República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0904906-1 A2**

BRPI0904906A2

(22) Data de Depósito: 25/11/2009
(43) Data da Publicação: 03/11/2010
(RPI 2078)

(51) Int.Cl.:
A61K 8/35
A61K 8/42
A61K 8/25
A61Q 17/04

(54) Título: **COMPOSIÇÃO COSMÉTICA, PROCESSO PARA MELHORAR A ESTABILIDADE QUÍMICA DE PELO MENOS UM DERIVADO DE DIBENZOILMETANO E USO DE PELO MENOS UM COMPOSTO ÉSTER DE 2-PIRROLIDINONA 4-CARBÓXI**

(30) Prioridade Unionista: 08/12/2008 FR 0858335

(73) Titular(es): L OREAL

(72) Inventor(es): Hervé Richard, Xavier Marat

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO COSMÉTICA, PROCESSO PARA MELHORAR A ESTABILIDADE QUÍMICA DE PELO MENOS UM DERIVADO DE DIBENZOILMETANO E USO DE PELO MENOS UM COMPOSTO ÉSTER DE 2-PIRROLIDINONA 4-CARBOXI. A presente invenção trata de uma composição que compreende em um suporte cosmeticamente aceitável pelo menos um sistema que filtra UV, caracterizada pelo fato de compreender: (a) pelo menos um derivado do dibenzoilmetaflo e (b) pelo menos um composto éster de 2-pirrolidinona 4-carbóxi de fórmula (1) ilustrada no texto, na qual: R1 designa um radical alquila com C1-C2o, linear ou ramificado. R^2 designa alquila com C_1-C_{20}, linear ou ramificado que pode conter um ciclo com C_5-C_6, o radical fenila, o radical benzila ou o radical fenetila. A presente invenção trata igualmente de um processo de fotoestabilização diante de uma radiação, de pelo menos um derivado do dibenzoilmetano por uma quantidade eficaz de pelo menos um composto ditiolano de fórmula (1).

PI0904906-1

"COMPOSIÇÃO COSMÉTICA, PROCESSO PARA MELHORAR A ESTABILIDADE QUÍMICA DE PELO MENOS UM DERIVADO DE DIBENZOILMETANO E USO DE PELO MENOS UM COMPOSTO ÉSTER DE 2-PIRROLIDINONA 4-CARBÓXI"

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção trata de uma composição cosmética que contém a associação de pelo menos um filtro do tipo derivado do dibenzoilmetano e de pelo menos um composto éster de 2-pirrolidinona 4-carbóxi de fórmula (I) cuja definição será data a seguir.

A presente invenção trata igualmente de um processo de fotoestabilização diante da radiação de pelo menos um filtro do tipo derivado de dibenzoilmetano por um composto éster de 2-pirrolidinona-4-carbóxi particular de formula (I) cuja definição será dada a seguir.

A presente invenção trata também do uso de pelo menos um composto éster de 2-pirrolidinona 4-carbóxi particular de fórmula (I) em uma composição que compreende em um suporte cosmeticamente aceitável, pelo menos um derivado do dibenzoilmetano com a finalidade de melhorar a eficácia da referida composição em relação às radiações UV-A.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

É sabido que as radiações luminosas com comprimentos de onda compreendidos entre 280 nm e 400 nm permitem o escurecimento da epiderme humana e os raios com comprimentos de onda compreendidos entre 280 e 320 nm, chamados de UV-B, são conhecidas pelo fato de provocarem eritemas e queimaduras da pele que podem prejudicar o desenvolvimento do bronzeamento natural. Por esses motivos e por razões de ordem estética, existe uma demanda constante de meios para controlar esse bronzeamento natural a fim de controlar assim a cor da pele; convém portanto filtrar essa radiação UV-B.

É também sabido que os raios UV-A, com comprimentos de onda compreendidos entre 320 e 400 nm, que provocam o escurecimento da pele, são capazes de provocar uma alteração cutânea, em particular no caso de uma pele sensível ou de uma pele exposta continuamente à radiação solar. Os raios UV-A provocam em particular uma perda de elasticidade da pele e o aparecimento de rugas que conduzem a um envelhecimento prematuro. Eles favorecem o desencadeamento de uma reação eritematosa ou intensificam essa reação em alguns sujeitos e podem mesmo dar origem a reações fototóxicas ou fotoalérgicas. Assim, por motivos de ordem estética e cosmética, tais como preservar a elasticidade natural da pele, por exemplo, um número cada vez maior de pessoas deseja controlar o efeito da radiação UV-A em sua pele. Assim, é também desejável filtrar a radiação UV-A.

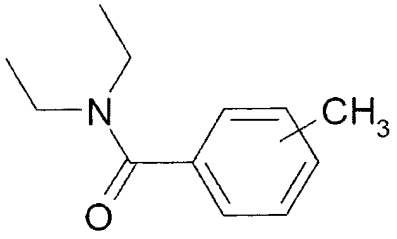
Com o objetivo de assegurar a proteção da pele e das matérias queratínicas contra a radiação UV, são geralmente usadas composições de filtros solares que compreendem filtros orgânicos que são ativos na faixa UV-A e na faixa UV-B. Esses filtros são, em sua maioria, lipossolúveis.

Nesse aspecto, uma família de filtros UV-A particularmente vantajosa é atualmente constituída pelos derivados do dibenzoilmetano, em particular o 4-ter-butil-4'-metoxidibenzoil metano, que apresentam de fato um bom poder de absorção intrínseca. Esses derivados do dibenzoilmetano, que são agora produtos bem conhecidos em si como filtros ativos na faixa UV-A estão descritos em particular nos pedidos de patentes francesas FR-A-2326405 e FR-A-2440933, bem como no pedido de patente européia EP-A-0-114607; o 4-ter-butil-4'-metoxidibenzoil metano é atualmente comercializado sob a marca comercial "Parsol 1879®" pela DSM Nutritional Products.

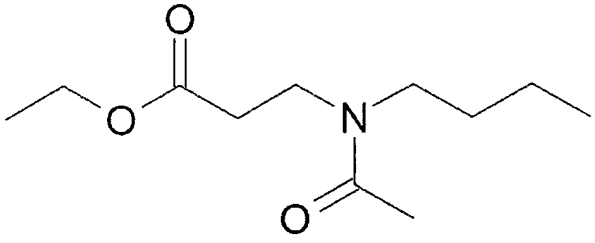
Infelizmente, revelou-se que os derivados do dibenzoilmetano são produtos relativamente sensíveis à radiação ultravioleta (sobretudo UV-A), ou seja, mais precisamente, eles apresentam uma tendência desagradável de se

degradar mais ou menos rapidamente sob a ação dessa radiação. Assim, essa falta substancial de estabilidade fotoquímica dos derivados do dibenzoilmetano diante da radiação ultravioleta à qual eles se destinam por natureza a ser submetidos, não permite garantir uma proteção constante durante uma exposição solar prolongada, de modo que o usuário deve recorrer a que aplicações constantes em intervalos de tempo regulares e próximos, a fim de obter uma proteção eficaz da pele contra os raios UV.

É sabido que na patente EP717982 os compostos amidados têm um efeito fotoestabilizador sobre os derivados do dibenzoilmetano e mais particularmente os óleos amidados N,N-dissubstituídos como o composto N,N-dietil-3-metilbenzamida de estrutura:



ou o N-butil, N-acetilaminopropionato de etila de fórmula:



como o produto vendido com a denominação comercial R3535 pela Merck. Esses óleos amidados foram descritos em particular no documento US2007141014 como solventes em formulações cosméticas de ativos dificilmente solúveis nos óleos como os filtros UV, os derivados de flavona, os derivados de cromona, as ariloximas e os parabenos.

Entretanto, essa estabilização é obtida em presença de 20 a 30% desse último composto o qual apresenta um poder solvente elevado para a totalidade das matérias usadas para realizar as formulações o que tem por

consequência traduzir-se por uma desestabilização das composições, tornado impróprias para o uso as composições que contêm essa associação.

São também conhecidas através da patente US 6,528,068 composições solares que compreendem óleos amidados que são ésteres de ácido N-acil-aminado neutros que compreendem um grupo acila de cadeia longa linear ou ramificada com C_6-C_{22} como o N-lauroilsarcosinato de isopropila (Eldew SL-205 da Ajinomoto) associadas a filtros orgânicos UV dificilmente solúveis nos óleos habitualmente utilizados nas formulações solares. A associação desses óleos amidados com um derivado de dibenzoilmetano como o 4-ter-butil-4'-metoxidibenzoil metano não permite obter uma fotoestabilidade de dibenzoilmetano plenamente satisfatória.

A fotoestabilização dos derivados do dibenzoilmetano diante da radiação UV por compostos amidados constitui portanto, atualmente, um problema que não foi ainda resolvido de modo completamente satisfatório.

A Depositante revela agora de modo surpreendente que associando aos derivados do dibenzoilmetano mencionados acima, um composto éster de 2-pirrolidinona 4-carbóxi particular de fórmula (I) que será definido mais adiante detalhamente, é possível melhorar ainda mais, de modo substancial e admirável, a estabilidade fotoquímica (ou fotoestabilidade) desses mesmos derivados do dibenzoilmetano e sua eficácia no UV-A. As composições que contêm essa associação conduzem igualmente após aplicação a uma distribuição mais homogênea do filtro dibenzoilmetano.

Essas revelações constituem a base da presente invenção.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

Assim, de acordo com um dos objetos da presente invenção, é proposta uma composição que compreende em um suporte cosmeticamente aceitável pelo menos um sistema que filtra UV, caracterizado pelo fato dela compreender:

(a) pelo menos um derivado do dibenzoilmetano e

(b) pelo menos um composto éster de 2-pirrolidinona 4-carbóxi de fórmula (I) cuja definição será dada a seguir.

Outro aspecto da presente invenção trata igualmente de um processo para melhorar a estabilidade química diante da radiação UV de pelo menos um derivado do dibenzoilmetano que consiste em associar ao referido derivado de dibenzoilmetano uma quantidade eficaz de pelo menos um composto éster de 2-pirrolidinona-4-carbóxi de fórmula (I) cujas definições serão dadas a seguir.

A presente invenção tem igualmente por objeto o uso de pelo menos um composto éster de 2-pirrolidinona 4-carbóxi de fórmula (I) em uma composição que compreende em um suporte cosmeticamente aceitável, pelo menos um derivado do dibenzoilmetano com a finalidade de melhorar a eficácia da referida composição em relação aos raios UV-A.

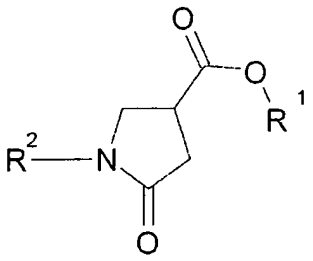
Mais características, aspectos e vantagens da presente invenção aparecerão mais claramente na descrição detalhada feita a seguir.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Por "cosmeticamente aceitável", entende-se compatível com a pele e/ou seus fâneros, que apresenta uma cor, um odor e um toque agradáveis e que não gere desconfortos inaceitáveis (picadas, repuxamentos, vermelhidões) suscetíveis de dissuadir a consumidora a usar essa composição.

Por "quantidade eficaz", entende-se uma quantidade suficiente para obter uma melhora notável e significativa da fotoestabilidade do ou dos derivados do dibenzoilmetano na composição cosmética. Essa quantidade mínima de composto éster 2-pirrolidiona 4-carbóxi de fórmula (I), que pode variar de acordo com a natureza do suporte adotado para a composição, pode ser determinada sem nenhuma dificuldade por meio de um teste clássico de medida de fotoestabilidade, tal como o que é dado nos exemplos a seguir.

Os compostos ésteres de 2-pirrolidinona 4-carbóxi de acordo com a presente invenção são escolhidos entre os que correspondem à fórmula geral (I) indicada a seguir:



(I)

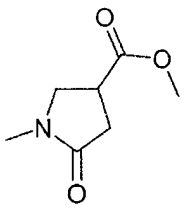
na qual:

R^1 designa um radical alquila com C_1-C_{20}, linear ou ramificado.

R^2 designa um radical alquila com C_1-C_{20}, linear ou ramificado que pode conter um ciclo com C_5-C_6, o radical fenila, o radical benzila ou o radical fenetila.

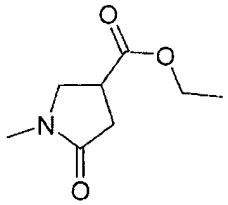
Na fórmula (I), entre os grupos alquilas, podem ser citados em particular os grupos metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, iso-butila, terc-butila, n-octila, etila-2-hexila, dodecila, hexadecila, ciclo-hexila ou metila ciclo-hexila.

