



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 996**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/02** (2006.01)

**A61K 8/44** (2006.01)

**A61K 8/73** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04764993 .4**

86 Fecha de presentación : **09.09.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1677742**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **12.07.2006**

54

Título: **Preparados pulverulentos que contienen benzoato de dietilamino-hidroxibenzoil-hexilo.**

30

Prioridad: **15.09.2003 DE 103 42 860**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.09.2007**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.09.2007**

73

Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft  
67056 Ludwigshafen, DE**

72

Inventor/es: **Goedel, Werner;  
Blanz, Birgit;  
Auweter, Helmut;  
Andre, Valerie;  
Schaper, Michael y  
Habich, Andreas**

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 280 996 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## ES 2 280 996 T3

### DESCRIPCIÓN

Preparados pulverulentos que contienen benzoato de dietilamino-hidroxibenzoil-hexilo.

5 La invención se refiere a preparados pulverulentos que contienen benzoato de dietilamino-hidroxibenzoil-hexilo, a su obtención, así como a su empleo como agentes antisolares fotoestables.

10 La calidad, o bien período de vida de muchos materiales orgánicos, a modo de ejemplo materiales sintéticos y esmaltes, pero también preparados farmacéuticos y cosméticos, se puede reducir mediante la acción de luz, en especial mediante radiación UV. Estas pérdidas de calidad en materiales sintéticos y esmaltes se muestran frecuentemente en amarilleo, decoloración, formación de grietas o fragilidad del material. En el caso de preparados farmacéuticos y cosméticos, mediante la influencia de radiación UV se puede llegar a la degradación de los productos activos contenidos en las formulaciones.

15 La acción nociva de la parte ultravioleta de radiación solar sobre la piel o cabellos, que constituyen también un material orgánico en el sentido más amplio, es igualmente un problema, que adquiere cada vez mayor significado. Mientras que la radiación con una longitud de onda que es menor que 290 nm (en denominado intervalo UVC), es absorbida por la capa de ozono en la atmósfera terrestre, la radiación en el intervalo entre 290 nm y 320 nm, el denominado intervalo UVB, ocasiona un eritema sobre la piel, una quemadura solar simple, o incluso quemaduras  
20 más o menos graves.

Como máximo de eficacia en eritema de la luz solar se indica el intervalo más estrecho alrededor de 308 nm.

25 Para la protección contra radiación UVB son conocidos numerosos compuestos, en cuyo caso se trata, entre otros, de derivados de triazina, derivados de 3-bencilidenalcanfor, de ácido 4-aminobenzoico, de ácido cinámico, de ácido salicílico, de benzofenona, así como de 2-fenilbencimidazol.

30 También para el intervalo entre aproximadamente 320 nm y aproximadamente 400 nm, el denominado intervalo UVA, es importante disponer de sustancias filtrantes, ya que sus radiaciones pueden provocar reacciones en piel sensible a la luz. Se ha demostrado que la radiación UVA conduce a un deterioro de las fibras elásticas y de colágeno del tejido conjuntivo, lo que hace envejecer la piel prematuramente, y que se puede considerar causa de numerosas reacciones fototóxicas y fotoalérgicas. La influencia nociva de la radiación UVB se puede intensificar a través de la radiación UVA.

35 Para la protección contra radiación UVA se emplean derivados de dibenzoilmetano, cuya fotoestabilidad no se da, no obstante, en medida suficiente (Int. J. Cosm. Science 10, 53 (1988)).

40 No obstante, la radiación UV puede conducir también a reacciones fotoquímicas, interviniendo entonces los productos de reacción fotoquímicos en el metabolismo de la piel.

En el caso de tales productos de reacción fotoquímicos se trata predominantemente de compuestos radicalarios, a modo de ejemplo radicales hidroxilo. También fotoproductos radicalarios indefinidos, que se producen en la propia piel, pueden mostrar reacciones sucesivas incontroladas debido a su reactividad elevada. Pero también el oxígeno singlete, un estado no excitado a través de radicales de la molécula de oxígeno, se puede presentar en el caso de radiación UV, así como epóxidos de vida corta, y muchos otros. El oxígeno singlete, a modo de ejemplo, se distingue por reactividad  
45 acrecentada frente al oxígeno triplete que se presenta normalmente (estado básico radicalario). Sin embargo, también existen estados triplete excitados, reactivos (radicalarios) de la molécula de oxígeno.

50 Además, la radiación UV pertenece a la radiación a ionizar. Es decir, existe el riesgo de que se produzcan también especies iónicas en el caso de exposición UV, que pueden intervenir por su parte en los procesos bioquímicos mediante oxidación.

55 Un inconveniente técnico de aplicación de muchos filtros UV es su mala solubilidad en agua y/o en aceites naturales y sintéticos, por ejemplo en aceites de silicona y en triglicéridos de ácidos grasos, mediante lo cual su empleo se limita frecuentemente, a modo de ejemplo en formulaciones cosméticas.

Otro inconveniente en la aplicación de algunos agentes antisolares es la aparición de irritaciones cutáneas y alergias debido a permeabilidad de la piel demasiado elevada.

60 Para la mejora de la aptitud para formulación de filtros UV insolubles, o bien difícilmente solubles, se han dado a conocer ya numerosos procedimientos.

65 De este modo, en la GB-A-2 303 549 se describe un procedimiento de molturado para la obtención de filtros UV micronizados insolubles orgánicos en presencia de alquilpoliglicósidos. Los micronizados obtenidos de este modo se pueden incorporar en preparados antisolares cosméticos.

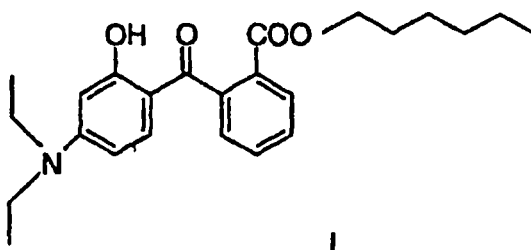
La GB-A-2 286 774 incluye igualmente un procedimiento de molturado para el micronizado de filtros UV insolubles orgánicos.

## ES 2 280 996 T3

La EP-A-1 127 567 describe dispersiones acuosas de sustancias filtrantes UV orgánicas poco hidrosolubles o insolubles en agua, y polvos secos obtenidos a partir de las mismas, caracterizadas porque contienen al menos una sustancia filtrante UV orgánica poco hidrosoluble o insoluble en agua como fase en dispersión coloidal en forma amorfa o parcialmente amorfa. El empleo de los coloides de protección citados en este documento -en especial gelatina o caseína, o bien caseinato- conduce a productos pulverulentos, cuya solubilidad en agua fría es insatisfactoria. Además, gelatina y caseína pueden provocar alergias de la piel en formulaciones cosméticas.

Ahora era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la obtención de formulaciones antisolares que contienen benzoato de benzoilo, que traen consigo una protección eficaz para material orgánico, en especial para la piel humana y/o cabellos humanos ante radiación UV, que son convenientemente compatibles con la piel, y que se pueden incorporar tanto en sistemas lipófilos, como también, en especial, en sistemas acuosos.

