarilbutadieno conforme a la invención, se entiende toda molécula que lleve al menos un grupo cromóforo 4,4-diarilbutadieno.

Éste puede presentarse en forma de compuesto simple, de oligómero o de polímero que posee sobre la cadena injertos que contienen el grupo cromóforo.

La presente invención tiene también igualmente por objeto la utilización de un compuesto 4,4-diarilbutadieno en la preparación de una composición cosmética o dermatológica que contiene al menos un derivado del dibenzoilmetano con el fin de mejorar la estabilidad frente a los rayos UV de dicho derivado de dibenzoilmetano contenido.

Otras características, aspectos y ventajas de la presente invención aparecerán a la lectura de la descripción detallada que se da a continuación.

Entre los compuestos 4,4-diarilbutadienos conformes a la invención preferidos, se pueden seleccionar los compuestos que responden a la fórmula (1) siguiente:



donde el sistema diénico es de configuración Z,Z; Z,E; E,Z o E,E o mezclas de dichas configuraciones, y donde:

- R¹ y R², idénticos o diferentes, representan hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado; un radical alqueno C₂-C₁₀; un radical alcoxi C₁-C₁₂; un radical cicloalquilo C₃-C₁₀; un radical cicloalqueno C₃-C₁₀; un radical alcocarbonilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado; un radical monoalquilamino C₁-C₁₂, lineal o ramificado; un radical dialquilamino C₁-C₁₂, lineal o ramificado; un arilo; un heteroarilo o un sustituyente hidrosolubilizador seleccionado entre un grupo carboxilato, un grupo sulfonato o un resto de amonio;

- R representa un grupo COOR⁵; COR⁵; CONR⁵R⁶; CN; un radical alquilo C₁-C₂₀; lineal o ramificado; un radical alqueno C₂-C₁₀; un radical cicloalquilo C₃-C₁₀; un radical bicicloalquilo C₇-C₁₀; un radical cicloalqueno C₃-C₁₀; un radical bicicloalqueno C₇-C₁₀; un arilo C₆-C₁₈; un heteroarilo C₃-C₇;

- R⁴ representa un grupo COOR⁶; COR⁶; CONR⁵R⁵; CN; un radical alquilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado; un radical alqueno C₂-C₁₀; un radical cicloalquilo C₃-C₁₀; un radical bicicloalquilo C₁-C₁₀; un radical cicloalqueno C₃-C₁₀; un radical bicicloalqueno C₇-C₁₀; un arilo; un heteroarilo;

- R⁵ y R⁶, idénticos o diferentes, representan hidrógeno; [X]_p-R⁷, alqueno C₁-C₆-SO₃Y; alqueno C₁-C₆-PO₃Y; alqueno C₁-C₆-N(R⁸)₃⁺A⁻; un radical alquilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado; un radical alqueno C₂-C₁₀; un radical cicloalquilo C₃-C₁₀; un radical bicicloalquilo C₇-C₁₀; un radical bicicloalqueno C₃-C₁₀; un radical cicloalqueno C₇-C₁₀; un arilo; un heteroarilo;

- X representa un grupo -CH₂-CH₂-Z-, -CH₂CH₂CH₂Z-, -CH(CH₃)-CH₂-Z-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Z-, -CH₂-CH(CH₂CH₃)-Z-;

- A representa Cl, Br, I, SO₄R⁹;

- Y representa hidrógeno, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, Al³⁺, -N(R⁸)₄⁺;

- Z representa O o NH;

ES 2 291 270 T3

- R⁷ y R⁸ idénticos o diferentes, representan hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado; un radical alqueno C₂-C₆, lineal o ramificado; un radical acilo C₁-C₆ lineal o ramificado;

- R⁹ representa hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado; un radical alqueno C₂-C₆;

- n varía de 1 a 3;

- p varía de 0 a 150.

Como radicales alquilo C₁-C₂₀, se pueden citar, por ejemplo: metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, n-butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo o n-eicosilo.

Como grupos alqueno C₂-C₁₀, se pueden citar por ejemplo: etenilo, n-propenilo, 1-metiletenilo, n-butenilo, 1-metilpropenilo, 2-metilpropenilo, 1,1-dimetiletenilo, n-pentenilo, 1-metilbutenilo, 2-metilbutenilo, 3-metilbutenilo, 2,2-dimetilpropenilo, 1-etilpropenilo, n-hexenilo, 1,1-dimetilpropenilo, 1,2-dimetilpropenilo, 1-metilpentenilo, 2-metilpentenilo, 3-metilpentenilo, 4-metilpentenilo, 1,1-dimetilbutenilo, 1,2-dimetilbutenilo, 1,3-dimetilbutenilo, 2,2-dimetilbutenilo, 2,3-dimetilbutenilo, 3,3-dimetilbutenilo, 1-etilbutenilo, 2-etilbutenilo, 1,1,2-trimetilpropenilo, 1,2,2-trimetilpropenilo, 1-etil-1-metilpropenilo, 1-etil-2-metilpropenilo, n-hep-metilpropenilo, 1-etil-2-metilpropenilo, n-heptenilo, n-octenilo, n-nonenilo, n-decenilo.

Como radicales alcoxi C₁-C₁₂, se pueden citar: metoxi, n-propoxi, 1-metilpropoxi, 1-metiletoxi, n-pentoxi, 3-metilbutoxi, 2,2-dimetilpropoxi, 1-metil-1-etilpropoxi, octoxi, etoxi, n-propoxi, n-butoxi, 2-metilpropoxi, 1,1-dimetilpropoxi, hexoxi, heptoxi, 2-etilhexoxi.

Como radicales cicloalquilo C₃-C₁₀, se pueden citar, por ejemplo: ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, 1-metilciclopropilo, 1-etilciclopropilo, 1-propilciclopropilo, 1-butilciclopropilo, 1-pentilciclopropilo, 1-metil-1-butilciclopropilo, 1,2-dimetilciclopropilo, 1-metil-2-etilciclopropilo, ciclooctilo, ciclónonilo o ciclodecilo.

Como radicales cicloalqueno C₃-C₁₀ que tienen uno o varios dobles enlaces, se pueden citar: ciclobutenilo, ciclo-pentenilo, ciclo-pentadienilo, ciclohexenilo, 1,3-ciclohexadienilo, 1,4-ciclohexadienilo, cicloheptenilo, cicloheptatrienilo, ciclooctenilo, 1,5-ciclooctadienilo, ciclooctetraenilo, ciclónonenilo o ciclodecenilo.

Los radicales cicloalquilo o cicloalqueno pueden llevar uno o varios sustituyentes (preferiblemente de 1 a 3) seleccionados, por ejemplo, entre halógeno, como cloro, flúor o bromo; ciano; nitro; amino; alquilamino C₁-C₄; dialquilamino C₁-C₄; alquilo C₁-C₄; alcoxi C₁-C₄; hidroxilo; pueden también llevar de 1 a 3 heteroátomos como azufre, oxígeno o nitrógeno cuyas valencias libres pueden estar saturadas por un hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄.

Como radicales acilo, se pueden citar por ejemplo formilo, acetilo, propionilo, o n-butirilo.

Los grupos bicicloalquilo o bicicloalqueno son seleccionados, por ejemplo, entre los terpenos bicíclicos, como los derivados de pinano, de bornano, de pineno o de alcanfor o de adamantano.

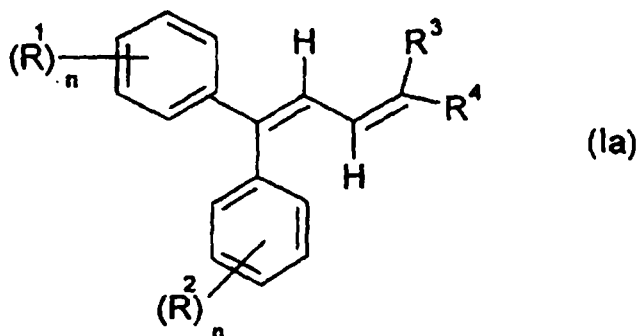
Los grupos arilo son preferiblemente seleccionados entre los anillos fenilo o naftilo, los cuales pueden llevar uno o varios sustituyentes (preferiblemente de 1 a 3) seleccionados, por ejemplo, entre halógeno, como cloro, flúor o bromo; ciano; nitro; amino; alquilamino C₁-C₄; dialquilamino C₁-C₄; alquilo C₁-C₄; alcoxi C₁-C₄; hidroxilo. Se prefieren más en particular fenilo, metoxifenilo y naftilo.

Los grupos heteroarilo llevan, en general, uno o varios heteroátomos seleccionados entre azufre, oxígeno o nitrógeno.

Los grupos hidrosolubilizadores son, por ejemplo, grupos carboxilato, sulfonato y más particularmente sus sales con cationes fisiológicamente aceptables, como las sales de metales alcalinos o las sales de trialquilamonio, como las sales de tri(hidroalquil)amonio o de 2-metilpropan-1-ol-2-amonio. También se pueden citar los grupos amonio como los alquilamonios y sus formas salificadas con aniones fisiológicamente aceptables.

ES 2 291 270 T3

Los compuestos de fórmula (I) preferidos son seleccionados entre los de la fórmula (Ia) siguiente:



donde el sistema diénico es de configuración Z,Z; Z,E; E,Z o E,E o mezclas de dichas configuraciones, y donde:

20 - R¹ y R² idénticos o diferentes, representan hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₈, un radical alcoxi C₁-C₈; un sustituyente hidrosolubilizador seleccionado entre un grupo carboxilato, un grupo sulfonato o un resto de amonio;

- R³ representa un grupo COOR⁵; CONR⁵R⁶; CN;

- R⁴ representa un grupo COOR⁶; CONR⁵R⁶;

25 - R⁵ representa hidrógeno; [X]_p-R⁷; alquileo C₁-C₆-SO₃Y; alquileo C₁-C₆-N(R⁸)_h⁺A⁻;

- R⁶ representa [X]_p-R⁷; alquileo C₁-C₆-SO₃Y; alquileo C₁-C₆-N(R⁸)₃⁺A⁻;

30 - X representa un grupo -CH₂-CH₂-O-, -CH₂CH₂CH₂O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-;

- A representa Cl, Br, I, SO₄R⁹;

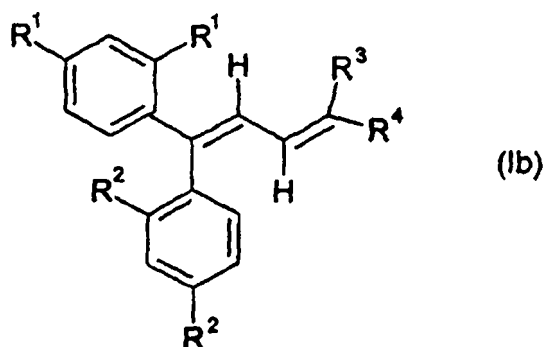
- Y representa hidrógeno, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca₂⁺, Li⁺, Al₃⁺, -N(R⁸)₄⁺;

35 - R⁷, R y R⁹ idénticos o diferentes, representan hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₃, lineal o ramificado;

- n varía de 1 a 3;

40 - p varía de 0 a 50.