Entre os compostos de fórmula (I), serão mais particularmente utilizados os produtos (a) a (oo) indicados a seguir:



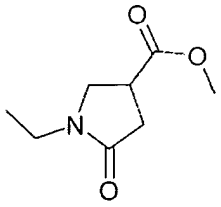
(a)

RN=59857-86-2



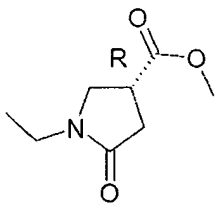
(b)

RN=10080-92-9



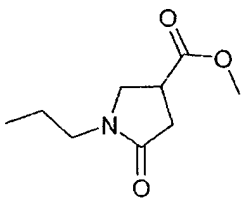
(c)

RN=100911-29-3



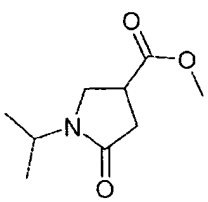
(d)

R=428518-32-5



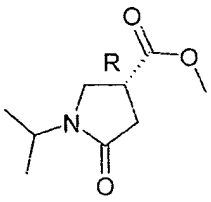
(e)

RN=102943-44-2



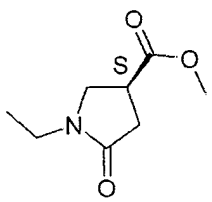
(f)

RN=59857-84-0



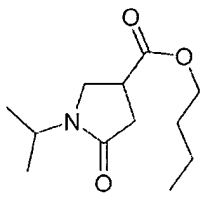
(g)

RN=428518-33-6



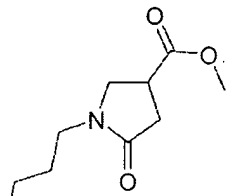
(h)

R=443304-01-6



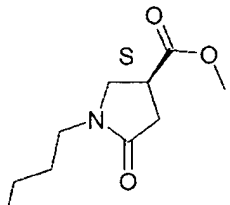
(i)

RN=100453-61-0



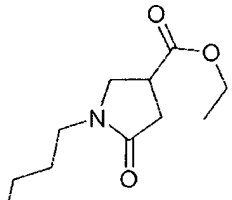
(j)

RN=59857-87-3



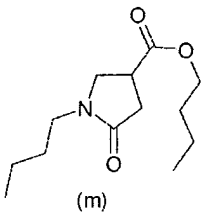
(k)

RN=428518-34-7

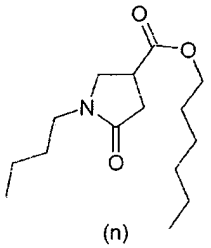


(l)

RN=192717-78-5

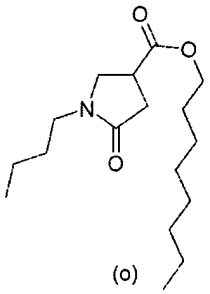


(m)



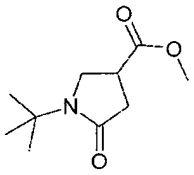
(n)

RN=856637-16-6



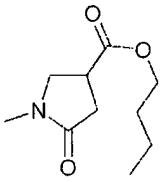
(o)

RN=101572-83-2



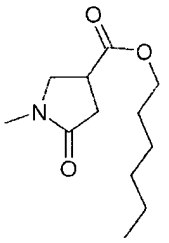
(p)

RN=59857-85-1

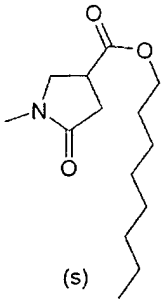


(q)

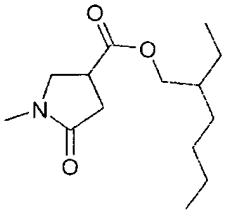
RN=593253-22-6



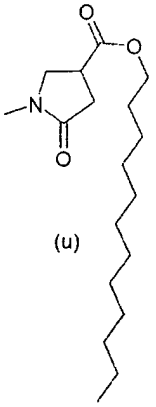
(r)



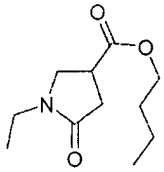
(s)



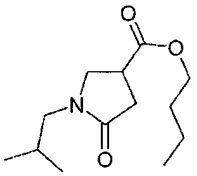
(t)



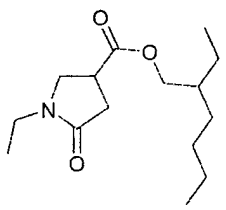
(u)



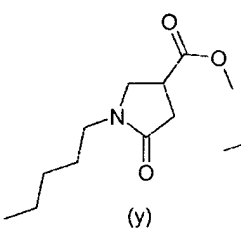
(v)



(w)

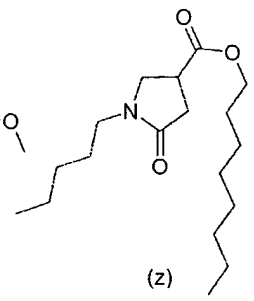


(x)



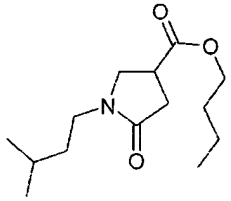
(y)

RN=147452-59-3



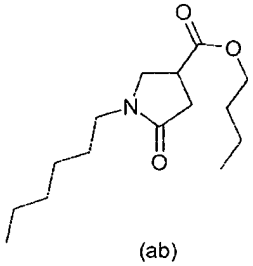
(z)

RN=101881-20-3



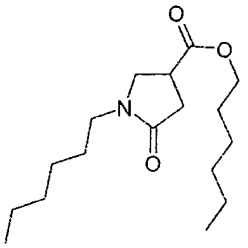
(aa)

RN=100878-04-4



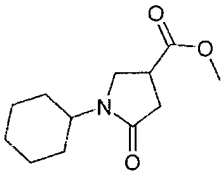
(ab)

RN=856636-64-1



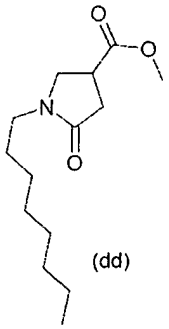
(bb)

RN=856636-64-1



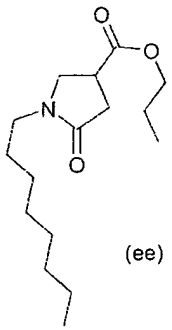
(cc)

RN=100252-83-3



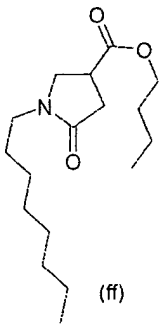
(dd)

RN=106783-22-6



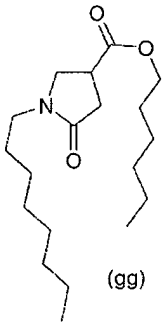
(ee)

RN=66397-80-6



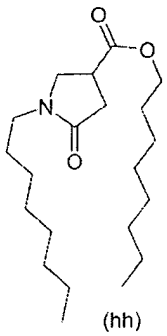
(ff)

RN=101572-84-3



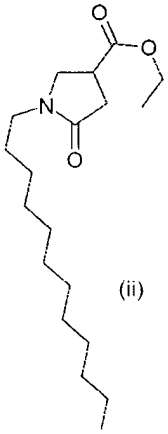
(gg)

RN=102180-23-4

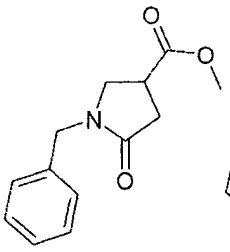


(hh)

RN=102180-23-4

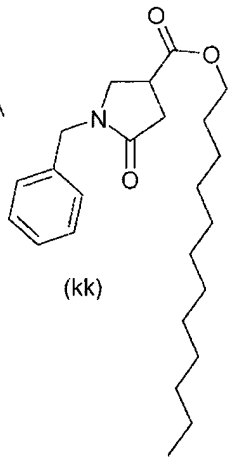


(ii)

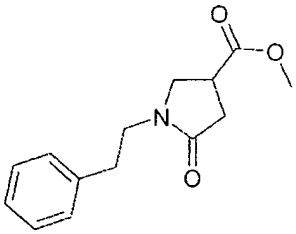


(jj)

RN=51535-00-3

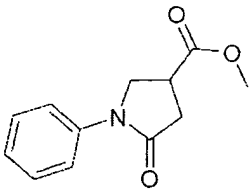


(kk)



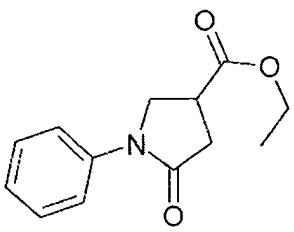
(ll)

RN=100718-54-5



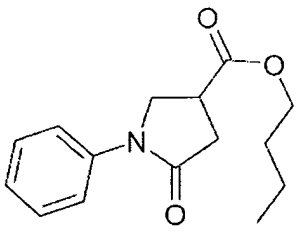
(mm)

RN=64320-92-9



(nn)

RN=91957-98-1



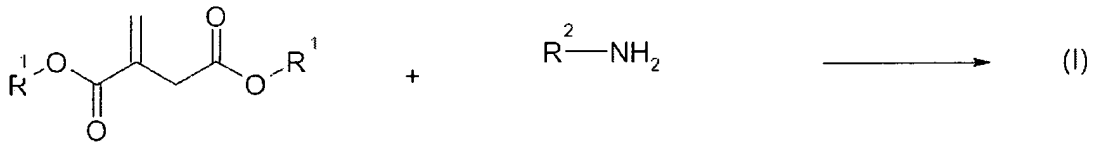
(oo)

RN=101105-62-8

São particularmente preferidos os composto (j), (l), (m) e (n).

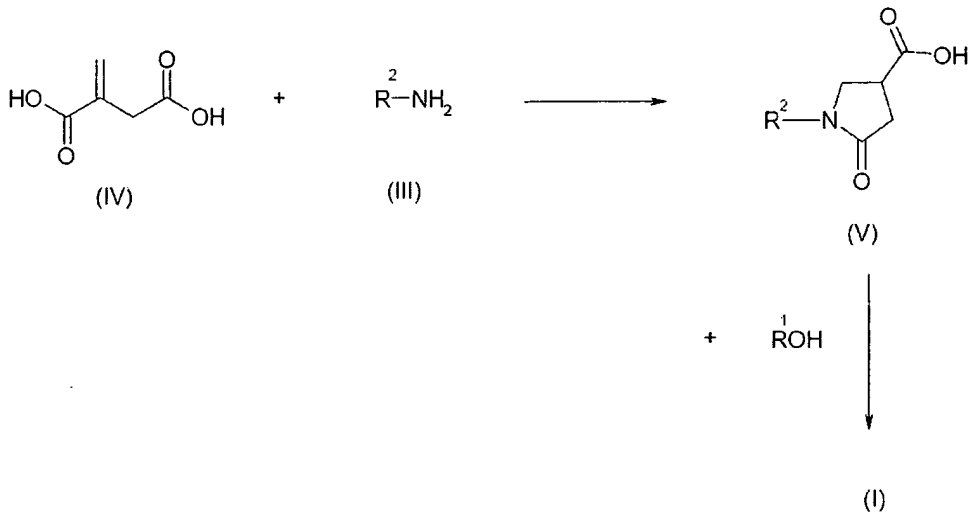
Os derivados de fórmula (I), cujas sínteses estão descritas nos seguintes artigos: J. Org. Chem, 26, páginas 1519-24 (1961); Tetrahedron Asymmetric, 12 (23), páginas 3241-9 (2001); J. Industrial & Engineering Chem, 47, páginas 1572-8 (1955); J. Am. Chem. Soc., 60, páginas 402-6 (1938); e nas patentes EP 0069512, US 2811496 (1955), US 2826588, US 3136620, FR 2290199 e FR 2696744 podem ser facilmente obtidos:

- quer pela condensação de um diéster do ácido itacônico de fórmula (II) com uma amina primária de fórmula (III), com ou sem solvente a uma temperatura compreendida entre 20°C e 150°C de acordo com o seguinte esquema:



(II) (III) (I)

- quer em duas etapas a partir do ácido itacônico de fórmula (IV) por condensação com a amina primária de fórmula (III) em presença de um solvente ou não para dar o ácido intermediário de fórmula (V) seguido de uma esterificação desse ácido de fórmula (V) em presença de um excesso de álcool de fórmula (VI) de acordo com o seguinte esquema:



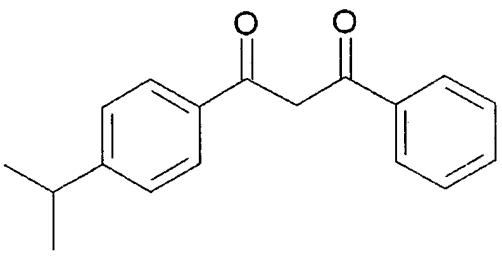
(IV) (III) (V) (I)

Os compostos ésteres de 2-pirrolidinona 4-carbóxi de fórmula (I) de acordo com a presente invenção estão de preferência presentes nas composições em teores de 0,01 a 20% em peso e mais preferencialmente de 0,1 a 10% em peso em relação ao peso total da composição.

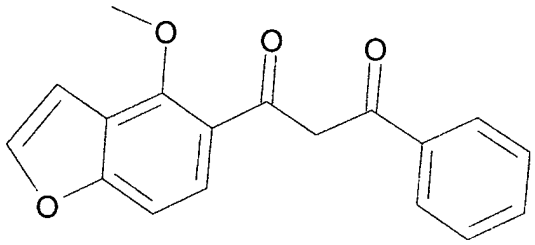
Entre os derivados do dibenzoilmetano, podem ser citados, de modo não limitativo:

- o 2-metildibenzoilmetano;
- o 4-metildibenzoilmetano;
- o 4-isopropildibenzoilmetano;
- o 4-terc-butildibenzoilmetano;
- o 2,4-dimetildibenzoilmetano;
- o 2,5-dimetildibenzoilmetano;
- o 4,4'-diisopropildibenzoilmetano;
- o 4,4'-dimetoxidibenzoilmetano;
- o 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano;
- o 2-metil-5-isopropil-4'-metoxidibenzoilmetano;
- o 2-metil-5-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano;
- o 2,4-dimetil-4'-metoxidibenzoilmetano;
- o 2,6-dimetil-4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano.

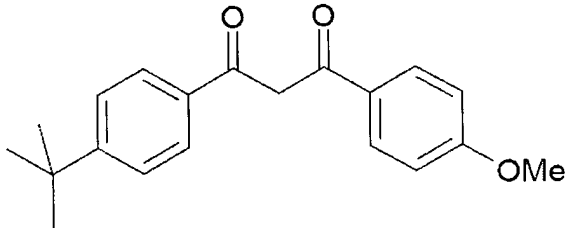
Entre os derivados de dibenzoilmetano mencionados acima, será utilizado em particular o 4-isopropil-dibenzoilmetano, vendido com o nome comercial de "Eusolex 8020" pela Merck, e que corresponde à seguinte fórmula:



Pode também ser citado o 1-(4-metóxi-1-benzofuran-5-il)-fenilpropano-1,3-diona, proposto à venda pela Quest com o nome de Pongamol de fórmula:

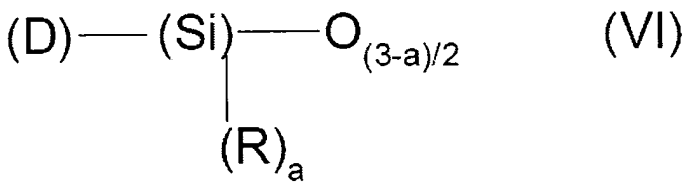


Prefere-se mais particularmente usar o 4-(terc-butil)-4'-metóxi dibenzoilmetano ou butil metóxi dibenzoilmetano proposto à venda com a denominação comercial "Parsol 1789" pela DSM Nutritional Products; esse filtro corresponde a seguinte fórmula:



O derivado ou os derivados de dibenzoilmetano podem estar presentes nas composições de acordo com a presente invenção em teores que variam de preferência de 0,01% e 20% em peso, e mais preferencialmente 0,1% a 6% em peso em relação ao peso total da composição.

