



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 305 218**

⑤① Int. Cl.:

A61K 8/35 (2006.01)

A61K 8/81 (2006.01)

A61Q 5/02 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

A61Q 19/00 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **02711923 .9**

⑧⑥ Fecha de presentación : **04.01.2002**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1353633**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **22.10.2003**

⑤④ Título: **Composiciones fotoprotectoras a base de polímeros anfífilos.**

③⑩ Prioridad: **11.01.2001 FR 01 00334**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

⑦③ Titular/es: **L'ORÉAL**
14, rue Royale
75008 Paris, FR

⑦② Inventor/es: **Boutelet, Karl y**
Candau, Didier

⑦④ Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 305 218 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones fotoprotectoras a base de polímeros anfífilos.

5 La invención se refiere a composiciones cosméticas de uso tópico, en particular para la protección de la piel y/o del cabello, caracterizadas porque comprenden, en un soporte cosméticamente aceptable (a) al menos un filtro UV orgánico y (b) al menos un polímero anfífilo que comprende al menos un monómero con insaturación etilénica con grupo sulfónico, en forma libre o parcial o totalmente neutralizado y que comprende al menos una parte hidrófoba. La invención también se refiere a su aplicación para la protección de la piel y del cabello contra los efectos de la radiación ultravioleta.

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

15 También se sabe que los rayos UV-A, de longitudes de onda comprendidas entre 320 y 400 nm, que provocan el bronceado de la piel, pueden inducir una alteración de ésta, particularmente en el caso de una piel sensible o de una piel expuesta de forma continua a la radiación solar. Los rayos UV-A provocan en particular una pérdida de elasticidad de la piel y la aparición de arrugas que conducen a un envejecimiento cutáneo prematuro. Estos rayos favorecen el desencadenamiento de la reacción eritematosa o amplifican esta reacción en algunos sujetos e incluso pueden ser el origen de reacciones fototóxicas o foto-alérgicas. De este modo, por razones estéticas y cosméticas tales como, por ejemplo, la conservación de la elasticidad natural de la piel, cada vez más gente desea controlar el efecto de los rayos UV-A sobre su piel. Por lo tanto, es deseable filtrar también la radiación UV-A.

20 Hasta hoy se han propuesto numerosas composiciones cosméticas para la fotoprotección (UV-A y/o UV-B) de la piel.

25 Estas composiciones antisolares se presentan a menudo en forma de una emulsión, de tipo aceite en agua (es decir un soporte cosméticamente y/o dermatológicamente aceptable constituido por una fase continua dispersante acuosa y por una fase discontinua dispersada grasa) o de agua en aceite (fase acuosa dispersada en una fase grasa continua), que contiene, a concentraciones diversas, uno o más filtros orgánicos liposolubles y/o filtros orgánicos convencionales hidrosolubles capaces de absorber de forma selectiva los rayos UV nocivos, seleccionándose estos filtros (y sus cantidades) en función del factor de protección solar buscado, expresándose el factor de protección solar (FPS) matemáticamente mediante la proporción de la dosis de radiación UV necesaria para alcanzar el umbral eritematogéno con el filtro UV con respecto a la dosis de radiación UV necesaria para alcanzar el umbral eritematogéno sin filtro UV. En dichas emulsiones, los filtros hidrófilos están presentes en la fase acuosa y los filtros lipófilos están presentes en la fase grasa.

30 Las emulsiones de aceite en agua son, en general, más apreciadas por el consumidor que las emulsiones de agua en aceite, particularmente debido a su tacto agradable (cercano al del agua) y de su presentación en forma de leche o de crema no grasa; sin embargo, estas emulsiones pierden también más fácilmente su eficacia de protección UV en cuanto entran en contacto con agua; en efecto, los filtros hidrosolubles tienden a desaparecer en agua, al bañarse en el mar o en una piscina, en la ducha o durante la práctica de deportes náuticos; de este modo, las composiciones solares que los contienen, en solitario o asociados con filtros lipófilos, ya no aportan la protección inicial buscada en cuanto el sustrato (piel o cabello) sobre el que se han aplicado entra en contacto con el agua.

35 Podemos disponer de composiciones anti-solares que presentan una resistencia al agua mejorada empleando emulsiones de agua en aceite. En efecto, un filtro hidrófilo es más persistente al agua en una emulsión de agua en aceite que en una emulsión de aceite en agua. Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, dichas composiciones no son totalmente satisfactorias en la medida en que dejan, después de su aplicación, una impresión de grasa particularmente desagradable para el usuario.

40 De este modo, sigue existiendo la necesidad de poder disponer de composiciones anti-solares que aporten a la piel y/o al cabello una protección solar eficaz, estable en el tiempo y resistente al agua (persistente al agua) y cuyas prestaciones cosméticas serán comparables a las obtenidas con las emulsiones de aceite/agua convencionales.

45 Se conoce en el artículo R.Y. Lochhead, W.J. Hemker y J.Y. Castaneda titulado "Hydrofobically modified Carbo-pol Resins" extracto del diario Soap/Cosmetics/Chemical Specialities de mayo de 1987, composiciones solares que comprenden el polímero asociativo acrílico modificado hidrófobo CARBOPOL 1342 y particularmente un ejemplo con filtros orgánicos: benzofenona-3 y Octil dimetil PABA.

50 También se conocen en la solicitud EP1069142 dos ejemplos 50 y 51 de geles capilares que comprende el 0,05% de benzofenona-4 y un copolímero reticulado obtenido por polimerización de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) neutralizado con amoníaco, de éster de ácido met(acrílico) y de ácido graso de C₁₆-C₁₈ de poliglicoléter

ES 2 305 218 T3

con 25 unidades de óxido de etileno (25 OE) (GENAPOL T-250), de metilbisacrilamida (reticulante), de t-butanol y de azobisisobutironitrilo (iniciador).

5 También se conocen en la solicitud EP1339383 dos ejemplos 8 y 9 de geles capilares que comprenden el 0,05% de benzofenona-4 y respectivamente

- un copolímero reticulado obtenido por polimerización de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), de polioxietileno(10)beheniléter (BB10), de trimetilpropano triacrilato y de poli(N-vinilpirrolidona);

10 - un copolímero obtenido por reacción de AMPS, de heptametiltrisiloxano modificado polioxialquilenado (SILWET 7608), de trimetilpropano triacrilato y de poli(N-vinilformamida).

15 Los solicitantes han descubierto de manera sorprendente e inesperada que las composiciones de partículas que contienen al menos un filtro UV orgánico y al menos un polímero anfífilo que comprende al menos un monómero con insaturación etilénica con grupo sulfónico, en forma libre o parcial o totalmente neutralizada y que comprenden al menos una parte hidrófoba permitían no solamente obtener composiciones anti-solares cuyas prestaciones cosméticas eran comparables a las obtenidas generalmente con una composición anti-solar convencional en forma de emulsión de aceite/agua sino que también presentaban un factor de protección solar (FPS) mejorado así como una buena permanencia al agua.

Estos descubrimientos son el origen de la presente invención.

25 De este modo, de acuerdo con uno de los objetos de la presente invención, se han propuesto ahora nuevas composiciones cosméticas, en particular para la fotoprotección de la piel y/o del cabello que comprende, en un soporte cosméticamente aceptable: (a) del 01 al 20% en peso con respecto al peso total de la composición de al menos un filtro UV orgánico y (b) al menos un polímero anfífilo que comprende al menos un monómero con insaturación etilénica con grupo sulfónico, en forma libre o parcial o totalmente neutralizada y además al menos una parte hidrófoba.

30 La presente invención también se refiere a la utilización de dichas composiciones para la fabricación de composiciones cosméticas para la protección de la piel y/o del cabello contra la radiación ultravioleta, en particular la radiación solar.

35 La invención también se refiere a la utilización de esta composición para la fabricación de composiciones cosméticas para la protección de la piel y/o del cabello contra la radiación ultravioleta, en particular la radiación solar.