Los compuestos de la fórmula (I) aún más preferidos son seleccionados entre los que responden a la fórmula (Ib) siguiente:



donde el sistema diénico es de configuración Z,Z; Z,E; E,Z o E,E o mezclas de dichas configuraciones, y donde:

60 - R¹ y R², idénticos o diferentes, representen hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₈; un radical alcoxi C₁-C₈;

- R³ representa un grupo COOR⁵; CONR⁵R⁶; CN;

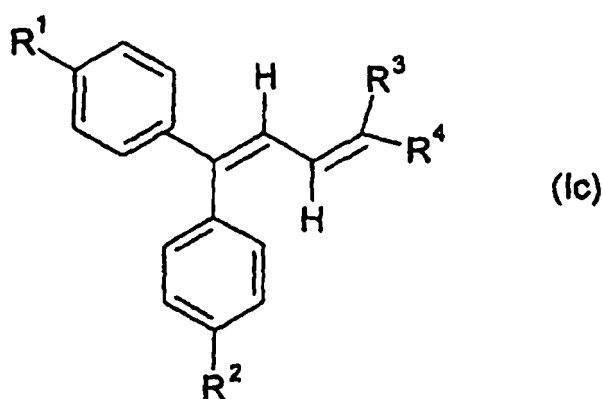
65 - R⁴ representa un grupo COOR⁶; CONR⁵R⁶;

- R⁵ representa hidrógeno; [X]_p-R⁷; alquileo C₁-C₆-SO₃Y; alquileo C₁-C₆-N(R⁸)₃⁺A⁻;

ES 2 291 270 T3

- R⁶ representa [X]_p-R⁷; alquileo C₁-C₆-SO₃Y; alquileo C₁-C₆-N(R⁸)₃⁺A⁻;
- X representa un grupo -CH₂-CH₂-O-, -CH₂CH₂CH₂O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-;
- 5 - A representa Cl, Br, I, SO₄R⁹; Mg²⁺, Ca²⁺ Al³⁺;
- Y representa hidrógeno, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, Al³⁺, -N(R⁸)₄⁺;
- R⁷, R y R⁹, idénticos o diferentes, representan hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₃, lineal o ramificado;
- 10 - p varía de 0 a 50.

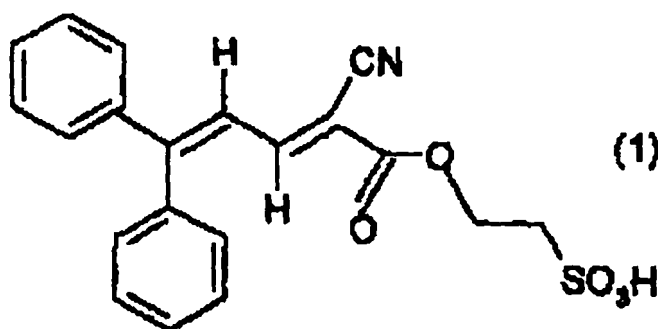
Los compuestos de fórmula (I) aún más preferidos son seleccionados entre los que responden a la fórmula (Ic) siguiente:



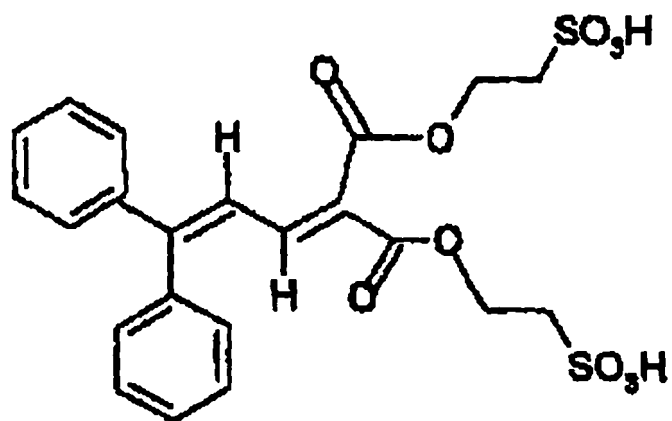
donde el sistema diénico es de configuración Z,Z; Z,E; E,Z o E,E o mezclas de dichas configuraciones, y donde:

- R¹ y R², idénticos o diferentes, representan hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₈ un radical alcoxi C₁-Ca;
- 35 - R³ representa un grupo COOR⁵; CONR⁵R⁶; CN;
- R⁴ representa un grupo COOR⁶; CONR⁵R⁶;
- 40 - R⁵ representa hidrógeno; [X]_p-R⁷; alquileo C₁-C₆-SO₃Y; alquileo C₁-C₆-N(R⁶)₃⁺A⁻;
- R⁶ representa [X]_p-R⁷; alquileo C₁-C₆-SO₃Y; alquileo C₁-C₆-N(R⁸)₃⁺A⁻;
- X representa un grupo -CH₂-CH₂-O-, -CH₂CH₂CH₂O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-;
- 45 - A representa Cl, Br, I, SO₄R⁹;
- Y representa hidrógeno, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, Al³⁺, -N(R⁸)₄⁺;
- 50 - R⁷, R y R⁹ idénticos o diferentes, representan hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₃, lineal o ramificado;
- p varía de 0 a 50.

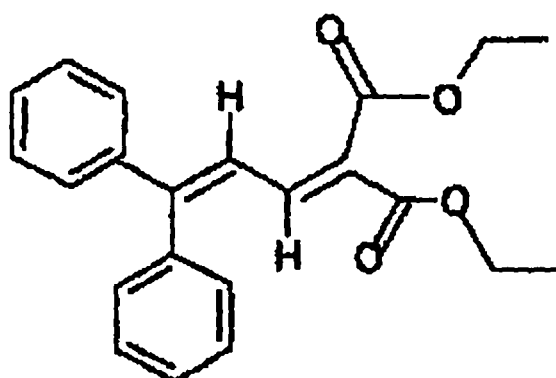
Los compuestos de fórmula (I) aún más particularmente preferidos son seleccionados entre los compuestos siguientes:



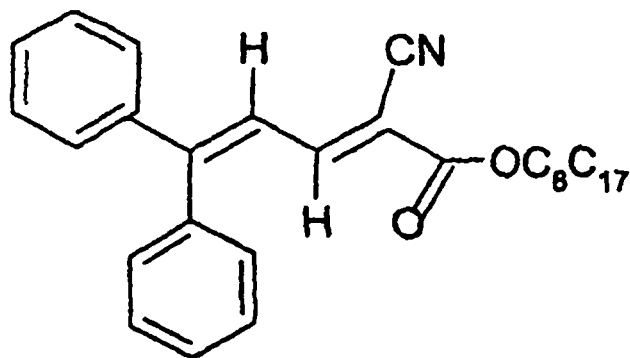
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65



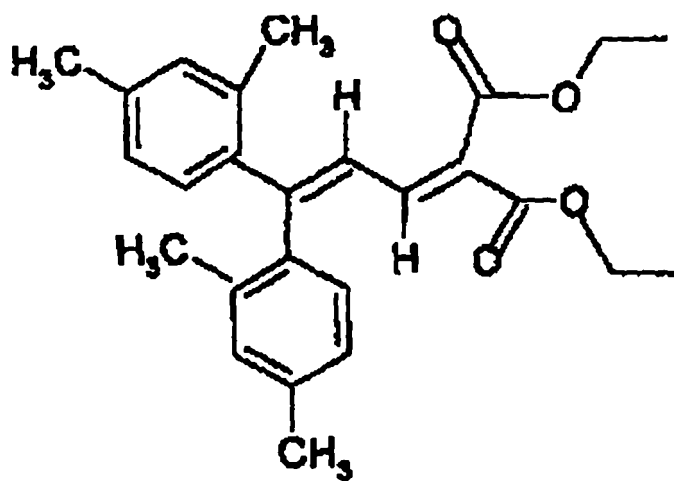
(2)



(3)



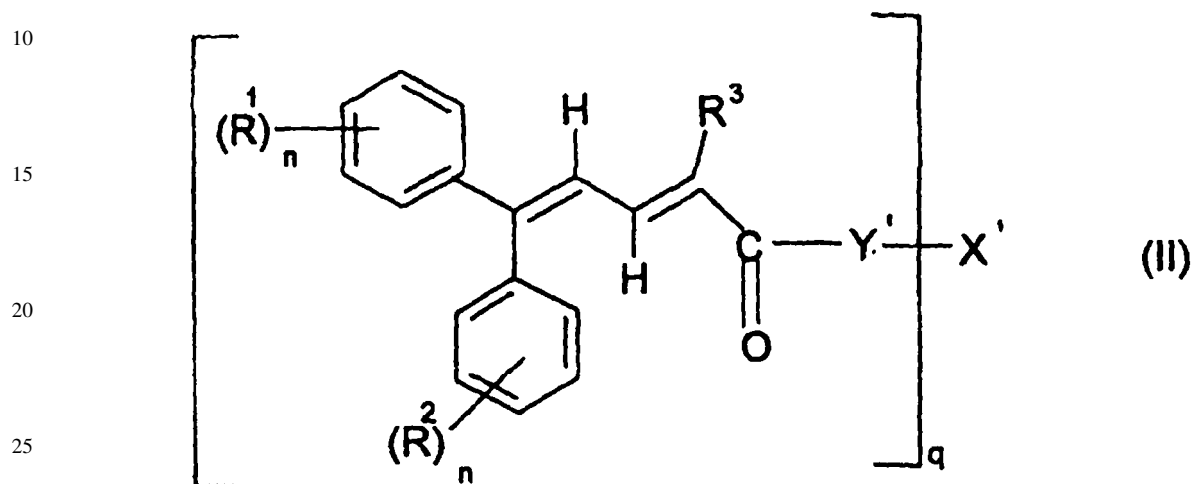
(4)



(5)

Los compuestos de fórmula (I) tales como los definidos anteriormente son conocidos *per se* y sus estructuras y sus síntesis están descritas en las solicitudes de patente EP 0.967.200, DE 19.745.654 y DE 19.755.649 (que forman parte integrante del contenido de la descripción).