De acordo com uma forma particularmente preferida da presente invenção, será utilizado nas composições da presente invenção ainda um composto s-triazina siliciado e substituído por dois grupos aminobenzoatos ou aminobenzoamidas de fórmula geral (VI) indicadas a seguir ou uma de suas formas tautoméricas:



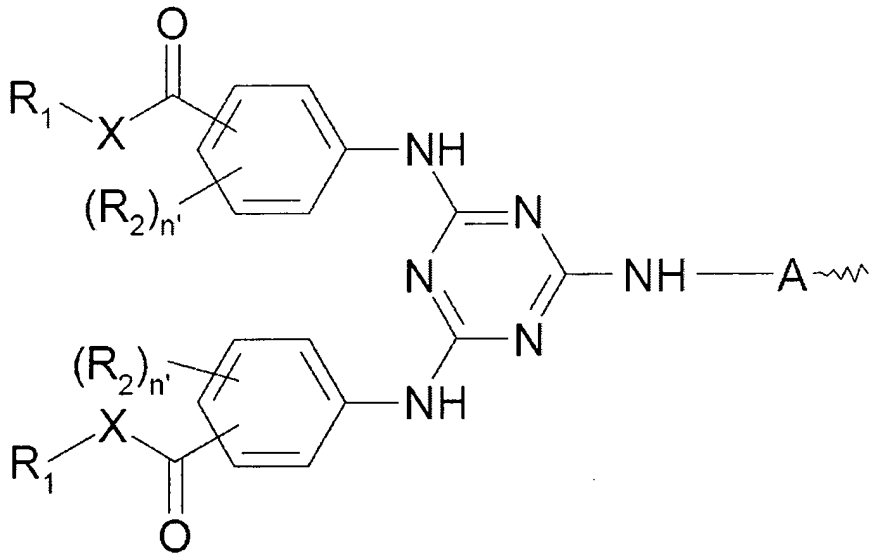
na qual:

- R, idênticos ou diferentes, representam um radical alquila com C_1-C_{30}, linear ou ramificado e eventualmente halogenado ou insaturado, um radical arila com C_6-C_{12}, um radical alcóxi com C_1-C_{10}, um radical hidróxi ou o grupo trimetilsililóxi;

- a = 0 a 3; além das unidades de fórmula $-A-(Si)(R)_a(O)_{(3-a)/2}$, o organossiloxano pode comportar unidades de fórmula: $(R)_b-(Si)(O)_{(4-b)2}$ nas quais:

R possui o mesmo significado que na formula (II), b = 1, 2 ou 3;

- o grupo (D) designa um composto s-triazina de fórmula (VII) indicada a seguir:



(VII)

na qual:

- X representa -O- ou $-NR_3$, em que R_3 representa hidrogênio ou um radical alquila com C_1-C_5;

- R_1 representa um radical alquila com C_1-C_{30}, linear ou ramificado que é eventualmente insaturado e que pode conter um átomo de silício, um grupo cicloaquila com C_5-C_{20}, eventualmente substituído por 1 a 3 radicais alquila com C_1-C_4, lineares ou ramificados, o grupo $-(CH_2CHR_4-O)_mR_5$ ou o

grupo $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-R_6$;

- R_4 representa hidrogênio ou metila; o grupo $(C=O)XR_1$, que pode estar na posição orto, meta ou para do grupo amino;

- R_5 representa hidrogênio ou um grupo alquila com C_1-C_8;

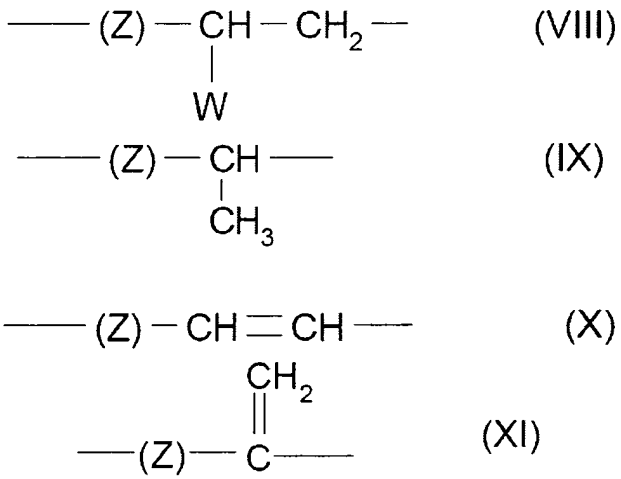
- R_6 representa hidrogênio ou um grupo alquila com C_4-C_8,

- m é um número inteiro que varia de 2 a 20;

- n' = 0 a 2;

- R_2, idênticos ou diferentes, representam um radical hidróxi, um radical alquila com C_1-C_8, linear ou ramificado, um radical alcóxi com C_1-C_8; dois R_2 adjacentes de um mesmo ciclo aromático podem formar juntos um grupo alquilideno dióxi no qual o grupo alquilideno contém 1 a 2 átomos de carbono;

- A é um radical divalente escolhido entre metileno, $-[CH(Si(CH_3)_3]-$, etileno ou um grupo que possui uma das fórmulas (VIII), (IX), (X) ou (XI) indicadas a seguir:



(VIII)

(IX)

(X)

(XI)

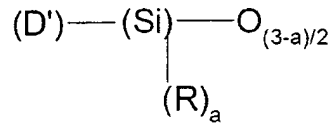
nas quais:

- Z é um dirradical alquileno com C_1-C_{10}, linear ou ramificado, saturado ou insaturado eventualmente substituído por um radical hidroxila ou oxigênios e que pode eventualmente conter um grupo amino;

- W representa um átomo de hidrogênio, um radical hidroxila ou

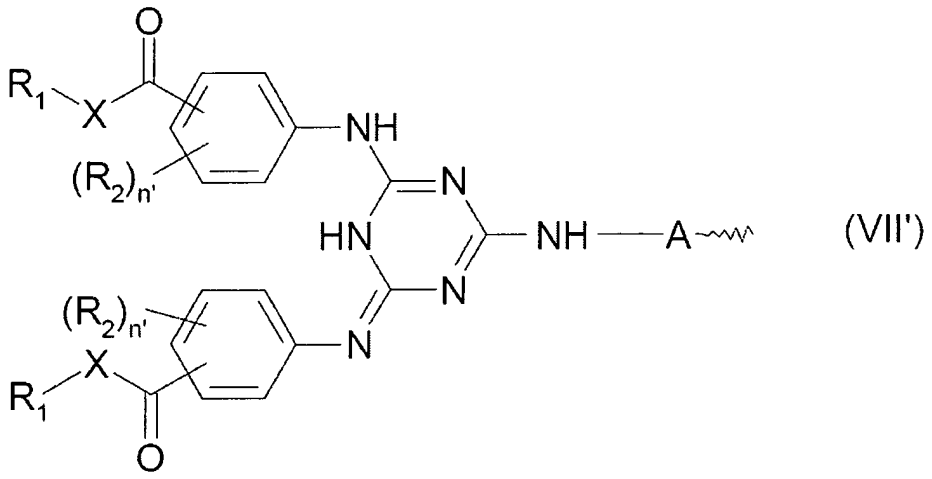
um radical alquila com C_1-C_8, linear ou ramificado, saturado ou insaturado.

Deve-se notar que os derivados de fórmula (VI) podem ser usados em suas formas tautoméricas e mais particularmente em suas formas tautoméricas e mais particularmente na seguinte forma tautomérica de fórmula (VI') indicada a seguir:



(VI')

na qual o grupo (D') designa um composto s-triazina de fórmula (VII') indicada a seguir:



(VII')

Os derivados de s-triazina preferenciais são escolhidos entre aqueles para os quais na fórmula (VII) ou (VII') pelo menos uma, de preferência a totalidade das características indicadas a seguir estão presentes:

R é metila;

a = 1 ou 2;

X = O;

R_1 é um radical com C_4-C_5;

n' = 0

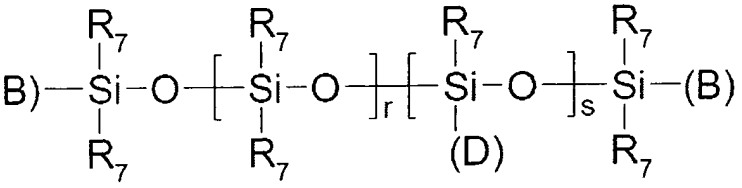
O grupo (C=O)XR_1 está na posição para em relação ao grupo amino;

Z = CH_2-

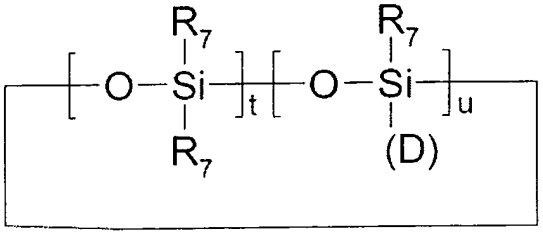
W = H

De modo preferido, os compostos s-triazina da presente invenção são representados pelas fórmulas (VIa), (VIb) ou (VIc) indicadas a seguir:

(VIa)



(VIb)



(VIc) $(D)\text{-}Si(R_8)_3$

nas quais:

- (D) corresponde à fórmula (VII) tal como definida acima;

- R_7, idênticos ou diferentes, são escolhidos entre os radicais alquila lineares ou ramificados com C_1-C_{20}, fenila, 3,3,3-trifluoropropila e trimetilsililóxi ou o radical hidróxi;

- R_8, idênticos ou diferentes, são escolhidos entre os radicais alquilas e alcenilas, lineares ou ramificados com C_1-C_{20}, os radicais hidróxi ou fenila,

-(B), idênticos ou diferentes, são escolhidos entre os radicais R_7 e o radical (D);

- r é um número inteiro que varia entre 0 e 200 inclusivamente;

- s é um número inteiro que varia 0 a 50 e se s = 0, pelo menos um dos dois símbolos (B) designa (D);

- u é um número inteiro que varia de 1 a 10;

- t é um número inteiro que varia de 0 a 10, devendo ficar claro

que t + u é igual ou superior a 3 bem como suas formas tautoméricas.

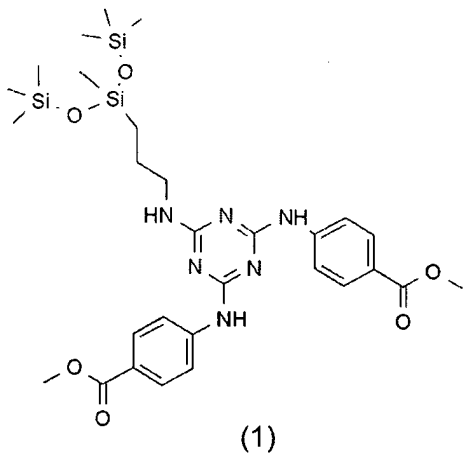
Os diorganossiloxanos lineares de fórmula (VIa) são particularmente preferidos.

Os diorganossiloxanos lineares ou cíclicos de fórmula (VIa) ou (VIb) que pertencem ao âmbito da presente invenção são oligômeros ou polímeros estatísticos que possuem pelo menos uma, de preferência todas, as seguintes características:

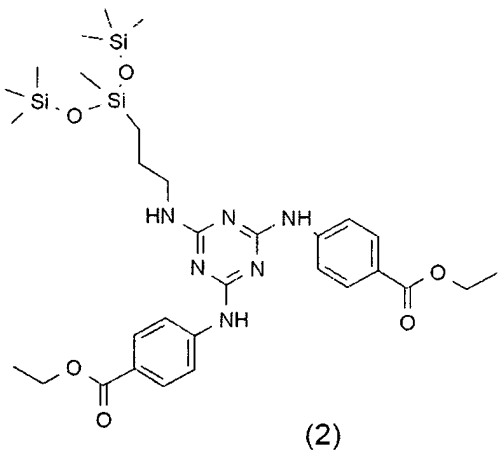
- R_7 é um radical alquila ou o radical hidróxi;

- B é preferencialmente metila (caso dos compostos lineares de fórmula (Va)).

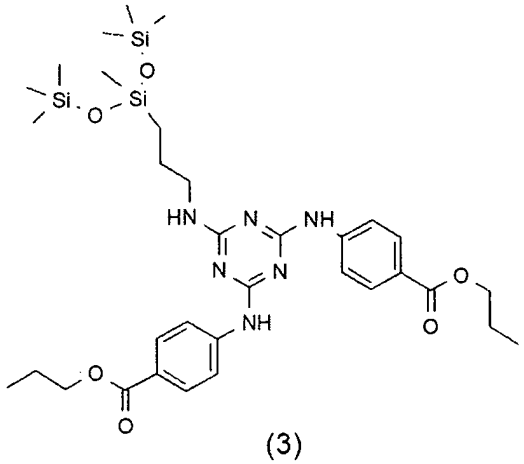
Como exemplos de compostos de fórmula (VI) particularmente preferidos, podem ser citados os compostos de fórmulas (1) a (26) indicados a seguir bem como suas formas tautoméricas:



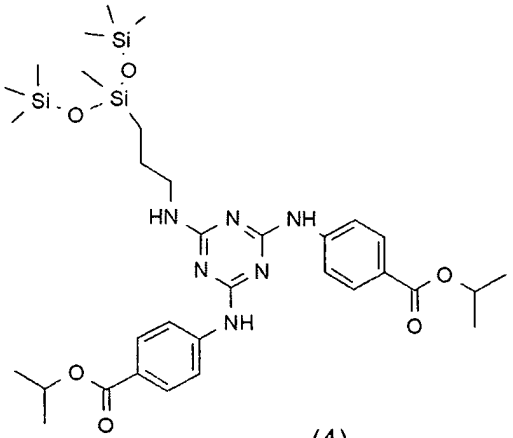
(1)



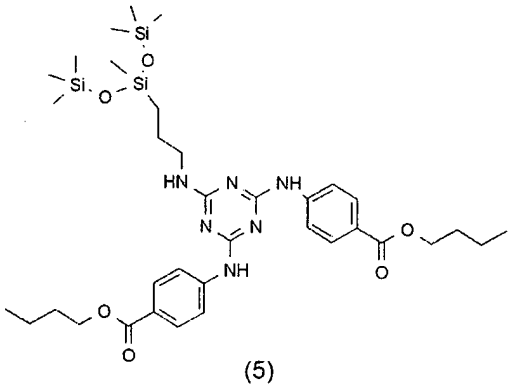
(2)



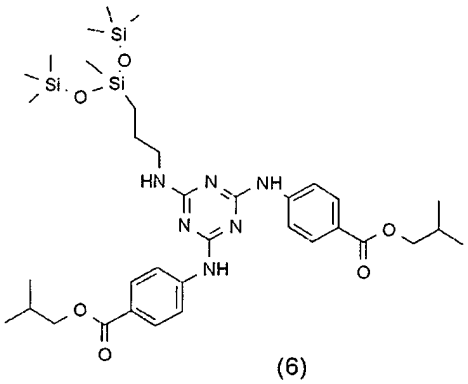
(3)