Este problema se solucionó mediante un procedimiento para la obtención de preparados pulverulentos que contienen benzoato de dimetilamino-hidroxibenzoil-hexilo de la fórmula I



mediante

- a) dispersión de benzoato de benzoilo I en una disolución acuosa en dispersión molecular o en dispersión coloidal de un coloide de protección, y
- b) transformación de la dispersión formada en un polvo seco mediante separación de agua, y en caso dado disolventes empleados adicionalmente, y secado,

caracterizado porque se emplea almidón modificado como coloide de protección en el paso de procedimiento a).

El benzoato de dietilamino-hidroxibenzoil-hexilo de la fórmula I se distribuye por la firma BASF Aktiengesellschaft bajo la marca registrada Uvinul® A Plus como filtro UVA. Uvinul® A Plus se distingue, entre otras cosas, por una fotoestabilidad elevada, y buenas propiedades de absorción UV, con un coeficiente de extinción elevado, de 940 a 354 nm.

Bajo la denominación dispersiones acuosas, en el ámbito de la presente invención se deben entender tanto suspensiones, como también emulsiones acuosas. Preferentemente se deben citar suspensiones acuosas, en las que la fase dispersada contiene el benzoato de benzoilo I como partículas nanoparticulares.

En el ámbito de la presente invención, el concepto almidón modificado comprende preferentemente ésteres de almidón con ácidos orgánicos, por ejemplo con ácido acético y ácidos grasos superiores (C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub>), así como con ácido succínico, ácido adípico y ácido cítrico. Como almidón modificado especialmente preferente cítese almidón de octenilsuccinato, que se comercializa bajo la marca registrada HiCap® de National Starch o EmCap® de Cerestar.

Una variante preferente del procedimiento según la invención está caracterizada porque la dispersión en la etapa a) comprende los siguientes pasos:

- a<sub>1</sub>) disolución de benzoato de benzoilo I en uno o varios disolventes orgánicos miscibles con agua, o en una mezcla de agua y uno o varios disolventes orgánicos miscibles con agua, o
- a<sub>2</sub>) disolución de benzoato de benzoilo I en uno o varios disolventes orgánicos miscibles con agua, y
- a<sub>3</sub>) mezclado de la disolución obtenida según a<sub>1</sub>) o a<sub>2</sub>) con una disolución acuosa en dispersión molecular o coloidal de almidón modificado, produciéndose la fase hidrófoba de benzoato de benzoilo I como fase nanodispersa.

Según tipo de disolvente empleado, en el caso de la fase nanodispersa en el paso a<sub>3</sub>) se puede tratar de nanopartículas [suspensión; obtenible mediante combinación de a<sub>1</sub>) y a<sub>3</sub>)] o de nanogotas [emulsión; obtenible mediante combinación de a<sub>2</sub>) y a<sub>3</sub>)].

## ES 2 280 996 T3

Los disolventes miscibles con agua empleados en la etapa a<sub>1</sub>) son sobre todo disolventes miscibles con agua, estables térmicamente, volátiles, que contienen sólo carbono, hidrógeno y oxígeno, como alcoholes, éteres, ésteres, cetonas y acetales. Convenientemente se emplean aquellas disoluciones que son miscibles con agua al menos en un 10%, que presentan un punto de ebullición por debajo de 200°C, preferentemente por debajo de 100°C, y/o tienen menos de 10 átomos de carbono. Son especialmente preferentes metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, 1,2-butanodiol-1-metiléter, 1,2-propanodiol-1-n-propiléter, tetrahidrofurano o acetona, o mezclas de los mismos, de modo muy especialmente preferente se emplean isopropanol o acetona.

El concepto “un disolvente orgánico no miscible con agua” en el sentido de la presente invención representa un disolvente orgánico con una solubilidad en agua menor que un 10% a presión normal. Como posibles disolventes, en este caso entran en consideración, entre otros, hidrocarburos alifáticos halogenados, como por ejemplo cloruro de metileno, cloroformo y tetracloruro de carbono, carboxilatos, como carbonato de dietilo, formiato de etilo, acetato de metilo, etilo o isopropilo, así como éteres, como metil-terc-butiléter. Los disolventes orgánicos no miscibles con agua preferentes son los siguientes compuestos del grupo constituido por carbonato de dimetilo, carbonato de propileno, formiato de etilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo y metil-terc-butiléter.

La obtención del polvo seco en el paso de procedimiento b) se puede efectuar en este caso, entre otros, mediante secado por pulverizado, refrigeración por pulverizado, liofilizado, así como mediante secado en lecho fluidizado, secado por convección o secado por contacto, pudiéndose llevar a cabo el secado también en presencia de un material de revestimiento (agente de empolvado). Como agentes de revestimiento son apropiados, entre otros, almidón de maíz, ácido silícico, o también fosfato tricálcico.

En el liofilizado de nanopartículas según la invención se pueden añadir sustancias crioprotectoras, como por ejemplo trehalosa o polivinilpirrolidonas.

Es especialmente preferente una forma de ejecución del procedimiento según la invención, en la que

- a<sub>1</sub>) el benzoato de benzoilo se disuelve en acetona o isopropanol, o una mezcla de agua y acetona, o agua, e isopropanol, a temperaturas en el intervalo de 50 a 240°C,
- a<sub>3</sub>) la disolución obtenida se mezcla con una disolución acuosa en dispersión molecular o coloidal de almidón modificado, en especial almidón de octenil-succinato, a temperaturas en el intervalo de 25 a 120°C, y
- b) la suspensión formada se seca por pulverizado tras separación del disolvente orgánico.

La obtención de los polvos secos citados anteriormente se efectúa ventajosamente de modo que el benzoato de benzoilo de la fórmula I se disuelve en acetona o isopropanol, o una mezcla de agua y acetona, o agua e isopropanol, a temperaturas en el intervalo de 50 a 240°C, en especial 100°C a 200°C, de modo especialmente preferente en el intervalo de 105°C a 180°C.

Para la obtención rápida de la disolución en dispersión molecular puede ser ventajosa la aplicación de presión elevada, por ejemplo en el intervalo de 20 bar a 200 bar, preferentemente 30 a 100 bar.

La disolución en dispersión molecular obtenida de este modo se mezcla a continuación directamente con la disolución acuosa en dispersión molecular o coloidal, en caso dado refrigerada, de almidón modificado, en especial almidón de octenil-succinato, de modo que se ajusta a una temperatura de mezcla de aproximadamente 25°C a 120°C, preferentemente 40°C a 80°C, de modo especialmente preferente 45°C a 70°C.

En este caso, los componentes de disolvente se trasladan a la fase acuosa, y la fase hidrófoba de benzoato de benzoilo se produce como fase nanodispersa.

El mezclado en el paso a<sub>3</sub>) se puede efectuar de modo que se disponga la disolución que contiene benzoato de benzoilo, y se añada con dosificación la disolución acuosa de almidón modificado, o viceversa, o dosificándose simultánea y continuamente de modo preferente ambas disoluciones en una cámara de mezclado.

Respecto a una descripción de procedimiento e instalaciones más detallada respecto a la dispersión citada anteriormente, en este punto se hace referencia a la EP-B-0 065 193.