Entre los compuestos 4,4-diarilbutadieno conformes a la invención preferidos, también se pueden citar los oligómeros que responden a la fórmula (II) siguiente:



30 donde el sistema diénico es de configuración Z,Z; Z,E; E,Z o E,E o mezclas de dichas configuraciones, y donde:

- R¹, R² R³ y n tienen los mismos significados indicados en la fórmula (I) anterior;

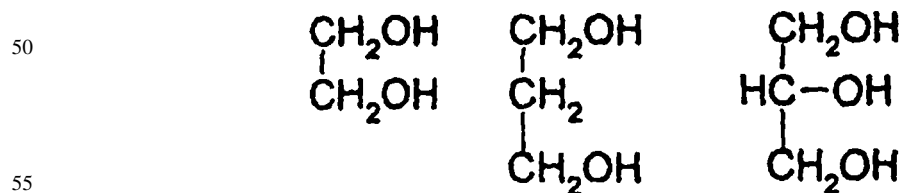
- Y' representa un grupo -O- o -NR¹⁰-;

35 - R¹⁰ representa hidrógeno; un radical alquilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado; un radical alqueno C₂-C₁₀; un radical cicloalquilo C₃-C₁₀; un radical bicicloalquilo C₇-C₁₀; un radical cicloalqueno C₃-C₁₀; un radical bicicloalqueno C₇-C₁₀; un arilo; un heteroarilo;

40 - X' representa un resto de poliol lineal o ramificado, alifático o cicloalifático, que tiene de 2 a 10 grupos hidroxilo y de valencia q, pudiendo la cadena carbonada de dicho resto estar interrumpida por uno o varios átomos de azufre o de oxígeno; uno o varios grupos imina; uno o varios alquilimino C₁-C₄;

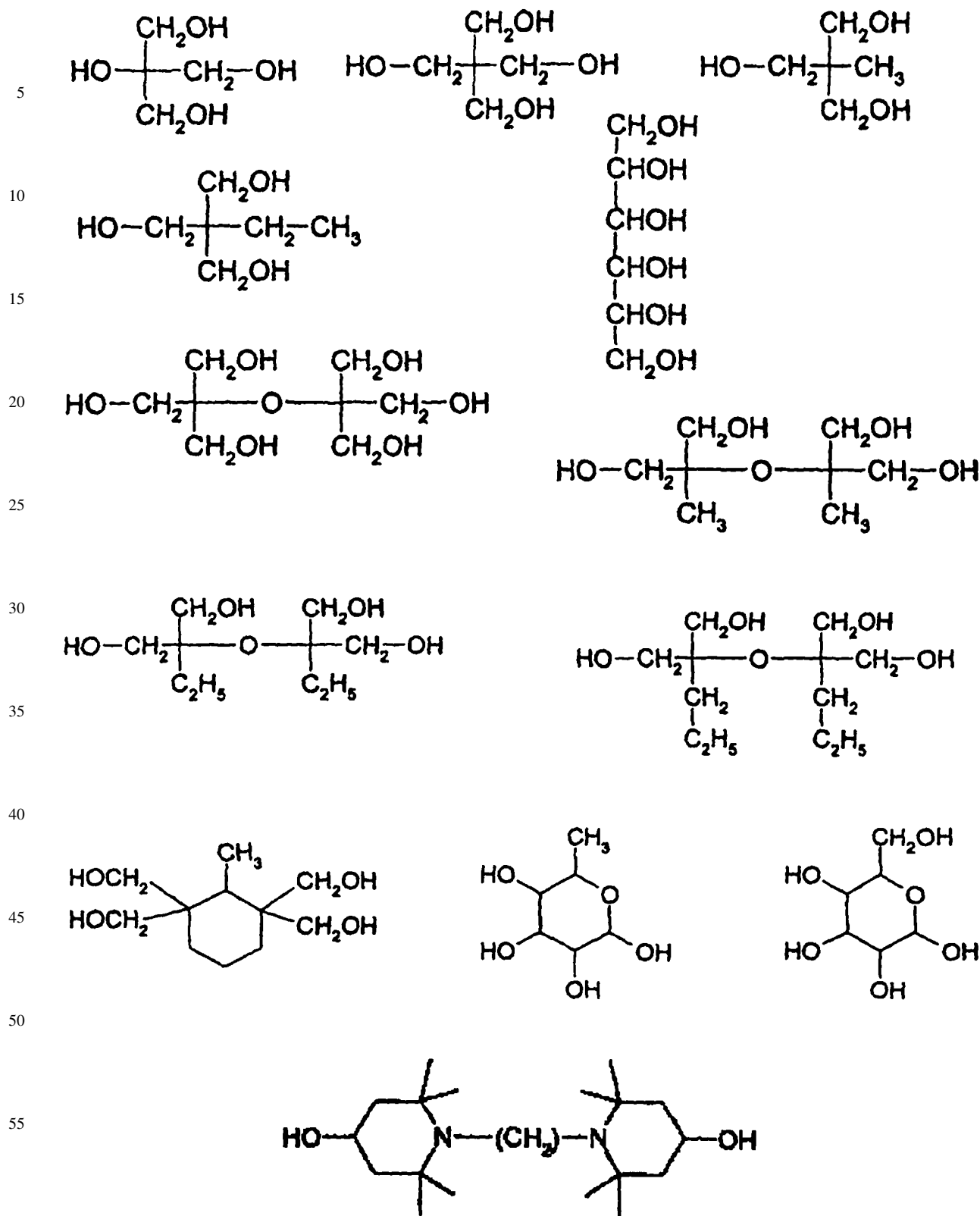
- q varía de 2 a 10.

45 X' es un resto de poliol que contiene de 2 a 10 grupos hidroxilo y especialmente:



60

65



Los compuestos más preferidos de fórmula (II) son aquellos para los cuales:

- R¹ y R², idénticos o diferentes, representan hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₁₂; un radical alcoxi C₁-C₈; un substituyente hidrosolubilizador seleccionado entre un grupo carboxilato, un grupo sulfonato o un resto de amonio;

- R representa un grupo COOR⁵; CONR⁵R⁶; CN; un radical cicloalquilo C₃-C₁₀; un radical bicicloalquilo C₇-C₁₀;

ES 2 291 270 T3

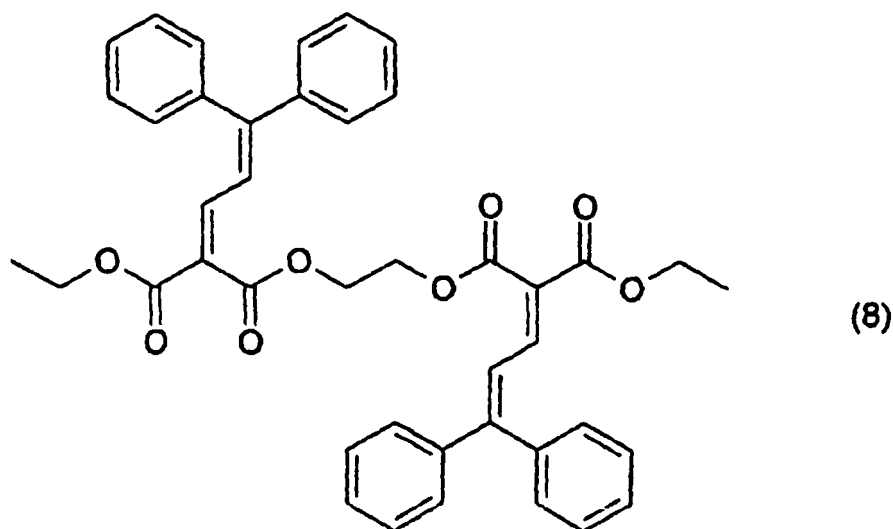
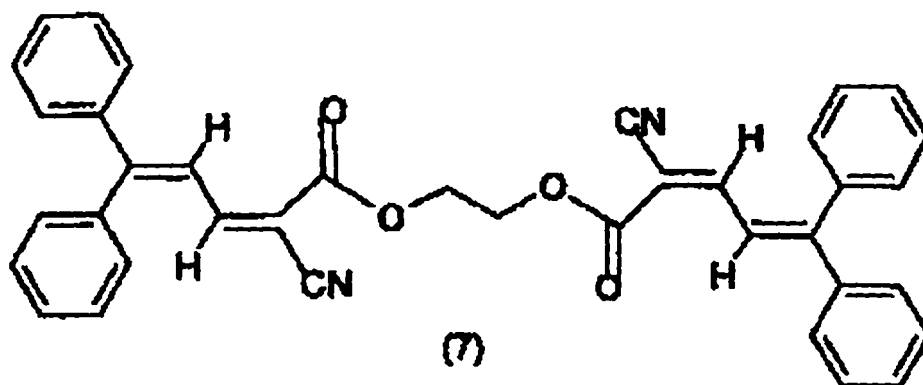
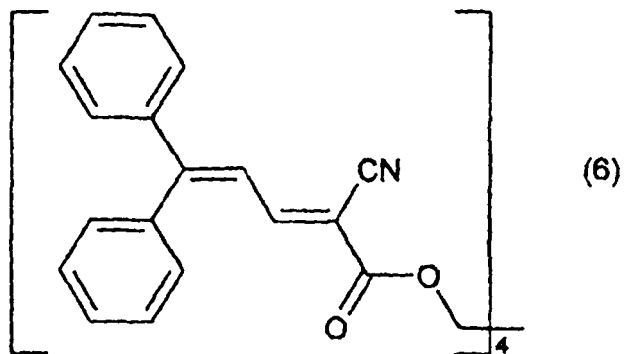
- R⁵ y R⁶, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado; un radical cicloalquilo C₃-C₁₀; un radical bicicloalquilo C₇-C₁₀; naftilo o fenilo eventualmente sustituido;

- X' representa un resto de poliol que tiene de 2 a 6 grupos hidroxilo y más particularmente de 2 a 4.