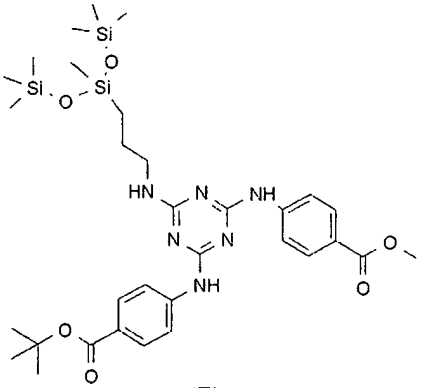
(4)



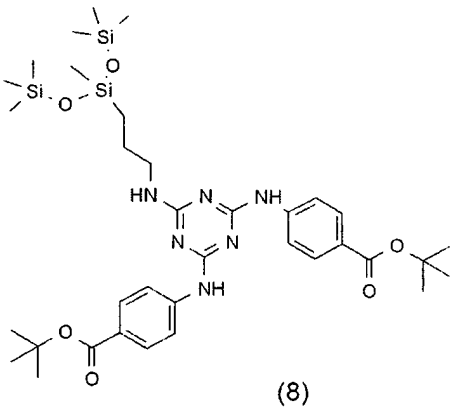
(5)



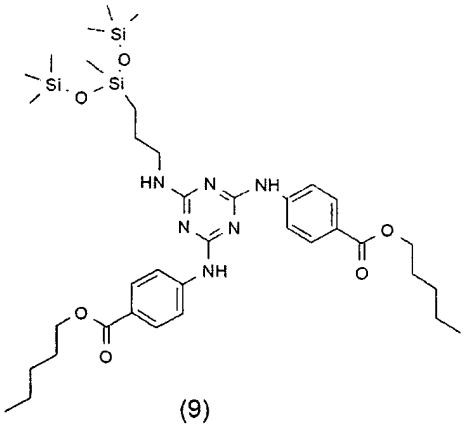
(6)



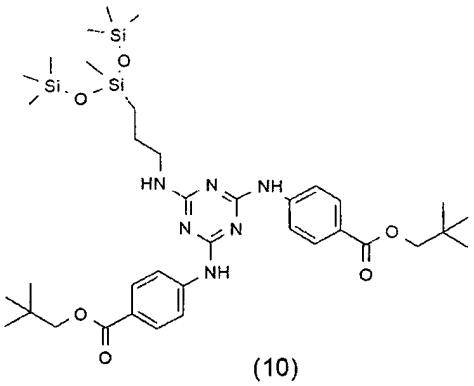
(7)



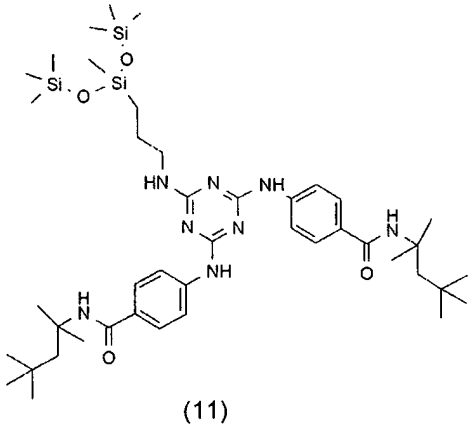
(8)



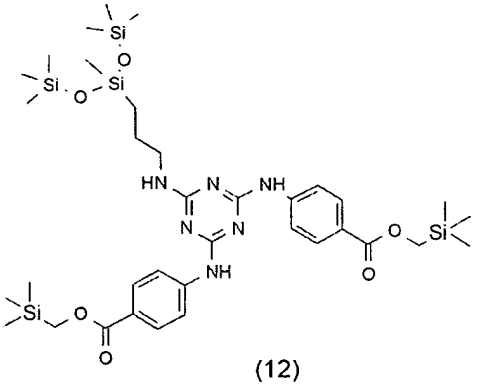
(9)



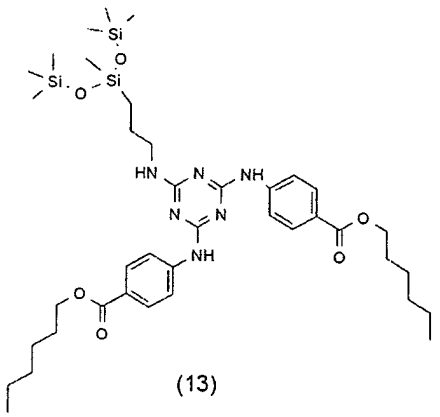
(10)



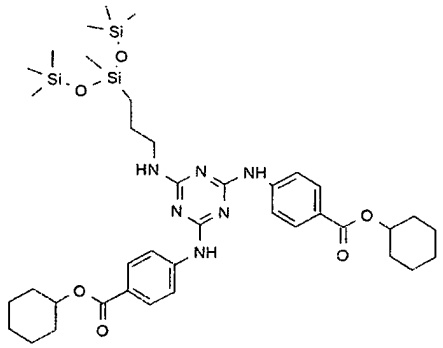
(11)



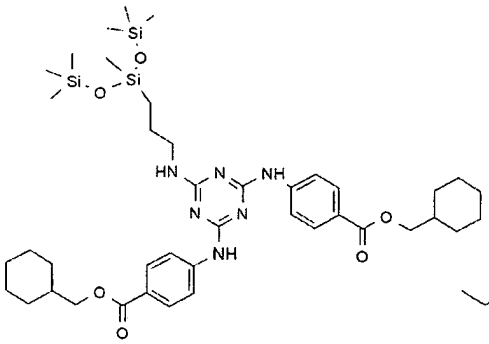
(12)



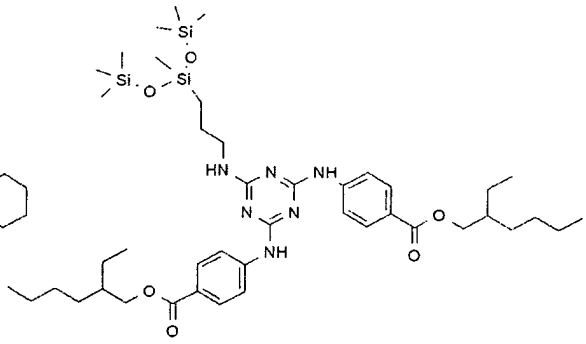
(13)



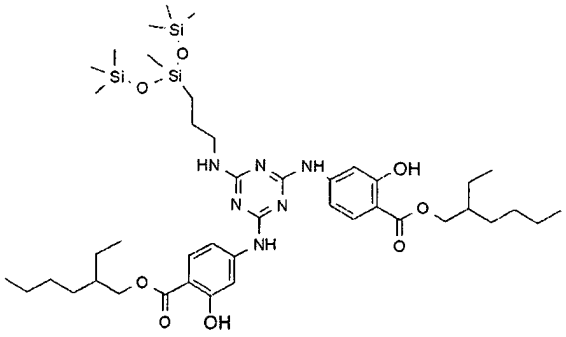
(14)



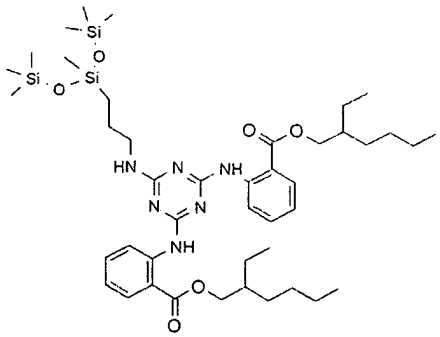
(15)



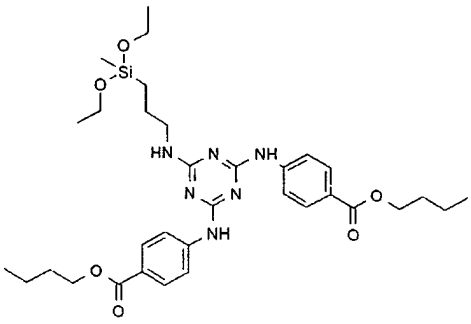
(16)



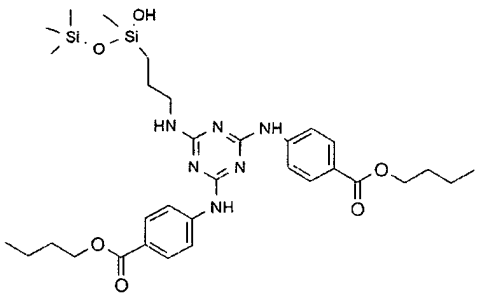
(17)



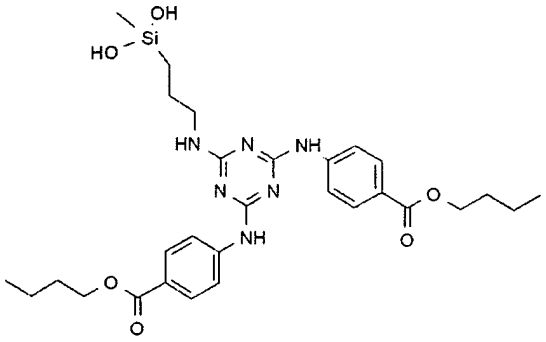
(18)



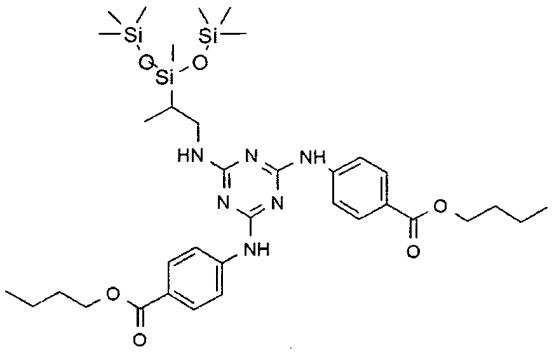
(19)



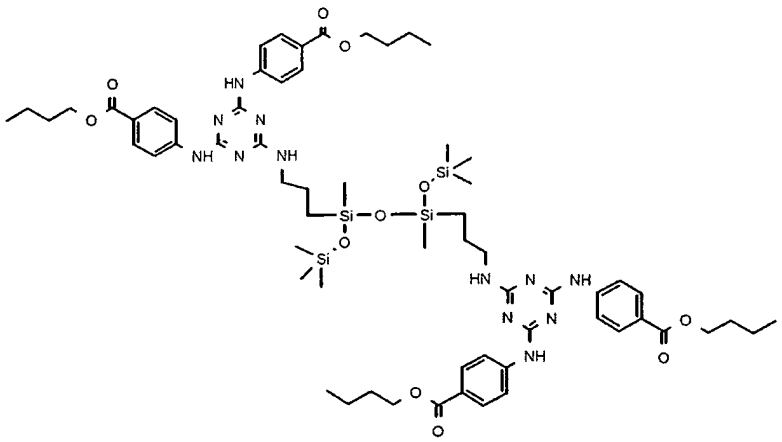
(20)



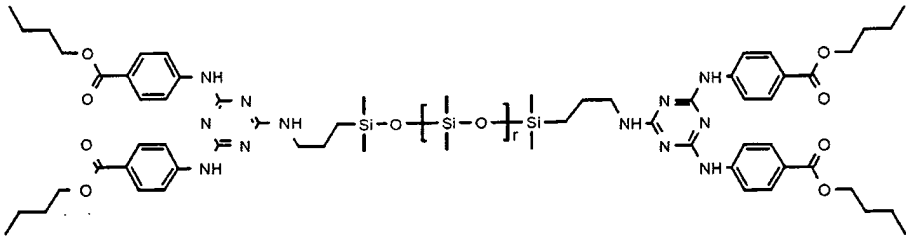
(21)



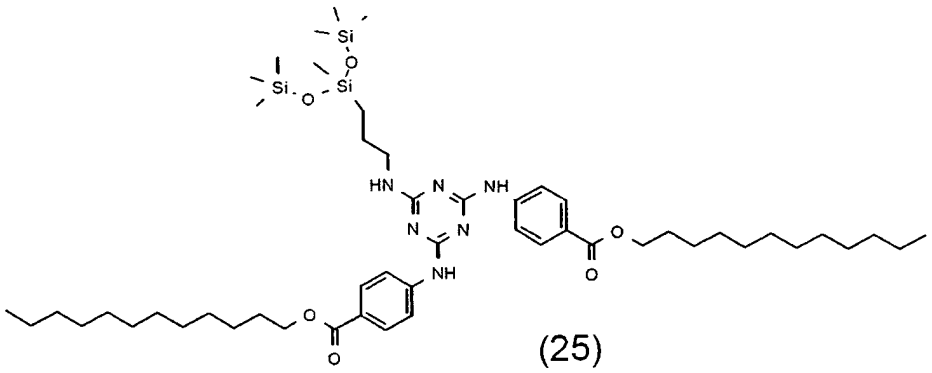
(22)



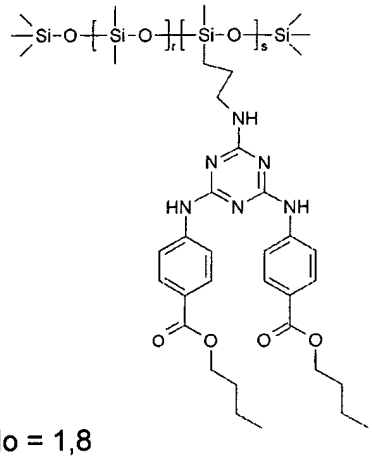
(23)



(24) r sendo = 8,1



(25)

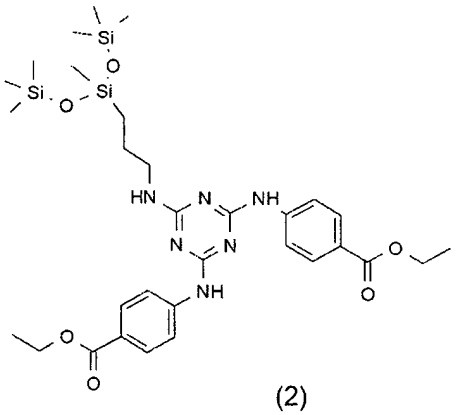


(26)

r sendo = 9 e sendo = 1,8

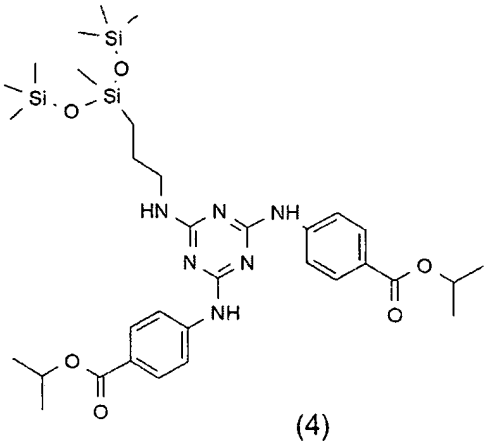
Serão mais particularmente utilizados, os compostos escolhidos entre:

- a 2,4-bis(4'-aminobenzoato de etila)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]dissiloxanil}propil)amino]-s-triazina de fórmula (2):



