



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 217**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/81** (2006.01)

**A61Q 17/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02711921 .3**

86 Fecha de presentación : **04.01.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1353642**

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

54 Título: **Composición fotoprotectora que contiene un copolímero anfífilo que comprende unidades ácido 2-acrilamido-propanosulfónico y metacrilato.**

30 Prioridad: **11.01.2001 FR 01 00387**

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 2 305 217 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composición fotoprotectora que contiene un copolímero anfífilo que comprende unidades ácido 2-acrilamido-propanosulfónico y metacrilato.

La presente invención tiene por objeto una composición cosmética o dermatológica, que lleva al menos un sistema fotoprotector capaz de filtrar los rayos UV que contiene al menos un filtro UV mineral u orgánico insoluble con un tamaño de partícula de 5 nm a 5  $\mu$ m, caracterizada por contener además al menos un polímero anfífilo particular que lleva al menos un monómero con insaturación etilénica con grupo sulfónico, en forma libre o parcial o totalmente neutralizada, y que tiene al menos una parte hidrofóbica.

La invención se relaciona igualmente con su aplicación para la protección de la piel y del cabello contra los efectos de la radiación ultravioleta.

Se sabe que las radiaciones luminosas de longitudes de onda comprendidas entre 280 nm y 400 nm permiten el oscurecimiento de la epidermis humana y que los rayos de longitudes de onda más particularmente comprendidas entre 280 y 320 nm, conocidas bajo 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 constante demanda de medios de control de este bronceado natural con vistas a controlar así el color de la piel; conviene, pues, filtrar esta radiación UV-B.

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

Se han propuesto hasta la fecha numerosas composiciones cosméticas destinadas a la fotoprotección (UV-A y/o UV-B) de la piel.

Estas composiciones antisolares se presentan bastante a menudo en forma de una emulsión, de tipo aceite-en-agua (es decir, un soporte cosmética y/o dermatológicamente aceptable constituido por una fase continua dispersante acuosa y por una fase discontinua dispersa grasa) o agua-en-aceite (fase acuosa dispersa en una fase grasa continua), que contiene, en concentraciones diversas, uno o más filtros orgánicos clásicos, lipófilos y/o nanopigmentos minerales de óxidos metálicos, capaces de absorber selectivamente las radiaciones UV nocivas, siendo seleccionados estos filtros (y sus cantidades) en función del factor de protección solar buscado, expresándose el factor de protección solar (FPS) matemáticamente por la razón de la dosis de radiación UV necesaria para alcanzar el umbral eritematológico con el filtro UV con respecto a la dosis de radiación UV necesaria para alcanzar el umbral eritematológico sin filtro UV. En tales emulsiones, los filtros hidrófilos están presentes en la fase acuosa y los filtros lipófilos están presentes en la fase grasa.

Las emulsiones aceite-en-agua son, en general, más apreciadas para el consumidor que las emulsiones agua-en-aceite, debido especialmente a su tacto agradable (próximo al agua) y a su presentación en forma de leche o de crema no grasa; sin embargo, también pierden más fácilmente su eficacia en la protección UV cuando entran en contacto con el agua; en efecto, los filtros hidrófilos tienen tendencia a desaparecer en agua, por baño en el mar o en piscina, bajo la ducha o en la práctica de deportes náuticos; así, las composiciones solares que los contienen, solos o asociados a los filtros lipófilos, no aportan ya la protección inicial buscada cuando el sustrato (piel o cabello) sobre el que han sido aplicadas entra en contacto con el agua.

Se puede disponer de composiciones antisolares que presenten una resistencia al agua mejorada utilizando emulsiones agua-en-aceite. En efecto, un filtro hidrófilo es más remanente en agua en el seno de una emulsión agua-en-aceite que en el seno de una emulsión aceite-en-agua. Sin embargo, como se ha indicado antes, tales composiciones no dan aún una completa satisfacción, en la medida en que dejan tras la aplicación una impresión de grasa particularmente desagradable para el usuario.

Así, sigue habiendo siempre necesidad de poder disponer de composiciones antisolares que aporten a la piel y/o al cabello una protección solar eficaz, estable en el tiempo y resistente al agua (remanencia en agua) y cuyos rendimientos cosméticos sean comparables a los obtenidos con las emulsiones aceite/agua clásicas.

Los filtros UV más habitualmente utilizados son orgánicos y solubles en los aceites o en los medios acuosos; poseen generalmente en su estructura un grupo cromóforo unido a un grupo solubilizador, que es generalmente una cadena grasa en el caso de los filtros UV liposolubles, o bien un grupo ácido carboxílico o sulfónico en el caso de los filtros UV hidrosolubles.

Se conocen en la técnica anterior filtros UV orgánicos insolubles micronizados con un tamaño medio de partícula de 10 nm a 2  $\mu$ m, que presentan la ventaja de ser más eficaces que sus homólogos solubles que llevan el mismo grupo cromóforo en una proporción equivalente. Este tipo de filtros UV está especialmente descrito en las solicitudes de patente EP 746.305 y EP 8.405.395.

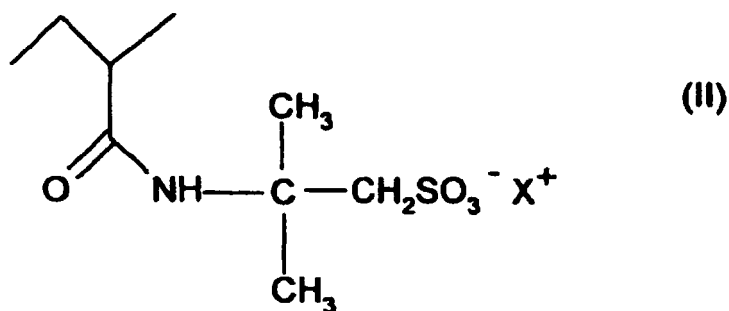
Se utilizan muy frecuentemente en las formulaciones antisolares en asociación con los filtros UV orgánicos solubles pigmentos o nanopigmentos (tamaño medio de las partículas primarias: generalmente entre 5 nm y 100 nm, preferiblemente entre 10 nm y 50 nm) de óxidos metálicos recubiertos o no, como, por ejemplo, nanopigmentos de óxido de titanio (amorfo o cristalizado en forma de rutilo y/o anatasa), de hierro, de zinc, de zirconio o de cerio. Este tipo de filtro UV insoluble permite aumentar el nivel de protección de los filtros UV orgánicos solubles y alcanzar factores de protección elevados.

Desafortunadamente, la incorporación de los filtros UV insolubles en las formulaciones solares clásicas, tales como emulsiones aceite/agua o agua/aceite, es con frecuencia difícil de realizar.

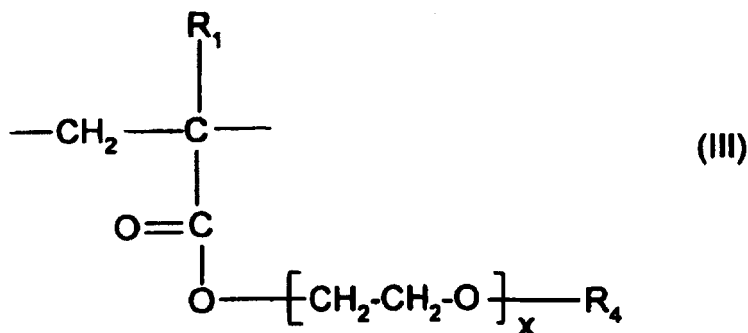
La Solicitante ha descubierto de manera sorprendente e inesperada que composiciones particulares que contienen al menos un filtro UV insoluble y al menos un polímero anfífilo particular que lleva al menos un monómero con insaturación etilénica con grupo sulfónico, en forma libre o parcial o totalmente neutralizada, y que tiene al menos una parte hidrofóbica, permitan no sólo obtener composiciones antisolares estables cuyos rendimientos cosméticos eran comparables a los obtenidos generalmente con una composición antisolar clásica en forma de emulsión aceite/agua, sino que también presentaban una remanencia en agua mejorada.

Estos descubrimientos están en el origen de la presente invención.

La presente invención tiene por objeto una composición cosmética o dermatológica, que lleva al menos un filtro UV insoluble, mineral u orgánico, que tiene un tamaño medio de partícula que varía de 5 nanómetros a 5  $\mu$ m, caracterizada por incluir además al menos un polímero anfífilo que lleva al menos un monómero con insaturación etilénica con grupo sulfónico, en forma libre o parcial o totalmente neutralizada, y que tiene al menos una parte hidrofóbica, seleccionado entre los copolímeros constituidos por unidades de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico (AMPS) de la fórmula (II) siguiente:



donde  $\text{X}^+$  es un protón, un catión de metal alcalino, un catión alcalinotérreo o el ion amonio, y por unidades de la fórmula (III) siguiente:



donde x representa un número entero de 3 a 100, preferiblemente de 5 a 80 y más preferiblemente de 7 a 25;  $\text{R}_1$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ , y  $\text{R}_4$  representa un alquilo lineal o ramificado  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{22}$  y más preferiblemente  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{22}$ .

## ES 2 305 217 T3

Por filtro UV insoluble, en el sentido de la presente invención, se tiene cualquier filtro UV orgánico o mineral que tenga una solubilidad en agua inferior al 0,1% en peso y una solubilidad inferior al 1% en peso en la mayoría de los solventes orgánicos, como el aceite de parafina, los benzoatos de alcoholes grasos y los triglicéridos de ácidos grasos, por ejemplo el Miglyol® 812, comercializado por la sociedad DYNAMIT NOBEL. Esta solubilidad, definida a 70°C como la cantidad de producto en solución en el solvente en el equilibrio con un exceso de sólido en suspensión, puede ser fácilmente evaluada en el laboratorio.

La presente invención tiene igualmente por objeto la utilización de la emulsión 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 aparecerán al leer la descripción detallada que viene a continuación.

Los polímeros conforme a la invención son polímeros anfífilos que llevan al menos un monómero con insaturación etilénica con grupo sulfónico, en forma libre o parcial o totalmente neutralizada, y que tienen al menos una parte hidrofóbica.

Se entiende por polímero anfílico cualquier polímero que lleve a la vez una parte hidrofílica y una parte hidrofóbica, y especialmente una cadena grasa.

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

Los polímeros anfífilos según la invención tienen generalmente un peso molecular medio numérico de 1.000 a 20.000.000 g/mol, preferiblemente de 20.000 a 5.000.000 y más preferiblemente aún de 100.000 a 1.500.000 g/mol.

Los polímeros anfífilos según la invención pueden estar entrecruzados o sin entrecruzarse.

Preferiblemente, se seleccionan polímeros anfífilos entrecruzados.

Cuando están entrecruzados, los agentes entrecruzantes pueden ser seleccionados entre los compuestos con poliinsaturación olefínica habitualmente utilizados para el entrecruzamiento de los polímeros obtenidos por polimerización de radicales.

Se pueden citar, por ejemplo, el divinilbenceno, el éter dialílico, el dipropilenglicol dialil éter, los poliglicol dialil éteres, al trietilenglicol divinil éter, el hidroquinona dialil éter, el di(met)acrilato de etilenglicol o de tetraetilenglicol, el triacrilato de trimetilolpropano, la metilenbisacrilamida, la metilendibisacrilamida, la trietilamina, el cianurato de trietilo, el maleato de dialilo, la tetraaliletildiamina, el tetraaliloxietano, el trimetilolpropano dialil éter, el (met)acrilato de alilo, los 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 vinilfosfónico, o las mezclas de estos compuestos.

Se utilizarán más particularmente la metilenbisacrilamida, el metacrilato de alilo o el triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA). La razón de entrecruzamiento variará, en general, del 0,01 al 10% molar y más particularmente del 0,2 al 2% molar con respecto al polímero.

Los monómeros con insaturación etilénica con grupo sulfónico son seleccionados especialmente entre el ácido vinilsulfónico, el ácido estirenosulfónico, los ácidos (met)acrilamidoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)sulfónicos y los ácidos N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)(met)acrilamidoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)sulfónicos, como el ácido undecilacrilamidometanosulfónico, así como sus formas parcial o totalmente neutralizadas.

Estos copolímeros están descritos especialmente en la solicitud de patente EP-A-750.899, en la patente EE.UU. 5.089.578 y en las publicaciones de Yotaro Morishima siguientes:

- "Self-assembling amphiphilic polyelectrolytes and their nanostructures - Chinese Journal of Polymer Science, Vol. 18, N° 40 (2000), 323-336";

- "Miscelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and a non-ionic surfactant macromonomer in water as studied by fluorescence 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 behavior - Langmuir, 2000, Vol. 16, N° 12, 5324-5332";

- "Stimuli responsive amphiphilic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and associative macromonomers - Polym. Preprint, Div. Polym. Chem. 1999, 40(2), 220-221".

## ES 2 305 217 T3

Los polímeros particularmente preferidos son aquéllos para los cuales  $x = 25$ ,  $R_1$  representa metilo y  $R_4$  representa n-dodecilo; están descritos en los artículos de Morishima antes mencionados.

Los polímeros para los cuales  $X^+$  representa sodio o amonio son más particularmente preferidos.