Los compuestos aún más preferidos de fórmula (II) son aquéllos para los cuales:

- X' representa un resto de etanol o de pentaeritrol.

Los compuestos de fórmula (II) aún más particularmente preferidos son seleccionados entre los compuestos siguientes:



ES 2 291 270 T3

Los compuestos de fórmula (II) tales como los definidos anteriormente son conocidos *per se* y sus estructuras y sus síntesis están descritas en la solicitud de patente EP-A-1.008.586 (que forma parte integrante del contenido de la descripción).

5 Los compuestos 4,4-diarilbutadieno conforme a la invención están presentes preferiblemente en la composición de la invención en proporciones que van del 0,5% al 15% en peso, más preferiblemente del 1 al 10% en peso, con respecto al peso total de la composición.

10 Como se ha indicado anteriormente, los derivados del dibenzoilmetano destinados a ser fotoestabilizados en el marco de la presente invención son productos ya conocidos *per se* y que están descritos especialmente en los documentos FR 2.326.405, FR 2.440.933 y EP 0.114.607 antes citadas, documentos cuyas enseñanzas quedan, por lo que respecta a la definición misma de estos productos, totalmente incluidos a modo de referencias en la presente descripción.

15 Según la presente invención, se entiende que se pueden utilizar uno o varios derivados del dibenzoilmetano.

Entre los derivados del dibenzoilmetano que encajan particularmente bien en el marco de la presente invención, se pueden citar especialmente, de forma no limitativa:

- 20 - el 2-metildibenzoilmetano
- el 4-metildibenzoilmetano
- el 4-isopropildibenzoilmetano
- 25 - el 4-terc-butildibenzoilmetano
- el 2,4-dimetildibenzoilmetano
- el 2,5-dimetildibenzoilmetano
- 30 - el 4,4'-diisopropildibenzoilmetano
- el 4,4'-dimetoxidibenzoilmetano
- 35 - el 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano
- el 2-metil-5-isopropil-4'-metoxidibenzoilmetano
- el 2-metil-5-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano
- 40 - el 2,4-dimetil-4'-metoxidibenzoilmetano
- el 2,6-dimetil-4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano

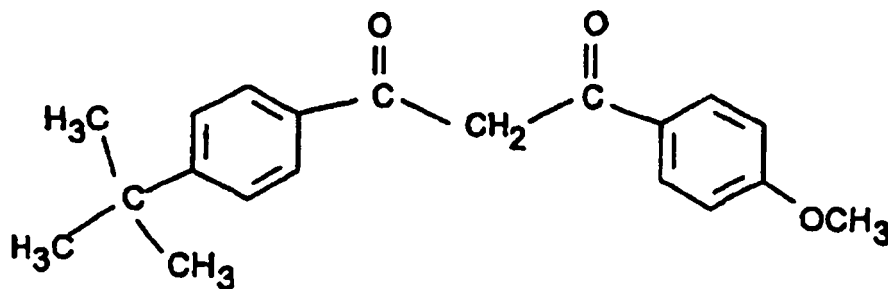
45 Entre los derivados del dibenzoilmetano antes citados, se prefiere utilizar muy en particular según la presente invención el 4-(terc-butil)-4'-metoxidibenzoilmetano, especialmente el propuesto a la venta bajo la denominación comercial de "PARSOL 1789" por la Sociedad HOFFMANN LAROCHE, respondiendo, pues, este filtro a la fórmula desarrollada siguiente:

50

55

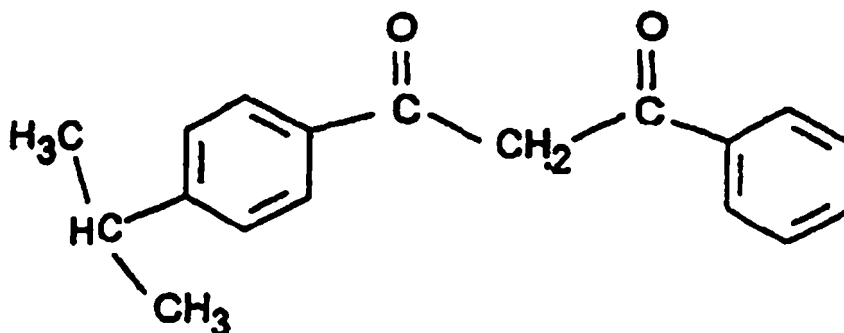
60

65



ES 2 291 270 T3

Otro derivado del dibenzoilmetano preferido según la presente invención es el 4-isopropildibenzoilmetano, filtro vendido bajo la denominación de "EUSOLEX 8020" por la Sociedad MERCK y que responde a la fórmula desarrollada siguiente:



El o los derivados del dibenzoilmetano pueden estar presentes en las composiciones conforme a la invención en contenidos que varían preferiblemente del 0,5 al 15% en peso y más particularmente del 1% al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

Las composiciones según la invención pueden llevar además otros filtros UV orgánicos complementarios activos en el UVA y/o el UVB (absorbentes), hidrosolubles o liposolubles, o bien insolubles en los solventes cosméticos habitualmente utilizados.

Los filtros UV orgánicos complementarios son especialmente seleccionados entre los antranilatos, los derivados salicílicos, los derivados del alcanfor, los derivados de triazina tales como los descritos en las solicitudes de patente EE.UU. 4.367.390, EP 863.145, EP 517.104, EP 570.838, EP 796.851, EP 775.698, EP 878.469 y EP 933.376, los derivados de la benzofenona, los derivados de (β,β' -difencilacrilato, los derivados de benzotriazol, los derivados de bencimidazol, las imidazolininas, los derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA), los derivados de metileno-bis(hidro-xifenilbenzotriazol) tales como los descritos en las solicitudes EE.UU. 5.237.071, EE.UU. 5.166.355, GB 2.303.549, DE 19.726.184 y EP 893.119, los polímeros filtro y siliconas filtro, tales como los descritos especialmente en la solicitud WO 93/04665, los dímeros derivados de α -alquilestireno tales como los descritos en la solicitud de patente DE 19.855.649.

Como ejemplos de filtros orgánicos, se pueden citar los designados anteriormente bajo su nombre INCI:

Derivados del ácido para-aminobenzoico:

- PABA,
- Etil-PABA,
- Etilhidroxipropil-PABA,
- Etilhexildimetil-PABA, vendido especialmente bajo la denominación "ESCALOL 507" por ISP,
- Gliceril-PABA,
- PEG-25-PABA, vendido bajo la denominación "UVINUL P25" por BASF.

Derivados salicílicos:

- Homosalato, vendido bajo la denominación "EUSOLEX HMS" por RONA/EM INDUSTRIES,
- Salicilato de etilhexilo, vendido bajo la denominación "NEO HELIOPAN OS" por HAARMANN y REIMER,
- Salicilato de dipropilenglicol, vendido bajo la denominación "DIPSAL" por SCHER,
- Salicilato de TEA, vendido bajo la denominación "NEO HELIOPAN TS" por HAARMANN y REIMER.

ES 2 291 270 T3

Derivados del dibenzoilmetano:

- Butilmetoxidibenzoilmetano, vendido especialmente bajo la denominación comercial "PARSOL 1789" por HOFFMANN LA ROCHE,

- Isopropildibenzoilmetano.

Derivados de β,β' -difenilacrilato:

- Octocrileno, vendido especialmente bajo la denominación comercial "UVINUL N539" por BASF,

- Etocrileno, vendido especialmente bajo la denominación comercial "UVINUL N35" por BASF.

Derivados de la benzofenona:

- Benzofenona-1, vendida bajo la denominación comercial "UVINUL 400" por BASF,

- Benzofenona-2, vendida bajo la denominación comercial "UVINUL D50" por BASF,

- Benzofenona-3 u Oxibenzona, vendida bajo la denominación comercial "UVINUL M40" por BASF,

- Benzofenona-4, vendida bajo la denominación comercial "UVINUL MS40" por BASF,

- Benzofenona-5,

- Benzofenona-6, vendida bajo la denominación comercial "HELISORB 11" por NORQUAY,

- Benzofenona-8, vendida bajo la denominación comercial "SPECTRA-SORB UV-24" por AMERICAN CYANAMID,

- Benzofenona-9, vendida bajo la denominación comercial "UVINUL DS-49" por BASF,

- Benzofenona-12.

Derivados del bencilidenalcanfor:

- 3-Bencilidenalcanfor, fabricado bajo la denominación "MEXORIL SD" por CHIMEX,

- 4-Metilbencilidenalcanfor, vendido bajo la denominación "EUSOLEX 6300" por MERCK,

- Ácido bencilidenalcanforsulfónico, fabricado bajo la denominación "MEXORIL SL" por CHIMEX,

- Metosulfato de alcanforbenzalconio, fabricado bajo la denominación "MEXORIL SO" por CHIMEX,

- Ácido tereftalilidialcanforsulfónico, fabricado bajo la denominación "MEXORIL SX" por CHIMEX,

- Poliacrilamidometilbencilidenalcanfor, fabricado bajo la denominación "MEXORIL SW" por CHIMEX.

Derivados del fenilbencimidazol:

- Ácido fenilbencimidazolsulfónico, vendido especialmente bajo la denominación comercial "EUSOLEX 232" por MERCK,

- Fenildibencimidazoltetrasulfonato disódico, vendido bajo la denominación comercial "NEO HELIOPAN AP" por HAARMANN y REIMER.

Derivados de triazina:

- Anisotriazina, vendida bajo la denominación comercial "TINOSORB S" por CIBA SPECIALTY CHEMICALS,

- Etilhexiltriazona, vendida especialmente bajo la denominación comercial "UVINUL T150" por BASF,

ES 2 291 270 T3

- Dietilhexilbutamidotriazona, vendida bajo la denominación comercial “UVASORB HEB” por SIGMA 3V,
- la 2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de diisobutilo)-s-triazina.