(2)

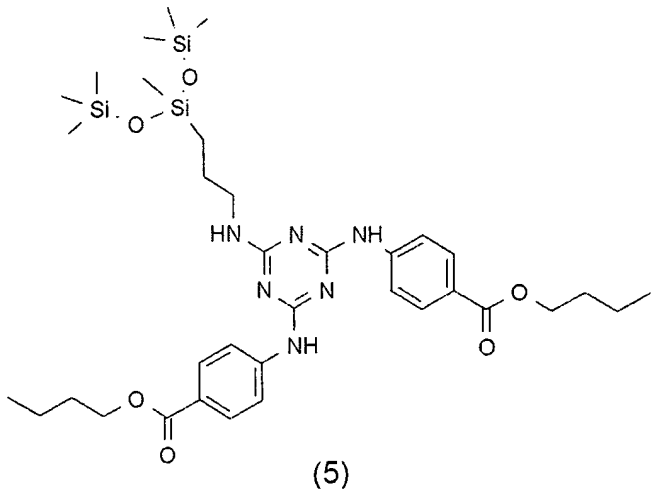
- a 2,4-bis(4'-aminobenzoato de isopropila)-6-[(3-(1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]dissiloxanil}propil)amino]-s-triazina de fórmula (4)



(4)

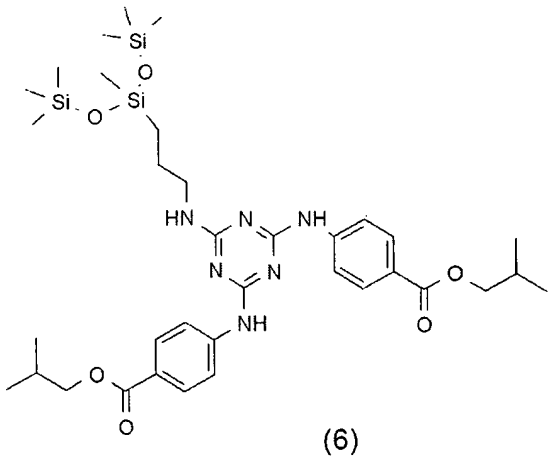
- a 2,4-bis(4'-aminobenzoato de n-butila)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-

1-[(trimetilsilil)oxi]dissiloxanil}propil)amino]-s-triazina de fórmula (5)



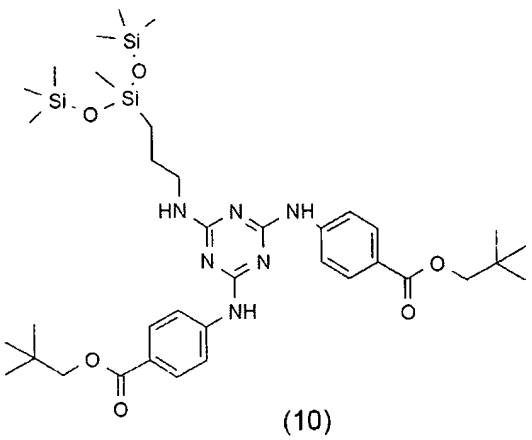
(5)

- a 2,4-bis(4'-aminobenzoato de isobutila)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]dissiloxanil}propil)amino]-s-triazina de fórmula (6)



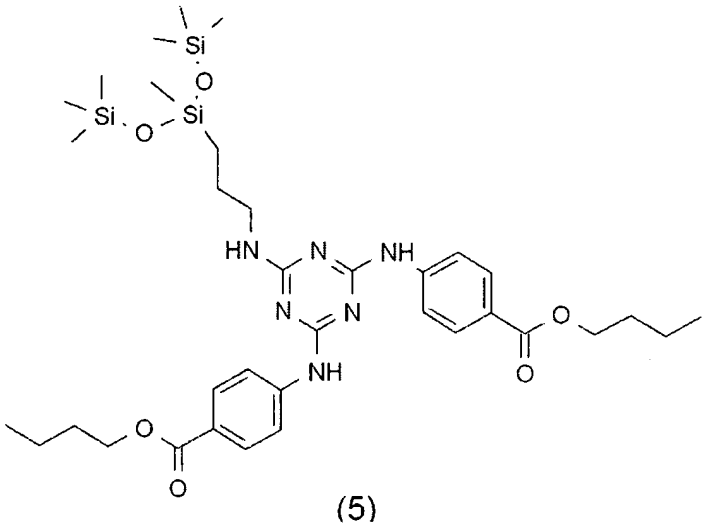
(6)

- a 2,4-bis(4'-aminobenzoato de neopentila)-6-[(3-(1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]dissiloxanil}propil)amino]-s-triazina de fórmula (10)



(10)

Será utilizado ainda mais particularmente a 2,4-bis(4'-aminobenzoato de n-butila)-6-[(3-(1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]dissiloxanil}propil)amino]-s-triazina de fórmula (5)



(5)

Entre os compostos triazinas de fórmula (II) e suas formas tautométicas, alguns são conhecidos e foram descritos nas patentes EP 0841341 e FR 2886143.

As composições de acordo com a presente invenção podem comportar ainda outros filtros UV orgânicos complementares ativos no UVA e/ou UVB hidrossolúveis ou lipossolúveis ou então insolúveis nos solventes cosméticos habitualmente utilizados.

Evidentemente, o técnico no assunto tomará todos os cuidados ao escolher o ou os eventuais filtros complementares e/ou suas quantidades de tal maneira que as propriedades vantajosas intrinsecamente ligadas às composições de acordo com a presente invenção não sejam, ou não sejam substancialmente, alteradas pela ou pelas adições consideradas, em particular o melhoramento da fotoestabilidade do derivado de dibenzoilmetano.

Os filtros UV orgânicos são em particular escolhidos entre os derivados cinâmicos; os antranilatos; os derivados cinâmicos; os derivados salicílicos; os derivados da cânfora; os derivados da benzofenona; os derivados de β,β-difenilacrilato; os derivados de triazina; os derivados de benzotriazol; os

derivados de benzalmalonato, em particular, os citados na patente US 5624663; os derivados de benzimidazol; as imidazolinas; os derivados de bis-benzoazolila tais como descritos nas patentes EP 669323 e US 2,463,264; os derivados do ácido p-aminobenzóico (PABA); os derivados de metileno bis-(hidroxifenil benzotriazol) tais como descritos nos pedidos US 5,237,071, US 5,166,355, GB 2303549, DE 197 26 184 e EP 893119; os derivados de benzoxazol tais como descritos nos pedidos de patente EP 0832642, EP 1027883, EP 1300137 e DE 10162844; os polímeros filtros e silicones filtros tais como os descritos em particular no pedido WO-93/04665; os dímeros derivados de α-alquilestireno tais como descritos no pedido de patente DE 19855649; os 4,4-diarilbutadienos tais como descritos nos pedidos EP 0967200, DE 19746654, DE 19755649, EP-A-1008586, EP 1133980 e EP133981; os derivados de merocianina tais como os descritos nos pedidos WO 04/006878, WO 05/058269 e WO 06/032741 e suas misturas.

Como exemplos de agentes fotoprotetores orgânicos complementares, podem também ser citados a seguir os que são designados a seguir com seu nome INCI:

DERIVADOS CINÂMICOS

Etil-hexil Metoxicinamato vendido em particular com o nome comercial de Parsol MCX pela DSM Nutritional Products, Inc.,

Isopropil Metoxicinamato,

Isoamil Metóxi Cinamato vendido em particular com o nome comercial de "Neo Heliopan E 1000 pela Symrise

Metoxicinamato de Dietanolamina,

Diisopropil Metilcinamato,

Gliceril Etil-hexanoato Dimetoxicinamato

DERIVADOS DO ÁCIDO PARA-AMINOBENZÓICO

PABA,

Etil PABA,

Etil Di-idroxipropil PABA,

Etil-hexil Dimetil PABA vendido em particular com o nome de "Escalol 507" pela ISP,

Gliceril PABA,

PEG-25 PABA vendido com o nome de "Uvinul P25" pela BASF,

DERIVADOS SALICÍLICOS

Homossalato vendido com o nome "Eusolex HMS" pela Rona/EM Industries,

Etil-hexil Salicilato vendido com o nome "Neo Heliopan OS" pela Symrise

Dipropilenoglicol Salicilato vendido com o nome "Dipsal" pela Scher,

TEA Salicilato, vendido com o nome "Neo Heliopan TS" pela Haarman & Reimer

DERIVADOS DE β,β- DIFENILACRILATO

Octocrileno vendido em particular sob o nome comercial "Uvinul N539" pela BASF,

Etocrileno, vendido em particular com o nome comercial de "Uvinul N35" pela BASF

DERIVADOS DA BENZOFENONA

Benzofenona-1 vendida com o nome comercial de "Uvinul 400" pela BASF,

Benzofenona-2 vendida com o nome comercial de "Uvinul D50" pela BASF,

Benzofenona-3 ou Oxibenzona vendida com o nome comercial de "Uvinul M40" pela BASF,

Benzofenona-4 vendida com o nome comercial de "Uvinul MS40" pela BASF,

Benzofenona-5,

Benzofenona-6 vendida com o nome comercial de "Heliosorb 11" pela Norquay

Benzofenona-8 vendida com o nome comercial de "Spectra-Sorb UV-24" pela American Cyanamid

Benzofenona-9 vendida com o nome comercial de "Uvinul DS-49" pela BASF

Benzofenona-12

2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)-benzoato de n-hexila vendido com o nome comercial "Uvinul A+" pela BASF

DERIVADOS DO BENZILIDENO CÂNFORA

3-Benzilideno Cânfora fabricado com o nome de "Mexoryl SD" pela Chimex,

4-Metilbenzilideno Cânfora vendido com o nome de "Eusolex 6300" pela Merck,

Ácido Sulfônico Benzilideno Cânfora fabricado com o nome de "Mexoryl SL" pela Chimex

Metossulfato de Benzalcônio Cânfora fabricado com o nome de "Mexoryl SO" pela Chimex

Ácido Tereftalilideno Dicânfora Sulfônico, fabricado com o nome de "Mexoryl SX" pela Chimex.

Poliacrilamidometil Benzilideno Cânfora fabricado com o nome de "Mexoryl SW" pela Chimex.

DERIVADOS DO FENIL BENZIMIDAZOL

Ácido fenilbenzimidazol sulfônico vendido em particular com o nome comercial de "Eusolex 232" pela Merck,

Tetrassulfonato Fenil Dibenzimidazol Dissódico vendido com o nome comercial de "Neo Heliopan AP" pela Symrise

DERIVADOS DE FENIL BENZOTRIAZOL

Drometrizol Trissilozano vendido com o nome comercial de "Silatrizole" pela Rhodia Chimie,

Metileno bis-Benzotriazolil Tetrametilbutilfenol vendido em forma sólida com o nome comercial de "Mixxim BB/100" pela Fairmount Chemical ou em forma micronizada em dispersão aquosa com o nome comercial de "Tinosorb M" pela Ciba Specialty Chemicals.

DERIVADOS DE TRIAZINA

- Bis-Etil-hexiloxifenol Metoxifenil Triazina vendida com o nome comercial de "Tinosorb S" pela Ciba Geigy,

-Etil-hexil triazona vendida em particular com o nome comercial de "Uvinul T150" pela BASF,

- Dietil-hexil Butamido Triazona vendida com o nome comercial de "Uvasorb Heb" pela Sigma 3V,

- 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonato de dineopentila)-s-triazina,

- 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonato de diisobutila)-s-triazina,

- 2,4bis (4'-aminobenzoato de n-butila)-6-(aminopropiltrissiloxano)-s-triazina,

- 2,4bis (4'-aminobenzalmalonato de dineopentila)-6-(4'-aminobenzoato de n-butila)-s-triazina,

- os filtros triazina simétricos descritos na patente US 6,225,467, no pedido WO 2004/085412 (ver compostos 6 e 9) ou o documento "Symetrical Triazine Derivatives" IP.Com Journal, Ip Com Inc West Henrietta NY, US (20 de setembro de 2004), em particular as 2,4,6-tris-(bifenil)-1,3,5-triazinas (em particular a 2,4,6-tris(bifenil-4-il-1,3,5-triazina e a 2,4,6-tris(terfenil)-1,3,5-triazina que está também descrita nos pedidos de patente WO 06/035000, WO 06/034982, WO 06/034991, WO 06/35007, WO 2006/034992, WO 2006/034985.

DERIVADOS ANTRANÍLICOS

Metil antranilato vendido com o nome comercial "Neo Heliopan MA" pela Symrise

DERIVADOS DE IMIDAZOLINAS

Etilexil Dimetoxibenzilideno Dioxoimidazolina Propionato

DERIVADOS DE BENZALMALONATO

Poliorganossiloxano com função benzomalonato como o Polissilicone-15 vendido com o nome comercial de "Parsol SLX" pela DSM Nutritional Products, Inc

DERIVADOS DE 4,4-DIARILBUTADIENO

1,1-dicarbóxi-(2,2'-dimetil-propil)-4,4-difenilbutadieno

DERIVADOS DE BENZOXAZOL

2,4-bis-[5,1(dimetilpropil)benzoxazol-2-il-(4-fenil)-imino]-6-(2-etil-hexil)-imino-1,3,5-triazina vendida com o nome de Uvasorb K24 pela Sigma 3V e suas misturas.

DERIVADOS DE MEROCIANINA

Octil-5-N,D-dietilamino-2-fenilsulfonil-2,4-pentadienoato

Os filtros orgânicos preferenciais são escolhidos entre:

Etil-hexil Metoxicinamato

Etil hexil Salicilato,

Homossalato,

Octocrileno,

Ácido fenilbenzimidazol sulfônico,

Benzofenona-3,

Benzofenona-4,

Benzofenona-5,

2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)-benzoato de n-hexila,

4-Metil benzilideno Cânfora,

Ácido Tereftalilideno Dicânfora Sulfônico,

Tetrassulfonato Fenil Dibenzimidazol Dissódico,

Metileno bis-Benzotriazolil Tetrametilbutilfenol,

Bis-Etil-hexiloxifenol Metoxifenil Triazina,

Etil hexil triazona,

Dietil-hexil Butamido Triazona,

2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonato de dineopentila)-s-triazina,

2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonato de diisobutila)-s-triazina,

2,4-bis-(4'-aminobenzoato de n-butila)-6-(aminopropiltrissiloxano)-s-triazina,

2,4-bis-(4'-aminobenzalmalonato de dineopentila)-6-(4'-aminobenzoato de n-butila)-s-triazina,

2,4,6-tris(bifenil)-4-il-1,3,5-triazina

2,4,6-tris(terfenil)-1,3,5-triazina

Drometrizol Trissiloxano

Polissilicone-15

1,1-dicarbóxi (2,2'-dimetil-propil)-4,4-difenilbutadieno

2,4-bis-[5,1(dimetilpropil)benzoxazol-2-il-(4-fenil)-imino]-6-(2-etil-hexil)-imino-1,3,5-triazina

Octil-5-N,N-dietilamino-2-fenilsulfonil-2,4- pentadienoato

e suas misturas.