Para el aumento de la estabilidad mecánica del producto final, en algunos casos puede ser conveniente añadir al coloide un plastificante adicional, como azúcares o alcoholes sacáricos, por ejemplo sacarosa, glucosa, sirope de glucosa, dextrina, azúcar invertido, sorbita, manita o glicerina.

Para el aumento de la estabilidad del producto activo contra la degradación por oxidación puede ser igualmente conveniente añadir estabilizadores, como  $\alpha$ -tocoferol, t-butil-hidroxitolueno, t-butilhidroxianisol, ácido ascórbico o etoxiquina. Estos se pueden añadir a la fase acuosa, o bien a la fase de disolvente, pero preferentemente se disuelven junto con el benzoato de benzoilo I en la fase de disolvente.

## ES 2 280 996 T3

Además, las formulaciones de agentes antisolares pueden contener compuestos tensioactivos de bajo peso molecular (emulsionantes) en una concentración de un 0,01 a un 70% en peso, preferentemente un 0,5 a un 50% en peso, de modo especialmente preferente un 0,5 a un 20% en peso, referido a la masa seca de la formulación de agente antisolar. Como tales son apropiados sobre todo compuestos anfífilos, o mezclas de tales compuestos. En principio entran en consideración todos los agentes tensioactivos con un valor HLB de 5 a 20. Como correspondientes sustancias tensioactivas, a modo de ejemplo entran en consideración: ésteres de ácidos grasos de cadena larga con ácido ascórbico, mono- y diglicéridos de ácidos grasos y sus productos de oximetilado, ésteres de glicéridos de ácido monograso con ácido acético, ácido cítrico, ácido láctico o ácido diacetiltartárico, ésteres de ácido graso de poliglicerina, como por ejemplo el monoestearato de triglicerina, ésteres de ácido graso de sorbitano, ésteres de ácido graso de propilenglicol y lecitina, preferentemente se emplea palmitato de ascorbilo.

Para el aumento de la estabilidad del producto activo contra degradación microbiana puede ser conveniente añadir al preparado agentes conservantes, como por ejemplo 4-hidroxibenzoato de metilo, 4-hidroxibenzoato de propilo, ácido sórbico o ácido benzoico, o sus sales.

Según la invención, de este modo se pueden obtener polvos secos que ya no pierden sus propiedades obtenidas en la dispersión primaria. Esto significa que el carácter amorfo, o bien parcialmente cristalino de la sustancia filtrante UV se mantiene. Además, una propiedad según la invención consiste en que estos polvos, en el caso de nueva redispersión con una desviación de un 20%, preferentemente < 15%, muestran la misma distribución de tamaños de partícula que poseían como dispersión primaria.

Otra forma preferente de ejecución del procedimiento citado anteriormente está caracterizada porque la suspensión obtenida en el paso de procedimiento a) se moltura antes de la transformación en un polvo seco.

En este caso, el procedimiento de molturado se efectúa preferentemente de forma que se suspende el benzoato de benzoilo I en forma cristalina en una disolución acuosa en dispersión molecular o coloidal de almidón modificado, y se desmenuza al tamaño de partícula deseado mediante molturado. En este caso, el molturado se puede llevar a cabo de modo conocido en sí, por ejemplo con un molino de bolas. En este caso, según tipo de molino empleado se moltura hasta que las partículas presentan un tamaño medio de partícula, determinado a través de difracción de Fraunhofer, D[4,3] de 0,01 a 100  $\mu\text{m}$ , preferentemente 0,02 a 50  $\mu\text{m}$ , de modo especialmente preferente 0,05 a 20  $\mu\text{m}$ , de modo muy especialmente preferente 0,05 a 5  $\mu\text{m}$ , en especial 0,1 a 1  $\mu\text{m}$ . El concepto D[4,3] designa el diámetro medio ponderado en volumen (véase manual de Malvern Mastersizer S, Malvern Instruments Ltd., UK).

Mediante calentamiento de la suspensión acuosa tras el proceso de molturado a una temperatura por encima del punto de fusión del benzoato de benzoilo I, y subsiguiente secado por pulverizado de la "emulsión en fusión" es posible aumentar la fracción amorfa de benzoato de benzoilo en el polvo seco resultante. Se encuentran particularidades respecto a la molturación de productos activos en disoluciones acuosas de coloides de protección en la EP-B-0 498 824 y la EP-B-0 684 973.

También son objeto de la invención preparados pulverulentos que contienen benzoato de benzoilo, obtenibles según los procedimientos citados anteriormente.

Las nuevas formulaciones de agentes antisolares están caracterizadas porque contienen el benzoato de benzoilo de la fórmula I, cuya fracción amorfa se sitúa en el intervalo mayor que un 10%, preferentemente mayor que un 30%, de modo especialmente preferente en el intervalo de un 50 a un 100%, de modo muy especialmente preferente en el intervalo de un 75 a un 99%. La determinación del índice de cristalinidad de benzoato de benzoilo I se puede efectuar en este caso, a modo de ejemplo, mediante medidas de difracción de rayos X.

El contenido en benzoato de benzoilo de la fórmula I en las formulaciones de agentes antisolares según la invención se sitúa en el intervalo de un 0,1 a un 70% en peso, preferentemente en el intervalo de un 2 a un 40% en peso, de modo especialmente preferente en el intervalo de un 3 a un 30% en peso, de modo muy especialmente preferente en el intervalo de un 5 a un 25% en peso, referido a la masa seca de las formulaciones.

El tamaño medio de partícula D[4,3] de las partículas nanoparticulares en la dispersión acuosa se sitúa, según tipo de método de formulación, en el intervalo de 0,01 a 100  $\mu\text{m}$ , preferentemente en el intervalo de 0,02 a 50  $\mu\text{m}$ , de modo especialmente preferente en el intervalo de 0,05 a 20  $\mu\text{m}$ , de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 0,05 a 5  $\mu\text{m}$ , en especial 0,1 a 1  $\mu\text{m}$ .

Mientras que las sustancias filtrantes UV molturadas, en la elaboración en cremas para la piel, tienden de manera intensificada al crecimiento de tamaño de partícula, que puede conducir a una reducción del factor de protección solar, y a una sensación cutánea desagradable, los polvos secos según la invención no muestran tales tendencias debido a su matriz y estructura de coloide de protección.

Las formulaciones según la invención -dispersiones y polvos secos obtenidos a partir de las mismas- son extraordinariamente apropiadas para el estabilizado de material orgánico, entre otras, contra la acción de luz, oxígeno y calor. Se añaden al material orgánico a estabilizar en una concentración de un 0,01 a un 10% en peso, preferentemente un 0,01 a un 5% en peso, de modo especialmente preferente de 0,02 a un 2% en peso, referido al material orgánico, antes, durante o después de su obtención.

## ES 2 280 996 T3

Se debe entender por material orgánico, a modo de ejemplo, materiales de registro fotográficos, por ejemplo emulsiones fotográficas o productos previos para materiales sintéticos y esmaltes, pero en especial los propios materiales sintéticos y esmaltes.

5 No obstante, se debe entender por material orgánico también preparados cosméticos, como por ejemplo cremas, lociones, geles, lápices de labios.