5

Derivados del fenilbenzotriazol:

- Drometrizol trisiloxano, vendido bajo la denominación “SILATRIZOLE” por RHODIA CHIMIE,
- 10 - Metilenbisbenzotriazoliltetrametilbutilfenol, vendido en forma sólida bajo la denominación comercial “MIX-XIM BB/100” por FAIRMOUNT CHEMICAL o en forma micronizada en dispersión acuosa bajo la denominación comercial “TINOSORB M” por CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

15 Derivados antranílicos:

- Antranilato de mentilo, vendido bajo la denominación comercial “NEO HELIOPAN MA” por HAARMANN et REIMER.

20

Derivados de imidazolin:

- Propionato de etilhexildimetoxibencilidendioximidazolina.

25

Derivados del benzalmalonato:

- Poliorganosiloxano con funciones benzalmalonato vendido bajo la denominación comercial “PARSOL SLX” por HOFFMANN LA ROCHE.

30

Y sus mezclas.

35

Los filtros UV orgánicos más particularmente preferidos son seleccionados entre los compuestos siguientes:

- Salicilato de etilhexilo,
- Octocrileno,
- 40 - Ácido fenilbencimidazolsulfónico,
- Tereftalididencanforsulfónico,
- 45 - Benzofenona-3,
- Benzofenona-4,
- Benzofenona-5,
- 50 - 4-Metilbencilidenalcanfor,
- Fenildibencimidazoltetrasulfonato disódico,
- 55 - Anisotriazina,
- Etilhexiltriazona,
- Dietilhexilbutamidotriazona,
- 60 - la 2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de diisobutilo)-s-triazina,
- Metilenbisbenzotriazoliltetrametilbutilfenol,
- 65 - Drometrizol trisiloxano

y sus mezclas.

ES 2 291 270 T3

Las composiciones cosméticas según la invención pueden aún contener pigmentos o también nanopigmentos (tamaño medio de las partículas primarias: generalmente entre 5 nm y 100 nm, preferiblemente entre 10 nm y 50 nm) de óxidos metálicos recubiertos o no, como, por ejemplo, nanopigmentos de óxido de titanio (amorfo o cristalizado en forma de rutilo y/o anatasa), de hierro, de zinc, de zirconio o de cerio, que son todos ellos agentes fotoprotectores UV bien conocidos *per se*. Son además agentes de recubrimiento clásicos la alúmina y/o el estearato de aluminio. Tales nanopigmentos de óxidos metálicos, recubiertos o no recubiertos, están en particular descritos en las solicitudes de patente EP-A-0.518.772 y EP-A-0.518.773.

Las composiciones según la invención pueden igualmente contener agentes de bronceado y/o de obscurecimiento artificial de la piel (agentes autobronceadores), tales como, por ejemplo, dihidroxiacetona (DHA).

Las composiciones de la invención pueden incluir además adyuvantes cosméticos clásicos, especialmente seleccionados entre los cuerpos grasos, los solventes orgánicos, los espesantes iónicos o no iónicos, los suavizantes, los antioxidantes, los agentes anti-radicales libres, los opacificantes, los estabilizadores, los emolientes, las siliconas, los α -hidroxilácidos, los agentes antiespumantes, los agentes hidratantes, las vitaminas, los agentes repelentes de insectos, los perfumes, los conservantes, los tensioactivos, los antiinflamatorios, los antagonistas de la sustancia P, las cargas, los polímeros, los propulsores, los agentes alcalinizantes o acidificantes, los colorantes o cualquier otro ingrediente habitualmente utilizado en cosmética, en particular para la fabricación de composiciones antisolares en forma de emulsiones.

Los cuerpos grasos pueden estar constituidos por un aceite o una cera o sus mezclas. Por aceite, se entiende un compuesto líquido a temperatura ambiente. Por cera, se entiende un compuesto sólido o substancialmente sólido a temperatura ambiente y cuyo punto de fusión es generalmente superior a 35°C. Comprenden igualmente los ácidos grasos, los alcoholes grasos y los ésteres de ácidos grasos, lineales o cíclicos, tales como los derivados de ácido benzoico, trimelítico e hidroxiberizoico.

Como aceites, se pueden citar los aceites minerales (parafina), vegetales (aceite de almendra dulce, de macadamia, de pepita de grosella negra, de jojoba), sintéticos, como el perhidroescualeno, los alcoholes, los ácidos o los ésteres grasos (como el benzoato de alcoholes C₁₂-C₁₅ vendido bajo la denominación comercial "Finsolv TN" por la sociedad Finetex, el palmitato de octilo, el lanolato de isopropilo, los triglicéridos, entre ellos los de los ácidos cáprico/caprílico), los ésteres y éteres grasos oxietilenados u oxipropilenados, siliconados (ciclometicona, polidimetilsiloxanos o PDMS) o fluorados y los polialquilenos.

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

Entre los solventes orgánicos, se pueden citar los alcoholes y polioles inferiores.

Bien entendido, el experto en la técnica velará por seleccionar este o estos eventuales compuestos complementarios y/o sus cantidades de tal manera que las propiedades ventajosas, en particular la fotoestabilidad, intrínsecamente ligadas a las composiciones conforme a la invención no resulten alteradas, o no lo sean substancialmente, por la o las asociaciones contempladas.

Las composiciones de la invención pueden ser preparadas según las técnicas bien conocidas por el experto en este campo, en particular las destinadas a la preparación de emulsiones de tipo aceite-en-agua o agua-en-aceite.

Estas composiciones pueden presentarse, en particular, en forma de emulsión, simple o compleja (Ac/Ag, Ag/Ac, Ac/Ag/Ac o Ag/Ac/Ag), tal como una crema, una leche, un gel o un gel crema, de polvo o de bastoncillo sólido, y eventualmente estar acondicionadas en aerosol y presentarse en forma de espuma o de spray.

Cuando se trata de una emulsión, la fase acuosa de ésta puede incluir una dispersión vesicular no iónica preparada según procedimientos conocidos (Bangham, Standish y Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2.315.991 y FR 2.416.008).

La composición cosmética de la invención puede ser utilizada como composición protectora de la epidermis humana o de los cabellos contra los rayos ultravioleta, como composición antisolar o como producto de maquillaje.

Cuando la composición cosmética según la invención es utilizada para la protección de la epidermis humana contra los rayos UV, o como composición antisolar, puede presentarse en forma de suspensión o de dispersión en solventes o cuerpos grasos, en forma de dispersión vesicular no iónica o también en forma de emulsión, preferiblemente de tipo aceite-en-agua, tal como una crema o una leche, en forma de pomada, de gel, de gel crema, de bastoncillo sólido, de polvo, de barra, de espuma aerosol o de spray.

Cuando la composición cosmética según la invención es utilizada para la protección del cabello contra los rayos UV, puede presentarse en forma de champú, de loción, de gel, de emulsión o de dispersión vesicular no iónica y constituir, por ejemplo, una composición con aclarado, para aplicar antes o después de un champú, antes o después de una coloración o decoloración, antes, durante o después de una permanente o de un desrizado, una loción o un gel de peinado o de tratamiento, una loción o un gel para el cepillado o la ondulación, o una composición de permanente o de desrizado, de coloración o decoloración del cabello.

ES 2 291 270 T3

5 Cuando la composición es utilizada como producto de maquillaje de las pestañas, de las cejas o de la piel, tal como una crema de tratamiento de la epidermis, un fondo de color, una barra de rojo de labios, una sombra de ojos, un colorete para mejillas, una máscara o un perfilador, también llamado "eye liner", puede presentarse en forma sólida o pastosa, anhidra o acuosa, como emulsiones de aceite en agua o de agua en aceite, dispersiones vesiculares no fónicas o también suspensiones.

10 A título indicativo, para las formulaciones antisolares según la invención que presentan un soporte de tipo emulsión de aceite-en-agua, la fase acuosa (que incluye especialmente los filtros hidrófilos) representa generalmente de un 50 a un 95% en peso, preferiblemente de un 70 a un 90% en peso, con respecto al conjunto de la formulación, la fase oleosa (que incluye especialmente los filtros lipófilos) de un 5 a un 50% en peso, preferiblemente de un 10 a un 30% en peso, con respecto al conjunto de la formulación, y el o los (co)emulsores de un 0,5 a un 20% en peso, preferiblemente de un 2 a un 10% en peso, con respecto al conjunto de la formulación.

15 Como se indicó al principio de la descripción, un objeto de la invención es la utilización de una composición tal como se ha definido anteriormente para la fabricación de una composición cosmética o dermatológica destinada a la protección de la piel y/o del cabello contra la radiación ultravioleta, en particular la radiación solar.

20 Otro objeto de la presente invención reside en un procedimiento para mejorar la estabilidad de al menos un derivado del dibenzoilmetano frente a la radiación UV consistente en asociar a dicho derivado de dibenzoilmetano una cantidad eficaz de al menos un 4,4-diarilbutadieno tal como se ha definido anteriormente.

25 Otro objeto de la presente invención consiste en la utilización de un filtro UV del tipo 4,4-diarilbutadieno tal como se ha definido anteriormente en una composición cosmética que contiene al menos un filtro UV del tipo derivado del dibenzoilmetano con el fin de mejorar la estabilidad frente a los rayos UV de dicho derivado del dibenzoilmetano, siendo la razón en peso del compuesto 4,4-diarilbutadieno con respecto al derivado de dibenzoilmetano superior a 2,5 y no conteniendo dicha composición derivado de cinamato.

Se van a dar ahora ejemplos concretos, aunque en modo alguno limitativos, que ilustran la invención.