Los polímeros anfífilos preferidos según la invención pueden ser obtenidos según los procedimientos clásicos de polimerización de radicales en presencia de uno o más iniciadores, tales como, por ejemplo, el azobisisobutironitrilo (AIBN), el azobisdimetilvaleronitrilo, el ABAH (clorhidrato de 2,2-azobis-[2-amidinopropano]), los peróxidos orgánicos tales como el peróxido de dilauro, el peróxido de benzoilo, el hidroperóxido de terc-butilo, etc..., compuestos peroxidados minerales tales como el persulfato de potasio o de amonio, o  $H_2O_2$ , eventualmente en presencia de reductores.

Son especialmente obtenidos por polimerización de radicales en medio de terc-butanol, en el cual 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 ser determinada, por ejemplo, por difracción láser o análisis de imagen.

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

La reacción puede ser conducida a una temperatura comprendida entre 0 y 150°C, preferiblemente entre 10 y 100°C, ya sea a presión atmosférica, ya sea a presión reducida. También puede ser llevada a cabo bajo atmósfera inerte, y preferiblemente bajo nitrógeno.

Según este procedimiento, se polimerizó especialmente el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) o una de sus sales de sodio o de amonio, con un éster del ácido (met)acrílico y

- de un alcohol  $C_{10}$ - $C_{18}$  oxietilenado por 8 moles de óxido de etileno (GENAPOL® C-080 de la sociedad HOECHST/CLARIANT),

- de un alcohol oxo  $C_{11}$  oxietilenado por 8 moles de óxido de etileno (GENAPOL® UD-080 de la sociedad HOECHST/CLARIANT),

- de un alcohol oxo  $C_{11}$  oxietilenado por 7 moles de óxido de etileno (GENAPOL® UD-070 de la sociedad HOECHST/CLARIANT),

- de un alcohol  $C_{12}$ - $C_{14}$  oxietilenado por 7 moles de óxido de etileno (GENAPOL® LA-070 de la sociedad HOECHST/CLARIANT),

- de un alcohol  $C_{12}$ - $C_{14}$  oxietilenado por 9 moles de óxido de etileno (GENAPOL® LA-090 de la sociedad HOECHST/CLARIANT),

- de un alcohol  $C_{12}$ - $C_{14}$  oxietilenado por 11 moles de óxido de etileno (GENAPOL® LA-110 de la sociedad HOECHST/CLARIANT),

- de un alcohol  $C_{16}$ - $C_{18}$  oxietilenado por 8 moles de óxido de etileno (GENAPOL® T-080 de la sociedad HOECHST/CLARIANT),

- de un alcohol  $C_{16}$ - $C_{18}$  oxietilenado por 15 moles de óxido de etileno (GENAPOL® T-150 de la sociedad HOECHST/CLARIANT),

- de un alcohol  $C_{16}$ - $C_{18}$  oxietilenado por 11 moles de óxido de etileno (GENAPOL® T-110 de la sociedad HOECHST/CLARIANT),

- de un alcohol  $C_{16}$ - $C_{18}$  oxietilenado por 20 moles de óxido de etileno (GENAPOL® T-200 de la sociedad HOECHST/CLARIANT),

- de un alcohol  $C_{16}$ - $C_{18}$  oxietilenado por 25 moles de óxido de etileno (GENAPOL® T-250 de la sociedad HOECHST/CLARIANT),

- de un alcohol  $C_{18}$ - $C_{22}$  oxietilenado por 25 moles de óxido de etileno y/o de un alcohol iso  $C_{16}$ - $C_{18}$  oxietilenado por 25 moles de óxido de etileno.

## ES 2 305 217 T3

La concentración molar en % de las unidades de fórmula (II) y de las unidades de fórmula (III) en los polímeros según la invención variará en función de la aplicación cosmética deseada y de las propiedades reológicas de la formulación buscadas. Puede variar entre el 0,1 y el 99,9% molar.

5 Preferiblemente para los polímeros más hidrofóbicos, la proporción molar de unidades de fórmula (III) varía del 50,1 al 99,9%, más particularmente del 70 al 95% y aún más particularmente del 80 al 90%.

Preferiblemente para los polímeros poco hidrofóbicos, la proporción molar de unidades de fórmula (III) varía del 0,1 al 50%, más particularmente del 5 al 25% y aún más particularmente del 10 al 20%.

10 La distribución de los monómeros en los polímeros de la invención puede ser, por ejemplo, alternada, de bloques (incluyendo los multibloques) o cualquiera.

15 Según la invención, se prefiere que los polímeros tengan cadenas pendientes sensibles al calor y cuya solución acuosa presente una viscosidad que, más allá de una cierta temperatura umbral, aumente o permanezca prácticamente constante cuando aumenta la temperatura.

20 Más particularmente aún, se prefieren los polímeros cuya solución acuosa presente una viscosidad baja por debajo de una primera temperatura umbral y que, por encima de esta primera temperatura umbral, crezca hacia un máximo cuando aumenta la temperatura, y que, por encima de una segunda temperatura umbral, disminuya de nuevo cuando aumenta la temperatura. En esta óptica, se prefiere que la viscosidad de las soluciones de polímero por debajo de la primera temperatura umbral sea del 5 al 50%, en particular del 10 al 30% de la viscosidad máxima a la segunda temperatura umbral.

25 Estos polímeros, conducen preferiblemente en agua a un fenómeno de desmixión 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).

30 Las viscosidades (medidas a 25°C con el viscosímetro Brookfield, aguja 7) de las soluciones acuosas al 1% van preferiblemente de 20.000 mPa.s a 100.000 mPa.s y más particularmente de 60.000 mPa.s a 70.000 mPa.s.

Los polímeros anfífilos según la invención están presentes en las composiciones en concentraciones que van del 0,01 al 30% en peso, más preferiblemente del 0,1 al 10%, aún más preferiblemente del 0,1 al 5% en peso y más particularmente aún del 0,5 al 2% en peso.

35 Los filtros UV insolubles según la invención tienen un tamaño medio de las partículas que varía de 5 nanómetros (nm) a 5  $\mu$ m y más preferiblemente de 10 nm a 2  $\mu$ m y más particularmente de 20 nm a 2  $\mu$ m.

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

45 Los filtros orgánicos insolubles según la invención pueden ser llevados a la forma de partícula deseada por cualquier medio *ad-hoc*, tal como, especialmente, la trituration en seco o en medio solvente, el tamizado, la atomización, la micronización y la pulverización.

50 Los filtros orgánicos insolubles según la invención en forma micronizada pueden ser obtenidos, en particular, por un procedimiento de trituration de un filtro UV orgánico insoluble en forma de partículas de tamaño grosero en presencia de un tensioactivo apropiado que permita mejorar la dispersión de las partículas así obtenidas en las formulaciones cosméticas.

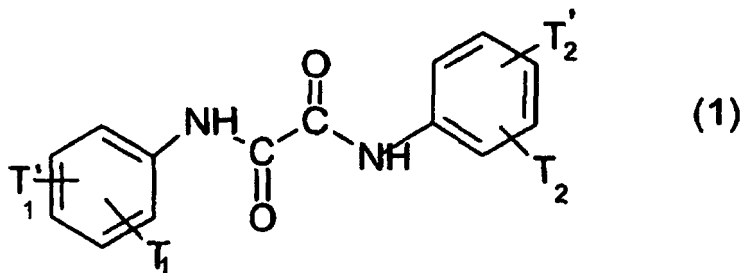
55 Se describe un ejemplo de procedimiento de micronización de filtros orgánicos insolubles en las solicitudes GBA-2.303.549 y EP-A-893.119, que forman parte integrante de la descripción. El aparato de trituration utilizado según estos documentos puede ser un triturador de chorro, de bolas, de vibración o de martillo y preferiblemente un triturador de alta velocidad de agitación o un triturador de impacto y más particularmente un triturador de bolas rotativas, un triturador vibrador, un triturador de tubo o un triturador de vástago.

60 Según este procedimiento particular, se utilizan como tensioactivos para la trituration de dichos filtros los alquil-polglicósidos de estructura  $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ , donde n es un número entero de 8 a 16 y x el grado medio de polimerización de la unidad  $(C_6H_{10}O_5)$  y varía de 1,4 a 1,6. Pueden ser seleccionados entre ésteres  $C_1-C_{12}$  de un compuesto de estructura  $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$  y más precisamente un éster obtenido por reacción de un ácido carboxílico  $C_1-C_{12}$ , tal como el ácido fórmico, acético, propiónico, butírico, sulfosuccínico, cítrico o tartárico, con una o más funciones OH libres sobre la unidad glucósido  $(C_6H_{10}O_5)$ . Dichos tensioactivos son utilizados, en general, a una concentración del 1 al 50% en peso y más preferiblemente del 5 al 40% en peso con respecto al filtro insoluble en su forma micronizada.

Los filtros UV orgánicos insolubles según la invención pueden ser seleccionados especialmente entre los filtros UV orgánicos del tipo oxanilida, del tipo triazina, del tipo triazol, del tipo amida vinílica, del tipo cinamida, del tipo que lleva uno o más grupos benzazol y/o benzofurano, benzotiofeneno o del tipo indol.

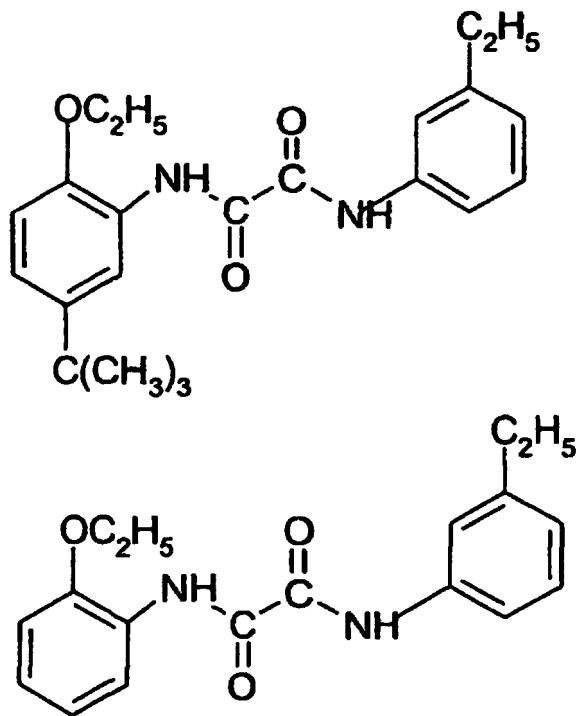
En el sentido en que se utiliza en la presente invención, el término benzazol engloba a la vez los benzotiazoles, benzoxazoles y bencimidazoles.

Entre los filtros UV del tipo oxanilida según la invención, se pueden citar los que responden a la estructura:



donde  $T_1$ ,  $T_1'$ ,  $T_2$  y  $T_2'$  representan, idénticos o diferentes, un radical alquilo  $C_1$ - $C_8$  o un radical alcoxi  $C_1$ - $C_8$ . Estos compuestos están descritos en la solicitud de patente WO95/22959.

A modo de ejemplos, se pueden citar los productos comerciales TINUVIN 315 y TINUVIN 312 vendidos por la Sociedad CIBA-GEIGY y respectivamente de estructura:

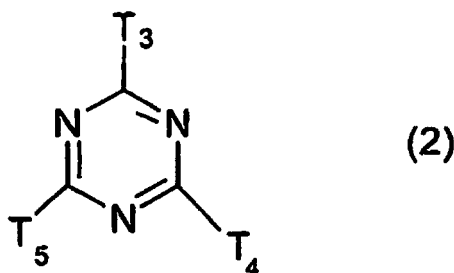


Entre los filtros UV del tipo triazina según la invención, se pueden mencionar igualmente los derivados insolubles de s-triazina portadores de grupos benzalmalonato y/o fenilcianoacrilato, tales como los descritos en la solicitud EP-A-0.790.243 (que forma parte integrante del contenido de la descripción).

Entre estos filtros UV insolubles del tipo triazina, se citarán más particularmente los compuestos siguientes:

- la 2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de dietilo)-s-triazina,
- la 2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de diisopropilo)-s-triazina,
- la 2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de dimetilo)-s-triazina,
- la 2,4,6-tris(a-ciano-4-aminocinamato de etilo)-s-triazina.

Entre los filtros UV insolubles del tipo triazina según la invención, se pueden citar igualmente los que responden a la fórmula (2) siguiente:



donde  $T_3$ ,  $T_4$  y  $T_5$ , independientemente, son fenilo, fenoxi y pirrolo, donde los fenilo, fenoxi y pirrolo están eventualmente sustituidos por uno, dos o tres sustituyentes seleccionados entre OH, alquilo o alcoxi  $C_1-C_{18}$ , carboxialquilo  $C_1-C_{18}$ , cicloalquilo  $C_5-C_8$ , un grupo metilidenalcanfor o un grupo  $-(CH=CH)_n(CO)-OT_6$ , siendo  $T_6$  alquilo  $C_1-C_{18}$  o cinamilo.

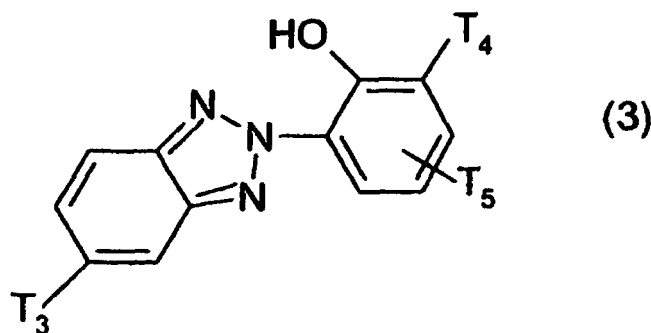
Estos compuestos están descritos en WO 97/03642, GB 2.286.774, EP-743.309, WO 98/22447 y GB 2.319.523 (que forman parte integrante del contenido de la descripción).