Otras características, aspectos y ventajas de la presente invención surgirán con la lectura de la siguiente descripción detallada.

40 Los polímeros de acuerdo con la invención son polímeros anfífilos que comprenden al menos un monómero con insaturación etilénica con grupo sulfónico, en forma libre o parcial o totalmente neutralizada y que comprenden al menos una parte hidrófoba.

45 Se entiende por polímero anfífilo, cualquier polímero que comprende a la vez una parte hidrófila y una parte hidrófoba y particularmente una cadena grasa.

La parte hidrófoba presente en los polímeros de la invención comprende preferiblemente de 6 a 50 átomos de carbono, más preferiblemente de 6 a 22 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 6 a 18 átomos de carbono y más particularmente de 12 a 18 átomos de carbono.

55 Preferiblemente, los polímeros de acuerdo con la invención están neutralizados parcial o totalmente por una base mineral (sosa, potasa, amoniaco) o una base orgánica tal como mono-, di- o trietanolamina, un aminometilpropanodiol, N-metil-glucamina, aminoácidos básicos como arginina y lisina y las mezclas de estos compuestos.

Los polímeros anfífilos de acuerdo con la invención tienen generalmente un peso molecular medio en número que varía entre 1000 y 20000000 g/mol, que varía preferiblemente entre 20000 y 5000000 y más preferiblemente aún entre 100000 y 1500000 g/mol.

60 Los polímeros anfífilos de acuerdo con la invención pueden ser reticulados o no reticulados.

Preferiblemente, se seleccionan polímeros anfífilos reticulados.

65 Cuando son reticulados, los agentes de reticulación pueden seleccionarse entre los compuestos con poliinsaturación olefínica utilizados habitualmente para la reticulación de los polímeros obtenidos por polimerización radicalaria.

Pueden mencionarse por ejemplo divinilbenceno, éter dialílico, dipropilenglicol-dialiléter, poliglicol-dialiléteres, trietilenglicol-diviniléter, hidroquinona-dialil-éter, di(met)acrilato de etilenglicol o de tetraetilenglicol, trimetilol pro-

ES 2 305 218 T3

pano triacrilato, metilen-bis-acrilamida, metilen-bis-metacrilamida, triacrilamina, triacilcianurato, dialilmaleato, tetraaliletildiamina, tetra-aliloxi-etano, trimetilolpropano-dialiléter, (met)acrilato de alilo, éteres alílicos de alcoholes de la serie de los azúcares u otros alil- o vinil- éteres de alcoholes polifuncionales, así como los ésteres alílicos de los derivados del ácido fosfórico y/o vinilfosfórico o las mezclas de estos compuestos.

5 Se utilizará más particularmente metilen-bis-acrilamida, metacrilato de alilo o trimetilol propano triacrilato (TMP-TA). El índice de reticulación variará en general entre el 0,01 y el 10% en moles y más particularmente entre el 0,2 y el 2% en moles con respecto al polímero.

10 Los monómeros con insaturación etilénica con grupo sulfónico se seleccionan particularmente entre ácido vinil-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácidos (met)acrilamido(C₁-C₂₂)alquilsulfónicos, ácidos N-(C₁-C₂₂)alquil(met)acrilamido(C₁-C₂₂)alquilsulfónicos como el ácido undecil-acrilamido-sulfónico así como sus formas parcial o totalmente neutralizadas.

15 Más preferiblemente, se utilizarán los ácidos (met)acrilamido(C₁-C₂₂)alquilsulfónicos tales como por ejemplo el ácido acrilamido-metano-sulfónico, ácido acrilamido-etano-sulfónico, ácido acrilamido-propano-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico, ácido metacrilamido-2-metilpropano-sulfónico, ácido 2-acrilamido-n-butano-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentano-sulfónico, ácido 2-metacrilamido-dodecil-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2,6-dimetil-3-heptano-sulfónico así como sus formas parcial o totalmente neutralizadas.

20 Más particularmente, se utilizará el ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico (AMPS) así como sus formas parcial o totalmente neutralizadas.

25 Los polímeros anfífilos de acuerdo con la invención pueden seleccionarse particularmente entre polímeros anfífilos estadísticos de AMPS modificados por reacción con una n-monoalquilamina o una di-n-alquilamina de C₆-C₂₂ y tales como los descritos en la solicitud de patente WO00/31154 (que forma parte integrante del contenido de la descripción). Estos polímeros también pueden contener otros monómeros hidrófilos etilénicamente insaturados seleccionados por ejemplo entre los ácidos (met)acrílicos, sus derivados alquil sustituidos en β o sus ésteres obtenidos con monoalcoholes o mono- o poli- alquilenglicoles, (met)acrilamidas, vinilpirrolidona, anhídrido maleico, ácido itacónico o ácido maleico o las mezclas de estos compuestos.

30 Los polímeros preferidos de la invención se seleccionan entre los copolímeros anfífilos de AMPS y de al menos un monómero hidrófobo con insaturación etilénica que comprende al menos una parte hidrófoba que tiene de 6 a 50 átomos de carbono y más preferiblemente de 6 a 22 átomos de carbono y aún más preferiblemente de 6 a 18 átomos de carbono y más particularmente de 12 a 18 átomos de carbono.

40 Estos mismos copolímeros pueden contener además uno o más monómeros etilénicamente insaturados que no comprenden cadena grasa, tales como los ácidos (met)acrílicos, sus derivados alquilsustituidos en β o sus ésteres obtenidos con monoalcoholes o mono- o poli- alquilenglicoles, (met)acrilamidas, vinilpirrolidona, anhídrido maleico, ácido itacónico o ácido maleico o las mezclas de estos compuestos.

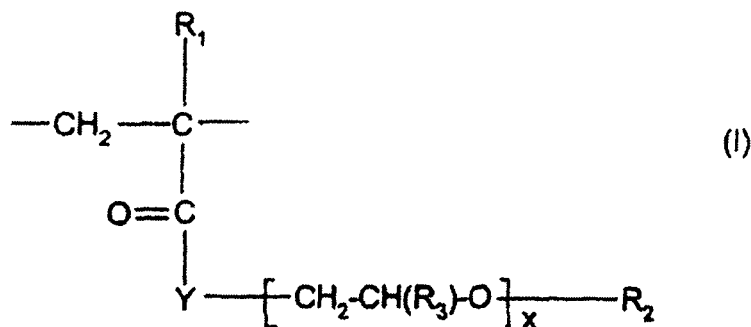
Estos copolímeros se describen particularmente en la solicitud de patente EP-A-750899, la patente US 5089578 y en las siguientes publicaciones de Yotaro Morishima:

- 45 - "Self-assembling amphiphilic polyelectrolytes and their nanostructures - Chinese Journal of Polymer Science Vol. 18, N° 40, (2000), 323-336".
- 50 - "Miscelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and a non-ionic surfactant macromonomer in water as studied by fluorescent and dynamic light scattering - Macromolecules 2000, vol. 33, N° 10 - 3694 - 3704";
- "Solution properties of miscelle networks formed by non-ionic moieties covalently bound to an polyelectrolyte: salt effects on rheological behaviour - Langmuir, 2000, Vol. 16, N° 12, 5324-5332";
- 55 - "Stimuli responsive amphiphilic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and associative macromonomers - Polym. Preprint, Div. Polym. Chem. 1999, 40(2), 220-221".

Los monómeros hidrófobos con insaturación etilénica de estos copolímeros particulares se seleccionan preferiblemente entre acrilatos o acrilamidas de fórmula (I) siguiente:

60

65



15 en la que R_1 y R_3 , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado de C_1 - C_6 (preferiblemente metilo); Y representa O o NH; R_2 representa un radical hidrocarbonado hidrófobo que comprende al menos de 6 a 50 átomos de carbono y más preferiblemente de 6 a 22 átomos de carbono y aún más preferiblemente de 6 a 18 átomos de carbono y más particularmente de 12 a 18 átomos de carbono; x representa un número de moles de óxido de alquileo y varía entre 0 y 100.