Os filtros orgânicos complementares de acordo com a presente invenção representam em geral de 0,1 a 30%, de preferência de 1 a 25%, do peso total da composição.

Evidentemente, o técnico no assunto tomará todos os cuidados ao escolher o ou os eventuais filtros complementares e/ou suas quantidades de tal modo que as propriedades vantajosas ligadas intrinsecamente às composições de acordo com a presente invenção não sejam, ou não sejam

substancialmente, alteradas pela ou pelas adições consideradas.

As composições de acordo com a presente invenção podem igualmente conter agentes de bronzeamento e/ou de escurecimento artificiais da pele (agentes autobronzeantes), e mais particularmente a di-idroxiacetona (DHA). Eles estão presentes de preferência em quantidades que variam de 0,1 a 10% em peso em relação ao peso total da composição.

As composições aquosas de acordo com a presente invenção podem compreender ainda adjuvantes cosméticos clássicos, escolhidos em particular entre os corpos graxos, os solventes orgânicos, os espessantes iônicos ou não iônicos, hidrófilos ou lipófilos, os amaciantes, os umectantes, os opacificantes, os estabilizantes, os emolientes, os silicones, os agentes antiespumantes, os perfumes, os conservantes, os tensoativos aniônicos, catiônicos, não-iônicos, zwitteriônicos ou anfóteros, ativos, as cargas, os polímeros, os propelentes, os agentes alcalinizantes ou acidificantes ou qualquer outro ingrediente habitualmente utilizado no campo cosmético e/ou dermatológico.

Evidentemente, o técnico no assunto tomará todos os cuidados ao escolher o ou os eventuais aditivos e/ou suas quantidades de tal modo que as propriedades vantajosas ligadas intrinsecamente às composições de acordo com a presente invenção não sejam, ou não sejam substancialmente alteradas, pela ou pelas adições consideradas.

Os corpos graxos podem ser constituídos por um óleo ou uma cera diferente das ceras apolares tais como definidas anteriormente ou suas misturas. Por óleo, entende-se um composto líquido à temperatura ambiente. Por cera, entende-se um composto sólido ou substancialmente sólido à temperatura ambiente, e cujo ponto de fusão é geralmente superior a 35°C.

Como óleos, podem ser citados os óleos minerais (parafina), vegetais (óleo de amêndoas doces, de macadâmia, de sementes de arando, de

jojoba); sintéticos como o peridroesqualeno, os álcoois, as amidas graxas (como o isopropil lauroil sarcosinato vendido com a denominação de "Eldew SL-205" pela Ajinomoto), os ácidos ou os ésteres graxos (como o benzoato de álcoois com C_{12}-C_{15} vendido com a denominação comercial "Finsolv TN" ou "Witconol TN" pela Witco, o feniletil benzoato vendido com a denominação X-Tend 226 pela ISP ou Spectrasol PEB pela CP Hall, o palmitato de octila, o lanolato de isopropila, os triglicerídeos como os dos ácidos cáprico/caprílico, o dicaprilil carbonato vendido com a denominação "Cetiol CC" pela Cognis), os ésteres e éteres graxos oxietilenados ou oxipropilenados; os óleos siliconados (ciclometicona, polidimetilsiloxano ou PDMS) ou fluorados, os polialquilenos.

Como compostos cerosos, podem ser citados a parafina, cera de carnaúba, a cera de abelhas, o óleo de rícino hidrogenado, as ceras de polietileno e as ceras de polimetileno como a que é vendida com a denominação Cirebelle 303 pela Sasol.

Entre os solventes orgânicos, podem ser citados os álcoois e polióis inferiores. Estes últimos podem ser escolhidos entre os glicóis e os éteres de glicol como o etileno glicol, o propileno glicol, o butileno glicol, o dipropileno glicol ou o dietileno glicol.

Como espessantes hidrófilos, podem ser citados os polímeros carboxivinílicos tais como os Carbopóis (Carbômeros) e os Pemulen (Copolímero acrilato/C_{10}-C_{30}-alquilacrilato); as poliacrilamidas como, por exemplo, os copolímeros reticulados vendidos com os nomes Sepigel 305 (nome C.T.F.A.: polyacrylamide/C13-14 isoparaffin/Laureth 7) ou Simulgel 600 (nome C.T.F.A.: acrylamide / sodium acryloyldimethyltaurate copolymer / 50 isohexadecane / polysorbate 80) pela Seppic; os polímeros e copolímeros de ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfônico, eventualmente reticulados e/ou neutralizados, como o poli(ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfônico) comercializado pela Hoechst com o nome comercial "Hostacerin AMPS" (nome

CTFA: ammonium polyacryloyldimethyl tauramide) os derivados celulósicos tais como a hidroxietilcelulose; os polissacarídeos e em particular as gomas tais como a goma xantana; e suas misturas.

Como espessantes lipófilos, podem ser citados os polímeros sintéticos tais como os poli C_{10}-C_{30} alquil acrilato vendidos com a denominação "Intelimer IPA 13-1" e Intelimer IPA 13-6 pela Landec ou ainda as argilas modificadas tais como a hectorita e seus derivados, como os produtos comercializados com os nomes de Bentone.

Entre os ativos, podem ser citados:

- as vitaminas (C, K, PP...) e seus derivados precursores, sozinhos ou em misturas:
- os agentes antipoluição e/ou agente antirradicalar;
- os agentes despigmentantes e/ou agentes propigmentantes;
- os agentes antiglicação;
- os agentes calmantes;
- os inibidores de NO-sintase;
- os agentes que estimulam a síntese de macromoléculas dérmicas ou epidérmicas e/ou que impedem sua degradação;
- os agentes que estimulam a proliferação dos fibroblastos;
- os agentes que estimulam a proliferação dos queratinócitos;
- os agentes miorrelaxantes;
- os agentes tensores;
- os agentes matificantes;
- os agentes queratolíticos;
- os agentes descamantes;
- os agentes hidratantes;
- os agentes antiinflamatórios;
- os agentes que agem sobre o mecanismo energético das

células;

- os agentes repelentes contra os insetos;
- os antagonistas de substâncias P ou de CRGP;
- os agentes anti-queda e/ou fazer renascer o cabelo;
- os agentes anti-rugas.

As composições de acordo com a presente invenção podem ser preparadas pelas técnicas bem conhecidas do técnico no assunto. Elas podem se apresentar em particular em forma de emulsão simples ou complexa (O/A, A/O, O/A/O ou O/A/O) tal como um creme, um leite ou de um gel creme; na forma de gel aquoso; na forma de loção. Elas podem mais particularmente ser condicionadas em aerossol e apresentar-se na forma de espuma ou de spray.

De preferência, as composições de acordo com a presente invenção apresentam-se na forma de uma emulsão óleo-em-água ou água-em-óleo.

As emulsões contêm geralmente pelo menos um emulsionante escolhido entre os emulsionantes anfóteros, aniônico, catiônicos ou não iônicos, usados sozinhos ou em mistura. Os emulsionantes são escolhidos de modo apropriado de acordo com a emulsão a ser obtida (A/O ou O/A). As emulsões podem conter igualmente outros tipos de estabilizantes como, por exemplo, cargas, polímeros gelificantes ou espessantes.

Como tensoativos emulsionantes utilizáveis para a preparação das emulsões O/A, podem ser citados, por exemplo, os alquil ésteres ou éteres de sorbitano, de glicerol ou de açúcares; os tensoativos siliconados como os dimeticona copolióis tais como a mistura de ciclometicona e de dimeticona copoliol, vendida com a denominação "DC 5225 C" pela Dow Corning, e os alquil-dimeticona copolióis tais como o Laurilmeticona copoliol vendido com a denominação "Dow Corning 5200 Formulation Aid" pela Dow Corning; o Cetil dimeticona copoliol tal como o produto vendido com o nome Abil EM 90R pela

Goldschmidt e a mistura de cetil dimeticona copoliol, de isoestearato de poliglicerol (4 mols) e de laurato de hexila vendida com o nome ABIL WE O9 pela Goldschmidt. Podem também ser acrescentados a eles um ou mais co-emulsionantes, que, de modo vantajoso, podem ser escolhidos no grupo que compreende os ésteres alquilados de poliol.

Como ésteres alquilados de poliol, podem ser citados em particular os ésteres de polietilenoglicol como o PEG-30 Dipoli-hidroxiestearato tal como o produto comercializado com o nome Arlacel P135 pela ICI.

Como ésteres de glicerol e/ou de sorbitano, podem ser citados, por exemplo, o isoestearato de poliglicerol, tal como o produto comercializado com a denominação Isolan GI 34 pela Goldschmidt; o isoestearato de sorbitano, tal como o produto comercializado com a denominação Arlacel 987 pela ICI; o isoestearato de sorbitano e o glicerol, tal como o produto comercializado com a denominação Arlacel 986 pela ICI, e suas misturas.

Para as emulsões O/A, podem ser citados, por exemplo, como emulsionantes, os emulsionantes não iônicos tais como os ésteres de ácidos graxos e de glicerol oxialquilenados (mais particularmente polioxietilenados); os ésteres de ácidos graxos e de sorbitano oxialquilenados; os ésteres de ácidos graxos oxialquilenados (oxietilenados e/ou oxipropilenados) como a mistura PEG-100 Estearato/ Estearato de Glicerila comercializada, por exemplo, pela ICI com a denominação Arlacel 165; os éteres de álcoois graxos oxialquilenados (oxietilenados e/ou oxipropilenados); os ésteres de açúcares como o estearato de sucrose; os éteres de álcool graxo e de açúcar, em particular os alquilpoliglucosidos (APG) tais como o decilglucosido e o laurilglucosido comercializados, por exemplo, pela Henkel com as respectivas denominações de Plantaren 2000 e Plantaren 1200, o cetoestearilglucosido eventualmente em mistura com o álcool cetoestearílico, comercializado, por exemplo, com a denominação Montanov 68 pela Seppic, com a denominação

Tegocare CG90 pela Goldschmidt e com a denominação Emulgade KE3302 pela Henkel, bem como o araquidil glucosido, por exemplo, em forma da mistura de álcoois araquídico e beênico e de araquidilglicosido comercializado com a denominação Montanov 202 pela Seppic. De acordo com um modo particular de realização da presente invenção, a mistura do alquilpoliglucosido tal como definida acima com o álcool graxo correspondente pode estar em forma de uma composição autoemulsionante, como descreve, por exemplo, o documento WO-A-92/06778.

Entre os outros estabilizantes de emulsões, serão utilizados mais particularmente os polímeros de ácido isoftálico ou de ácido sulfoisoflálico, e em particular os copolímeros de ftalato / sulfoisoftalato / glicol, por exemplo, o composto de Dietilenoglicol / Ftalato / Isoftalato / 1,4-ciclo-hexano-dimetanol (nome INCI: "Polyester-5") vendido com as denominações "Eastman AQ polymer" (AG35S, AQ38S, AQ55S, AQ48 Ultra) pela Eastman Chemical.

Quando se trata de uma emulsão, a fase aquosa dessa emulsão pode compreender uma emulsão vesicular não iônica preparada de acordo com processos conhecidos (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2 315 991 e FR 2 416 008).

As composições de acordo com a presente invenção têm aplicação em um grande número de tratamentos, em particular cosméticos, da pele, dos lábios e dos cabelos, inclusive o couro cabeludo, em particular para a proteção e/ou o cuidado da pele, dos lábios e/ou dos cabelos, e/ou para a maquilagem da pele e/ou dos lábios.

Outro objeto da presente invenção é constituído pelo uso das composições de acordo com a presente invenção tais como definidas acima para a fabricação de produtos para o tratamento cosmético da pele, dos lábios, das unhas, dos cabelos, dos cílios, sobrancelhas e/ou do couro cabeludo, em particular produtos de cuidado, produtos de proteção solar e produtos de

maquilagem.

As composições cosméticas de acordo com a presente invenção podem, por exemplo, ser usadas como produto de maquilagem.

As composições cosméticas de acordo com a presente invenção podem, por exemplo, ser utilizadas como produto de cuidado e/ou de proteção solar para o rosto e/ou o corpo de consistência líquida a semilíquida, tais como leites, cremes mais ou menos untuosos, géis, géis-cremes, pastas. Eles podem eventualmente ser condicionados em aerossol e se apresentar em forma de espuma ou de spray.

As composições, de acordo com a presente invenção, na forma de loções fluidas vaporizáveis são aplicadas sobre a pele ou os cabelos na forma de finas partículas por meio de dispositivos de pressurização. Os dispositivos de acordo com a presente invenção são bem conhecidos do técnico no assunto e compreendem as bombas não-aerossóis ou "atomizadores", os recipientes aerossóis que compreendem um propelente bem como as bombas aerossóis que utilizam o ar comprimido como propelente. Estes últimos estão descritos nas patentes US 4,077,441 e US 4,850,517 (que fazem parte integrante do conteúdo da descrição).

As composições condicionadas em aerossol de acordo com a presente invenção contêm em geral agentes propelentes convencionais tais como, por exemplo, os compostos hidrofluorados, o diclorofluorometano, o difluoroetano, o dimetiléter, o isobutano, o n-butano, o propano, o triclorofluorometano. Eles estão presentes de preferência em quantidades que variam de 15 a 50% em peso em relação ao peso total da composição.

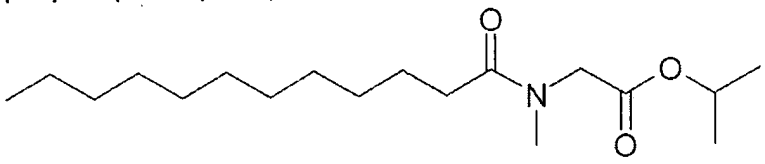
Os exemplos apresentados a seguir servem para ilustrar a presente invenção. Nesses exemplos, as quantidades dos ingredientes das composições são dadas em % ponderal em relação ao peso total da composição.

EXEMPLOS 1 A 4

1. FOTOESTABILIDADE DO DIBENZOILMETANO

Foi avaliado o efeito fotoestabiizador dos compostos de ésteres de 2-pirrolidona-4-carbóxi de fórmula (I) de acordo com a presente invenção em relação ao derivado de dibenzoilmetano: Butil Metóxi Dibenzoilmetano (avobenzona), proposto para a venda com a denominação comercial "Parsol 1789" da Roche Vitamins (exemplos 1, 2, 3 e 4).