Entre los filtros UV del tipo triazina según la invención, se pueden citar aún los derivados insolubles de s-triazina portadores de grupos benzotriazol y/o benzotiazol, tales como los descritos en la solicitud WO98/25922 (que forma parte integrante del contenido de la descripción).

Entre estos compuestos, se pueden citar más particularmente:

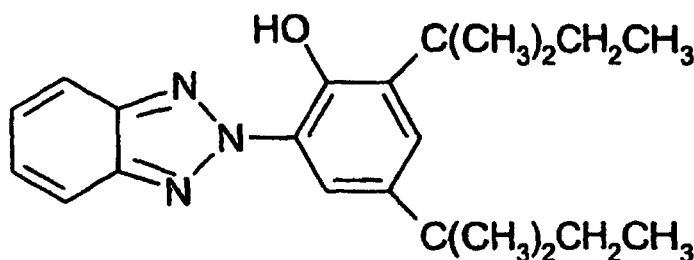
- la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-il-2'-hidroxi-5'-metil)fenilamino]-s-triazina,
- 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-il-2'-hidroxi-5'-terc-octil)fenilamino]-s-triazina.

Entre los filtros UV orgánicos insolubles del tipo triazol según la invención, se pueden citar los de la fórmula siguiente (3), tales como los descritos en la solicitud WO95/22959 (que forma parte integrante del contenido de la descripción):

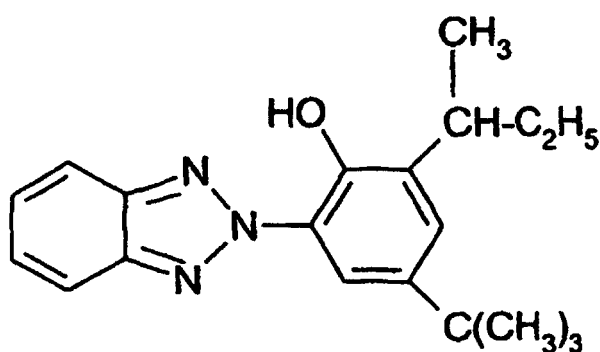
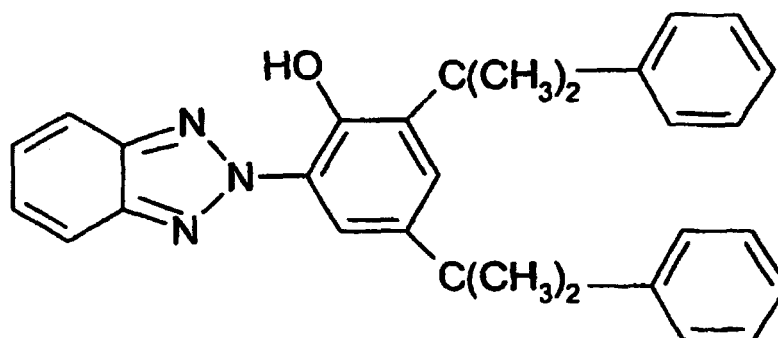
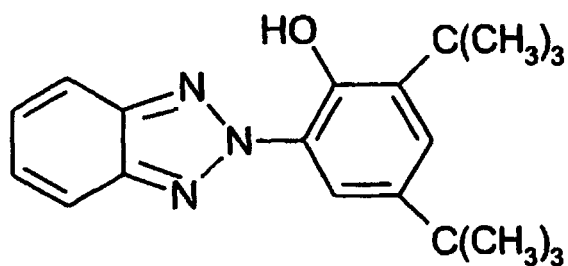


donde  $T_7$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo  $C_1-C_{18}$ ;  $T_8$  y  $T_9$ , idénticos o diferentes, representan un radical alquilo  $C_1-C_{18}$  eventualmente sustituido por un fenilo.

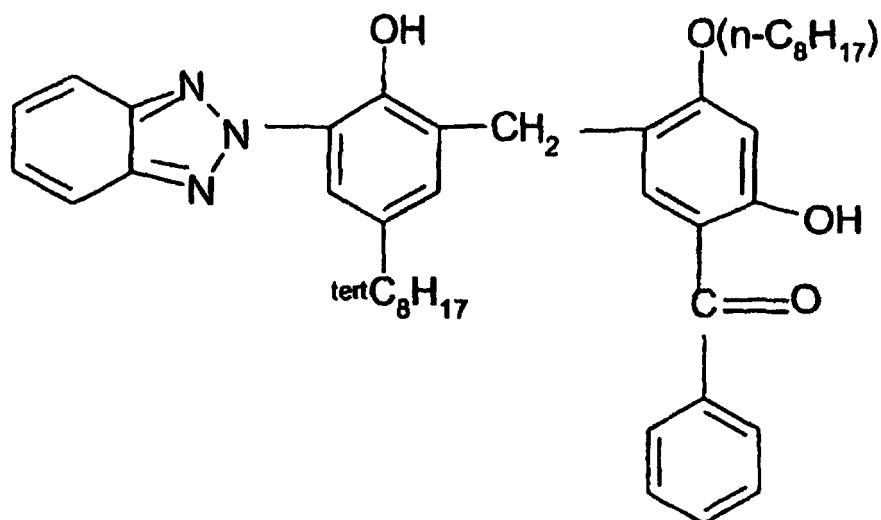
A modo de ejemplo de compuestos de fórmula (3), se pueden citar los productos comerciales TINUVIN 328, 320, 234 y 350 de la Sociedad CIBA-GEIGY de la estructura siguiente:



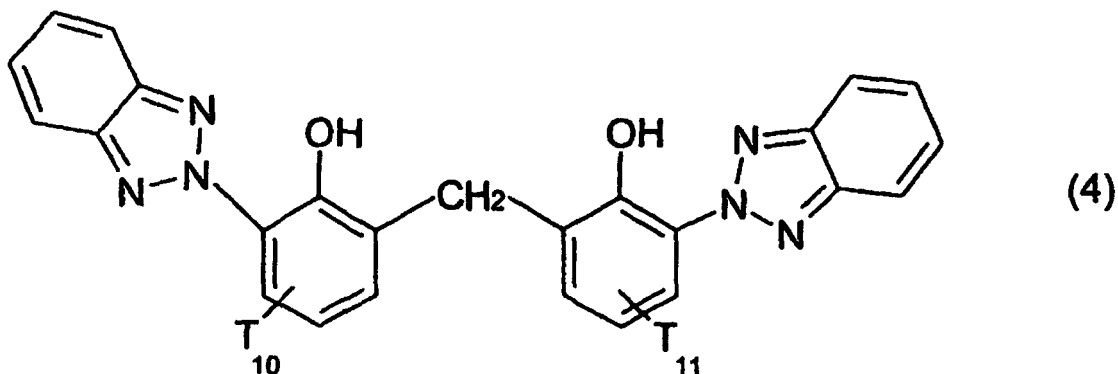




Entre los filtros UV orgánicos insolubles del tipo triazol según la invención, se pueden citar los compuestos tales como los descritos en las patentes EE.UU. 5.687.521, EE.UU. 5.687.521, EE.UU. 5.373.037 y EE.UU. 5.362.881 y en particular el [2,4'-dihidroxi-3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-2'-n-octo-xi-5'-benzoil]difenilmetano, vendido bajo la denominación MIXXIM PB30 por la sociedad FAIRMOUNT CHEMICAL, de estructura:



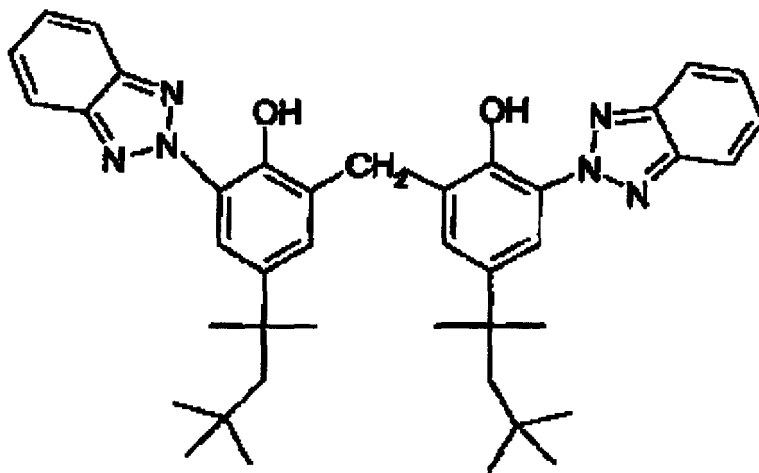
Entre los filtros UV orgánicos insolubles del tipo benzotriazol según la invención, se pueden citar los derivados de metilenbis(hidroxifenilbenzotriazol) de la estructura siguiente:



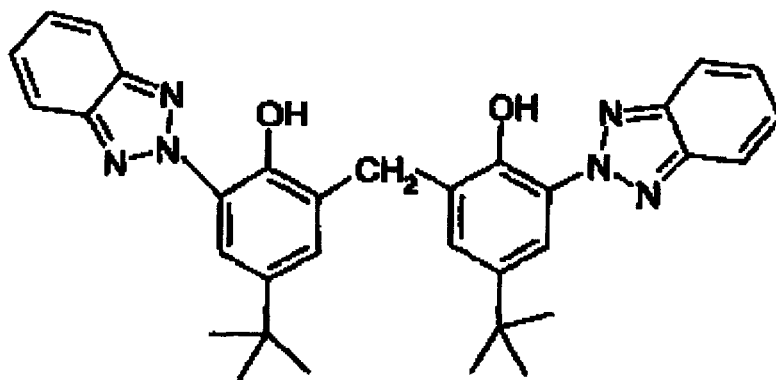
donde los radicales  $T_{10}$  y  $T_{11}$ , idénticos o diferentes, representan un radical alquilo  $C_1-C_{18}$ , que puede estar substituido por uno o más radicales seleccionados entre alquilo  $C_1-C_4$ , cicloalquilo  $C_5-C_{12}$  o un resto arilo. Estos son conocidos *per se* y están descritos en las solicitudes EE.UU. 5.237.071, EE.UU. 5.166.355, GB-A-2.303.549, DE 197 26 184 y EP-A-893.119 (que forman parte integrante de la descripción).

En la fórmula (4) antes definida: los grupos alquilo  $C_1-C_{18}$  pueden ser lineales o ramificados y son, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, terc-octilo, n-amilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, isooctilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo; los grupos cicloalquilo  $C_5-C_{12}$  son, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo o ciclooctilo; y los grupos arilo son, por ejemplo, fenilo o bencilo.

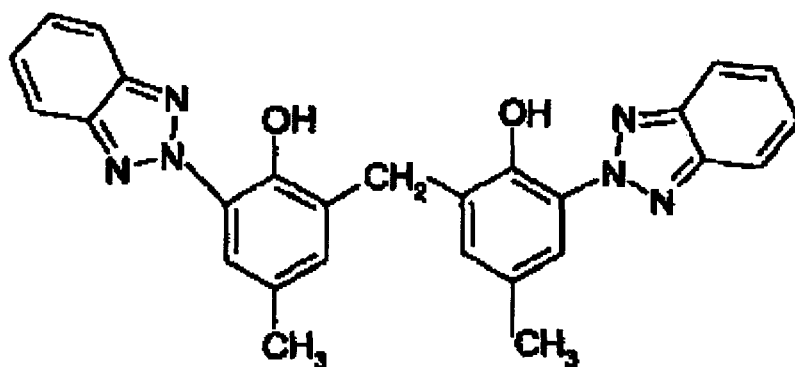
Entre los compuestos de fórmula (4), se prefieren más particularmente los de la estructura siguiente:



compuesto (a)



compuesto (b)

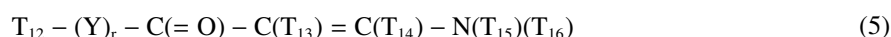


compuesto (c)

El compuesto (a) de nomenclatura 2,2'-metil-bis[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol] es vendido en forma sólida bajo la denominación MIXXIM BB/100 por la sociedad FAIRMOUNT CHEMICAL y en forma micronizada bajo la denominación TINOSORB M por la sociedad CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

El compuesto (c) de nomenclatura 2,2'-metil-bis[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(metil)fenol] es vendido en forma sólida bajo la denominación MIXXIM BB/200 por la sociedad FAIRMOUNT CHEMICAL

Entre los filtros orgánicos insolubles del tipo amida vinílica, se pueden citar, por ejemplo, los compuestos de la fórmula siguiente, que están descritos en la solicitud WO95/22959 (que forma parte integrante del contenido de la descripción:

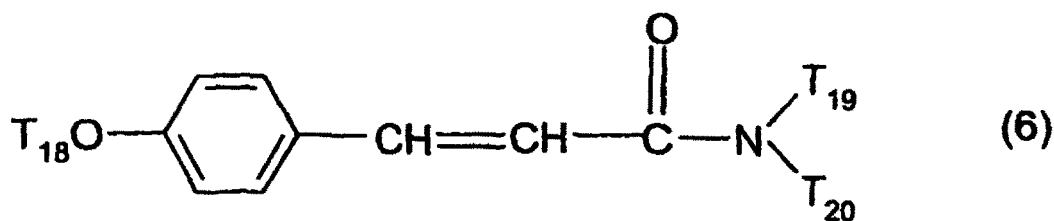


donde  $T_{12}$  es un radical alquilo  $C_1-C_{18}$ , preferiblemente  $C_1-C_5$ , o un grupo fenilo eventualmente substituido por uno, dos o tres radicales seleccionados entre OH, alquilo  $C_1-C_{18}$  o alcoxi  $C_1-C_8$ , o un grupo  $-C(=O)-OT_{17}$ , donde  $T_{17}$  es un alquilo  $C_1-C_{18}$ ;  $T_{13}$ ,  $T_{14}$ ,  $T_{15}$  y  $T_{16}$ , idénticos o diferentes, representan un radical alquilo  $C_1-C_{18}$ , preferiblemente  $C_1-C_5$ , o un átomo de hidrógeno; Y es N u O y r vale 0 ó 1.