20 El radical R_2 se selecciona preferiblemente entre radicales alquilo de C_6 - C_{18} lineales (por ejemplo n-hexilo, n-octilo, n-decilo, n-hexadecilo, n-dodecilo), ramificados o cíclicos (por ejemplo ciclododecano (C_{12}) o adamantano (C_{10})); los radicales alquilperfluorados de C_6 - C_{18} (por ejemplo el grupo de fórmula $-(CH_2)_2-(CF_2)_9-CF_3$); el radical colesterilo (C_{27}) o un resto de éster de colesterol como el grupo oxietanoato de colesterilo; grupos policíclicos aromáticos como naftaleno o pireno. Entre estos radicales, se prefiere más particularmente los radicales alquilo lineales y más particularmente el radical n-dodecilo.

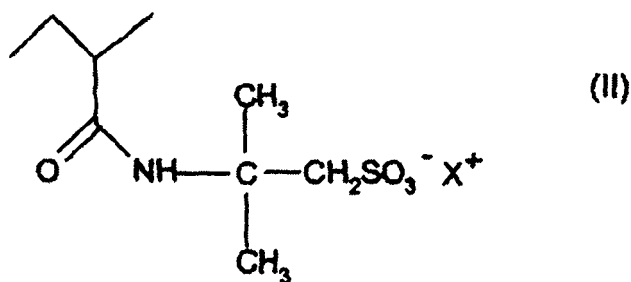
30 De acuerdo con una forma particularmente preferida de la invención, el monómero de fórmula (I) comprende al menos un motivo de óxido de alquileo ($x \geq 1$) y preferiblemente una cadena polioxialquilenada. La cadena polioxialquilenada, preferiblemente, está constituida por motivos de óxido de etileno y/o por motivos de óxido de propileno y aún más particularmente constituida por motivos de óxido de etileno. El número de motivos oxialquilenados varía en general entre 3 y 100 y más preferiblemente entre 3 y 50 y aún más preferiblemente entre 7 y 25.

Entre estos polímeros, pueden mencionarse:

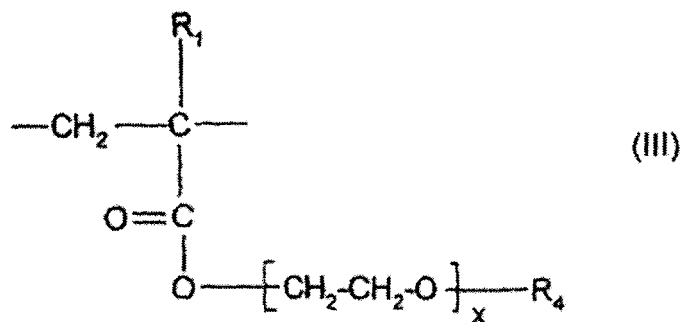
- 35 - los copolímeros reticulados o no reticulados, neutralizados o no, que comprenden del 15 al 60% en peso de motivos AMPS y del 40 al 85% en peso de motivos (C_8 - C_{16})alquil(met)acrilamida o de motivos (C_8 - C_{16})alquil(met)acrilato con respecto al polímero, tales como los descritos en la solicitud EP-A750 899;
- 40 - los terpolímeros que comprenden del 10 al 90% en moles de motivos acrilamida, del 0,1 al 10% en moles de motivos AMPS y del 5 al 80% en moles de motivos n-(C_6 - C_{18})alquilacrilamida, tales como los descritos en la patente US-5089578.

45 También pueden mencionarse los copolímeros de AMPS totalmente neutralizado y de metacrilato de dodecilo así como los copolímeros de AMPS y de n-dodecilmacrilamida no reticulados y reticulados, tales como los descritos en los artículos de Morishima mencionados anteriormente.

50 Se mencionarán más particularmente los copolímeros constituidos por motivos de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico (AMPS) de fórmula (II) siguiente:



65 en la que X^+ es un protón, un catión de metal alcalino, un catión alcalinotérreo o el ión amonio, y motivos de fórmula (III) siguiente:



en la que x representa un número entero que varía entre 3 y 100, preferiblemente entre 5 y 80 y más preferiblemente entre 7 y 25; R₁ tiene el mismo significado que el indicado anteriormente en la fórmula (I) y R₄ representa un alquilo lineal o ramificado de C₂-C₂₂ y más preferiblemente de C₁₀-C₂₂.

Los polímeros particularmente preferidos son aquellos para los que x = 25, R₁ representa metilo y R₄ representa n-dodecilo; estos polímeros se describen en los artículos de Morishima mencionados anteriormente.

Se prefieren más particularmente los polímeros para los que X⁺ representa sodio o amonio.

Los polímeros anfífilos preferidos de acuerdo con la invención pueden obtenerse de acuerdo con los procedimientos convencionales de polimerización radicalaria en presencia de uno o más iniciadores tales como por ejemplo, azobisisobutironitrilo (AIBN), azobisdimetilvaleronitrilo, ABAH (hidrocloruro de 2,2-azobis-[2-amidinopropano]), peróxidos orgánicos tales como el peróxido de dilaurilo, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de terc-butilo, etc., compuestos peroxidados minerales tales como persulfato de potasio o de amonio o H₂O₂ opcionalmente en presencia de reductores.

Estos polímeros se obtienen particularmente por polimerización radicalaria en medio terc-butanol en el que precipitan.

Utilizando la polimerización por precipitación en terc-butanol, es posible obtener una distribución del tamaño de las partículas del polímero particularmente favorable para sus utilizaciones.

La distribución del tamaño de las partículas del polímero puede determinarse por ejemplo mediante difracción láser o análisis de imágenes.

Una distribución interesante para este tipo de polímero y determinada por análisis de imágenes es la siguiente: 60,2% inferior a 423 micrómetros, 52,0% inferior a 212 micrómetros, 26,6% inferior a 106 micrómetros, 2,6% inferior a 45 micrómetros y 26,6% superior a 850 micrómetros.

La reacción puede realizarse a una temperatura comprendida entre 0 y 150°C, preferiblemente entre 10 y 100°C a presión atmosférica o a presión reducida. La reacción también puede realizarse en atmósfera inerte y preferiblemente en nitrógeno.

De acuerdo con este procedimiento, se ha polimerizado particularmente el ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico (AMPS) o una de sus sales de sodio o de amonio, con un éster del ácido (met)acrílico y,

- un alcohol de C₁₀-C₁₈ oxietileno con 8 moles de óxido de etileno (GENAPOL[®] C-080 de la compañía HOECHST/CLARIANT),
- un alcohol oxo de C₁₁ oxietileno con 8 moles de óxido de etileno (GENAPOL[®] UD-080 de la compañía HOECHST/CLARIANT),
- un alcohol oxo de C₁₁ oxietileno con 7 moles de óxido de etileno (GENAPOL[®] UD-070 de la compañía HOECHST/CLARIANT),
- un alcohol de C₁₂-C₁₄ oxietileno con 7 moles de óxido de etileno (GENAPOL[®] LA-070 de la compañía HOECHST/CLARIANT),
- un alcohol de C₁₂-C₁₄ oxietileno con 9 moles de óxido de etileno (GENAPOL[®] LA-090 de la compañía HOECHST/CLARIANT),
- un alcohol de C₁₂-C₁₄ oxietileno con 11 moles de óxido de etileno (GENAPOL[®] LA-110 de la compañía HOECHST/CLARIANT),

ES 2 305 218 T3

- un alcohol de C₁₆-C₁₈ oxietilenado con 8 moles de óxido de etileno (GENAPOL® T-080 de la compañía HOECHST/CLARIANT),
- 5 - un alcohol de C₁₆-C₁₈ oxietilenado con 15 moles de óxido de etileno (GENAPOL® T-150 de la compañía HOECHST/CLARIANT),
- un alcohol de C₁₆-C₁₈ oxietilenado con 11 moles de óxido de etileno (GENAPOL® T-110 de la compañía HOECHST/CLARIANT),
- 10 - un alcohol de C₁₆-C₁₈ oxietilenado con 20 moles de óxido de etileno (GENAPOL® T-200 de la compañía HOECHST/CLARIANT),
- un alcohol de C₁₆-C₁₈ oxietilenado con 25 moles de óxido de etileno (GENAPOL® T-250 de la compañía HOECHST/CLARIANT),
- 15 - un alcohol de C₁₈-C₂₂ oxietilenado con 25 moles de óxido de etileno y/o un alcohol iso C₁₆-C₁₈ oxietilenado con 25 moles de óxido de etileno.