Además es objeto de la presente invención material orgánico estabilizado contra la acción de luz, oxígeno y calor, en especial materiales sintéticos y esmaltes, que contienen un 0,01 a un 10% en peso, preferentemente un 0,01 a un 10  
10 5% en peso, de modo especialmente preferente de un 0,02 a un 2% en peso, referido a la cantidad total de material orgánico, de benzoato de benzoilo I en forma de las formulaciones según la invención.

Para el mezclado de las formulaciones según la invención, sobre todo con materiales sintéticos, se pueden aplicar todos los dispositivos y métodos conocidos para el mezclado de agentes estabilizantes, u otros aditivos en polímeros.  
15

El material orgánico estabilizado mediante las formulaciones según la invención puede contener, en caso dado, aún otros aditivos, por ejemplo antioxidantes, agentes fotoestabilizantes, desactivadores metálicos, agentes antiestáticos, agentes ignífugos, pigmentos y cargas.

20 Los antioxidantes y fotoestabilizadores que se pueden añadir además de las formulaciones según la invención son, por ejemplo, compuestos a base de fenoles con impedimento estérico, o coestabilizadores que contienen azufre o fósforo.

Como agentes oxidantes fenólicos de tal naturaleza menciónense, a modo de ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, propionato de n-octadecil- $\beta$ -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil), 1,1,3-tris-(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)-butano, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-benceno, isocianurato de 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil), isocianurato de 1,3,5-tris- $[\beta$ -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propioniletilo], isocianurato de 1,3,5-tris-(2,6-di-metil-3-hidroxi-4-terc-butilbencilo) y tetraquis- $[\beta$ -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi)-propionato] de pentaeritrita.  
25

30 Como antioxidantes que contienen fósforo entran en consideración, a modo de ejemplo, tris-(nonilfenil)-fosfito, fosfito de diestearilpentaeritrita, tris-(2,4-di-terc-butil-fenil)-fosfito, tris-(2-terc-butil-4-metilfenil)-fosfito, difosfito de bis-(2,4-di-terc-butilfenil)-pentaeritrita, y tetraquis-(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenilendifosfito.

35 Como antioxidantes que contienen azufre cítense, a modo de ejemplo, tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de dimiristilo, tiodipropionato de diestearilo, tetraquis-( $\beta$ -lauriltiopropionato) de pentaeritrita y tetraquis-( $\beta$ -hexiltiopropionato) de pentaeritrita.

Otros antioxidantes y fotoestabilizadores, que se pueden emplear junto con las formulaciones según la invención, son, por ejemplo, 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles, 2-hidroxibenzofenonas, ésteres arílicos de ácidos hidroxibenzoi-  
40 cos, derivados de ácido  $\alpha$ -cianocinámico, anilidas de ácido bencimidazolcarboxílico, compuestos de níquel o dianilidas de ácido oxálico.

Se obtiene un estabilizado especialmente bueno si se añade al menos otro fotoestabilizador de la clase de compuestos de aminas con impedimento estérico en concentración habitual a las formulaciones habituales.  
45

Como aminas con impedimento estérico entran en consideración, por ejemplo: sebacato de bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), sebacato de bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo), el producto de condensación de 1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, el producto de condensación de N,N'-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-hexametilendiamina y benzoato de 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-benzoilo, tris-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-nitrilotriacetato, tetraquis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato, 1,1'-(1,2-etandiil)-bis-(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), los productos de condensación de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidinas y tetrametilolacetilendiureas.  
50

55 Cítense como materiales sintéticos, que se pueden estabilizar mediante los compuestos I según la invención, a modo de ejemplo:

60 polímeros de mono- y diolefinas, como por ejemplo polietileno de baja o alta densidad, polipropileno, 1-polibuteno lineal, poliisopreno, polibutadieno, así como copolímeros de mono- o diolefinas, o mezclas de los citados polímeros;

copolímeros de mono- o diolefinas con otros monómeros vinílicos, como por ejemplo copolímeros de etileno-acrilato de alquilo, copolímeros de etileno-metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, o copolímeros de etileno-ácido acrílico;

65 poliestireno y copolímeros de estireno o  $\alpha$ -metilestireno con dienos y/o derivados acrílicos, como por ejemplo estireno-butadieno, estireno-acrilonitrilo (SAN), estireno-metacrilato de etilo, estireno-butadieno-acrilato de etilo, estireno-acrilonitrilo-metacrilato, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o metacrilato de metilo-butadieno-estireno (MBS);

## ES 2 280 996 T3

polímeros halogenados, como por ejemplo cloruro de polivinilo, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, así como sus copolímeros;

5 polímeros que proceden de ácidos  $\alpha,\beta$ -insaturados y sus derivados, como poliacrilatos, polimetacrilatos, poliácridamidas y poliacrilonitrilos;

polímeros que proceden de alcoholes y aminas insaturadas, o bien de sus derivados acrílicos o acetales, por ejemplo alcohol polivinílico y acetato de polivinilo;

10 poliuretanos, poliamidas, poliureas, poliésteres, policarbonatos, polisulfonatos, polietersulfonas y polietercetonas.

Además, con las formulaciones según la invención se pueden estabilizar esmaltes en dispersión acuosa, así como revestimientos de esmalte, por ejemplo esmaltados industriales. Entre estos se debe poner de relieve especialmente esmaltados de secado al horno, entre estos a su vez esmaltados para automóviles, preferentemente esmaltados de dos 15 capas.

Las formulaciones se pueden añadir al esmalte en forma sólida o líquida. En este caso, es especialmente ventajosa su buena solubilidad en sistemas de esmalte.

20 También en el caso de empleo como estabilizadores en esmaltes se pueden emplear concomitantemente los aditivos adicionales ya indicados, en especial antioxidantes y fotoestabilizadores.

Las formulaciones de agentes antisolares según la invención son apropiadas de modo muy especialmente preferente también como filtros UV fotoestables en preparados cosméticos y dermatológicos para la protección de la protección humana o cabellos humanos contra radiación solar, pero también contra luz artificial, que presenta fracciones UV elevadas, por separado o junto con compuestos que absorben en la zona UV, conocidos para preparados cosméticos o farmacéuticos. Por consiguiente, en el sentido más amplio se debe entender por materiales orgánicos también la piel humana y cabellos humanos. Los preparados cosméticos y farmacéuticos como tales también se estabilizan simultáneamente para seguir siendo eficaces el mayor tiempo posible.

30 Por consiguiente, también son objeto de la presente invención preparados cosméticos y farmacéuticos que contienen agentes antisolares para la protección de la piel humana o cabellos humanos contra luz UV en el intervalo de 280 a 400 nm, caracterizados porque contienen como filtro UV fotoestable cantidades eficaces de una formulación de benzoato de benzoilo I en forma amorfa o parcialmente cristalina, en un soporte apropiado desde el punto de vista cosmético o farmacéutico, por separado o junto con compuestos que absorben en la zona UV-A y UV-B, conocidos para preparados cosméticos y farmacéuticos, tratándose de las dispersiones acuosas según la invención citadas inicialmente, o los polvos secos obtenidos a partir de las mismas, en el caso de las formulaciones.