Entre estos compuestos, se citarán más particularmente:

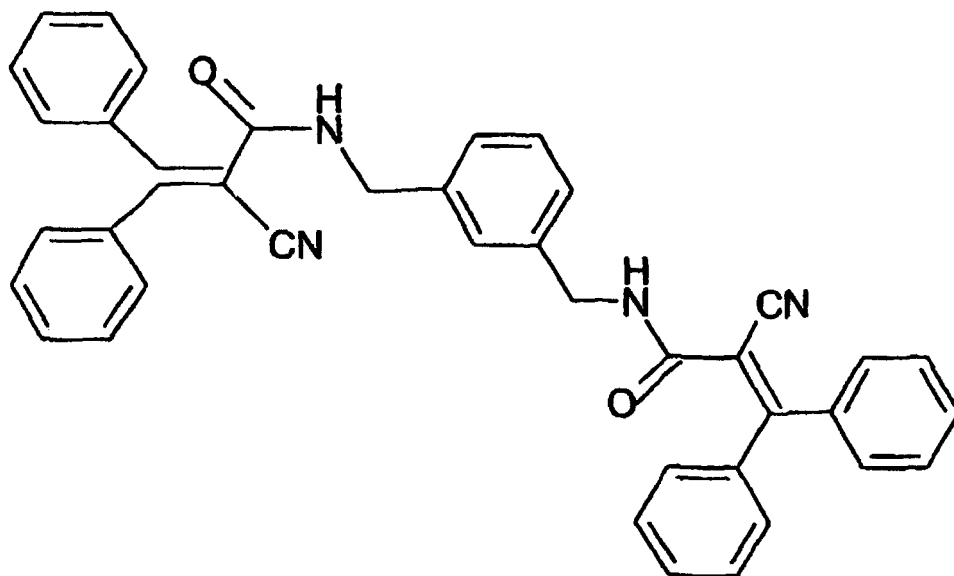
- la 4-octilamino-3-penten-2-ona;
- el etil-3-octilamino-2-butenato;
- la 3-octilamino-1-fenil-2-buten-1-ona y
- la 3-dodecilamino-1-fenil-2-buten-1-ona.

Entre los filtros orgánicos insolubles del tipo cinamamida según la invención, se pueden citar igualmente los compuestos tales como los descritos en la solicitud WO95/22959 (que forma parte integrante del contenido de la descripción) y que responden a la estructura siguiente:

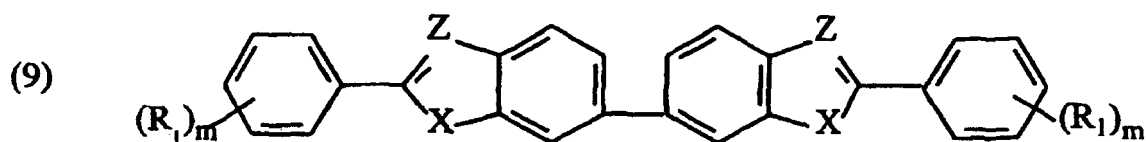
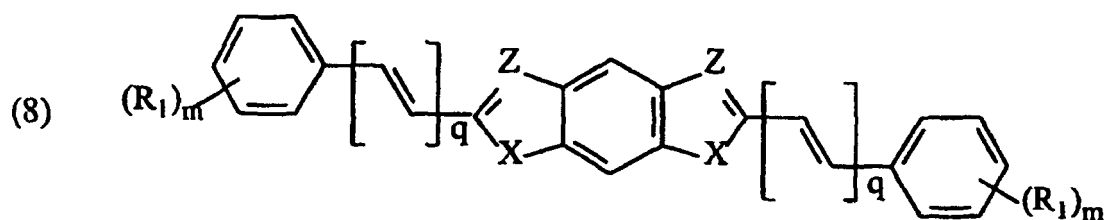
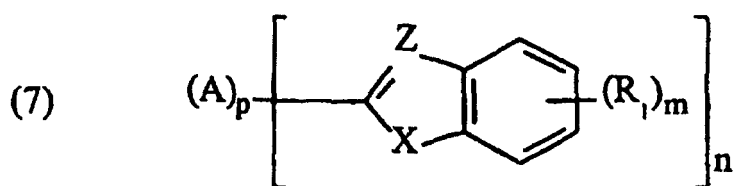


donde  $OT_{18}$  es un radical hidroxilo o alcoxi  $C_1-C_4$ , preferiblemente metoxi o etoxi;  $T_{19}$  es hidrógeno o alquilo  $C_1-C_4$ , preferiblemente metilo o etilo;  $T_{20}$  es un grupo  $-(CONH)_s$ -fenilo, donde s vale 0 ó 1 y el grupo fenilo puede estar substituido por uno, dos o tres grupos seleccionados entre OH, alquilo  $C_1-C_{18}$  o alcoxi  $C_1-C_8$ , o un grupo  $-C(=O)-OT_{21}$ , donde  $T_{21}$  es un alquilo  $C_1-C_{18}$ , y más preferiblemente  $T_{21}$  es un grupo fenilo, 4-metoxifenilo o fenilaminocarbonilo.

También se pueden citar los dímeros de cinamamidas tales como los descritos en la patente EE.UU. 5.888.481, como por ejemplo el compuesto de estructura:



Entre los filtros orgánicos insolubles del tipo benzazol, se pueden citar los que responden a una de las fórmulas siguientes:



donde cada uno de los símbolos X representa independientemente un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo  $\text{NR}_2$ ;

cada uno de los símbolos Z representa independientemente un átomo de nitrógeno o un grupo CH;

cada uno de los símbolos  $R_1$  representa independientemente un grupo OH, un átomo de halógeno, un grupo alquilo  $\text{C}_{1-8}$ , lineal o ramificado, que contiene eventualmente un átomo de silicio, o un grupo alcoxi  $\text{C}_{1-8}$ , lineal o ramificado;

cada uno de los números m vale independientemente 0, 1 ó 2;

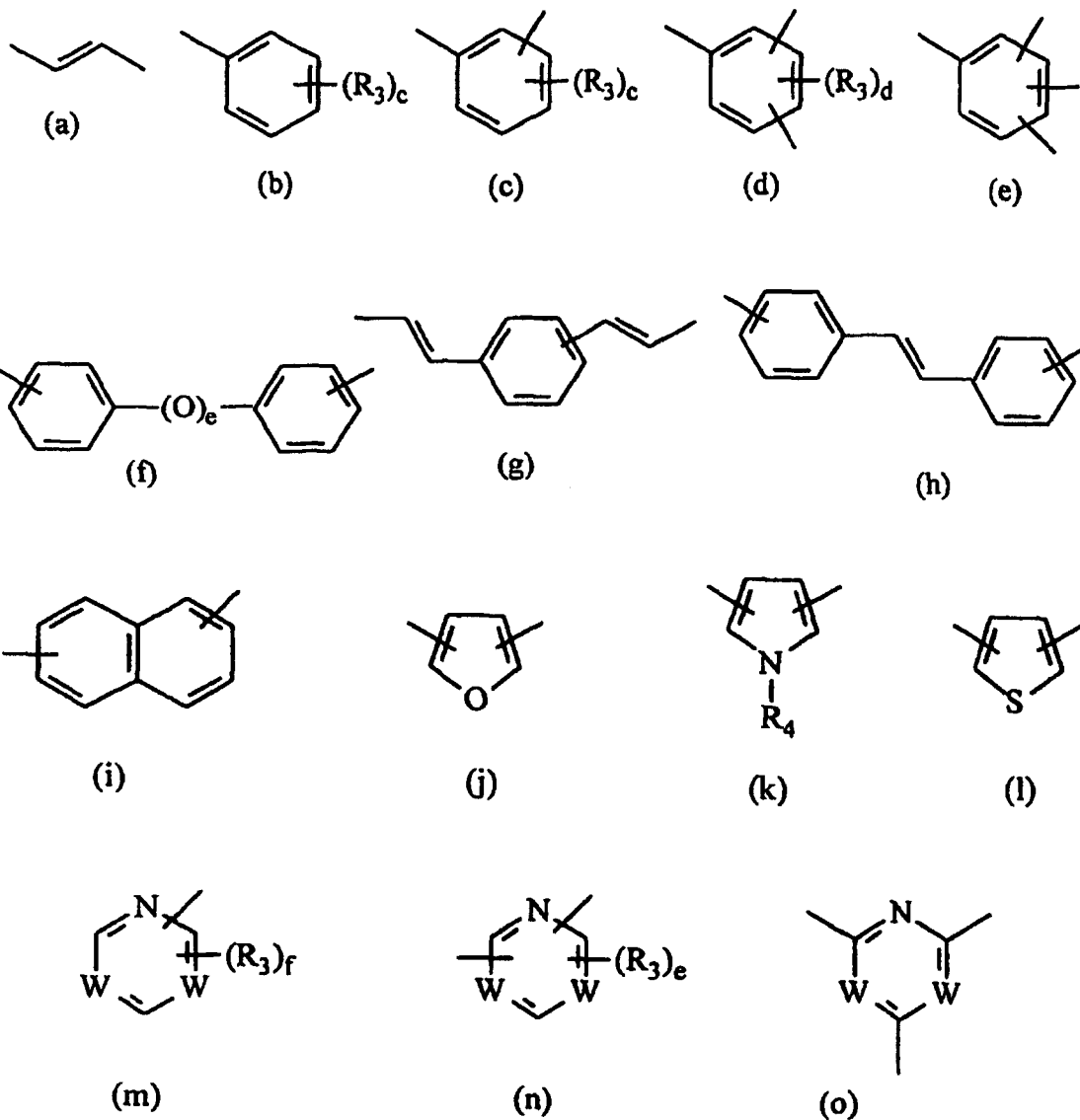
n representa un número entero comprendido entre 1 y 4, inclusive;

p es igual a 0 ó 1;

cada uno de los números q es igual independientemente a 0 ó 1;

5 cada uno de los símbolos  $R_2$  representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo bencilo o alquilo  $C_{1-8}$ , lineal o ramificado, que contiene eventualmente un átomo de silicio;

A representa un radical de valencia n seleccionado entre los de las fórmulas:



55 donde cada uno de los símbolos  $R_3$  representa independientemente un átomo de halógeno o un grupo alquilo o alcoxi  $C_{1-4}$ , lineal o ramificado, o hidroxilo;  $R_4$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo  $C_{1-4}$ , lineal o ramificado; c = 0-4; d = 0-3; e = 0 ó 1; y f = 0-2.

60 Estos compuestos están especialmente descritos en las patentes DE 676.103 y CH 350.763, en la patente EE.UU. 5.501.850, en la patente EE.UU. 5.961.960, en la solicitud de patente EP 0.669.323, en la patente EE.UU. 5.518.713, en la patente EE.UU. 2.463.264, en el artículo del J. Am. Chem. Soc., 79, 5706 - 5708, 1957, en el artículo del J. Am. Chem. Soc., 82, 609 - 611, 1960, en la solicitud de patente EP 0.921.126 y en la solicitud de patente EP 712.855.

65 A modo de ejemplos de compuestos preferidos de fórmula (7) de la familia de los 2-arilbenzazoles, se pueden mencionar el 2-benzoxazol-2-il-4-metilfenol, el 2-(1H-benzimidazol-2-il)-4-metoxifenol o el 2-benzotiazol-2-ilfenol, pudiendo ser preparados estos compuestos, por ejemplo, según los procedimientos descritos en la patente CH 350.763.

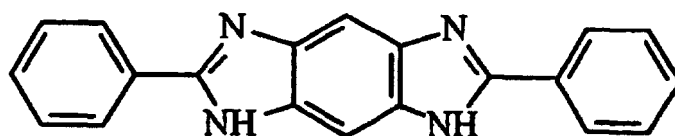
A modo de ejemplos de compuestos preferidos de fórmula (7) de la familia de los bencimidazolilbenzazoles, se citarán el 2,2'-bisbencimidazol, el 5,5',6,6'-tetrametil-2,2'-bisbencimidazol, el 5,5'-dimetil-2,2'-bisbencimidazol, el

6-metoxi-2,2'-bisbencimidazol, el 2-(1H-bencimidazol-2-il)benzotiazol, el 2-(1H-bencimidazol-2-il)benzoxazol y el N,N'-dimetil-2,2'-bisbencimidazol, pudiendo estos compuestos ser preparados según los modos operativos descritos en las patentes EE.UU. 5.961.960 y EE.UU. 2.463.264.