COMPOSICIÓN	EJ. 1
Mezcla de mono/diestearato de glicerol/estearato de polietilenglicol (100 OE) (ARLACEL 165 FL - ICI)	2
Alcohol estearílico (LANETTE 18 - HENKEL)	1
Ácido esteárico de aceite de palma (STEARINE TP - STEARINERIE DUBOIS)	2,5
Polidimetilsiloxano (DOW CORNING 200 FLUID - DOW CORNING)	0,5
Benzoato de alcoholes C12/C15 (WITCONOL TN - WITCO)	20
Trietanolamina	0,5
Butilmetoxidibenzoilmetano (PARSOL 1789 - HOFFMANN LA ROCHE)	2
Compuesto de fórmula (1)	8
Glicerina	4
Trietanolamina	0,3
Ácido poliacrílico (SYNTHALEN K - 3V)	0,4
Conservantes	cs
Agua desmineralizada csp	100 g

ES 2 291 270 T3

	COMPOSICIÓN	EJ. 2
5	Mezcla de mono/diestearato de glicero- rol/estearato de polietilenglicol (100 OE) (ARLACEL 165 FL - ICI)	2
10	Alcohol estearílico (LANETTE 18 - HENKEL)	1
	Ácido esteárico de aceite de palma (STEARINE TP - STEARINERIE DUBOIS)	2,5
15	Polidimetilsiloxano (DOW CORNING 200 FLUID - DOW CORNING)	0,5
20	Benzoato de alcoholes C12/C15 (WITCONOL TN - WITCO)	20
	Trietanolamina	0,5
25	Butilmetoxidibenzoilmetano (PARSOL 1789 HOFFMANN LA ROCHE)	2
	Compuesto de fórmula (6)	8
	Glicerina	4
30	Trietanolamina	0,3
	Ácido poliacrílico (SYNTHALEN K - 3V)	0,4
	Conservantes	CS
35	Agua desmineralizada csp	100 g

40

45

50

55

60

65

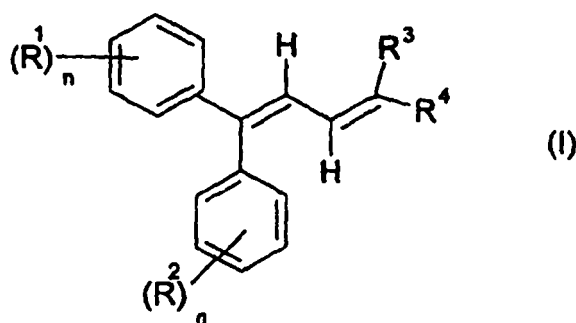
REIVINDICACIONES

1. Composición cosmética o dermatológica para uso tópico, **caracterizada** por incluir, en un soporte cosmética-
mente aceptable:

(a) al menos un filtro UV del tipo derivado del dibenzoilmetano y

(b) al menos un compuesto 4,4-diarilbutadieno; siendo la razón en peso del compuesto 4,4-diarilbutadieno con
respecto al derivado de dibenzoilmetano superior a 2,5 y no conteniendo dicha composición derivado de cinamato.

2. Composición según la reivindicación 1, donde el compuesto 4,4-diarilbutadieno responde a la fórmula (I) si-
guiente:



donde el sistema diénico es de configuración Z,Z; Z,E; E,Z o E,E o mezclas de dichas configuraciones, y donde:

- R¹ y R², idénticos o diferentes, representan hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado; un radical alqueno C₂-C₁₀; un radical alcoxi C₁-C₁₂; un radical cicloalquilo C₃-C₁₀; un radical cicloalqueno C₃-C₁₀; un radical alcoxycarbonilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado; un radical monoalquilamino C₁-C₁₂, lineal o ramificado; un radical dialquilamino C₁-C₁₂, lineal o ramificado; un arilo; un heteroarilo o un sustituyente hidrosolubilizador seleccionado entre un grupo carboxilato, un grupo sulfonato o un resto de amonio;

- R representa un grupo COOR⁵; COR⁵; CONR⁵R⁶; CN; un radical alquilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado; un radical alqueno C₂-C₁₀; un radical cicloalquilo C₃-C₁₀; un radical bicicloalquilo C₇-C₁₀; un radical cicloalqueno C₃-C₁₀; un radical bicicloalqueno C₇-C₁₀; un arilo C₆-C₁₈; un heteroarilo C₃-C₇;

- R⁴ representa un grupo COOR⁶; COR⁶; CONR⁵R⁶; CN; un radical alquilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado; un radical alqueno C₂-C₁₀; un radical cicloalquilo C₃-C₁₀; un radical bicicloalquilo C₇-C₁₀; un radical cicloalqueno C₃-C₁₀; un radical bicicloalqueno C₇-C₁₀; un arilo; un heteroarilo;

- R⁵ y R⁶, idénticos o diferentes, representan hidrógeno; [X]_p-R⁷, alquilo C₁-C₆-SO₃Y; alquilo C₁-C₆-PO₃Y; alquilo C₁-C₆-N(R⁸)₃⁺A⁻; un radical alquilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado; un radical alqueno C₂-C₁₀; un radical cicloalquilo C₃-C₁₀; un radical bicicloalquilo C₇-C₁₀; un radical bicicloalqueno C₃-C₁₀; un radical cicloalqueno C₇-C₁₀; un arilo; un heteroarilo;

- X representa un grupo -CH₂-CH₂-Z-, -CH₂CH₂CH₂Z-, -CH(CH₃)-CH₂-Z-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Z-, -CH₂-CH(CH₂CH₃)-Z-;

- A representa Cl, Br, I, SO₄R⁹;

- Y representa hidrógeno, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, Al³⁺, -N(R⁸)₄⁺;

- Z representa O o NH;

- R⁷ y R⁸ idénticos o diferentes, representan hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado; un radical alqueno C₂-C₆, lineal o ramificado; un radical acilo C₁-C₆ lineal o ramificado;

- R⁹ representa hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado; un radical alqueno C₂-C₆;

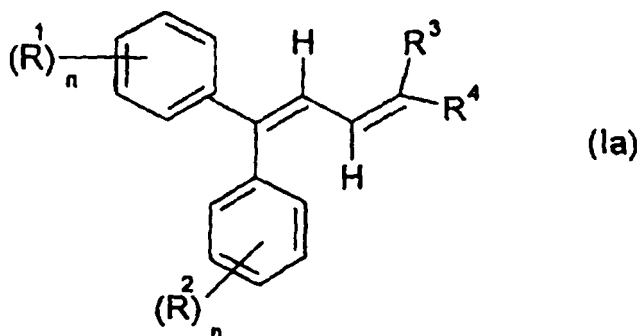
- n varía de 1 a 3;

- p varía de 0 a 150.

ES 2 291 270 T3

3. Composición según la reivindicación 2, donde el compuesto de fórmula (I) es seleccionado entre los de la fórmula (Ia) siguiente:

5



10

15

donde el sistema diénico es de configuración Z,Z; Z,E; E,Z o E,E o mezclas de dichas configuraciones, y donde:

20

- R^1 y R^2 idénticos o diferentes, representan hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_8 , un radical alcoxi C_1-C_8 ; un sustituyente hidrosolubilizador seleccionado entre un grupo carboxilato, un grupo sulfonato o un resto de amonio;

25

- R^3 representa un grupo $COOR^5$; $CONR^5R^6$; CN;

30

- R^6 representa $[X]_p-R^7$; alquileo $C_1-C_6-SO_3Y$; alquileo $C_1-C_6-N(R^8)_3^+A^-$;

35

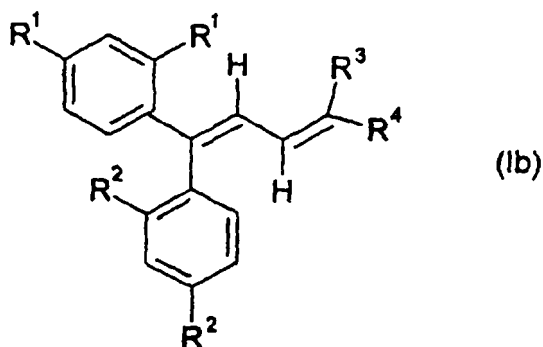
- Y representa hidrógeno, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Al^{3+} , $-N(R^9)_4^+$;

40

- p varía de 0 a 50.

4. Composición según la reivindicación 3, donde el compuesto de fórmula (I) es seleccionado entre los de la fórmula (Ib) siguiente:

45



50

55

60

donde el sistema diénico es de configuración Z,Z; Z,E; E,Z o E,E o mezclas de dichas configuraciones, y donde:

65

- R^1 y R^2 , idénticos o diferentes, representan hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_8 ; un radical alcoxi C_1-C_8 ;

- R^3 representa un grupo $COOR^5$; $CONR^5R^6$; CN;

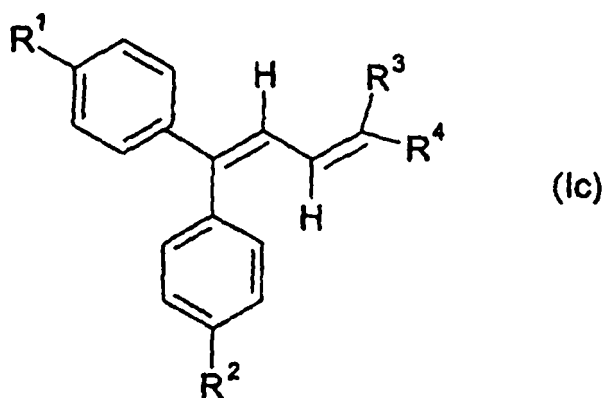
- R^4 representa un grupo $COOR^6$; $CONR^5R^6$;

- R^5 representa hidrógeno; $[X]_p-R^7$; alquileo $C_1-C_6-SO_3Y$; alquileo $C_1-C_6-N(R^8)_3^+A^-$;

ES 2 291 270 T3

- R⁶ representa [X]_p-R⁷; alquileo C₁-C₆-SO₃Y; alquileo C₁-C₆-N(R⁸)₃⁺A⁻;
- X representa un grupo -CH₂-CH₂-O-, -CH₂CH₂CH₂O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-;
- 5 - A representa Cl, Br, I, SO₄R⁹;
- Y representa hidrógeno, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, Al³⁺, -N(R⁸)₄⁺;
- R⁷, R y R⁹, idénticos o diferentes, representan hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₃, lineal o ramificado;
- 10 - p varía de 0 a 50.