40 La cantidad de benzoato de benzoilo I en forma de la formulación según la invención, que se emplea en preparados cosméticos y farmacéuticos, se sitúa en el intervalo de un 0,05 a un 20% en peso, preferentemente un 0,1 a un 10% en peso, de modo especialmente preferente en el intervalo de un 1 a un 7% en peso, referido a la cantidad total de preparado cosmético y farmacéutico.

45 Los preparados cosméticos y farmacéuticos que contienen agentes antisolares se basan generalmente en un soporte, que contiene al menos una fase oleaginosa. No obstante, también son posibles preparados de base únicamente acuosa. Por consiguiente entran en consideración aceites, emulsiones de aceite en agua y agua en aceite, cremas y pastas, masas para lápices de protección labial, o geles exentos de grasas.

50 Como emulsiones entran en consideración, entre otras, también macroemulsiones O/W, microemulsiones O/W o emulsiones O/W/O con hidroxibenzofenonas aminosustituidas de la fórmula I, presentes en forma dispersada, siendo obtenibles las emulsiones mediante tecnología de inversión de fases, según la DE-A-197 261 21.

55 Las sustancias auxiliares cosméticas habituales, que pueden entrar en consideración como aditivos, son, por ejemplo, co-emulsionantes, grasas y ceras, estabilizadores, agentes espesantes, productos activos biógenos, agentes filmógenos, sustancias perfumantes, colorantes, agentes de brillo nacarado, agentes conservantes, pigmentos, electrolitos (por ejemplo sulfato de magnesio) y reguladores de pH. Como co-emulsionantes entran en consideración preferentemente emulsionante W/O, y además también O/W conocidos, como por ejemplo ésteres de poliglicerina, ésteres de sorbitano o glicéridos parcialmente esterificados. Los ejemplos típicos de grasas son glicéridos; como ceras cítnese, entre otras, cera de abeja, cera de parafina o microceras, en caso dado en combinación con ceras hidrófilas. Como estabilizadores se pueden emplear sales metálicas de ácidos grasos, como por ejemplo estearato de magnesio, aluminio y/o cinc. Los agentes espesantes apropiados son, a modo de ejemplo, ácidos poliacrílicos reticulados y sus derivados, polisacáridos, en especial goma de xantano, goma de guar, agar-agar, alginatos y tilosas, carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa, además de alcoholes grasos, monoglicéridos y ácidos grasos, poliacrilatos, alcohol polivinílico y polivinilpirrolidona. A modo de ejemplo, se debe entender por productos activos biógenos extractos vegetales, hidrolizados de albúmina complejos vitamínicos. Los filmógenos de uso común son, a modo de ejemplo, hidrocoloides como quitosano, quitosano microcristalino o quitosano cuaternizado, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona-acetato de vinilo, polímeros de la serie de ácido acrílico, derivados de celulosa cuaternarios y compuestos similares. Como agentes conservantes son apropiados, a modo de ejemplo, disolución de formaldehído, p-hidroxibenzoato o 65

## ES 2 280 996 T3

ácido sórbico. Como agentes de brillo nacarado entran en consideración, a modo de ejemplo, diestearatos de glicol, como diestearato de etilenglicol, pero también ácidos grasos y monoglicolésteres de ácidos grasos. Como colorantes se pueden emplear las sustancias apropiadas y permitidas para fines cosméticos, como se reúnen, a modo de ejemplo, en la publicación "Kosmetische Färbemittel" de la comisión de colorantes de la Sociedad Alemana de Investigación, publicada en la editorial Chemie, Weinheim, 1984. Estos colorantes se emplean habitualmente en concentración de un 0,001 a un 0,1% en peso, referida a la mezcla total.

Generalmente es preferente un contenido adicional en antioxidantes. De este modo, como antioxidantes convenientes se pueden emplear todos los antioxidantes apropiados o comunes para aplicaciones cosméticas y/o dermatológicas.

Los antioxidantes se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por aminoácidos (por ejemplo glicina, histidina, tirosina, triptófano) y sus derivados, imidazoles (por ejemplo ácido urocánico) y sus derivados, péptidos, como D,L-carnosina, D-carnosina, L-carnosina y sus derivados (por ejemplo anserina), carotenoides, caroteno (por ejemplo  $\beta$ -caroteno, licopina) y sus derivados, ácido clorogénico y sus derivados, ácido lipónico y sus derivados (por ejemplo ácido dihidrolipónico), aurotioglucosa, propiltiouracilo y otros tioles (por ejemplo tiorrodoxina, glutatión, cisteína, cistina, cistamina y sus ésteres de glicosilo, N-acetilo, metilo, etilo, propilo, amilo, butilo y laurilo, palmitoilo, oleilo,  $\gamma$ -linoleilo, colesterilo y glicerilo), así como sus sales, tioldipropionato de dilaurilo, tioldipropionato de diestearilo, ácido tioldipropiónico y sus derivados (ésteres, éteres, péptidos, lípidos, nucleótidos, nucleósidos y sales), así como compuestos de sulfoximina (por ejemplo butioninsulfoximina, homocisteinsulfoximina, butioninsulfona, penta-, hexa-, heptationsulfoximina) en dosificaciones compatibles muy reducidas (por ejemplo pmol a  $\mu$ mol/kg), además queladores metálicos (por ejemplo ácidos  $\alpha$ -hidroxigrasos, ácido palmítico, ácido fítico, lactoferrina),  $\alpha$ -hidroxiácidos (por ejemplo ácido cítrico, ácido láctico, ácido málico), ácido humínico, ácido biliar, extractos biliares, bilirrubina, biliverdina, EDTA y sus derivados, ácidos grasos insaturados y sus derivados (por ejemplo ácido  $\gamma$ -linolénico, ácido linoléico, ácido oleico), ácido fólico y sus derivados, ubiquinona y ubiquinol y sus derivados, vitamina C y sus derivados (por ejemplo palmitato de ascorbilo, Mg-fosfato de ascorbilo, acetato de ascorbilo), tocoferol y derivados (por ejemplo acetato de vitamina E, tocotrienol), vitamina A y derivados (palmitato de vitamina A), así como benzoato de coniferilo de resina benzoica, ácido rutínico y sus derivados,  $\alpha$ -glicosilrutina, ácido ferúlico, furfuralidenglucitol, carnosina, butilhidroxitolueno, butilhidroxianisol, ácido nordihidroguayacoabiético, ácido nordihidroguayarético, trihidroxibutirofenona, ácido úrico y sus derivados, manosa y sus derivados, cinc y sus derivados (por ejemplo ZnO, ZnSO<sub>4</sub>), selenio y sus derivados (por ejemplo metionina de selenio), estilbenos y sus derivados (por ejemplo óxido de estilbeno, óxido de trans-estilbeno).

La cantidad de antioxidantes citados anteriormente (uno o varios compuestos) en los preparados asciende preferentemente a un 0,001 hasta un 30% en peso, de modo especialmente preferente un 0,05 a un 20% en peso, en especial un 1 a un 10% en peso, referido al peso total del preparado.