A modo de ejemplos de compuestos preferidos de fórmula (7) de la familia de los fenilenbenzazoles, se citarán el 1,4-fenilenbis(2-benzoxazolilo), el 1,4-fenilenbis(2-bencimidazolilo), el 1,3-fenilenbis(2-benzoxazolilo), el 1,2-fenilenbis(2-benzoxazolilo), el 1,2-fenilenbis(bencimidazolilo), el 1,4-fenilenbis(N-2-etilhexil-2-bencimidazolilo) y el 1,4-fenilenbis(N-trimetilsilil-metil-2-bencimidazolilo), pudiendo estos compuestos ser preparados según los modos operativos descritos en la patente EE.UU. 2.463.264 y en las publicaciones J. Am. Chem. Soc., 82, 609 (1960), y J. Am. Chem. Soc., 79, 5706 - 5708 (1957).

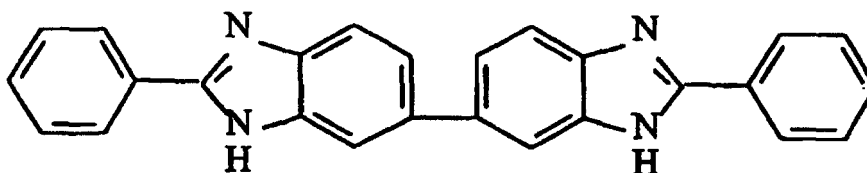
A modo de ejemplos de compuestos preferidos de fórmula (7) de la familia de los benzofuranilbenzoxazoles, se citarán el 2-(2-benzofuranil)benzoxazol, el 2-(benzofuranil)-5-metilbenzoxazol y el 2-(3-metil-2-benzofuranil)benzoxazol, pudiendo estos compuestos ser preparados según los modos operativos descritos en la patente EE.UU. 5.518.713.

Como compuestos preferidos de fórmula (8), se pueden citar, por ejemplo, el 2,6-difenil-1,7-dihidrobenzo[1,2-d;4,5-d']diimidazol correspondiente a la fórmula



o el 2,6-diestiril-1,7-dihidrobenzo[1,2-d;4,5-d']diimidazol, o también el 2,6-di(p-terc-butilestiril)-1,7-dihidrobenzo[1,2-d;4,5-d']diimidazol, que pueden ser preparados según la solicitud EP 0.669.323.

Como compuesto preferido de fórmula (9), se puede citar el 5,5'-bis[(fenil-2)bencimidazol], de fórmula:



cuya preparación está descrita en J. Chim. Phys., 64, 1602 (1967).

Entre estos compuestos orgánicos insolubles que filtran la radiación UV, se prefieren muy particularmente el 2-(1H-bencimidazol-2-il)benzoxazol, el 6-metoxi-2,2'-bisbencimidazol, el 2-(1H-bencimidazol-2-il)benzotiazol, el 1,4-fenilenbis(2-benzoxazolilo), el 1,4-fenilenbis(2-bencimidazolilo), el 1,3-fenilenbis(2-benzoxazolilo), el 1,2-fenilenbis(2-benzoxazolilo), el 1,2-fenilenbis(2-bencimidazolilo) y el 1,4-fenilenbis(N-trimetil-sililmetil-2-bencimidazolilo).

Otra familia particular de filtros orgánicos insolubles según la invención son las sales de metales polivalentes (por ejemplo,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Zr}^{4+}$ ) de filtros orgánicos sulfónicos o carboxílicos, tales como las sales de metales polivalentes de derivados sulfonados de bencilidenalcanfor, tales como las descritas en la solicitud FR-A 2.639.347; las sales de metales polivalentes de derivados sulfonados de bencimidazol, tales como las descritas en la solicitud EP-A-893.119; y las sales de metales polivalentes de derivados de ácido cinámico, tales como las descritas en la solicitud JP-87.166.517.

También se pueden citar los complejos de metales o de amonio o de amonio substituido de filtros orgánicos UV-A y/o UV-B, tales como los descritos en las solicitudes de patente WO93/10753, WO93/11095 y WO95/05150.

El o los filtros UV insolubles de la invención están presentes en una concentración total comprendida entre el 0,1 y el 25% en peso aproximadamente, y preferiblemente entre el 0,2 y el 20% en peso aproximadamente, con respecto al peso total de la composición.

Las composiciones según la invención pueden contener además filtros UV orgánicos solubles activos en el UV-A y/o el UV-B. Son seleccionados especialmente entre los antranilatos; los derivados cinámicos; los derivados de dibenzoilmetano; los derivados salicílicos; los derivados del alcanfor; los derivados de triazina tales como los descritos en las solicitudes de patente EE.UU. 4.367.390, EP 863.145, EP 517.104, EP 570.838, EP 796.851, EP 775.698, EP 878.469 y EP 933.376; los derivados de la benzofenona; los derivados de  $\beta,\beta'$ -difencilacrilato; los derivados de

## ES 2 305 217 T3

benzotriazol; los derivados de bencimidazol; las imidazolinas; los derivados bisbenzoazolilo tales como los descritos en las patentes EP 669.323 y EE.UU. 2.463.264; los derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA); los polímeros filtro y siliconas filtro tales como los descritos especialmente en la solicitud WO93/04665; los dímeros derivados de  $\alpha$ -alquiles-tireno tales como los descritos en la solicitud de patente DE 19855649; y los 4,4-diarilbutadienos tales como los descritos en las solicitudes de patente EP 0.967.200 y DE 19755649, así como sus mezclas.

Como ejemplos de filtros orgánicos complementarios activos en el UV-A y/o el UV-B, se pueden citar los designados a continuación bajo su nombre INCI:

### Derivados del ácido para-aminobenzoico:

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

### Derivados salicílicos:

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

### Derivados del dibenzoilmetano:

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

### Derivados cinámicos:

- Metoxicinamato de etilhexilo, vendido especialmente bajo la denominación comercial "PARSOL MCX" por HOFFMANN LA ROCHE,
- Metoxicinamato de isopropilo,
- Metoxicinamato de isoamilo, vendido bajo la denominación comercial "NEO HELIOPAN E 1000" por HAARMANN y REIMER,
- Cinoxato,
- Metoxicinamato de DEA,
- Metilcinamato de diisopropilo,
- Etilhexanoato dimetoxicinamato de glicerilo.

### Derivados de $\beta,\beta'$ -difenilacrilato:

- Octocrileno, vendido especialmente bajo la denominación comercial "UVINUL N539" por BASF,
- Etocrileno, vendido especialmente bajo la denominación comercial "UVINUL N35" por BASF.

## ES 2 305 217 T3

### Derivados de la benzofenona:

- Benzofenona-1, vendida bajo la denominación comercial “UVINUL 400” por BASF,
- 5 - Benzofenona-2, vendida bajo la denominación comercial “UVINUL D50” por BASF,
- Benzofenona-3 u Oxibenzona, vendida bajo la denominación comercial “UVINUL M40” por BASF,
- Benzofenona-4, vendida bajo la denominación comercial “UVINUL MS40” por BASF,
- 10 - Benzofenona-5,
- Benzofenona-6, vendida bajo la denominación comercial “HELISORB 11” por NORQUAY,
- 15 - Benzofenona-8, vendida bajo la denominación comercial “SPECTRA-SORB UV-24” por AMERICAN CYA-NAMID,
- Benzofenona-9, vendida bajo la denominación comercial “UVINUL DS-49” por BASF,
- 20 - Benzofenona-12.

### Derivados del bencilidenalcanfor:

- 25 - 3-Bencilidenalcanfor, fabricado bajo la denominación “MEXORYL SD” por CHIMEX,
- 4-Metilbencilidenalcanfor, vendido bajo la denominación “EUSOLEX 6300” por MERCK,
- Ácido bencilidenalcanforsulfónico, fabricado bajo la denominación “MEXORYL SL” por CHIMEX,
- 30 - Metosulfato de alcanforbenzalconio, fabricado bajo la denominación “MEXORYL SO” por CHIMEX,
- Ácido tereftalilidendialcanforsulfónico, fabricado bajo la denominación “MEXORYL SX” por CHIMEX,
- 35 - Poliacrilamidometilbencilidenalcanfor, fabricado bajo la denominación “MEXORYL SW” por CHIMEX.

### Derivados del fenilbencimidazol:

- 40 - Ácido fenilbencimidazolsulfónico, vendido especialmente bajo la denominación comercial “EUSOLEX 232” por MERCK,
- Bencimidacilato, vendido bajo la denominación comercial “NEO HELIOPAN AP” por HAARMANN y REI-
- 45 MER.

### Derivados de la triazina:

- 50 - Anisotriazina, vendida bajo la denominación comercial “TINOSORB S” por CIBA SPECIALITY CHEMICALS,
- Etilhexiltriazona, vendida especialmente bajo la denominación comercial “UVINUL T150” por BASF,
- Dietilhexilbutamidotriazona, vendida bajo la denominación comercial “UVASORB HEB” por SIGMA 3V.
- 55

### Derivados del fenilbenzotriazol:

- 60 - Drometrizol trisiloxano, vendido bajo la denominación “SILATRIZOLE” por RHODIA CHIMIE.

### Derivados antranílicos:

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



Derivados de imidazolinas:

- Propionato de etilhexildimetoxibencilidendioxoimidazolina.

Derivados del benzalmalonato:

- Poliorganosiloxano con función benzalmalonato, vendido bajo la denominación comercial "PARSOL SLX" por HOFFMANN LA ROCHE.

Y sus mezclas.

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

- Salicilato de etilhexilo,
- Butilmetoxidibenzoilmetano,
- Metoxycinamato de etilhexilo,
- Octocrileno,
- Ácido fenilbencimidazolsulfónico,
- Ácido tereftalilidendialcanforsulfónico,
- Benzofenona-3,
- Benzofenona-4,
- Benzofenona-5,
- 4-Metilbencilidenalcanfor,
- Bencimidacilato,
- Anisotriazina,
- Etilhexiltriazona,
- Dietilhexilbutamidotriazona,
- Drometrizol trisiloxano,

y sus mezclas.

El o los filtros UV solubles complementarios están generalmente presentes en concentraciones del 0,1 al 15% en peso aproximadamente, y preferiblemente del 0,2 al 10% en peso aproximadamente, con respecto al peso total de la composición.

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

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

Los cuerpos grasos pueden estar constituidos por un aceite o una cera o sus mezclas e incluyen igualmente los ácidos grasos, los alcoholes grasos y los ésteres de ácidos grasos. Los aceites pueden ser seleccionados entre los aceites animales, vegetales, minerales o de síntesis y especialmente entre el aceite de vaselina, el aceite de parafina, los aceites

de silicona, volátiles o no, las isoparafinas, las poliolefinas y los aceites fluorados y perfluorados. Así mismo, las ceras pueden ser seleccionadas entre las ceras animales, fósiles, vegetales, minerales o de síntesis, conocidas *per se*.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Como se ha indicado al principio de la descripción, otro objeto de la presente invención reside en la utilización de una composición según la invención 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.

Otro objeto de la presente invención reside en la utilización de un polímero anfífilo tal como se ha definido anteriormente para la fabricación de una composición cosmética o dermatológica fotoprotectora que contiene al menos un filtro UV orgánico insoluble en dicha emulsión, con el fin de aumentar la resistencia al agua de su poder filtrante (remanencia en agua).

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

### Ejemplos de preparación

#### *Preparación de los ésteres (met)acrílicos etoxilados*

Pueden ser especialmente obtenidos por acción de (met)acrilato de glicidilo, o de ácido (met)acrílico, o de un (met)acrilato de alquilo, o de un haluro de (met)acriloflo sobre un alcohol graso etoxilado. Se pueden citar, a modo de ejemplos no limitativos, las preparaciones siguientes:

## ES 2 305 217 T3

a) a partir del metacrilato de glicidilo y del GENAPOL T-250;

b) a partir del ácido (met)acrílico y del GENAPOL UD-070;

5 c) a partir del (met)acrilato de metilo y del GENAPOL LA-090;

d) a partir del cloruro de (met)acrilóilo y del GENAPOL UD-070.

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

15 b) En un reactor de tres cuellos de un litro equipado con un agitador, un termómetro y un condensador de reflujo, se introducen 500 g de Genapol UD-070, 100 g de ácido (met)acrílico y ácido p-toluensulfónico como catalizador. Se calienta la mezcla de reacción a reflujo durante 2 horas y se separa el exceso de ácido y de agua formada en el curso de la reacción por destilación a presión reducida. El monómero obtenido puede ser utilizado para la polimerización sin purificación ulterior.

20 c) En un reactor de tres cuellos de un litro equipado con un agitador, un termómetro y un condensador de reflujo, se introducen 500 g de Genapol LA-090, 100 g de (met)acrilato de metilo y 20 g de tetraisopropóxido de titanio. Se calienta la mezcla de reacción a reflujo durante 2 horas y, después de separar por destilación el alcohol formado, se destila el éster que queda a presión reducida. El monómero obtenido puede ser utilizado para la polimerización sin purificación ulterior.