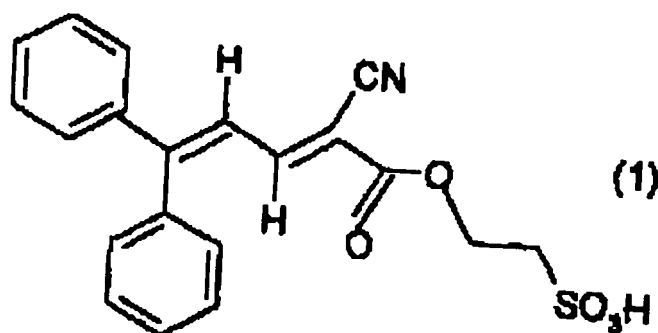
5. Composición según la reivindicación 4, donde el compuesto de fórmula (I) es seleccionado entre los que responden a la fórmula (Ic) siguiente:



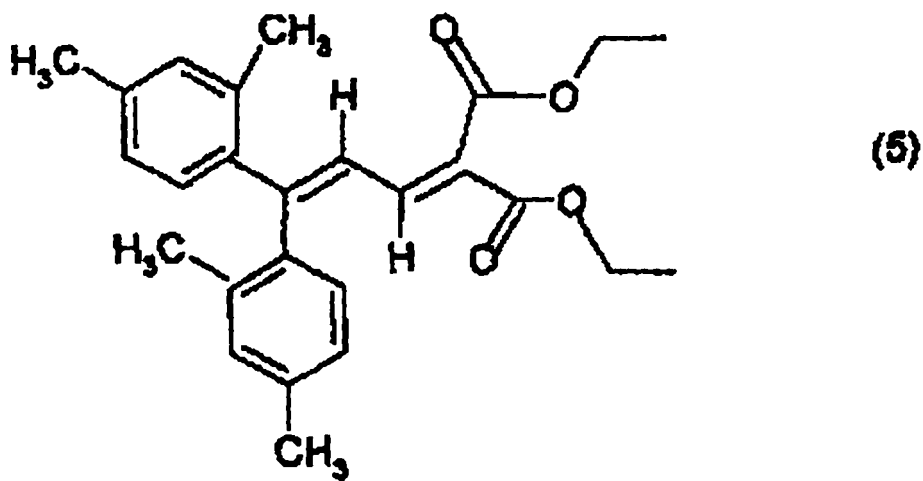
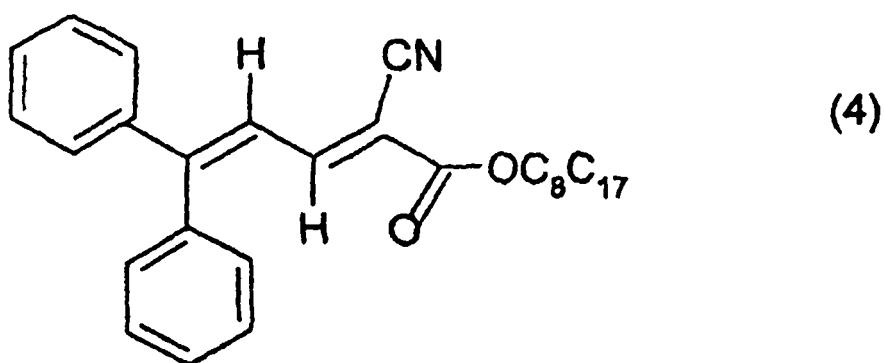
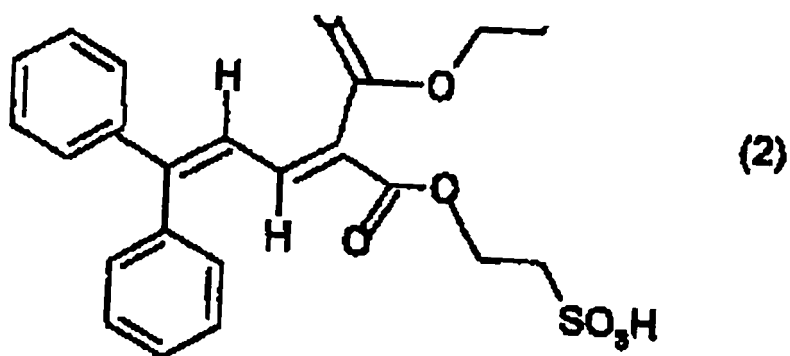
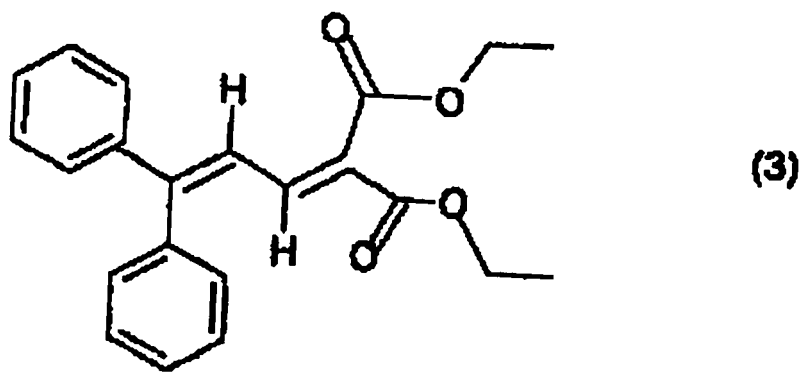
donde el sistema diénico es de configuración Z,Z; Z,E; E,Z o E,E o mezclas de dichas configuraciones, y donde:

- R¹ y R², idénticos o diferentes, representan hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₈ un radical alcoxi C₁-C₈;
- 35 - R³ representa un grupo COOR⁵; CONR⁵R⁶; CN;
- R⁴ representa un grupo COOR⁶; CONR⁵R⁶;
- 40 - R⁵ representa hidrógeno; [X]_p-R⁷; alquileo C₁-C₆-SO₃Y; alquileo C₁-C₆-N(R⁸)₃⁺A⁻;
- R⁶ representa [X]_p-R⁷; alquileo C₁-C₆-SO₃Y; alquileo C₁-C₆-N(R⁸)₃⁺A⁻;
- X representa un grupo -CH₂-CH₂-O-, -CH₂CH₂CH₂O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-;
- 45 - A representa Cl, Br, I, SO₄R⁹, Mg²⁺, Al³⁺;
- Y representa hidrógeno, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, Al³⁺, -N(R⁸)₄⁺;
- 50 - R⁷, R y R⁹ idénticos o diferentes, representan hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₃, lineal o ramificado;
- p varía de 0 a 50.

6. Composición según la reivindicación 4 ó 5, donde el compuesto de fórmula (I) es seleccionado entre los compuestos siguientes:

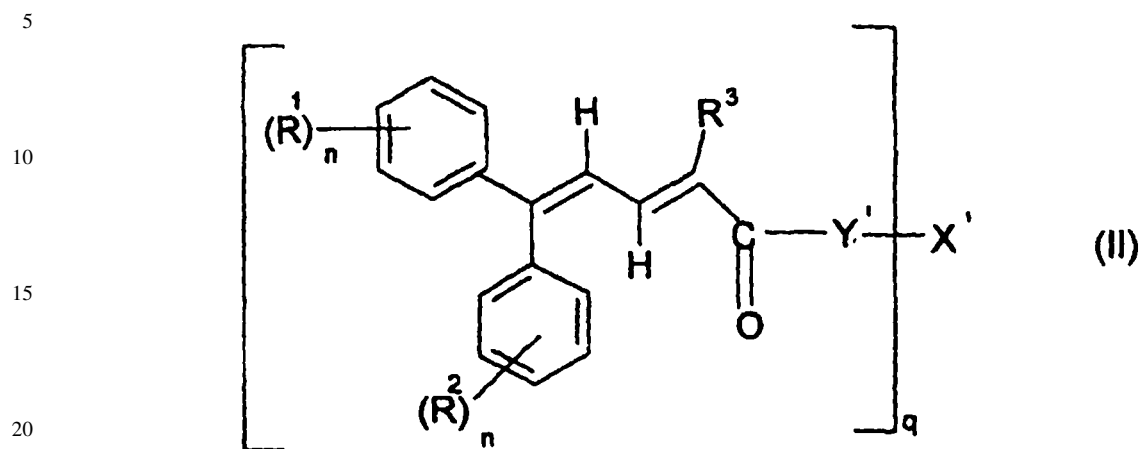


5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65



ES 2 291 270 T3

7. Composición según la reivindicación 1, donde el compuesto 4,4-diarilbutadieno es un oligómero que responde a la fórmula (II) siguiente:



25 donde el sistema diénico es de configuración Z,Z; Z,E; E,Z o E,E o mezclas de dichas configuraciones, y donde:

30 - R¹, R², R³ y n tienen los mismos significados indicados en la fórmula (I) en la reivindicación 2;

- Y' representa un grupo -O- o -NR¹⁰-;

35 - R¹⁰ representa hidrógeno; un radical alquilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado; un radical alquenilo C₂-C₁₀; un radical cicloalquilo C₃-C₁₀; un radical bicicloalquilo C₇-C₁₀; un radical cicloalquenilo C₃-C₁₀; un radical bicicloalquenilo C₇-C₁₀; un arilo; un heteroarilo;

40 - X' representa un resto de poliol lineal o ramificado, alifático o cicloalifático, que tiene de 2 a 10 grupos hidroxilo y de valencia q, pudiendo la cadena carbonada de dicho resto estar interrumpida por uno o varios átomos de azufre o de oxígeno; uno o varios grupos imina; uno o varios alquilimino C₁-C₄;

- q varía de 2 a 10.