En tanto vitamina E y/o sus derivados constituyan el antioxidante o los antioxidantes, es ventajoso seleccionar su concentración respectiva del intervalo de un 0,001 a un 10% en peso, referido al peso total de la formulación. En tanto vitamina A y/o sus derivados, o bien carotenoides, constituyan el antioxidante o los antioxidantes, es ventajoso seleccionar su concentración respectiva del intervalo de un 0,001 a un 10% en peso, referido al peso total de la formulación.

Los componentes oleaginosos habituales en cosmética son, a modo de ejemplo, aceite de parafina, estearato de glicerina, miristato de isopropilo, adipato de diisopropilo, 2-etilhexanoato de cetilestearilo, poliisobuteno hidrogenado, vaselina, triglicéridos de ácido caprílico/ácido caprínico, cera microcristalina, lanolina y ácido esteárico.

La fracción total de sustancias auxiliares y aditivos puede ascender a un 1 hasta un 80, preferentemente un 6 a un 40% en peso, y la fracción no acuosa ("sustancia activa") puede ascender a un 20 hasta un 80, preferentemente un 30 a un 70% en peso -referido a los agentes-. La obtención de agentes se puede efectuar de modo conocido en sí, es decir, a modo de ejemplo mediante emulsión en caliente, frío, caliente/frío, o bien PIT. En este caso se trata de un procedimiento puramente mecánico, no tiene lugar una reacción química.

Tales preparados antisolares se pueden presentar correspondientemente en forma líquida, pastosa o sólida, a modo de ejemplo como cremas de agua en aceite, cremas y lociones de aceite en agua, espumas en aerosol, geles, aceites, lápices grasos, polvos, sprays o lociones alcohólicas - acuosas.

Finalmente se pueden emplear de modo concomitante otras sustancias que absorben en la zona UV conocidas en sí, en tanto éstas sean estables en el sistema total de la combinación de filtros UV a emplear según la invención.

La mayor parte de agentes antisolares en los preparados cosméticos y farmacéuticos que sirven para la protección de la epidermis humana están constituidos por compuestos que absorben luz UV en la zona UV-B, es decir, en el intervalo de 280 a 320 nm. A modo de ejemplo, la fracción de filtro UV-A a emplear según la invención asciende a un 10 hasta un 90% en peso, preferentemente un 20 a un 50% en peso, referido a la cantidad total de sustancias que absorben en UV-B y UV-A.

## ES 2 280 996 T3

Entra en consideración como filtro UV, que se aplica en combinación con las formulaciones a emplear según la invención, cualquier filtro UV-A y UV-B. A modo de ejemplo se deben citar:

nº	substancia	nº CAS (= ácido)
1	ácido p-aminobenzoico	150-13-0
2	sulfato de 3-(4'-trimetilamonio)-bencilidenbornan-2-ona	52793-97-2
3	salicilato de 3,3,5-trimetil-ciclohexilo (homosalatum)	118-56-9
4	2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona (oxibenzonum)	131-57-7
5	ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sus sales potásicas, sódicas y trietanolamínicas	27503-81-7
6	ácido 3,3'-(1,4-fenilendimetin)-bis(7,7-dimetil-2-oxobiciclo[2,2,1]-heptan-1-metanosulfónico) y sus sales	90457-82-2
7	4-bis(polietoxi)amino-benzoato de polietoxietilo	113010-52-9
8	4-dimetilamino-benzoato de 2-etilhexilo	21245-02-3
9	salicilato de 2-etilhexilo	118-60-5
10	4-metoxi-cinamato de 2-isoamilo	71617-10-2
11	4-metoxi-cinamato de 2-etilhexilo	5466-77-3
12	2-hidroxi-4-metoxi-benzofenon-5-sulfona (sulisobenzonum) y la sal sódica	4065-45-6
13	3-(4'-sulfobenciliden)-bornan-2-ona y sales	58030-58-6
14	3-bencilidenbornan-2-ona	16087-24-8
15	1-(4'-isopropilfenil)-3-fenilpropan-1,3-diona	63260-25-9
16	salicilato de 4-isopropilbencilo	94134-93-7
17	ácido 3-imidazol-4-il-acrílico y su éster etílico	104-98-3
18	2-ciano-3,3-difenilacrilato de etilo	5232-99-5
19	2-ciano-3,3-difenilacrilato de 2'-etilhexilo	6197-30-4
20	mentil-o-aminobenzoatos o: 5-metil-2-(1-metiletil)-2-aminobenzoatos	134-09-8
21	p-aminobenzoato de glicerilo o: 4-aminobenzoato de 1-glicerilo	136-44-7
22	2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona (dioxibenzona)	131-53-3
23	2-hidroxi-4-metoxi-4-metilbenzofenona (mexenona)	1641-17-4
24	salicilato de trietanolamina	2174-16-5
25	ácido dimetoxifenilgloxálico o: sal sódica de ácido 3,4-dimetoxi-fenilgloxálico	4732-70-1
26	3-(4'-sulfo)benciliden-bornan-2-ona y sus sales	56039-58-8
27	4-terc-butil-4'-metoxi-dibenzoilmetano	70356-09-1
28	2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona	131-55-5
29	2,2'-metilen-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol]	103597-45-1
30	ácido 2,2-(1,4-fenilen)-bis-1H-bencimidazol-4,6-disulfónico, sal sódica	180898-37-7
31	2,4-bis-[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxi]fenil-6-(4-metoxifenil)-(1,3,5)-triazina	187393-00-6
32	3-(4-metilbenciliden)-alcanfor	36861-47-9
33	4-bis(polietoxi)paraaminobenzoato de polietoxietilo	113010-52-9
34	2,4-dihidroxibenzofenona	131-56-6
35	sulfonato 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenon-5,5'-disódico	3121-60-6
36	2,4,6-trianilin-(p-carbo-2'-etilhexil-1'-oxi)-1,3,5-triazina	88122-99-0

## ES 2 280 996 T3

También se pueden emplear sustancias filtrantes polímeras o enlazadas a modo de polímero según la invención.

Los preparados cosméticos y dermatológicos según la invención pueden contener además ventajosamente pigmentos orgánicos a base de óxidos metálicos y/u otros compuestos metálicos poco solubles o insolubles en agua, en especial óxidos de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), cinc ( $\text{ZnO}$ ), hierro (por ejemplo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ), silicio ( $\text{SiO}_2$ ), manganeso (por ejemplo  $\text{MnO}$ ), aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), cerio (por ejemplo  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ), óxidos mixtos de los correspondientes metales, así como mezclas de tales óxidos. De modo especialmente preferente se trata de pigmentos a base de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ .

En este caso, los pigmentos inorgánicos se pueden presentar en forma hidrófoba, es decir, presentan tratamiento hidrófobo superficial. Este tratamiento superficial puede consistir en dotar los pigmentos de una capa hidrófoba delgada según modo conocido en sí, como se describe en la DE-A-33 14 742.

Para la protección de cabellos humanos ante la radiación UV, las formulaciones de agentes antisolares según la invención se pueden incorporar en champúes, lociones, geles, sprays para el cabello, tintes para el cabello, espumas en aerosol o emulsiones en concentraciones de un 0,1 a un 10% en peso, preferentemente un 1 a un 7% en peso. En este caso se pueden emplear las respectivas formulaciones, entre otras cosas, para el lavado, teñido, así como para el moldeado de cabellos.