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

### *Polimerización según el método de precipitación en terc-butanol*

35 En un reactor de 2 litros equipado con un condensador de reflujo, una toma de gas, un termómetro y un agitador, se introducen 500 ml de terc-butanol y la cantidad calculada de AMPS. Se neutraliza la mezcla introduciendo  $\text{NH}_3$  y se añade el monómero preparado anteriormente a la mezcla de reacción. Se hace que la mezcla de reacción sea inerte pasando nitrógeno o argón y, cuando la temperatura interior ha alcanzado los 60°C, se introduce el iniciador (AIBN) para cebar la polimerización.

40 Después de varios minutos, el polímero así preparado precipita. Se lleva la mezcla a reflujo durante 2 horas y se separa el polímero del solvente por filtración con trompa y se seca luego a presión reducida.

45 En la forma que se ha descrito anteriormente, se prepararon los polímeros siguientes:

(a partir de los reactivos siguientes en cantidades expresadas en gramos)

50	Metacrilato de Genapol T-250	10	20	30	97
55	AMPS neutralizado por $\text{NH}_3$	90	80	90	3
60	Metilenbisacrilamida (entrecruzante)			1,5	

65

# ES 2 305 217 T3

Metacrilato de alilo (entrecruzante)		1,7		
TMPTA (entrecruzante)	1,8			1,8
Azobisisobutironitrilo (iniciador)			1	
Peróxido de dilauroilo (iniciador)	1	1		1
Terc-butanol	300	300	300	300

<b>Ejemplo 1 (fuera de la invención)</b>		<b>Gramos</b>
<b>FASE A</b>		
OCTOCRILENO (Uvinul N 539 de la sociedad BASF)		9
BUTILMETOXIDIBENZOILMETANO (Parsol 1789 de la sociedad Hoffmann La Roche)		2,5
DROMETRIZOL TRISILOXANO (Silatrizole de la sociedad Rhodia)		0,75
COCOATO DE DECILO (Tegosoft DC de la sociedad Goldschmidt)		9
<b>FASE B</b>		
Copolímero de ácido acrilamido-2-metil-2-propanosulfónico/n-dodecilacrilamida (3,5%/96,5% en peso) neutralizado al 100% por sosa		1,5
<b>FASE C</b>		
GLICEROL		4
PROPILENGLICOL		4
ÁCIDO ETILENDIAMINATETRACÉTICO, SAL DISÓDICA		0,1
CONSERVANTES		cs
ÁCIDO TEREFTALILIDENDIALCANFORSULFÓNICO (Mexoril SX de la sociedad Chimex)		1,5
TRIETANOLAMINA		0,26
AGUA		csp 100 g
<b>FASE D</b>		
ÓXIDO DE TITANIO ANATASA (60 NM) RECUBIERTO DE SÍLICE/ALÚMINA EN DISPERSIÓN ACUOSA PROTEGIDA		16,7

*Modo operativo*

Se mezclan las fases A y B y se calienta a 70°C. Se mezcla la fase C con la mezcla obtenida (A+B) bajo agitación del tipo MORITZ y se deja enfriar. Se añade entonces la fase D.

Ejemplo 2

(Invención)

Se obtuvieron resultados similares substituyendo el copolímero de ácido acrilamido-2-metil-2-propanosulfónico/n-dodecilacrilamida neutralizado por sosa del ejemplo anterior por un copolímero entrecruzado por metilenbisacrilamida constituido por un 75% en peso de unidades de AMPS neutralizadas por  $\text{NH}_3$  y por un 25% en peso de unidades de fórmula (III) donde  $\text{R}_1=\text{H}$ ,  $\text{R}_4=\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$  y  $x=25$ .

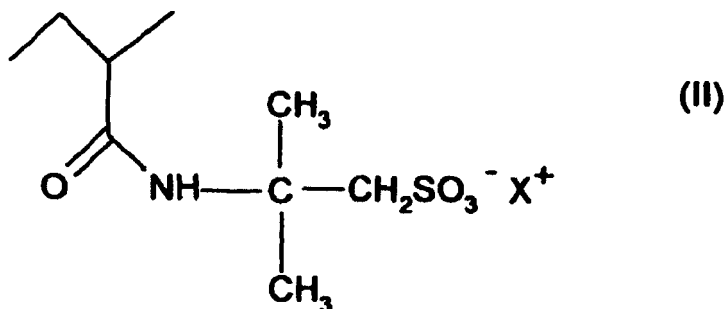
Ejemplo 3

(Invención)

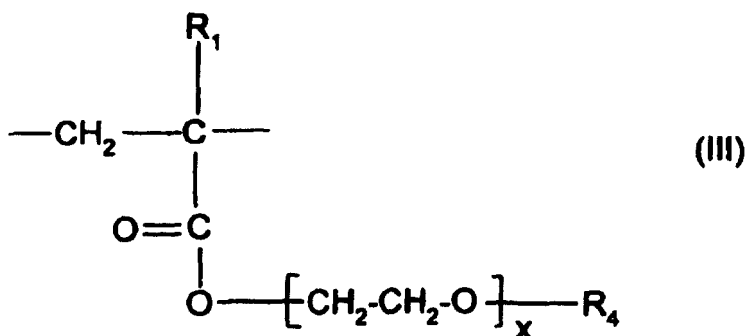
Se obtuvieron resultados similares substituyendo el copolímero de ácido acrilamido-2-metil-2-propanosulfónico/n-dodecilacrilamida neutralizado por sosa del ejemplo anterior por un copolímero entrecruzado por metacrilato de alilo constituido por un 90% en peso de unidades de AMPS neutralizadas por  $\text{NH}_3$  y por un 10% en peso de unidades de metacrilato de GENAPOL T-250 [unidades de fórmula (III) donde  $\text{R}_1=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_4=\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$  y  $x=25$ ], o por un copolímero entrecruzado por metacrilato de alilo constituido por un 80% en peso de unidades de AMPS neutralizadas por  $\text{NH}_3$  y por un 20% en peso de unidades de metacrilato de GENAPOL T-250 [unidades de fórmula (III) donde  $\text{R}_1=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_4=\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$  y  $x=25$ ].

## REIVINDICACIONES

1. Composición cosmética o dermatológica que lleva al menos un sistema fotoprotector capaz de filtrar los rayos UV que contiene al menos un filtro UV, mineral u orgánico, insoluble, con un tamaño de partícula de 5 nm a 5  $\mu$ m, **caracterizada** por incluir además al menos un polímero anfífilo portador de al menos un monómero con insaturación etilénica con grupo sulfónico, en forma libre o parcial o totalmente neutralizada y que tiene al menos una parte hidrofóbica seleccionado entre los copolímeros constituidos por unidades de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) de la fórmula (II) siguiente:



donde  $\text{X}^+$  es un protón, un catión de metal alcalino, un catión alcalinotérreo o el ion amonio, y por unidades de la fórmula (III) siguiente:



donde x representa un número entero de 3 a 100, preferiblemente de 5 a 80 y más preferiblemente de 7 a 25;  $\text{R}_1$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ , y  $\text{R}_4$  representa un alquilo lineal o ramificado  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{22}$  y más preferiblemente  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{22}$ .

2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** por estar los polímeros anfífilos neutralizados parcial o totalmente por una base mineral u orgánica.

3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** por tener los polímeros anfífilos un peso molecular medio numérico de 1.000 a 20.000.000 g/mol.

4. Composición según la reivindicación 3, **caracterizada** por variar el peso molecular medio numérico de 20.000 a 5.000.000 g/mol.

5. Composición según la reivindicación 4, **caracterizada** por variar el peso molecular medio numérico de 100.000 a 1.500.000 g/mol.

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por preparar los polímeros anfífilos por polimerización de radicales por precipitación en terc-butanol.

7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por ser los polímeros anfífilos entrecruzados o no entrecruzados.

8. Composición según la reivindicación 7, **caracterizada** por ser los polímeros anfífilos entrecruzados.

9. Composición según la reivindicación 8, **caracterizada** por seleccionar el o los agentes entrecruzantes entre los compuestos con poliinsaturación olefínica.

10. Composición según la reivindicación 9, **caracterizada** por seleccionar el o los agentes entrecruzantes entre la metilenbisacrilamida, el metacrilato de alilo o el triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA).

11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizada** por variar la razón de entrecruzamiento preferiblemente del 0,01 al 10% molar y más particularmente del 0,2 al 2% molar con respecto al polímero.

12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por el hecho de que  $x = 25$ ,  $R_1$  es metilo y  $R_4$  es n-dodecilo.

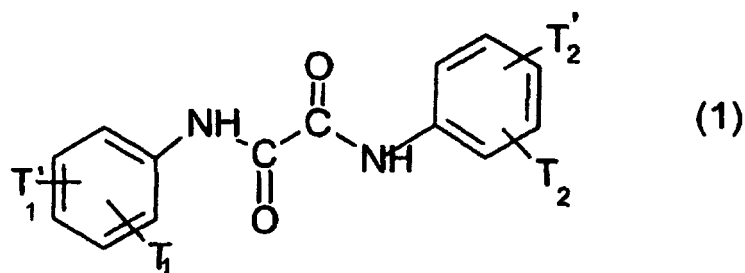
13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por variar la proporción molar en % de las unidades de fórmula (III) en los polímeros del 50,1 al 99,9%.

14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por variar la proporción molar en % de las unidades de fórmula (III) en los polímeros del 0,1 al 50%.

15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por estar los polímeros anfífilos presentes en concentraciones del 0,01 al 30% en peso, más preferiblemente del 0,1 al 10% en peso, aún más preferiblemente del 0,1 al 5% en peso y más particularmente aún del 0,5 al 2% en peso con respecto al peso total de la composición.

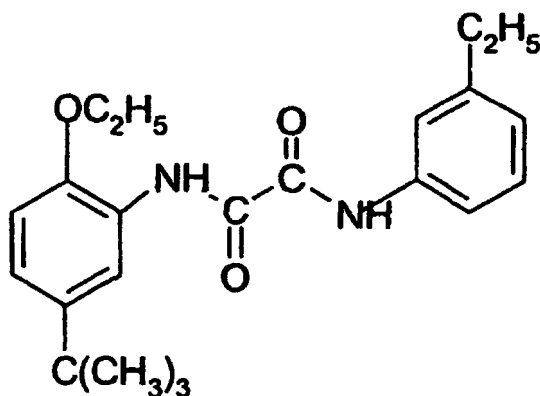
16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde el o los filtros UV orgánicos insolubles son seleccionados entre los filtros UV orgánicos de tipo oxanilida, de tipo triazina, de tipo triazol, de tipo amida vinílica, de tipo cinamida o de tipo benzazol.

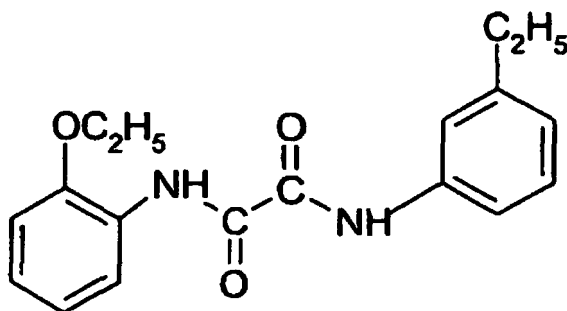
17. Composición según la reivindicación 16, donde los filtros UV de tipo oxanilida son de fórmula



donde  $T_1$ ,  $T'_1$ ,  $T_2$  y  $T'_2$  representan, idénticos o diferentes, un radical alquilo  $C_1-C_8$  o un radical alcoxi  $C_1-C_8$ .

18. Composición según la reivindicación 17, donde los filtros UV de tipo oxanilida son seleccionados entre los compuestos siguientes:



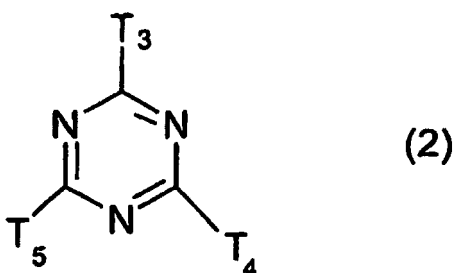


19. Composición según la reivindicación 16, donde los filtros UV de tipo triazina son seleccionados entre los derivados insolubles de s-triazina portadores de grupos benzalmalonato y/o fenilcianoacrilato.

20. Composición según la reivindicación 19, donde los filtros UV de tipo triazina son seleccionados entre los compuestos siguientes:

- la 2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de dietilo)-s-triazina,
- la 2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de diisopropilo)-s-triazina,
- la 2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de dimetilo)-s-triazina y
- la 2,4,6-tris( $\alpha$ -ciano-4-aminocinamato de etilo)-s-triazina.

21. Composición según la reivindicación 16, donde los filtros UV insolubles de tipo triazina son seleccionados entre



donde  $T_3$ ,  $T_4$  y  $T_5$ , independientemente, son fenilo, fenoxi y pirrolo, donde los fenilo, fenoxi y pirrolo están eventualmente substituidos por uno, dos o tres substituyentes seleccionados entre OH, alquilo o alcoxi  $C_1$ - $C_{18}$ , carboxialquilo  $C_1$ - $C_{18}$ , cicloalquilo  $C_5$ - $C_8$ , un grupo metilidenalcanfor o un grupo  $-(CH=CH)_n(CO)-OT_6$ , siendo  $T_6$  alquilo  $C_1$ - $C_{18}$  o cinamilo, y n vale 0 ó 1.