La concentración molar en % de los motivos de fórmula (II) y motivos de fórmula (III) en polímeros de acuerdo con la invención variará en función de la aplicación cosmética deseada y de las propiedades reológicas buscadas de la formulación. Esta concentración puede variar entre el 0,1 y el 99,9% en moles.

Preferiblemente para los polímeros más hidrófobos, la proporción molar de motivos de fórmula (I) o (III) varía entre el 50,1 y el 99,9%, más particularmente entre el 70 y el 95% y aún más particularmente entre el 80 y el 90%.

25 Preferiblemente para los polímeros poco hidrófobos, la proporción molar de motivos de fórmula (I) o (III) varía entre el 0,1 y el 50%, más particularmente entre el 5 y el 25% y aún más particularmente entre el 10 y el 20%.

La distribución de los monómeros en los polímeros de la invención puede ser, por ejemplo, alterna, de bloque (incluyendo multibloque) o cualquiera.

30 De acuerdo con la invención, se prefiere que los polímeros tengan cadenas colgantes sensibles al calor y cuya solución acuosa presenta una viscosidad que, más allá de cierta temperatura umbral, aumenta o permanece prácticamente constante cuando aumenta la temperatura.

35 Aún más particularmente, se prefieren los polímeros cuya solución acuosa presenta una viscosidad que es reducida por debajo de una primera temperatura umbral y que, por encima de esta primera temperatura umbral crece hasta un máximo cuando la temperatura aumenta y que, por encima de una segunda temperatura umbral decrece de nuevo cuando aumenta la temperatura. Desde este punto de vista, se prefiere que la viscosidad de las soluciones de polímero por debajo de la temperatura umbral sea del 5 al 50%, en particular del 10 al 30% de la viscosidad máxima a la segunda temperatura umbral.

Estos polímeros, preferiblemente, conducen en agua a un fenómeno de desmezclado por calentamiento que se traduce en curvas que presentan, en función de la temperatura y de la concentración, un mínimo llamado LCST (Lower Critical Solution Temperature).

45 Las viscosidades (medidas a 25°C con el viscosímetro Brookfield de aguja 7) de las soluciones acuosas al 1% varían preferiblemente entre 20000 mPa x s y 100000 mPa x s y más particularmente entre 60000 mPa x s y 70000 mPa x s.

50 Los polímeros anfífilos de acuerdo con la invención están presentes en las composiciones en concentraciones que varían entre el 0,01% y el 30% en peso, más preferiblemente entre el 0,1 y el 10%, aún más preferiblemente entre el 0,1 y el 5% en peso y más particularmente aún entre el 0,5 y el 2% en peso.

Los polímeros anfífilos utilizados de acuerdo con la invención pueden prepararse, por ejemplo, de la siguiente manera:

Preparación de los ésteres (met)acrílicos etoxilados

Estos pueden obtenerse particularmente mediante acción de (met)acrilato de glicidilo o de ácido (met)acrílico o de un (met)acrilato de alquilo o de un halogenuro de (met)acrilato sobre un alcohol graso etoxilado. Pueden mencionarse, como ejemplos no limitantes, las siguientes preparaciones:

- a) a partir de metacrilato de glicidilo y de GENAPOL T-250
- 65 b) a partir del ácido (met)acrílico y de GENAPOL UD-070
- c) a partir de (met)acrilato de metilo y de GENAPOL LA-090
- d) a partir de cloruro de (met)acrilato y de GENAPOL UD-070.

ES 2 305 218 T3

a) En un reactor de tres cuellos de un litro equipado con un agitador, un termómetro y un condensador a la temperatura de reflujo, se introducen 500 g de Genapol T-250 y 75 g de metacrilato de glicidilo. La mezcla de reacción se calienta a la temperatura de 100°C durante 2 horas y se elimina el exceso de metacrilato de glicidilo mediante destilación a presión reducida. El monómero obtenido puede utilizarse para la polimerización sin purificación posterior.

b) En un reactor de tres cuellos de un litro equipado con un agitador, un termómetro y un condensador a la temperatura de reflujo, se introducen 500 g de Genapol UD-070, 100 g de ácido (met)acrílico y de ácido p-toluenosulfónico como catalizador. La mezcla de reacción se calienta a la temperatura de reflujo durante 2 horas y se separa el exceso de agua formada durante la reacción mediante destilación a presión reducida. El monómero obtenido puede utilizarse para la polimerización sin purificación posterior.

c) En un reactor de tres cuellos de un litro equipado con un agitador, un termómetro y un condensador a la temperatura de reflujo, se introducen 500 g de Genapol LA-090, 100 g de (met)acrilato de metilo y 20 g de tetraisopropóxido de titanio. La mezcla de reacción se calienta a la temperatura de reflujo durante 2 horas y, después de la separación por destilación del alcohol formado, se destila el éster que queda a presión reducida.

El monómero obtenido puede utilizarse para la polimerización sin purificación posterior.

d) En un reactor de tres cuellos de un litro equipado con un agitador, un termómetro y un condensador a la temperatura de reflujo, se introducen 500 g de Genapol UD-070, 110 g de cloruro de (met)acrilato y 50 g de carbonato de sodio. La mezcla de reacción se calienta a la temperatura de reflujo durante 2 horas y se separa el exceso de cloruro de ácido mediante destilación a presión reducida. El monómero obtenido puede utilizarse para la polimerización sin purificación posterior.

Polimerización de acuerdo con el método de precipitación en terc-butanol

En un reactor de 2 litros equipado con un condensador a la temperatura de reflujo, con una toma de gas, con un termómetro y con un agitador, se introducen 500 ml de terc-butanol y la cantidad calculada de AMPS. La mezcla se neutraliza introduciendo NH₃ y se añade el monómero preparado anteriormente a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se hace inerte mediante el paso de nitrógeno o de argón y cuando la temperatura interna ha alcanzado 60°C, se introduce el iniciador (AIBN) para iniciar la polimerización.

Después de varios minutos, el polímero preparado de este modo precipita. La mezcla se lleva a la temperatura de reflujo durante 2 horas y se separa el polímero del disolvente mediante filtración con una trompa y después se seca a presión reducida.

De la manera descrita anteriormente, se han preparado los siguientes polímeros:

(a partir de los siguientes reactantes y en cantidades expresadas en gramos)

	Polímero P1	Polímero P2	Polímero P3	Polímero P4
Metacrilato de Genapol T-250	10	20	30	97
AMPS neutralizado con NH ₃	90	80	90	3
Metilen-bis-acrilamida (reticulante)			1,5	
Metacrilato de alilo (reticulante)		1,7		
TMPTA (reticulante)	1,8			1,8
Azobisisobutironitrilo (iniciador)			1	
Peróxido de dilaurilo (iniciador)	1	1		1
Terc-butanol	300	300	300	300

ES 2 305 218 T3

Los polímeros P1 y P2 se utilizan en los ejemplos.