Las formulaciones a emplear según la invención se distinguen generalmente por un poder de absorción especialmente elevado en el intervalo de radiación UV-A con estructura de bandas nítida. Además son convenientemente solubles en sistemas acuosos o alcohólicos-acuosos y, por consiguiente, se pueden incorporar fácilmente en la fase acuosa de formulaciones cosméticas. Las emulsiones obtenidas con los compuestos I se distinguen especialmente por su alta estabilidad, los propios compuestos I por su alta fotoestabilidad, y los preparados obtenidos con I por su agradable sensación cutánea.

La acción filtrante en UV de las formulaciones según la invención se puede aprovechar también para el estabilizado de productos activos y sustancias auxiliares en formulaciones cosméticas y farmacéuticas.

Los preparados según la invención se distinguen por un poder de absorción especialmente elevado en la zona de radiación UV-A con estructura de bandas nítida, y factores de protección solar elevados.

En especial era sorprendente el factor de protección solar elevado de los preparados, que se midió ya con concentraciones reducidas de benzoato de benzoilo I.

Además, los preparados según la invención tienen la ventaja de una dispersabilidad en agua fría mejorada.

Los siguientes ejemplos explicarán la presente invención sin limitarla.

### Ejemplo 1

*Obtención de un polvo seco que contiene Uvinul® A Plus con un contenido en producto activo de un 20% en peso*

#### a) *Obtención de la dispersión acuosa*

Se disolvieron 12,5 g de Uvinul® A Plus en 216 g de isopropanol/agua (9:1) a temperatura ambiente en forma de dispersión molecular. Para la precipitación de Uvinul® A Plus en dispersión coloidal se alimentó la disolución a una cámara de mezclada a 240°C. En esta se efectuó el mezclado con una disolución acuosa de 22,5 g de HiCap en 1477,5 ml de agua completamente desalinizada. El proceso total se efectuó bajo limitación de presión a 40 bar para evitar una evaporación del disolvente. Tras el mezclado se obtuvo una dispersión coloidal de Uvinul® A Plus con un tono de color blanco-turbio. Por medio de difracción de Fraunhofer se determinó el valor medio de distribución de volumen en  $D(4,3) = 0,20 \mu\text{m}$  con una fracción fina de distribución  $100\% < 1,22 \mu\text{m}$ .

#### b) *Obtención de un polvo seco acuoso que contiene Uvinul® A Plus*

Tras secado por pulverizado de la dispersión se obtuvo un polvo seco con un contenido en producto activo de un 21,20% en peso de Uvinul® A Plus (la determinación de contenido se efectuó mediante espectroscopía UV/VIS). El polvo seco se pudo redispersar de nuevo en agua completamente desalinizada bajo formación de una dispersión blanca-turbia (Hidrosol).

Por medio de difracción de Fraunhofer se determinó el valor medio de distribución de volumen en la redispersión en  $D(4,3) = 0,45 \mu\text{m}$ , con una fracción fina de distribución de  $96,73\% < 1,22 \mu\text{m}$ .

65

## ES 2 280 996 T3

### Preparados

#### Ejemplo 2

##### 5 Composición para el cuidado de los labios

Contenido másico (% en peso)

10	hasta 100	<i>Eucerinum anhydricum</i>
	10,00	glicerina
	10,00	dióxido de titanio, micronizado
	5,00	polvo seco Uvinul® A Plus del ejemplo 1
15	8,00	metoxicinamato de octilo
	5,00	óxido de cinc
	4,00	aceite de castor
	4,00	estearato/caprato/caprilato/adipato de pentaeritritilo
20	3,00	estearato de glicerilo SE
	2,00	cera de abeja
	2,00	cera microcristalina
	2,00	Quaternium-18 bentonita
25	1,50	copolímero de PEG-45/dodeciliglicol

#### Ejemplo 3

##### 30 Composición para protector solar con micropigmentos

Contenido másico (% en peso)

35	hasta 100	agua
	10,00	metoxicinamato de octilo
	6,00	aceite de castor hidrogenado PEG-7
	6,00	dióxido de titanio, micronizado
40	5,00	polvo seco Uvinul® A Plus del ejemplo 1
	5,00	aceite mineral
	5,00	p-metoxicinamato de isoamilo
	5,00	propilenglicol
45	3,00	aceite de yoyoba
	3,00	4-metilbencilidenalcanfor
	2,00	copolímero de PEG-45/dodeciliglicol
	1,00	dimeticona
	0,50	aceite de castor hidrogenado PEG-40
50	0,50	acetato de tocoferilo
	0,50	fenoxietanol
	0,20	EDTA

55

60

65

## ES 2 280 996 T3

### Ejemplo 4

#### *Gel exento de grasas*

5	Contenido másico (% en peso)	
	hasta 100	agua
	8,00	metoxicinamato de octilo
10	7,00	dióxido de titanio, micronizado
	5,00	polvo seco Uvinul® A Plus del ejemplo 1
	5,00	glicerina
	5,00	PEG-25 PABA
15	1,00	4-metilbencilidenalcanfor
	0,40	acrilatos, polímero cruzado de acrilato de alquilo con 10 a 30 átomos de carbono
	0,30	imidazolidinilurea
	0,25	hidroxietilcelulosa
20	0,25	metilparabeno sódico
	0,20	EDTA disódico
	0,15	fragancia
	0,15	propilparabeno sódico
25	0,10	hidróxido sódico

### Ejemplo 5

#### 30 *Crema solar (LSF 20)*

	Contenido másico (% en peso)	
35	hasta 100	agua
	8,00	metoxicinamato de octilo
	8,00	dióxido de titanio, micronizado
	6,00	aceite de castor hidrogenado PEG-7
40	5,00	polvo seco Uvinul® A Plus del ejemplo 1
	6,00	aceite mineral
	5,00	palmitato de isopropilo
	0,30	imidazolidinilurea
45	3,00	aceite de yoyoba
	2,00	copolímero de PEG-45/dodeciliglicol
	1,00	4-metilbencilidenalcanfor
	0,60	estearato de magnesio
50	0,50	acetato de tocoferilo
	0,25	metilparabeno
	0,20	EDTA disódico
	0,15	propilparabeno

55

60

65

## ES 2 280 996 T3

### Ejemplo 6

#### *Crema solar resistente al agua*

5	Contenido másico (% en peso)	
	hasta 100	agua
	8,00	metoxicinamato de octilo
10	5,00	aceite de castor hidrogenado PEG-7
	5,00	propilenglicol
	4,00	palmitato de isopropilo
	4,00	triglicérido caprílico/cáprico
15	5,00	polvo seco Uvinul® A Plus del ejemplo 1
	4,00	glicerina
	3,00	aceite de yoyoba
	2,00	4-metilbencilidenalcanfor
20	2,00	dióxido de titanio, micronizado
	1,50	copolímero de PEG-45/dodeciliglicol
	1,50	dimeticona
	0,70	sulfato de magnesio
25	0,50	estearato de magnesio
	0,15	fragancia