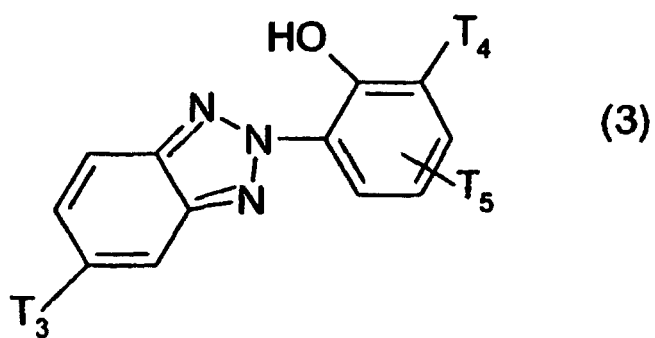
22. Composición según la reivindicación 16, donde los filtros UV de tipo triazina son seleccionados entre los derivados insolubles de s-triazina portadores de grupos benzotriazol y/o benzotiazol.

23. Composición según la reivindicación 22, donde los filtros UV de tipo triazina son seleccionados entre

- la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-il-2'-hidroxi-5'-metil)fenilamino]-s-triazina y
- la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-il-2'-hidroxi-5'-terc-octil)fenilamino]-s-triazina.

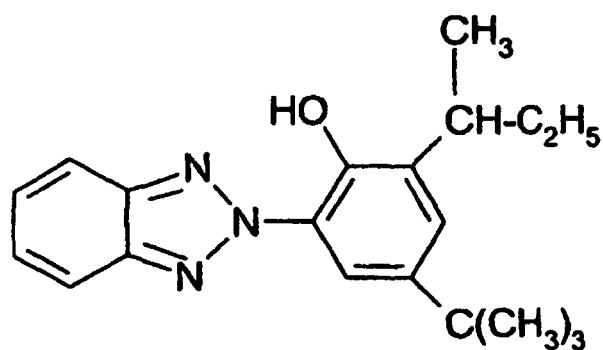
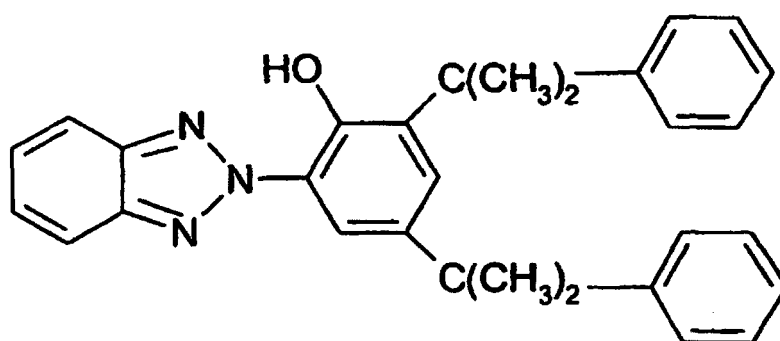
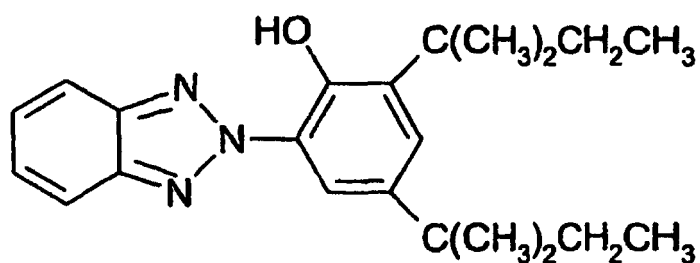
24. Composición según la reivindicación 16, donde los filtros UV orgánicos de tipo triazol responden a la fórmula (3) siguiente:

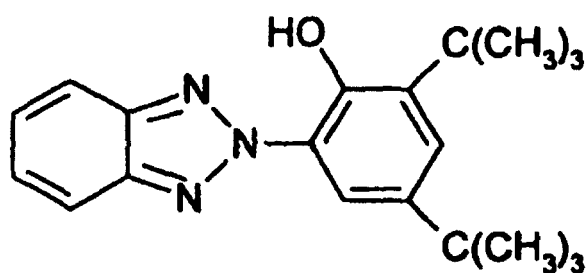




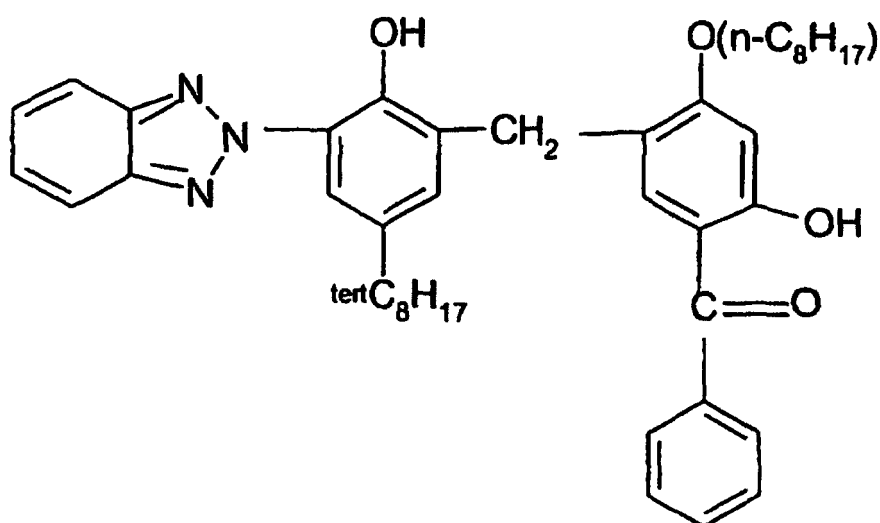
15 donde  $T_7$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo  $C_1-C_{18}$ ;  $T_8$  y  $T_9$ , idénticos o diferentes, representan un radical alquilo  $C_1-C_{18}$  eventualmente sustituido por un fenilo.

20 25. Composición según la reivindicación 24, donde el compuesto de fórmula (3) es seleccionado entre los compuestos siguientes:

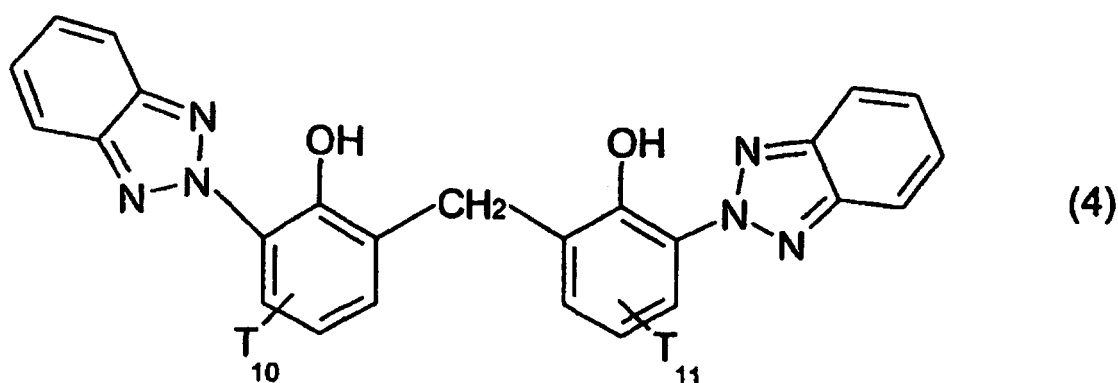




26. Composición según la reivindicación 16, donde el filtro UV insoluble es el [2,4'-dihidroxi-3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-2'-n-octo-xi-5'-benzoil]difenilmetano, de estructura:

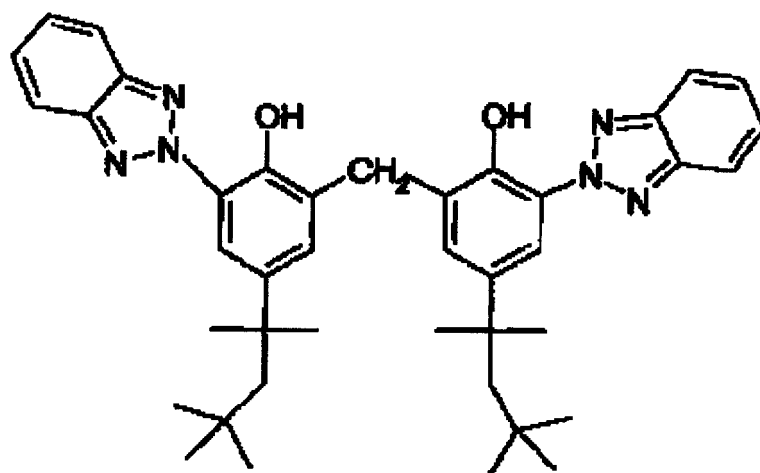


27. Composición según la reivindicación 16, donde los filtros UV orgánicos de tipo triazol son seleccionados entre los derivados de metilenbis(hidroxifenilbenzotriazol) de la estructura siguiente:

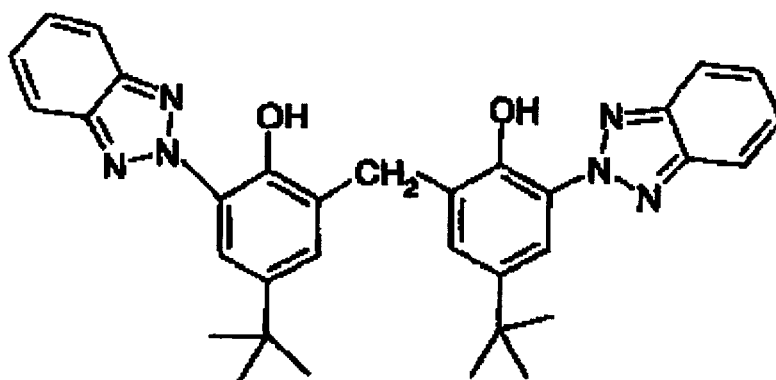


donde los radicales  $T_{10}$  y  $T_{11}$ , idénticos o diferentes, representan un radical alquilo  $C_1$ - $C_{18}$ , que puede estar substituido por uno o más radicales seleccionados entre alquilo  $C_1$ - $C_4$ , cicloalquilo  $C_5$ - $C_{12}$  o un resto arilo.

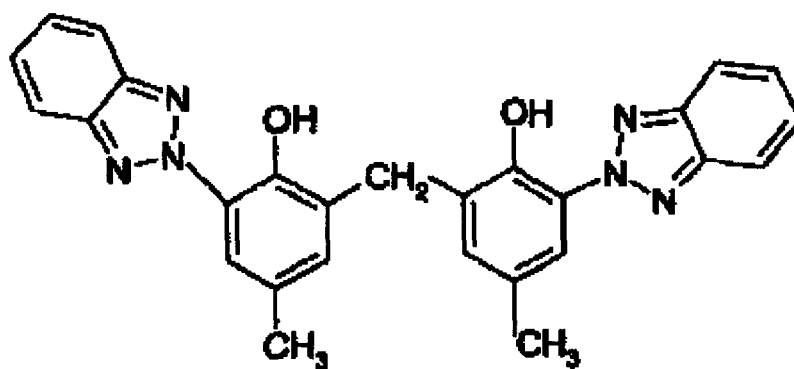
28. Composición según la reivindicación 27, donde el compuesto de fórmula (4) es seleccionado entre el grupo constituido por los compuestos de la estructura siguiente:



compuesto (a)

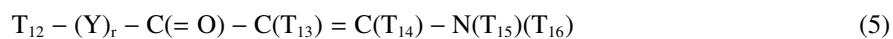


compuesto (b)



compuesto (c)

29. Composición según la reivindicación 16, donde los filtros orgánicos de tipo amida vinílica responden a la fórmula siguiente:



donde  $T_{12}$  es un radical alquilo  $C_1-C_{18}$ , preferiblemente  $C_1-C_5$ , o un grupo fenilo eventualmente sustituido por uno, dos o tres radicales seleccionados entre OH, alquilo  $C_1-C_{18}$  o alcoxi  $C_1-C_8$ , o un grupo  $-C(=O)-OT_{17}$ , donde  $T_{17}$  es un alquilo  $C_1-C_{18}$ ;  $T_{13}$ ,  $T_{14}$ ,  $T_{15}$  y  $T_{16}$ , idénticos o diferentes, representan un radical alquilo  $C_1-C_{18}$ , preferiblemente  $C_1-C_5$ , o un átomo de hidrógeno; Y es N u O y r vale 0 ó 1.

30. Composición según la reivindicación 29, donde los compuestos de fórmula (5) son seleccionados entre:

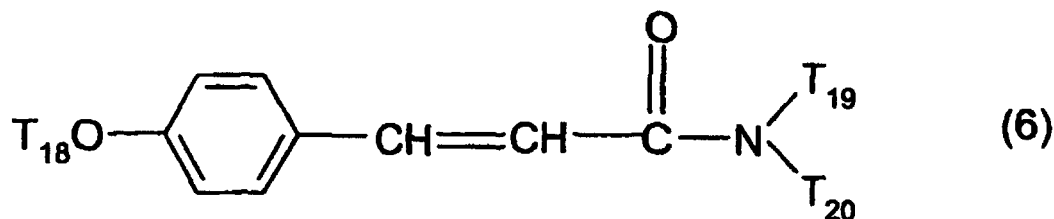
- la 4-octilamino-3-penten-2-ona,

- el etil-3-octilamino-2-butenato,

- la 3-octilamino-1-fenil-2-buten-1-ona y

- la 3-dodecilamino-1-fenil-2-buten-1-ona.