45 8. Composición según la reivindicación 7, donde el compuesto de fórmula (II) es seleccionado entre aquéllos para los cuales:

- R¹ y R², idénticos o diferentes, representan hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₁₂; un radical alcoxi C₁-C₈; un sustituyente hidrosolubilizador seleccionado entre un grupo carboxilato, un grupo sulfonato o un resto de amonio;

50 - R³ representa un grupo COOR⁵; CONR⁵R⁶; CN; un radical cicloalquilo C₃-C₁₀; un radical bicicloalquilo C₇-C₁₀;

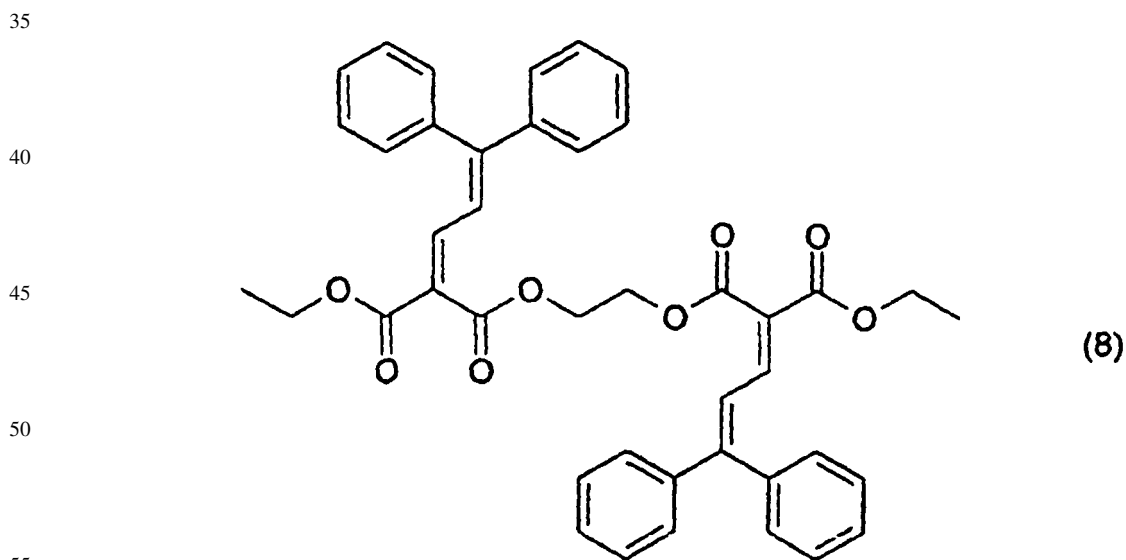
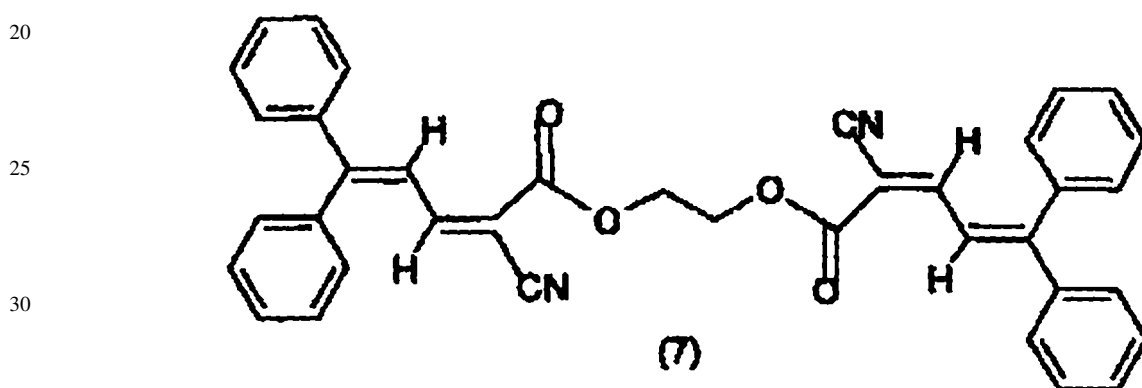
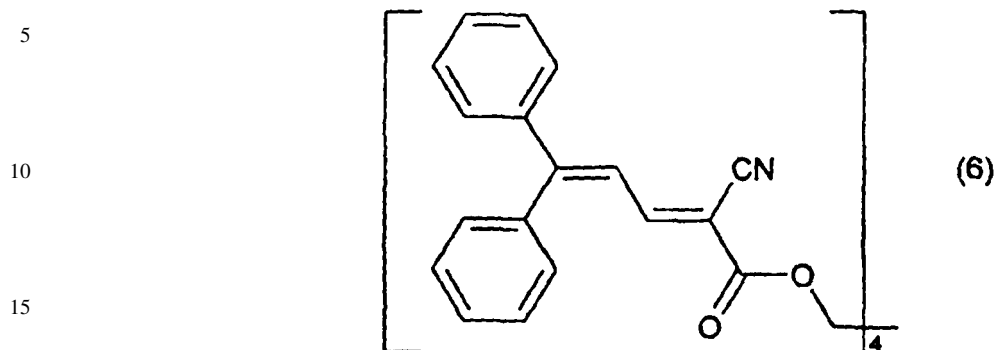
- R⁵ y R⁶, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado; un radical cicloalquilo C₃-C₁₀; un radical bicicloalquilo C₇-C₁₀; naftilo o fenilo eventualmente sustituido;

55 - X' representa un resto de poliol que tiene de 2 a 6 grupos hidroxilo y más particularmente de 2 a 4.

9. Composición según la reivindicación 8, donde el compuesto de fórmula (II) es seleccionado entre aquéllos para los cuales:

60 - X' representa un resto de etanol o de pentaeritrol.

10. Composición según la reivindicación 9, donde el compuesto de fórmula (II) es seleccionado entre los compuestos siguientes:



11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada** por seleccionar el derivado de dibenzoilmetano entre:

- 60
- el 2-metildibenzoilmetano
 - el 4-metildibenzoilmetano
 - el 4-isopropildibenzoilmetano

65

 - el 4-terc-butildibenzoilmetano
 - el 2,4-dimetildibenzoilmetano

ES 2 291 270 T3

- el 2,5-dimetildibenzoilmetano

- el 4,4'-diisopropildibenzoilmetano

5 - el 4,4'-dimetoxidibenzoilmetano

- el 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano

- el 2-metil-5-isopropil-4'-metoxidibenzoilmetano

10 - el 2-metil-5-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano

- el 2,4-dimetil-4'-metoxidibenzoilmetano

15 - el 2,6-dimetil-4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano.

12. Composición según la reivindicación 11, **caracterizada** por el hecho de que el derivado de dibenzoilmetano es el 4-(terc-butil)-4'-metoxidibenzoilmetano.

20 13. Composición según la reivindicación 12, **caracterizada** por el hecho de que el derivado de dibenzoilmetano es el 4-isopropildibenzoilmetano.

14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde el compuesto 4,4-diarilbutadieno está presente en contenidos que van del 0,5% al 15% en peso con respecto al peso total de la composición.

25 15. Composición según la reivindicación 14, donde el compuesto 4,4-diarilbutadieno está presente en contenidos que van del 1% al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

30 16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde el derivado del dibenzoilmetano está presente en contenidos que van del 0,5% al 15% en peso con respecto al peso total de la composición.

17. Composición según la reivindicación 16, donde el derivado del dibenzoilmetano está presente en contenidos que van del 1% al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

35 18. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizada** por contener además otros filtros orgánicos activos en el UV-A y/o el UV-B.

40 19. Composición según la reivindicación 16, donde el o los filtros UV orgánicos complementarios son seleccionados entre los antranilatos, los derivados salicílicos, los derivados del alcanfor, los derivados de la benzofenona, los derivados de β,β' -difenilacrilato, los derivados de benzotriazol, los derivados de benzalmalonato, los derivados de bencimidazol, las imidazolininas, los derivados bisbenzoazolilo, los derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA), los derivados de metilbis-(hidroxifenilbenzotriazol), los polímeros filtro y siliconas filtro y los dímeros derivados de α -alquilestireno.

45 20. Composición según la reivindicación 19, **caracterizada** por seleccionar el o los filtros UV orgánicos entre los compuestos siguientes:

- Salicilato de etilhexilo,

50 - Octocrileno,

- Ácido fenilbencimidazolsulfónico,

55 - Ácido tereftalilidencanforsulfónico,

- Benzofenona-3,

- Benzofenona-4,

60 - Benzofenona-5,

- 4-Metilbencilidenalcanfor,

65 - Fenildibencimidazoltetrasulfonato disódico,

- Anisotriazina,

ES 2 291 270 T3

- Etilhexiltriazona,
- Dietilhexilbutamidotriazona,
- 5 - la 2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de diisobutilo)-s-triazina,
- Metilenbisbenzotriazoliltetrametilbutilferol,
- Drometrisol trisiloxano

10 y sus mezclas.

21. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizada** por contener además pigmentos o nanopigmentos de óxidos metálicos, recubiertos o no.

15 22. Composición según la reivindicación 19, **caracterizada** por seleccionar dichos pigmentos o nanopigmentos entre los óxidos de titanio, de zinc, de hierro, de zirconio, de cerio y sus mezclas, recubiertos o no.

20 23. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, **caracterizada** por contener además al menos un agente de bronceado y/o de oscurecimiento artificial de la piel.

24. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, **caracterizada** por contener además al menos un adyuvante seleccionado entre los cuerpos grasos, los solventes orgánicos, los espesantes fónicos o no iónicos, los suavizantes, los antioxidantes, los agentes anti-radicales libres, los opacificantes, los estabilizadores, los emolientes, las siliconas, los α -hidroxiácidos, los agentes antiespumantes, los agentes hidratantes, las vitaminas, los agentes repelentes de insectos, los perfumes, los conservantes, los tensioactivos, los antiinflamatorios, los antagonistas de la sustancia P, las cargas, los polímeros, los propulsores, los agentes alcalinizantes o acidificantes y los colorantes.

25. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, **caracterizada** por tratarse de una composición protectora de la epidermis humana o de una composición antisolar y por presentarse en forma de una dispersión vesicular no fónica, de una emulsión, en particular de una emulsión de tipo aceite-en-agua, de una crema, de una leche, de un gel, de un gel crema, de una suspensión, de una dispersión, de un polvo, de un bastoncillo sólido, de una espuma o de un spray.

30 26. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, **caracterizada** por tratarse de una composición de maquillaje de las pestañas, de las cejas o de la piel y por presentarse en forma sólida o pastosa, anhidra o acuosa, de una emulsión, de una suspensión o de una dispersión.

35 27. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, **caracterizada** por tratarse de una composición destinada a la protección del cabello contra los rayos ultravioletas y por presentarse en forma de un champú, de una loción, de un gel, de una emulsión o de una dispersión vesicular no fónica.

40 28. Utilización de un compuesto 4,4-diarilbutadieno tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en una composición cosmética que contiene al menos un filtro UV del tipo derivado del dibenzoilmetano con el fin de mejorar la estabilidad frente a los rayos UV de dicho derivado del dibenzoilmetano, siendo la proporción en peso del compuesto 4,4-diarilbutadieno con respecto al derivado de dibenzoilmetano superior a 2,5 y no conteniendo dicha composición derivado de cinamato.

50

55

60

65