### 30 Ejemplo 7

#### *Leche solar (LSF 6)*

	Contenido másico (% en peso)	
35	hasta 100	agua
	10,00	aceite mineral
	6,00	aceite de castor hidrogenado PEG-7
40	5,00	palmitato de isopropilo
	3,50	metoxicinamato de octilo
	5,00	polvo seco Uvinul® A Plus del ejemplo 1
	3,00	triglicérido caprílico/cáprico
45	3,00	aceite de yoyoba
	2,00	copolímero de PEG-45/dodeciliglicol
	0,70	sulfato de magnesio
	0,60	estearato de magnesio
50	0,50	acetato de tocoferilo
	0,30	glicerina
	0,25	metilparabeno
	0,15	propilparabeno
55	0,05	tocoferol

60

65

## ES 2 280 996 T3

### Ejemplo 8

#### *Loción de día con protección UV*

5	Contenido másico (% en peso)	
	hasta 100	agua
	2,00	alcohol cetearílico
10	1,00	monoestearato de glicerina
	2,00	vaselina
	7,50	metoxicinamato de octilo
	4,00	salicilato de octilo
15	3,00	polvo seco Uvinul® A Plus del ejemplo 1
	1,50	4-terc-butil-4'-metoxi-dibenzoilmetano
	0,50	dimeticona
	5,00	propilenglicol
20	0,20	EDTA
	0,20	Carbomer
	5,00	benzoato de alquilo con 12 a 15 átomos de carbono
	0,27	trietanolamina
25	1,00	acetato de tocoferilo
	q.s.	fragancia

### 30 Ejemplo 9

#### *Crema de día con protección UV*

	Contenido másico (% en peso)	
35	hasta 100	agua
	2,00	alcohol cetearílico
	2,00	alcohol cetílico
40	1,00	monoestearato de glicerina
	2,00	vaselina
	7,50	metoxicinamato de octilo
	4,00	salicilato de octilo
45	3,00	polvo seco Uvinul® A Plus del ejemplo 1
	1,50	4-terc-butil-4'-metoxi-dibenzoilmetano
	4,00	propilenglicol
	0,20	EDTA
50	0,20	Carbomer
	0,20	xantano
	0,20	copolímero cruzado de acrilato de alquilo con 10 a 30 átomos de carbono
	5,00	benzoato de alquilo con 12 a 15 átomos de carbono
	0,54	trietanolamina
55	1,00	acetato de tocoferilo
	q.s.	fragancia
	q.s.	agente conservante

60

65

## ES 2 280 996 T3

### Ejemplo 10

#### *Maquillaje líquido*

5	Contenido másico (% en peso)	
	hasta 100	agua
	2,00	alcohol cetearílico
10	2,00	Cetareth 25
	6,00	monoestearato de glicerina
	1,00	alcohol cetílico
	8,00	aceite de parafina
15	7,00	octanoato de cetearilo
	0,20	dimeticona
	3,00	propilenglicol
	1,00	pantenol
20	3,00	polvo seco Uvinul® A Plus del ejemplo 1
	1,50	4-terc-butil-4'-metoxi-dibenzoilmetano
	3,50	metoxicinamato de octilo
	0,10	bisabolol
25	5,70	dióxido de titanio
	1,10	óxido de hierro
	q.s.	fragancia

### 30 Ejemplo 11

#### *Gel para el cabello con protección solar*

35	Contenido másico (% en peso)	
	hasta 100	agua
	1,20	Carbomer
40	0,50	hidroxietilcelulosa
	4,00	trietanolamina
	0,70	aceite de castor hidrogenado PEG-40
	1,50	polvo seco Uvinul® A Plus del ejemplo 1
45	0,70	4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano
	2,80	metoxicinamato de octilo
	5,00	propilenglicol
	0,01	EDTA
50	q.s.	fragancia
	q.s.	Sicovit Patentblau 85 E 131.

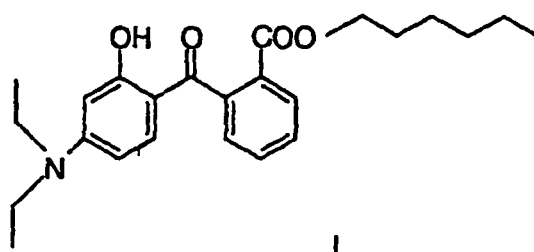
55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de preparados pulverulentos que contienen benzoato de dimetilamino-hidroxi-benzoil-hexilo de la fórmula I



mediante

- a) dispersión de benzoato de benzoilo I en una disolución acuosa en dispersión molecular o en dispersión coloidal de un coloide de protección, y
- b) transformación de la dispersión formada en un polvo seco mediante separación de agua, y en caso dado disolventes empleados adicionalmente, y secado,

**caracterizado** porque se emplea almidón modificado como coloide de protección en el paso de procedimiento a).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la dispersión en la etapa a), comprende los siguientes pasos:

- a<sub>1</sub>) disolución de benzoato de benzoilo I en uno o varios disolventes orgánicos miscibles con agua, o en una mezcla de agua y uno o varios disolventes orgánicos miscibles con agua, o
- a<sub>2</sub>) disolución de benzoato de benzoilo I en uno o varios disolventes orgánicos miscibles con agua, y
- a<sub>3</sub>) mezclado de la disolución obtenida según a<sub>1</sub>) o a<sub>2</sub>) con una disolución acuosa en dispersión molecular o coloidal de almidón modificado, produciéndose la fase hidrófoba de benzoato de benzoilo I como fase nanodispersa.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque el secado en el paso de procedimiento b) se efectúa en presencia de un material de revestimiento.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque, en el paso de dispersión a), se trata de la obtención de una suspensión de benzoato de benzoilo I en una disolución acuosa en dispersión molecular o coloidal de almidón modificado.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque la suspensión obtenida en el paso de procedimiento a) se moltura antes de la transformación en un polvo seco.

6. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque

- a<sub>1</sub>) el benzoato de benzoilo se disuelve en acetona o isopropanol, o una mezcla de agua y acetona, o agua, e isopropanol, a temperaturas en el intervalo de 50 a 240°C,
- a<sub>3</sub>) la disolución obtenida se mezcla con una disolución acuosa en dispersión molecular o coloidal de almidón modificado, a temperaturas en el intervalo de 25 a 120°C, y
- b) la suspensión formada se seca por pulverizado tras separación del disolvente orgánico.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque, en el paso de dispersión a), se trata de la obtención de una emulsión de benzoato de benzoilo I en una disolución acuosa en dispersión molecular o coloidal de almidón modificado.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque se emplea como coloide de protección almidón de octenilsuccinato.

9. Preparados pulverulentos que contienen dietilamino-hidroxibenzoil-hexil-benzoato, obtenibles conforme a un procedimiento definido según una de las reivindicaciones 1 a 8.

## ES 2 280 996 T3

10. Preparados según la reivindicación 9, con un contenido en benzoato de benzoilo de un 0,1 a un 70% en peso.

11. Empleo de polvo que contiene benzoato de benzoilo, definido según una de las reivindicaciones 9 o 10, como filtro UV fotoestable en preparados cosméticos y dermatológicos.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65