Foi comparado também o efeito fotoestabilizador desses derivados ésteres de 2-pirrolidona 4-carbóxi com o do lauroil sarcosinato de isopropila (exemplo 4) de fórmula:



RN=230309-38-3
Eldew SL-205

O exemplo B não contém composto de éster de pirrolidona 4-carbóxi nem de lauroil sarcosinato de isopropila.

Fase	Ingredientes	A	B	1	2	3	4
Graxa	C_{12}-C_{15} alquil benzoato	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
	Álcool cetearílico e cetearil glicosido	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
	Butil Metóxi Dibenzoilmetano	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Lauroil Sarcosinato de Isopropila	10,0	-	-	-	-	-
	Composto j	-	-	10,0	-	-	-
	Composto l	-	-	-	10,0	-	-
	Composto m	-	-	-	-	10,0	-
	Composto n	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	10,0
Aquosa	Água	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100

PRINCÍPIO DO MÉTODO:

Foi medida a porcentagem de perda de derivado de dibenzoilmetano induzida pela exposição a um simulador solar de uma fórmula espalhada em filmes de espessura próxima a 20 μm. A avaliação é feita por análise HPLC do filme em solução, após extração dos filmes, comparando as amostras irradiadas e não irradiadas.

MATERIAL E MÉTODO:

Simulador solar: Aparelho Oriel 1000W dotado de uma saída de 4 polegadas, com filtro 81017 e espelho dicróico. As amostras são expostas em posição horizontal. O UV-metro usado é o aparelho Osram Centra dotado de 2 cabeças de leitura, uma para o UV-A e outra para o UV-B. O conjunto simulador - UV metro é aferido anualmente por espectrorradiometria. As medidas de irradiância são efetuadas no início e no fim da exposição colocando as cabeças de leitura na posição da amostra. As irradiâncias são:

0,35 - 0,45 mW/cm^2 em UVB

16 - 18 mW/cm^2 em UVA

O Butil Metóxi Dibenzoilmetano residual é medido por Cromatografia: cadeia HPLC com um detector com barra de diodos. Os derivados de éster de 2-pirrolidona 4-carbóxi são introduzidos em um suporte comum definido acima em uma concentração de 10% em presença de 1% de Butil Metóxi Dibenzoilmetano de composição: É também medida a perda de Butil Metóxi Dibenzoilmetano (avobenzona) após irradiação no mesmo suporte que não contém um composto de fórmula (I) (Composição B).

IMPLEMENTAÇÃO DOS TESTES DE FOTOESTABILIDADE

Cerca de 20 mg de cada fórmula testada são espalhados sobre uma superfície de 10 cm^2 sobre uma face despolida de um disco e sílica fundida. A quantidade exata é determinada por pesagem. 3 filmes são expostos ao simulador solar e 3 outros servem de controle. As amostras são expostas 3

a 3 à luz do simulador solar durante um tempo suficiente para emitir uma dose UVA igual a 12J corrigida pela sensibilidade do UV metro correspondente à degradação de aproximadamente 50% do Butil Metóxi Dibenzoilmetano (avobenzona) na ausência de agente fotoprotetor. No dim de cada exposição cada disco de suporte é introduzido em um recipiente de 600 ml com 10 ml de um solvente apropriado (em geral EtOH); (o conjunto é colocado durante 5 minutos em uma cuba de ultrassons. A solução é transferida em seguida para frascos adaptados ao suporte compatível com o aparelho de análise HPLC utilizado. As condições analíticas podem ser ajustadas em função do ativo testado. O cálculo das taxas residuais é efetuado a partir das médias obtidas nas amostras irradiadas e não irradiadas, tal como descrito abaixo.

TABELA I

Exemplos	Composto amidado	% de taxa residual de avobenzona
Exemplo A	Eldew SL-205	64,2 ± 0,45
Exemplo B	Nenhum	19,8 ± 0,8
Exemplo 1	Composto (j)	72,8 ± 2,0
Exemplo 2	Composto (l)	74,5 ± 2,7
Exemplo 3	Composto (m)	78,5 ± 1,4
Exemplo 4	Composto (n)	70,9 ± 1,3

Os compostos ésteres de 2-pirrolidona 4-carbóxi de fórmulas (j), (l), (m), (n) dos exemplos 1 a 6 de acordo com a presente invenção possuem um efeito fotoestabilizador em relação ao derivado do dibenzoilmetano superior ao obtido com o lauroil sarcosinato de isopropila.

2. ESTABILIDADE GALÊNICA DAS COMPOSIÇÕES:

Foram comparadas as estabilidades térmicas dos exemplos 1, 2, 3 e 4 que correspondem aos derivados da presente invenção com a fórmula C idêntica à formulação A, mas con tendo no lugar do lauroil sarcosinato de

isopropoila o composto amidado N-butil-N-acetil aminopropionato de etila (R3535 - Merck). Observou-se a olho nu (aspecto macroscópico) o aspecto de cada fórmula após 2 meses de armazenamento em um estudo a 45°C.

Compostos	**Aspecto macroscópico e microscópico no tempo 2 meses a 45°C**
Fórmula 1 que compreende o composto (j)	A emulsão permanece estável e homogênea
Fórmula 2 que compreende o composto (l)	A emulsão permanece estável e homogênea
Fórmula 3 que compreende o composto (m)	A emulsão permanece estável e homogênea
Fórmula 4 que compreende o composto (n)	A emulsão permanece estável e homogênea
Fórmula C que compreende o N-butil N-acetil aminopropionato de etila (R3535)	É observada um desvio de fase

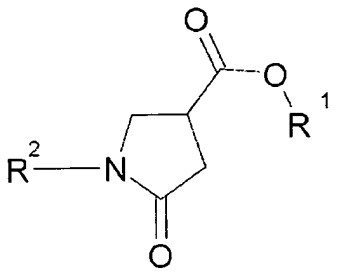
Foi observado igualmente que, comparados com o N-butil N-acetil aminopropionato de etila (R3535) tal como descrito em EP717982, os compostos (j), (l), (m) e (n) de fórmula (I) de acordo com a presente invenção permitem obter um bom de estado de dispersão do óleo na composição e no final uma boa estabilidade galênica.

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO COSMÉTICA, que compreende em um suporte cosmeticamente aceitável pelo menos um sistema que filtra UV, caracterizada pelo fato de que compreende:

(a) pelo menos um derivado do dibenzoilmetano e

(b) pelo menos um composto éster de 2-pirrolidinona 4-carbóxi de fórmula (I) indicada a seguir:



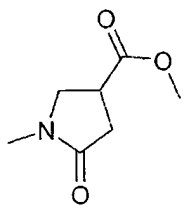
(I)

na qual:

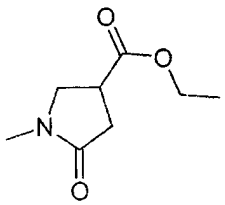
R^1 designa um radical alquila com C_1-C_{20}, linear ou ramificado.

R^2 designa um radical alquila com C_1-C_{20}, linear ou ramificado que pode conter um ciclo com C_5-C_6, o radical fenila, o radical benzila ou o radical fenetila.

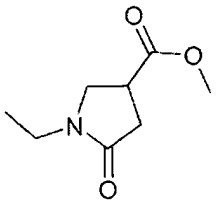
2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o composto de fórmula (I) é escolhido entre os compostos (a) a (oo) indicados a seguir:



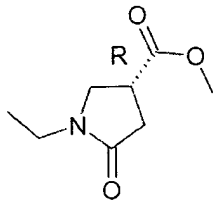
(a)



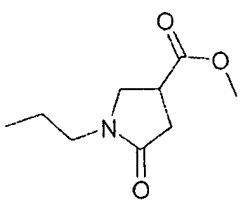
(b)



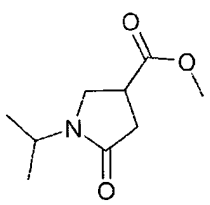
(c)



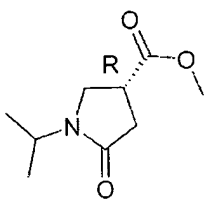
(d)



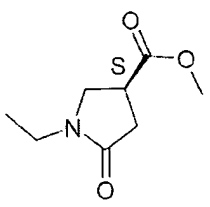
(e)



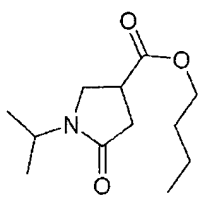
(f)

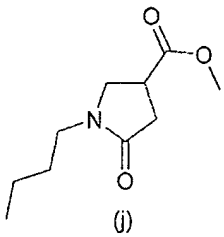


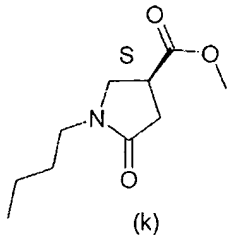
(g)

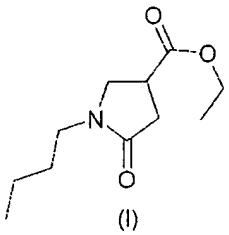


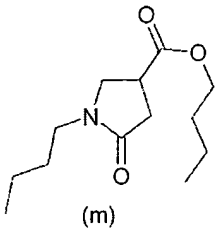
(h)

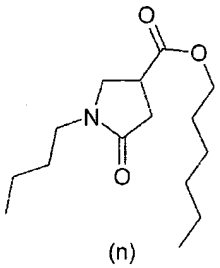

(i)

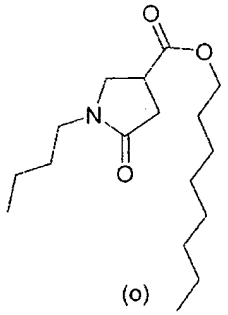

(j)

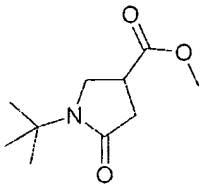

(k)

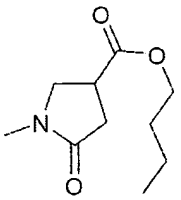

(l)

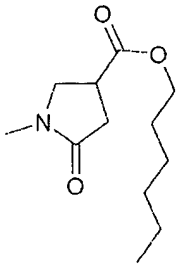

(m)

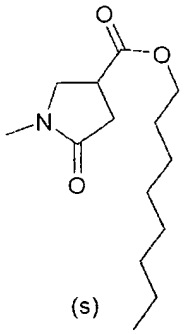

(n)

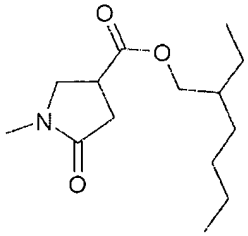

(o)

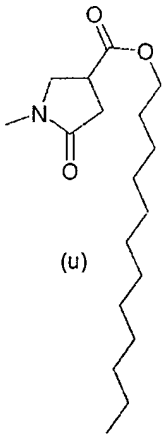

(p)

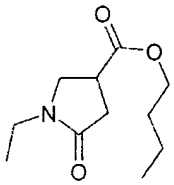

(q)

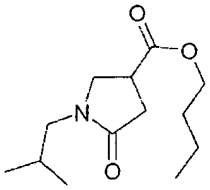

(r)

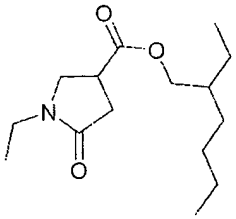

(s)

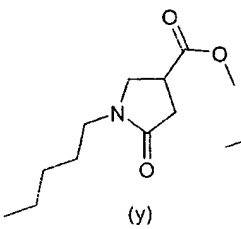

(t)

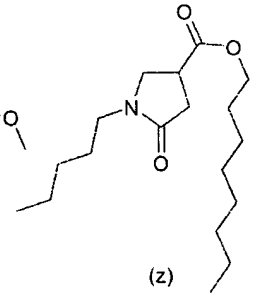

(u)

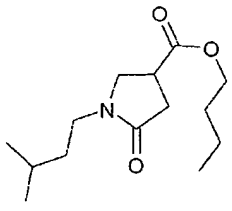

(v)

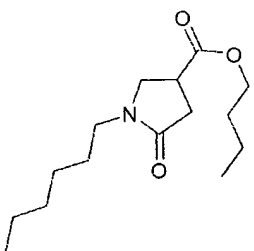

(w)

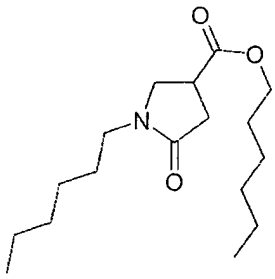

(x)


(y)

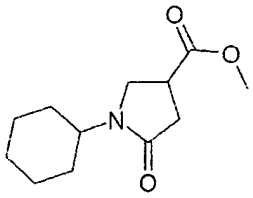

(z)


(aa)

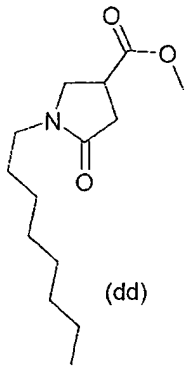

(ab)



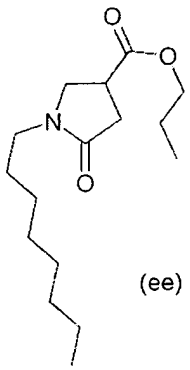
(bb)



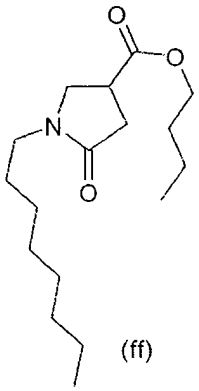
(cc)



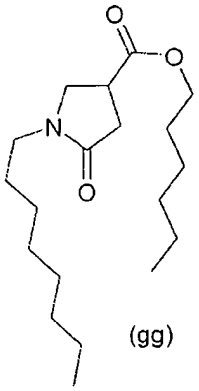
(dd)



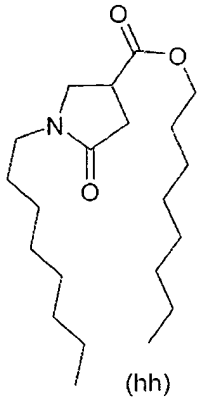
(ee)



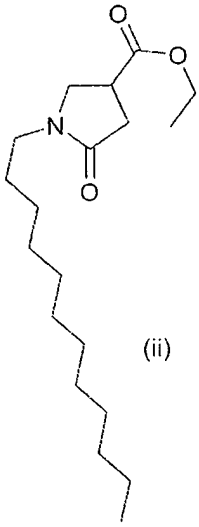
(ff)