Los filtros UV orgánicos de acuerdo con la invención se seleccionan particularmente entre antranilatos; derivados cinámicos; derivados de dibenzoilmetano; derivados salicílicos, derivados del alcanfor; derivados de triazina tales como los descritos en las solicitudes de patente US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698, EP878469 y EP933376; derivados de benzofenona; derivados de β,β' -difencilacrilato, derivados de benzotriazol, derivados de benzimidazol; imidazolinas; derivados de bis-benzoazolilo tales como los descritos en las patentes EP669323 y US 2.463.264; derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA); los derivados de metilen bis-(hidroxifenil benzotriazol) tales como los descritos en las solicitudes US5.237.071, US5.166.355, GB2303549, DE19726184 y EP893119; Los polímeros filtros y siliconas filtros tales como las descritas particularmente en la solicitud WO93/04665; dímeros derivados de α -alquiestireno tales como los descritos en la solicitud de patente DE19855649.

Como ejemplos de filtros orgánicos complementarios activos en UV-A y/o UV-B, pueden mencionarse los siguientes, designados a continuación con su nombre INCI:

Derivados del ácido para-aminobenzoico:

- PABA,
- Ethyl PABA,
- Ethyl Dihydroxypropyl PABA,
- Ethylhexyl Dimethyl PABA comercializado particularmente con el nombre "ESCALOL 507" por ISP,
- Glyceryl PABA,
- PEG-25 PABA comercializado con el nombre "UVINUL P25" por BASF,

Derivados salicílicos:

- Homosalate comercializado con el nombre "EUSOLEX HMS" por RONA/EM INDUSTRIES,
- Ethylhexyl Salicylate comercializado con el nombre "NEO HELIOPAN OS" por HAARMANN y REIMER,
- Dipropyleneglycol Salicylate comercializado con el nombre "DIPSAL" por SCHER,
- TEA Salicylate, comercializado con el nombre "NEO HELIOPAN TS" por HAARMANN y REIMER,

Derivados de dibenzoilmetano:

- Butyl Methoxydibenzoylmethane comercializado particularmente con el nombre comercial "PARSOL 1789" por HOFFMANN LA ROCHE,
- Isopropyl Dibenzoylmethane,

Derivados cinámicos:

- Ethylhexyl Methoxycinnamate comercializado particularmente con el nombre comercial "PARSOL MCX" por HOFFMANN LA ROCHE,
- Isopropyl Methoxy cinnamate,
- Isoamyl Methoxy cinnamate comercializado con el nombre comercial "NEO HELIOPAN E 1000" por HAARMANN y REIMER,
- Cinoxate,
- DEA Methoxycinnamate,
- Diisopropyl Methylcinnamate,
- Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate

ES 2 305 218 T3

Derivados de β,β' -difenilacrilato:

- Octocrylene comercializado particularmente con el nombre comercial "UVINUL N593" por BASF,
- Etocrylene comercializado particularmente con el nombre comercial "UVINUL N35" por BASF,

Derivados de benzofenona:

- Benzophenone-1 comercializada con el nombre comercial "UVINUL 400" por BASF,
- Benzophenone-2 comercializada con el nombre comercial "UVINUL D50" por BASF,
- Benzophenone-3 u Oxybenzone, comercializada con el nombre comercial "UVINUL M40" por BASF,
- Benzophenone-4 comercializada con el nombre comercial "UVINUL MS40" por BASF,
- Benzophenone-5,
- Benzophenone-6 comercializada con el nombre comercial "HELISORB 11" por NORQUAY,
- Benzophenone-8 comercializada con el nombre comercial "SPECTRA-SORB UV-24" por AMERICAN CYANAMID,
- Benzophenone-9 comercializada con el nombre comercial "UVINUL DS-49" por BASF,
- Benzophenone-12

Derivados de benciliden alcanfor:

- 3-Benzylidene camphor fabricado con el nombre "MEROXYL SD" por CHIMEX,
- 4-Methylbenzylidene camphor comercializado con el nombre "EUSOLEX 6300" por MERCK,
- Benzylidene Camphor Sulfonic Acid fabricado con el nombre "MEXORYL SL" por CHIMEX,
- Camphor Benzalkonium Methasulfate fabricado con el nombre "MEXORYL SO" por CHIMEX,
- Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid fabricado con el nombre "MEXORYL SX" por CHIMEX,
- Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor fabricado con el nombre "MEXORYL SW" por CHIMEX,

Derivados de fenil benzimidazol:

- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid comercializado particularmente con el nombre comercial "EUSOLEX 232" por MERCK,
- Benzimidazilate comercializado con el nombre comercial "NEO HELIPAN AP" por HAARMANN y REIMER,

Derivados de triazina:

- Anisotriazine comercializada con el nombre comercial "TINOSORB S" por CIGA GEIGY,
- Ethylhexyl triazone comercializada particularmente con el nombre comercial "UVINUL T150" por BASF,
- Diethylhexyl Butamido Triazone comercializada con el nombre comercial "UVASORB HEB" por SIGMA 3V,

Derivados de fenil benzotriazol:

- Drometizole Trisiloxane comercializado con el nombre "SILATRIZOLE" por RHODIA CHIMIE,
- Methylene bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol, comercializado en forma sólida con el nombre comercial "MIXXIM BB/100" por FAIRMOUNT CHEMICAL o en forma micronizada en dispersión acuosa con el nombre comercial "TINOSORB M" por CIBA SPECIALITY CHEMICALS,

ES 2 305 218 T3

Derivados antranílicos:

- Menthyl anthranilate comercializado con el nombre comercial "NEO HELIOPAN MA" por HAARMANN y REIMER,

Derivados de Imidazolinas:

- Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

Derivados de benzalmalonato:

- Polyorganosiloxane con funciones benzalmalonate comercializado con la denominación comercial "PAR-SOL SLX" por HOFFMANN LA ROCHE

y sus mezclas.

Los filtros UV orgánicos más particularmente preferidos se seleccionan entre los siguientes compuestos:

- Ethylhexyl Salicylate,
- Butyl Methoxydibenzoylmethane,
- Ethylhexyl Methoxycinnamate,
- Octocrylene,
- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
- Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic,
- Benzophenone-3
- Benzophenone-4,
- Benzophenone-5,
- 4-Methylbenzylidene camphor,
- Benzimidazilate,
- Anisotriazine,
- Ethylhexyl triazone,
- Diethylhexyl Butamido Triazone,
- Methylene bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol,
- Dometrizole Trisiloxane,

y sus mezclas.

Los filtros UV orgánicos están presentes generalmente en las composiciones de acuerdo con la invención en proporciones que varían entre el 0,1 y el 20% en peso con respecto al peso total de la composición y que varían preferiblemente entre el 0,2 y el 15% en peso con respecto al peso total de la composición.

Las composiciones cosméticas de acuerdo con la invención también pueden contener pigmentos o incluso nanopigmentos (tamaño medio de partículas primarias: generalmente entre 5 nm y 100 nm, preferiblemente entre 10 nm y 50 nm) de óxidos metálicos revestidos o no como por ejemplo nanopigmentos de óxido de titanio (amorfo o cristalizado en forma rutilo y/o anatasa), de hierro, de zinc, de circonio o de cerio que son todos agentes fotoprotectores UV bien conocidos en sí mismos. Son agentes de revestimiento convencionales por otro lado la alúmina y/o el estearato de aluminio. Dichos nanopigmentos de óxidos metálicos, con o sin revestimiento, se describen en particular en las solicitudes de patente EP-A-0518772 y EP-A-0518773.

Las composiciones de acuerdo con la invención también pueden contener agentes de bronceado y/o de tostado artificiales de la piel (agentes autobronceadores), tales como por ejemplo dihidroxiacetona (DHA).

ES 2 305 218 T3

Las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden comprender además adyuvantes cosméticos convencionales seleccionados particularmente entre cuerpos grasos, disolventes orgánicos, espesantes iónicos o no iónicos, suavizantes, antioxidantes, agentes anti-radicales libres, opacificantes, estabilizantes, emolientes, siliconas, α -hidroxiácidos, agentes anti-espuma, agentes hidratantes, vitaminas, agentes repelentes contra insectos, perfumes, conservantes, tensioactivos, anti-inflamatorios, antagonistas de sustancia P, cargas, agentes fotoprotectores, polímeros diferentes a los de la invención, propulsores, agentes alcalinizantes o acidificantes, colorantes o cualquier otro ingrediente utilizado habitualmente en el campo cosmético y/o dermatológico, en particular para la fabricación de composiciones autobronceadoras en forma de emulsiones.

Los cuerpos grasos pueden estar constituidos por un aceite o una cera o sus mezclas. Por aceite, se entiende un compuesto líquido a temperatura ambiente. Por cera, se entiende un compuesto sólido o sustancialmente sólido a temperatura ambiente y cuyo punto de fusión es generalmente superior a 35°C.

Como aceites, pueden mencionarse los aceites minerales (parafina); vegetales (aceite de almendra dulce, de macadamia, de pepitas de casis, de jojoba); sintéticos como perhidroescualeno, alcoholes, ácidos o ésteres grasos (como benzoato de alcoholes de C₁₂-C₁₅ comercializado con la denominación comercial "Finsolv TN" por la compañía Finetex, palmitato de octilo, lanolato de isopropilo, triglicéridos entre los cuales los ácidos cáprico/caprílico), ésteres y éteres grasos oxietilenados u oxipropilenados; siliconados (ciclometicona, polidimetilsiloxanos o PDMS) o fluorados y polialquilenos.

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

Entre los disolventes orgánicos, pueden mencionarse alcoholes y polioles inferiores.

Los espesantes pueden seleccionarse particularmente entre ácidos poliacrílicos reticulados, gomas guar y celulosas modificadas o no, tales como goma guar hidroxipropilada, metilhidroxietilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa.

Por supuesto, el especialista en la técnica se encargará de seleccionar este o estos posibles compuestos complementarios y/o sus cantidades de tal manera que las propiedades ventajosas unidas intrínsecamente a las composiciones de acuerdo con la invención no se alteren o no se alteren sustancialmente por la o las adiciones previstas.

Las composiciones de la invención pueden prepararse de acuerdo con técnicas bien conocidas por el especialista en la técnica, en particular aquellas destinadas a la preparación de emulsiones de tipo aceite en agua o agua en aceite.

Estas composiciones pueden presentarse en particular en forma de emulsión, simple o compleja (Ac/Ag, Ag/Ac o Ag/Ac/Ag) tal como una crema, una leche, un gel o un gel crema, de polvo, de barrita sólida y opcionalmente puede envasarse como aerosol y presentarse en forma de espuma o de pulverizador.

Cuando se trata de una emulsión, la fase acuosa de ésta puede comprender una dispersión de vesículas no iónica preparada de acuerdo con procedimientos conocidos (Bnagham, Standish y Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR2315991 y FR2416008).

La composición cosmética de la invención puede utilizarse como composición protectora de la epidermis humana o del cabello contra los rayos ultravioleta, como composición anti-solar o como producto de maquillaje.

Cuando la composición cosmética de acuerdo con la invención se utiliza para la protección de la epidermis humana contra los rayos UV o como composición anti-solar, ésta puede presentarse en forma de suspensión o de dispersión en disolventes o cuerpos grasos, en forma de dispersión de vesículas no iónica o también en forma de emulsión, preferiblemente de tipo aceite en agua, tal como una crema o una leche, en forma de pomada, de gel, de gel crema, de barrita sólida, de polvo, de barra, de espuma aerosol o de pulverizador.

Cuando la composición cosmética de acuerdo con la invención se utiliza para la protección del cabello contra los rayos UV, ésta puede presentarse en forma de champú, de loción, de gel, de emulsión, de dispersión de vesículas no iónica y puede constituir por ejemplo una composición para aclarar, para aplicar antes o después de lavar con champú, antes o después de la coloración o la decoloración, antes, durante o después de la permanente o alisado, una loción o un gel de peinado o de tratamiento, una loción o un gel para el marcado, una composición para permanente o alisado o para coloración o decoloración del cabello.

Cuando la composición se utiliza como producto de maquillaje de las pestañas, de las cejas o de la piel, tal como crema de tratamiento de la epidermis, maquillaje de base, barra de labios, colorete, sombra de ojos, máscara o perfilador también llamado "eye liner", la composición puede presentarse en forma sólida o pastosa, anhidra o acuosa, como emulsiones de aceite en agua o de agua en aceite, dispersiones vesiculares no iónicas o también suspensiones.

A título indicativo, para las formulaciones anti-solares de acuerdo con la invención que presentan un soporte de tipo emulsión de aceite en agua, la fase acuosa (que comprende particularmente los filtros hidrófilos) representa generalmente del 50 al 95% en peso, preferiblemente del 70 al 90% en peso, con respecto al conjunto de la formulación

ES 2 305 218 T3

y la fase oleosa (que comprende particularmente los filtros lipófilos) del 5 al 50% en peso, preferiblemente del 10 al 30% en peso, con respecto al conjunto de la formulación.

MA significa materia activa.

A continuación se darán ejemplos concretos, pero no limitantes en absoluto, que ilustran la invención.

Ejemplos

Se realizan las siguientes composiciones cosméticas de acuerdo con la invención:

Ejemplo 1

Champú

- | | |
|--|--------------------------|
| - Lauril éter sulfato de sodio comercializado con el nombre EMPICOL ESB3/FL por la compañía ALBRIGHT ET WILSON | 12 g de MA |
| - Benzofenona-1 | 0,5 g |
| - Polímero P1 tal como se ha definido en la parte descriptiva | 1 g de MA |
| - Ácido cítrico | 3 g |
| - Agua | pH ajustado a 4,8 (NaOH) |
| | csp 100 g |

Este champú se presenta bajo el aspecto de un líquido translúcido espeso y da excelentes prestaciones en términos de protección solar.

Ejemplo 2

Gel de peinado

- | | |
|--|-------------------|
| - Copolímero de vinilpirrolidona/dimetilamino etilmetacrilato comercializado con el nombre COPOLYMER 845 por la compañía ISP | 1 g de MA |
| - Benzofenona-4 | 1 g de MA |
| - Polímero P2 preparado como se ha indicado en la parte descriptiva | 0,5 g de MA |
| - Amino-2-metil-2-propanol-1 (AMP) | pH ajustado a 7,5 |
| - Etanol absoluto | cs |
| - Perfume, conservante, colorante | 8,7 g |
| - Agua desmineralizada | cs |
| | csp 100 g |

Se obtiene un gel estable, espeso, transparente, untuoso y homogéneo. Este gel proporciona unas excelentes prestaciones en términos de protección solar.