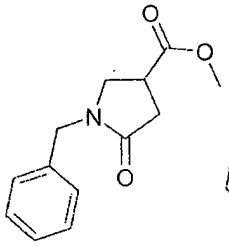
(gg)



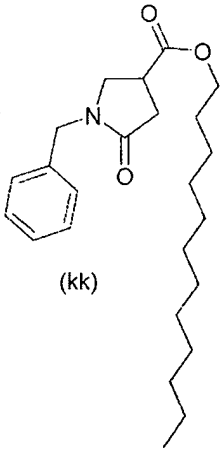
(hh)



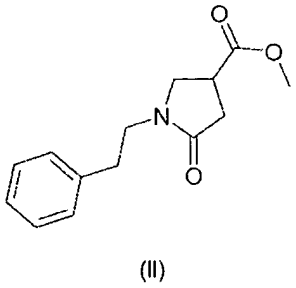
(ii)



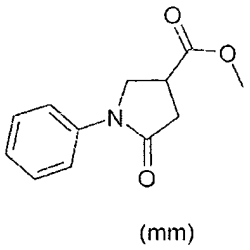
(jj)



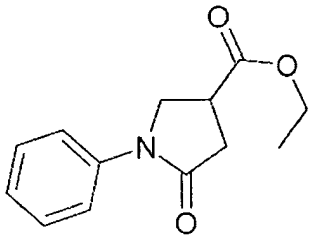
(kk)



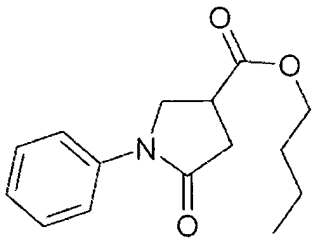
(ll)



(mm)

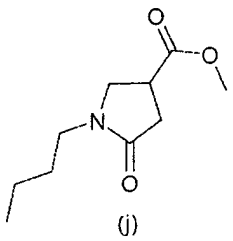


(nn)

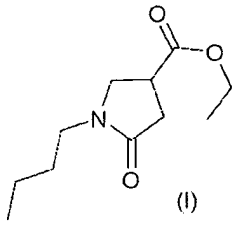


(oo)

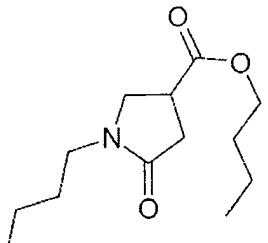
3. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o composto de fórmula (I) é escolhido entre os compostos:



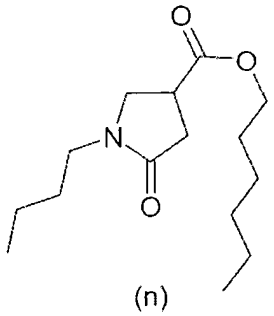
(j)



(l)

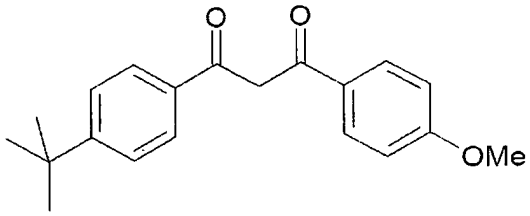


(m)

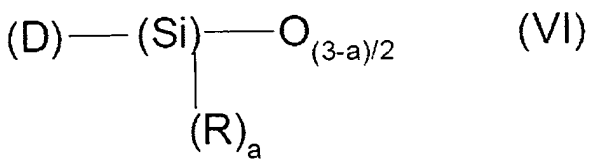


(n)

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o derivado de dibenzoilmetano é o 4-(ter-butil)-4'-metóxi dibenzoil metano ou o butil metóxi dibenzoilmetano de fórmula indicada a seguir:



5. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que contém ainda um composto s-triazina siliciado e substituído por dois grupos aminobenzoatos ou aminobenzamidas de fórmula geral (VI) indicada a seguir ou uma de suas formas tautoméricas:



(VI)

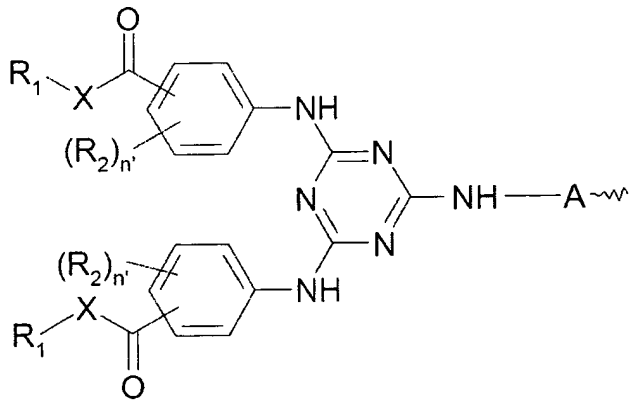
na qual:

- R, idênticos ou diferentes, representam um radical alquila com C_1-C_{30}, linear ou ramificado e eventualmente halogenado ou insaturado, um radical arila com C_6-C_{12}, um radical alcóxi com C_1-C_{10}, um radical hidróxi ou o grupo trimetilsililóxi;

- a = 0 a 3; além das unidades de fórmula $-A-(Si)(R)_a(O)_{(3-a)/2}$, o organossiloxano pode comportar unidades de fórmula: $(R)_b-(Si)(O)_{(4-b)/2}$ nas quais:

R possui o mesmo significado que na formula (II), b = 1, 2 ou 3;

- o grupo (D) designa um composto s-triazina de fórmula (VII) indicada a seguir:



(VII)

na qual:

- X representa -O- ou $-NR_3$, em que R_3 representa hidrogênio ou um radical alquila com C_1-C_5;

- R_1 representa um radical alquila com C_1-C_{30}, linear ou ramificado que é eventualmente insaturado e que pode conter um átomo de silício, um grupo cicloaquila com C_5-C_{20}, eventualmente substituído por 1 a 3 radicais alquila com C_1-C_4, lineares ou, ramificados, o grupo $-(CH_2CHR_4-O)_mR_5$ ou o grupo $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-R_6$;

- R_4 representa hidrogênio ou metila; o grupo $(C=O)XR_1$, que pode estar na posição orto, meta ou para do grupo amino;

- R_5 representa hidrogênio ou um grupo alquila com C_1-C_8;

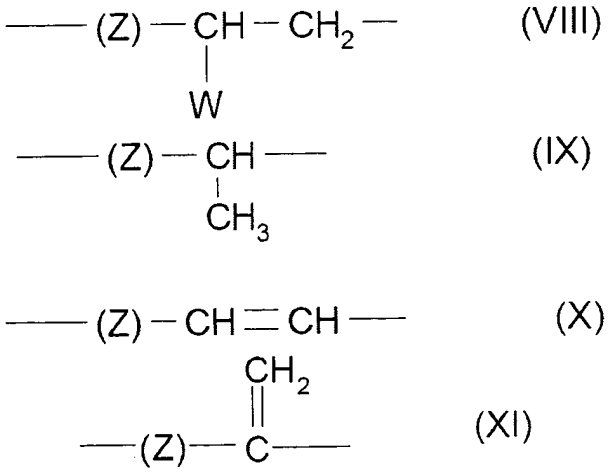
- R_6 representa hidrogênio ou um grupo alquila com C_4-C_8,

- m é um número inteiro que varia de 2 a 20;

- n' = 0 a 2;

- R_2, idênticos ou diferentes, representam um radical hidróxi, um radical alquila com C_1-C_8, linear ou ramificado, um radical alcóxi com C_1-C_8; dois R_2 adjacentes de um mesmo ciclo aromático podem formar juntos um grupo alquilideno dióxi no qual o grupo alquilideno contém 1 a 2 átomos de carbono;

- A é um radical divalente escolhido entre metileno, -[CH(Si(CH$_3$)$_3$]-, etileno ou um grupo que possui uma das fórmulas (VIII), (IX), (X) ou (XI) indicadas a seguir:



(VIII)

(IX)

(X)

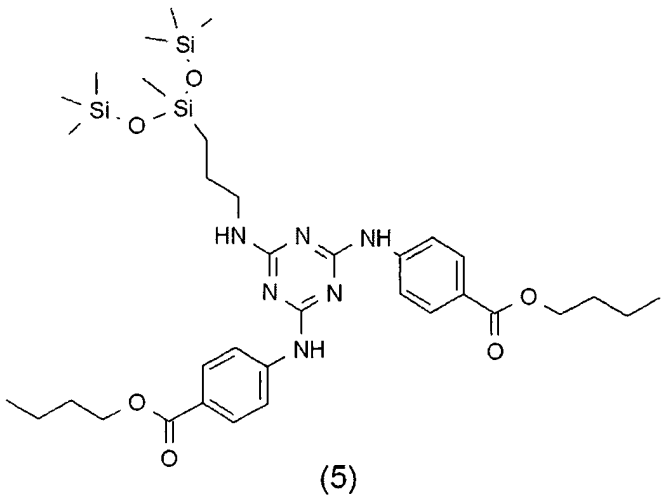
(XI)

nas quais:

- Z é um dirradical alquileno com C_1-C_{10}, linear ou ramificado, saturado ou insaturado eventualmente substituído por um radical hidroxila ou oxigênios e que pode eventualmente conter um grupo amino;

- W representa um átomo de hidrogênio, um radical hidroxila ou um radical alquila com C_1-C_8, linear ou ramificado, saturado ou insaturado.

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o composto de fórmula (VI) é a 2,4-bis(4'-aminobenzoato de n-butila)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]dissiloxanil}propil)amino]-s-triazina de fórmula (5):



(5)

7. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que contém ainda outros filtros orgânicos ou inorgânicos ativos no UV-A e/ou no UV-B, hidrossolúveis ou lipossolúveis, ou então insolúveis nos solventes cosméticos habitualmente utilizados.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que os filtros orgânicos complementares são escolhidos entre os antranilatos; os derivados cinâmicos; os derivados salicílicos; os derivados da cânfora; os derivados da benzofenona; os derivados de β,β-difenilacrilato; os derivados de triazina; os derivados de benzotriazol; os derivados de benzalmalonato; os derivados de benzimidazol; as imidazolinas; os derivados de bis-benzoazolila; os derivados do ácido p-aminobenzóico (PABA); os derivados de metileno bis-(hidroxifenil benzotriazol); os derivados de benzoxazol; os polímeros filtros e silicones filtros; os dímeros derivados de α-alquilestireno; os 4,4-diarilbutadienos; os derivados de merocianina e suas misturas.

9. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que o ou os filtros UV orgânicos são escolhidos entre os seguintes compostos:

Etil-hexil Metoxicinamato

Etil hexil Salicilato,

Homossalato,

Octocrileno,

Ácido fenilbenzimidazol sulfônico,

Benzofenona-3,

Benzofenona-4,

Benzofenona-5,

2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)-benzoato de n-hexila,

4-metil benzilideno Cânfora,

Ácido Tereftalilideno Dicânfora Sulfônico,

Tetrassulfonato Fenil Dibenzimidazol Dissódico,

Metileno bis-Benzotriazolil Tetrametilbutilfenol,

Bis-Etil-hexiloxifenol Metoxifenil Triazina,

Etil hexil triazona,

Dietil-hexil Butamido Triazona,

2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonato de dineopentila)-s-triazina,

2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonato de diisobutila)-s-triazina,

2,4-bis-(4'-aminobenzalmalonato de dineopentila)-6-(4'-aminobenzoato de n-butila)-s-triazina,

2,4,6-tris(bifenil)-4-il-1,3,5-triazina,

2,4,6-tris(terfenil)-1,3,5-triazina,

Drometrizol Trissiloxano,

Polissilicone-15,

1,1-dicarbóxi (2,2'-dimetil-propil)4,4-difenilbutadieno,

2,4-bis-[5,1(dimetilpropil)benzoxazol-2-il-(4-fenil)-imino]6-(2-etil-hexil)-imino-1,3,5-triazina,

Octil-5-N,N-dietilamino-2-fenilsulfonil-2,4-pentanoato

e suas misturas.

10. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 7,

caracterizada pelo fato de que os filtros inorgânicos complementares são pigmentos de óxidos metálicos, revestidos ou não.

11. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que os pigmentos de óxidos metálicos revestidos ou não possuem um tamanho médio de partícula primária compreendida entre 5 nm e 100 nm e de preferência entre 10 nm e 50 nm.

12. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 10 ou 11, caracterizada pelo fato de que os pigmentos de óxidos metálicos revestidos ou não são escolhidos entre os pigmentos de óxido de titânio (amorfo ou cristalizado na forma rutila e/ou anatasio), de ferro, de zinco, de zircônio ou de cério ou suas misturas.

13. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, caracterizada pelo fato de que ela se apresenta na forma de uma emulsão óleo-em-água ou água-em-óleo.

14. PROCESSO PARA MELHORAR A ESTABILIDADE QUÍMICA DE PELO MENOS UM DERIVADO DE DIBENZOILMETANO, tal como definido em uma das reivindicações 1 a 13, diante da radiação UV, caracterizado pelo fato de que é associada ao referido derivado de dibenzoilmetano, uma quantidade eficaz de pelo menos um composto éster de 2-pirrolidinona 4-carbóxi de fórmula (I) tal como definido em uma das reivindicações 1 a 13.

15. USO DE PELO MENOS UM COMPOSTO ÉSTER DE 2-PIRROLIDINONA 4-CARBÓXI, de fórmula (I) tal como definido em uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de ser em uma composição que compreende em um suporte cosmeticamente aceitável, pelo menos um derivado do dibenzoilmetano tal como definido em uma das reivindicações 1 a 13, com a finalidade de melhorar a eficácia da referida composição em relação aos raios UV-A.

RESUMO

"COMPOSIÇÃO COSMÉTICA, PROCESSO PARA MELHORAR A ESTABILIDADE QUÍMICA DE PELO MENOS UM DERIVADO DE DIBENZOILMETANO E USO DE PELO MENOS UM COMPOSTO ÉSTER DE 2-PIRROLIDINONA 4-CARBÓXI"

A presente invenção trata de uma composição que compreende em um suporte cosmeticamente aceitável pelo menos um sistema que filtra UV, caracterizada pelo fato de compreender:

(a) pelo menos um derivado do dibenzoilmetano e

(b) pelo menos um composto éster de 2-pirrolidinona 4-carbóxi de fórmula (I) ilustrada no texto, na qual:

R^1 designa um radical alquila com C_1-C_{20}, linear ou ramificado.

R^2 designa alquila com C_1-C_{20}, linear ou ramificado que pode conter um ciclo com C_5-C_6, o radical fenila, o radical benzila ou o radical fenetila.

A presente invenção trata igualmente de um processo de fotoestabilização diante de uma radiação, de pelo menos um derivado do dibenzoilmetano por uma quantidade eficaz de pelo menos um composto ditiolano de fórmula (I).