ES 2 305 218 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición cosmética, en particular para la fotoprotección de la piel y/o del cabello, **caracterizada** porque comprende, en un soporte cosméticamente aceptable: (a) del 0,1 al 20% en peso con respecto al peso total de la composición de al menos un filtro UV orgánico y (b) al menos un polímero anfífilo que comprende al menos un monómero con insaturación etilénica con grupo sulfónico, en forma libre o parcial o totalmente neutralizada y además al menos una parte hidrófoba.
- 10 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque la parte hidrófoba del polímero anfífilo comprende de 6 a 50 átomos de carbono.
3. Composición de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada** porque la parte hidrófoba del polímero anfífilo comprende de 6 a 22 átomos de carbono.
- 15 4. Composición de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada** porque la parte hidrófoba del polímero anfífilo comprende de 6 a 18 átomos de carbono.
- 20 5. Composición de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizada** porque la parte hidrófoba del polímero anfífilo comprende de 12 a 18 átomos de carbono.
6. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque los polímeros anfífilos se neutralizan parcial o totalmente con una base mineral u orgánica.
- 25 7. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque los polímeros anfífilos tienen un peso molecular medio en número que varía entre 1000 y 20000000 g/mol.
8. Composición de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada** porque el peso molecular medio en número varía entre 20000 y 5000000 g/mol.
- 30 9. Composición de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada** porque el peso molecular medio en número varía entre 100000 y 1500000 g/mol.
10. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque los polímeros anfífilos se preparan mediante polimerización radicalaria por precipitación en terc-butanol.
- 35 11. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque los polímeros anfífilos son reticulados o no reticulados.
- 40 12. Composición de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizada** porque los polímeros anfífilos son reticulados.
13. Composición de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizada** porque el o los agentes de reticulación se seleccionan entre los compuestos con poliinsaturación olefínica.
- 45 14. Composición de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizada** porque el o los agentes de reticulación se seleccionan entre metilen-bis-acrilamida, metacrilato de alilo o trimetilol propano triacrilato (TMPTA).
- 50 15. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizada** porque el índice de reticulación varía preferiblemente entre el 0,01 y el 10% en moles y más particularmente entre el 0,2 y el 2% en moles con respecto al polímero.
- 55 16. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el monómero con insaturación etilénica con grupo sulfónico se selecciona entre ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácidos (met)acrilamido(C₁-C₂₂)alquilsulfónicos, ácidos N-(C₁-C₂₂)alquil(met)acrilamido(C₁-C₂₂)alquilsulfónicos así como sus formas parcial o totalmente neutralizadas.
- 60 17. Composición de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizada** porque el monómero con insaturación etilénica con grupo sulfónico se selecciona entre ácido acrilamido-metano-sulfónico, ácido acrilamido-etano-sulfónico, ácido acrilamido-propano-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico, ácido metacrilamido-2-metilpropano-sulfónico, ácido 2-acrilamido-n-butano-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentano-sulfónico, ácido 2-metacrilamido-dodecil-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2,6-dimetil-3-heptano-sulfónico así como sus formas parcial o totalmente neutralizadas.
- 65 18. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 ó 17, **caracterizada** porque el monómero con insaturación etilénica con grupo sulfónico es el ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico (AMPS), así como sus formas parcial o totalmente neutralizadas.

ES 2 305 218 T3

19. Composición de acuerdo con la reivindicación 18, **caracterizada** porque los polímeros anfífilos se seleccionan entre los polímeros estadísticos de AMPS modificados por reacción con una n-mono-(C₆-C₂₂)alquilamina o una di-n-(C₆-C₂₂)alquilamina.

5 20. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 18 ó 19, **caracterizada** porque los polímeros anfífilos de AMPS contienen además al menos un monómero con insaturación etilénica que no comprende cadena grasa.

21. Composición de acuerdo con la reivindicación 20, **caracterizada** porque el monómero con insaturación etilénica que no comprende cadena grasa se selecciona entre ácidos (met)acrílicos y sus derivados alquil sustituidos en β y sus ésteres obtenidos con monoalcoholes o mono- o polialquilenglicoles o bien entre (met)acrilamidas, vinilpirrolidona, anhídrido maleico, ácido itacónico o ácido maleico o las mezclas de estos compuestos.

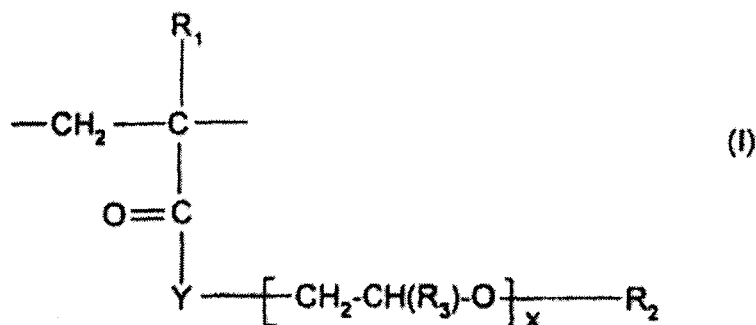
22. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizada** porque los polímeros anfífilos de AMPS se seleccionan entre los copolímeros anfífilos de AMPS y de al menos un monómero hidrófobo con insaturación etilénica que comprende al menos una parte hidrófoba que tiene de 6 a 50 átomos de carbono.

23. Composición de acuerdo con la reivindicación 22, **caracterizada** porque la parte hidrófoba comprende de 6 a 22 átomos de carbono.

24. Composición de acuerdo con la reivindicación 23, **caracterizada** porque la parte hidrófoba comprende de 6 a 18 átomos de carbono.

25. Composición de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizada** porque la parte hidrófoba comprende de 12 a 18 átomos de carbono.

26. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 25, **caracterizada** porque el monómero hidrófobo con insaturación etilénica se selecciona entre los acrilatos o las acrilamidas de fórmula (I) siguiente:



en la que R₁ y R₃, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado de C₁-C₆ (preferiblemente metilo); Y representa O o NH; R₂ representa un radical hidrocarbonado hidrófobo que comprende al menos de 6 a 50 átomos de carbono y más preferiblemente de 6 a 22 átomos de carbono y aún más preferiblemente de 6 a 18 átomos de carbono y más particularmente de 12 a 18 átomos de carbono; x representa un número de moles de óxido de alquileo y varía entre 0 y 100.

27. Composición de acuerdo con la reivindicación 26, **caracterizada** porque el radical hidrófobo R₂ se selecciona entre radicales alquilo de C₆-C₁₈ lineales, ramificados o cíclicos; radicales alquilperfluorados de C₆-C₁₈; el radical colesterilo o un éster de colesterol; o grupos policíclicos aromáticos.

28. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 26 ó 27, **caracterizada** porque el monómero de fórmula (I) comprende además al menos un motivo de óxido de alquileo (x ≥ 1).

29. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 28, **caracterizada** porque el monómero de fórmula (I) comprende además al menos una cadena polioxialquilenada.

30. Composición de acuerdo con la reivindicación 29, **caracterizada** porque la cadena polioxialquilenada está constituida por motivos de óxido de etileno y/o por motivos de óxido de propileno.

31. Composición de acuerdo con la reivindicación 30, **caracterizada** porque la cadena polioxialquilenada está constituida únicamente por motivos de óxido de etileno.

32. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 31, **caracterizada** porque el número de motivos oxialquilenados varía entre 3 y 100.

ES 2 305 218 T3

33. Composición de acuerdo con la reivindicación 32, **caracterizada** porque el número de motivos oxialquilenados varía entre 3 y 50.

34. Composición de acuerdo con la reivindicación 33, **caracterizada** porque el número de motivos oxialquilenados varía entre 7 y 25.

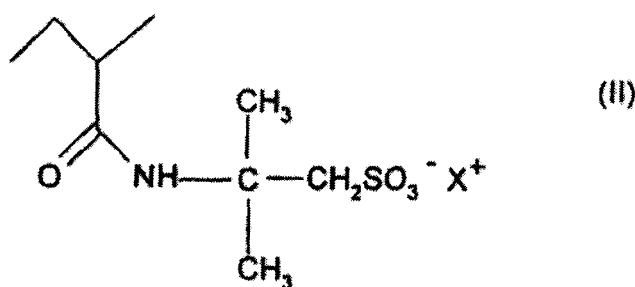
35. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 27, **caracterizada** porque el polímero anfífilo de AMPS se selecciona entre:

- copolímeros reticulados o no reticulados, neutralizados o no, que comprenden del 15 al 60% en peso de motivos AMPS y del 40 al 85% en peso de motivos (C₈-C₁₆)alquil(met)acrilamida o de motivos (C₈-C₁₆)alquil(met)acrilato con respecto al polímero;
- terpolímeros que comprenden del 10 al 90% en moles de motivos acrilamida, del 0,1 al 10% en moles de motivos AMPS y del 5 al 80% en moles de motivos n-(C₆-C₁₈)alquilacrilamida, con respecto al polímero.

36. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 27, **caracterizada** porque el polímero anfífilo de AMPS se selecciona entre:

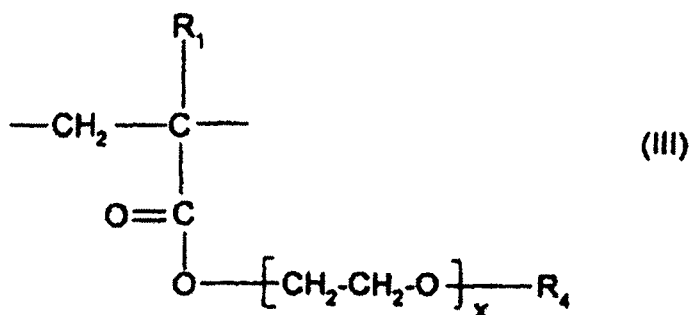
- copolímeros no reticulados de AMPS parcial o totalmente neutralizado y de metacrilato de n-dodecilo.
- copolímeros reticulados o no reticulados de AMPS parcial o totalmente neutralizado y de n-dodecilmetaacrilamida.

37. Composición de acuerdo con las reivindicaciones 22 a 34, **caracterizada** porque el polímero anfífilo de AMPS se selecciona entre los polímeros constituidos por motivos de ácido-2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico (AMPS) de fórmula (II) siguiente:



en la que en la que X⁺ es un protón, un catión de metal alcalino, un catión alcalinotérreo o el ión amonio,

y por motivos de fórmula (III) siguiente:



en la que x representa un número entero que varía entre 3 y 100, preferiblemente entre 5 y 80 y más preferiblemente entre 7 y 25; R₁ tiene el mismo significado que el indicado anteriormente en la fórmula (I) y R₄ representa un alquilo lineal o ramificado de C₆-C₂₂ y más preferiblemente de C₁₀-C₂₂.

38. Composición de acuerdo con la reivindicación 37, **caracterizada** porque x = 25, R₁ es metilo y R₄ es n-dodecilo.

39. Composición de acuerdo con la reivindicación 26 ó 37, **caracterizada** porque la proporción molar en % de motivos de fórmula (I) o de motivos de fórmula (III) en los polímeros varía entre el 50,1 y el 99,9%.

ES 2 305 218 T3

40. Composición de acuerdo con la reivindicación 26 ó 37, **caracterizada** porque la proporción molar en % de motivos de fórmula (I) o de motivos de fórmula (III) en los polímeros varía entre el 0,1 y el 50%.

5 41. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque los polímeros anfífilos están presentes en concentraciones que varían entre el 0,01 y el 30% en peso, más preferiblemente entre el 0,1 y el 10%, aún más preferiblemente entre el 0,1 y el 5% en peso y más particularmente aún entre el 0,5 y el 2% en peso con respecto al peso total de la composición.

10 42. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 41, **caracterizada** porque el o los filtros UV orgánicos se seleccionan entre antranilatos; derivados cinámicos; derivados de dibenzoilmetano; derivados salicílicos, derivados del alcanfor; derivados de triazina; derivados de benzofenona; derivados de β,β' -difenilacrilato, derivados de benzotriazol; derivados de benzalmalonato; derivados de benzimidazol; imidazolinas; derivados de bis-benzoazolilo; derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA); derivados de metilen bis-(hidroxifenil benzotriazol); polímeros filtros y siliconas filtros; y dímeros derivados de α -alquiestireno.

15 43. Composición de acuerdo con la reivindicación 42, **caracterizada** porque el o los filtros UV orgánicos se seleccionan entre los siguientes compuestos:

- 20 - PABA,
- Ethyl PABA,
- Ethyl Dihydroxypropyl PABA,
- 25 - Ethylhexyl Dimethyl PABA,
- Glyceryl PABA,
- PEG-25 PABA,
- 30 - Homosalate,
- Ethylhexyl Salicylate,
- 35 - Dipropylene glycol Salicylate,
- TEA Salicylate,
- Butyl Methoxydibenzoylmethane,
- 40 - Isopropyl Dibenzoylmethane,
- Ethylhexyl Methoxycinnamate,
- 45 - Isopropyl Methoxy cinnamate,
- Isoamyl Methoxy cinnamate,
- Cinoxate,
- 50 - DEA Methoxycinnamate,
- Diisopropyle Methylcinnamate,
- 55 - Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate
- Octocrylene,
- Etocrylene,
- 60 - Benzophenone-1,
- Benzophenone-2,
- 65 - Benzophenone-3,
- Benzophenone-4,

ES 2 305 218 T3

- Benzophenone-5,
- Benzophenone-6,
- 5 - Benzophenone-8,
- Benzophenone-9,
- Benzophenone-12
- 10 - 3-Benzilidene camphor,
- 4-Methylbenzilidene camphor,
- 15 - Benzylidene Camphor Sulfonic Acid,
- Camphor Benzalkonium,
- Terephthalidene Dicumyl Sulfonic,
- 20 - Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor,
- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
- 25 - Benzimidazilate,
- Anisotriazine,
- Ethylhexyl triazone,
- 30 - Diethylhexyl Butamido Triazone,
- Drometizole Trisiloxane,
- 35 - Methylene bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol,
- Menthyl anthranilate,
- Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,
- 40 - Polyorganosiloxane con funciones benzalmalonate

y sus mezclas.

45 44. Composición de acuerdo con la reivindicación 43, **caracterizada** porque el o los filtros UV orgánicos se seleccionan entre los siguientes compuestos:

- Ethylhexyl Salicylate,
- 50 - Butyl Methoxydibenzoylmethane,
- Ethylhexyl Methoxycinnamate,
- Octocrylene,
- 55 - Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
- Terephthalylidene Dicumyl Sulfonic,
- 60 - Benzophenone-3
- Benzophenone-4,
- Benzophenone-5,
- 65 - 4-Methylbenzylidene camphor,
- Benzimidazilate,

ES 2 305 218 T3

- Anisotriazine,
- Ethylhexyl triazone,
- 5 - Diethylhexyl Butamido Triazone,
- Methylene bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol,
- Dometrizole Trisiloxane,

10 y sus mezclas.

15 45. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 44, en la que los filtros UV orgánicos están presentes en las composiciones variando entre el 0,2 y el 15% en peso con respecto al peso total de la composición.

46. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 44, **caracterizada** porque comprende además pigmentos o nanopigmentos de óxidos metálicos, revestidos o no.

20 47. Composición de acuerdo con la reivindicación 46, **caracterizada** porque dichos pigmentos o nanopigmentos seleccionan entre óxidos de titanio, de zinc, de hierro, de circonio, de cerio y sus mezclas, revestidos o no.

48. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 47, **caracterizada** porque comprende además al menos un agente de bronceado y/o de tostado artificial de la piel.

25 49. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 48, **caracterizada** porque comprende además al menos un adyuvante seleccionado entre cuerpos grasos, disolventes orgánicos, espesantes iónicos o no iónicos, suavizantes, antioxidantes, agentes anti-radicales libres, opacificantes, estabilizantes, emolientes, siliconas, α -hidroxiácidos, agentes anti-espuma, agentes hidratantes, vitaminas, agentes repelentes contra insectos, perfumes, conservantes, tensioactivos, anti-inflamatorios, antagonistas de sustancia P, cargas, polímeros diferentes a los definidos en las reivindicaciones anteriores, propulsores, agentes alcalinizantes o acidificantes y colorantes.

30 50. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 48, **caracterizada** porque es una composición protectora de la epidermis humana o una composición anti-solar y porque se presenta en forma de dispersión de vesículas no iónica, de emulsión, en particular de una emulsión de tipo aceite en agua, de crema, de leche, de gel, de gel crema, de suspensión, de dispersión, de polvo, de barrita sólida, de espuma o de pulverizador.

35 51. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 48, **caracterizada** porque es una composición de maquillaje de las pestañas, de las cejas o de la piel y porque se presenta en forma sólida o pastosa, anhidra o acuosa, de emulsión, de suspensión o de dispersión.

40 52. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 49, **caracterizada** porque es una composición para la protección del cabello contra los rayos ultravioleta y porque se presenta en forma de champú, de loción, de gel, de emulsión o de dispersión de vesículas no iónica.

45 53. Utilización de la composición definida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 52, para la fabricación de composiciones cosméticas para la protección de la piel y/o del cabello contra la radiación ultravioleta, en particular la radiación solar.

50

55

60

65