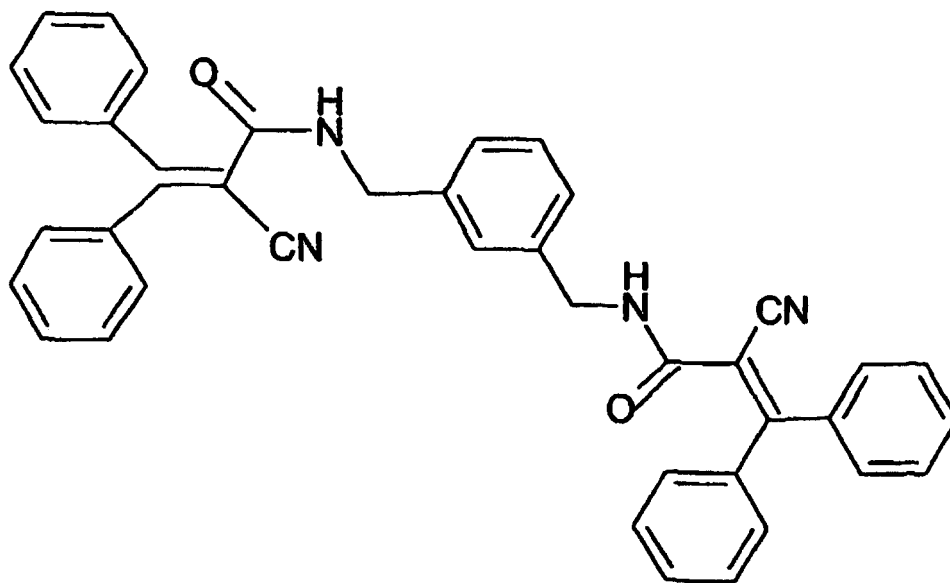
31. Composición según la reivindicación 16, donde los filtros orgánicos de tipo cinamamida responden a la fórmula siguiente:



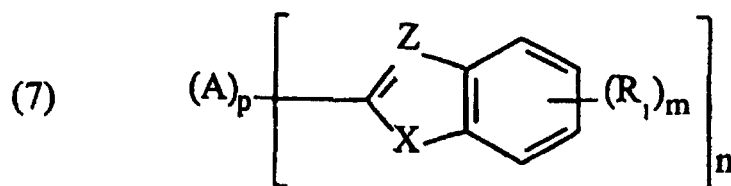
donde  $\text{OT}_{18}$  es un radical hidroxilo o alcoxi  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , preferiblemente metoxi o etoxi;  $\text{T}_{19}$  es hidrógeno o alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , preferiblemente metilo o etilo;  $\text{T}_{20}$  es un grupo  $-(\text{CONH})_s\text{-fenilo}$ , donde  $s$  vale 0 ó 1 y el grupo fenilo puede estar sustituido por uno, dos o tres grupos seleccionados entre OH, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  o alcoxi  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , o un grupo  $-\text{C}(=\text{O})-\text{OT}_{21}$ , donde  $\text{T}_{21}$  es un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ .

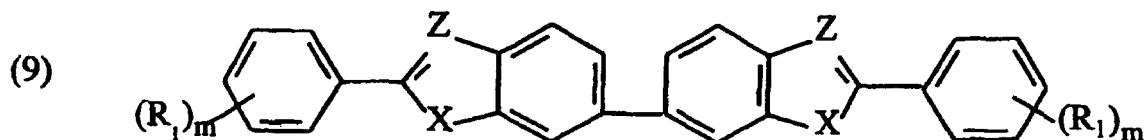
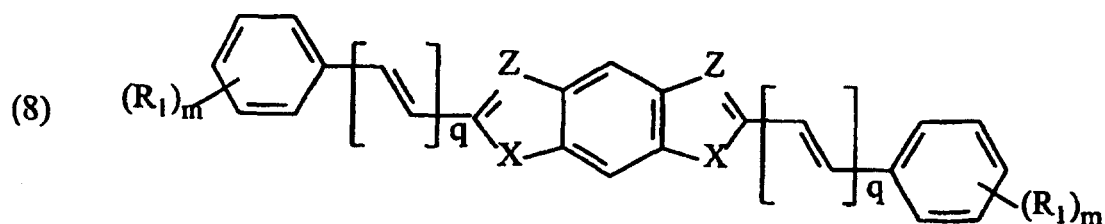
32. Composición según la reivindicación 16, donde el filtro UV insoluble es un dímero de cinamamida.

33. Composición según la reivindicación 32, donde el filtro UV insoluble es el compuesto de estructura:



34. Composición según la reivindicación 16, donde los filtros UV insolubles de tipo benzazol son seleccionados entre los que responden a una de las fórmulas (7), (8) y (9) siguientes:





donde

cada uno de los símbolos X representa independientemente un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo NR<sub>2</sub>;

cada uno de los símbolos Z representa independientemente un átomo de nitrógeno o un grupo CH;

cada uno de los símbolos R<sub>1</sub> representa independientemente un grupo OH, un átomo de halógeno, un grupo alquilo C<sub>1-8</sub>, lineal o ramificado, que contiene eventualmente un átomo de silicio, o un grupo alcoxi C<sub>1-8</sub>, lineal o ramificado;

cada uno de los números m vale independientemente 0, 1 ó 2;

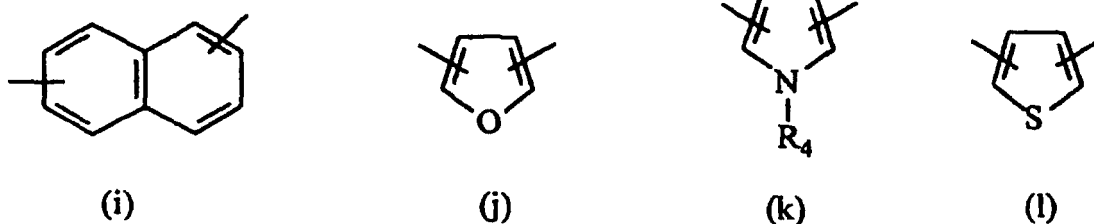
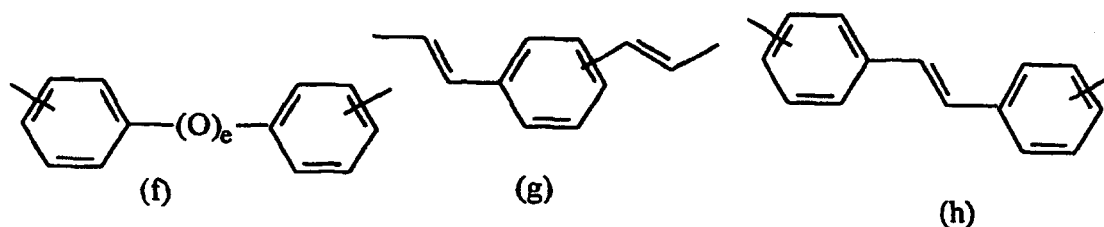
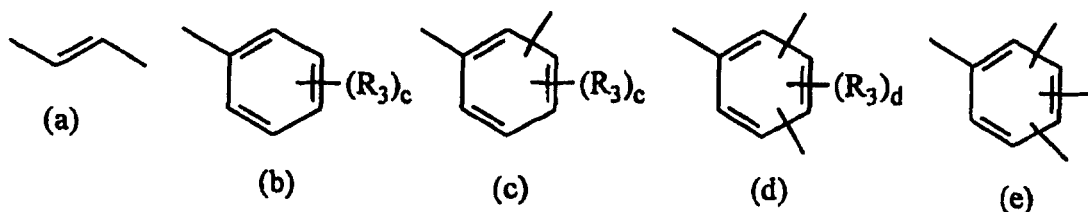
n representa un número entero comprendido entre 1 y 4, inclusive;

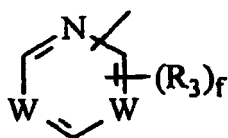
p es igual a 0 ó 1;

cada uno de los números q es igual independientemente a 0 ó 1;

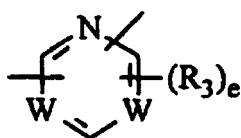
cada uno de los símbolos R<sub>2</sub> representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo bencilo o alquilo C<sub>1-8</sub>, lineal o ramificado, que contiene eventualmente un átomo de silicio;

A representa un radical de valencia n seleccionado entre los de las fórmulas:

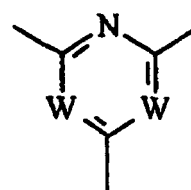




(m)



(n)



(o)

donde cada uno de los símbolos  $R_3$  representa independientemente un átomo de halógeno o un grupo alquilo o alcoxi  $C_{1-4}$ , lineal o ramificado, o hidroxilo;  $R_4$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo  $C_{1-4}$ , lineal o ramificado;  $c = 0-4$ ;  $d = 0-3$ ;  $e = 0$  ó  $1$ ; y  $f = 0-2$ .

35. Composición según la reivindicación 34, donde el compuesto benzazol de fórmula (7) es seleccionado entre el 2-benzoxazol-2-il-4-metilfenol, el 2-(1H-bencimidazol-2-il)-4-metoxifenol o el 2-benzotiazol-2-ilfenol, el 2,2'-bisbencimidazol, el 5,5',6,6'-tetrametil-2,2'-bisbencimidazol, el 5,5'-dimetil-2,2'-bisbencimidazol, el 6-metoxi-2,2'-bisbencimidazol, el 2-(1H-bencimidazol-2-il)benzotiazol, el 2-(1H-bencimidazol-2-il)-benzoxazol y el N,N'-dimetil-2,2'-bisbencimidazol, el 1,4-fenilenbis(2-benzoxazolilo), el 1,4-fenilenbis(2-bencimidazolilo), el 1,3-fenilenbis(2-benzoxazolilo), el 1,2-fenilenbis(2-benzoxazolilo), el 1,2-fenilenbis(bencimidazolilo), el 1,4-fenilenbis(N-2-etilhexil-2-bencimidazolilo) y el 1,4-fenilenbis(N-trimetilsililmetil-2-bencimidazolilo), el 2-(2-benzofuranil)benzoxazol, el 2-(benzofuranil)-5-metilbenzoxazol y el 2-(3-metil-2-benzofuranil)benzoxazol.

36. Composición según la reivindicación 34, donde el compuesto benzazol de fórmula (8) es seleccionado entre el 2,6-difenil-1,7-dihidrobenzo[1,2-d;4,5-d']diimidazol, el 2,6-diestiril-1,7-dihidrobenzo[1,2-d;4,5-d']diimidazol, el 2,6-di(p-terc-butilestiril)-1,7-dihidrobenzo[1,2-d;4,5-d']diimidazol.

37. Composición según la reivindicación 34, donde el compuesto benzazol de fórmula (9) es el 5,5'-bis[(fenil-2)bencimidazol].

38. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 34 y 35, donde los filtros UV insolubles de tipo benzazol son seleccionados entre el 2-(1H-bencimidazol-2-il)benzoxazol, el 6-metoxi-2,2'-bisbencimidazol, el 2-(1H-bencimidazol-2-il)benzotiazol, el 1,4-fenilenbis(2-benzoxazolilo), el 1,4-fenilenbis(2-bencimidazolilo), el 1,3-fenilenbis(2-benzoxazolilo), el 1,2-fenilenbis(2-benzoxazolilo), el 1,2-fenilenbis(2-bencimidazolilo) y el 1,4-fenilenbis(N-trimetilsililmetil-2-bencimidazolilo).

39. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde los filtros UV insolubles son sales de metales polivalentes de filtros UV orgánicos sulfónicos o carboxílicos.

40. Composición según la reivindicación 39, donde los filtros UV insolubles son seleccionados entre las sales de metales polivalentes de derivados sulfonados de bencilidenalcanfor, las sales de metales polivalentes de derivados sulfonados de bencimidazol y las sales de metales polivalentes de derivados de ácido cinámico.

41. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde los filtros UV insolubles son complejos de metales polivalentes o de amonio o de amonio substituido de filtros orgánicos UV-A y/o UV-B.

42. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde los filtros UV insolubles minerales son pigmentos de óxidos metálicos recubiertos o no.

43. Composición según la reivindicación 42, donde los pigmentos de óxidos metálicos tienen un tamaño medio de partícula primaria comprendido entre 5 nm y 100 nm, preferiblemente entre 10 nm y 50 nm.

44. Composición según la reivindicación 43, donde los pigmentos de óxidos metálicos son pigmentos de óxido de titanio, de hierro, de zinc, de zirconio o de cerio.

45. Composición según la reivindicación 44, donde los pigmentos de óxidos metálicos son pigmentos de óxido de titanio amorfo o cristalizado en forma de rutilo y/o anatasa.

46. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 45, **caracterizada** por estar presentes el o los filtros UV insolubles en una concentración total comprendida entre el 0,1 y el 25% en peso aproximadamente, y preferiblemente entre el 0,2 y el 20% en peso aproximadamente, con respecto al peso total de la composición.

47. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 46, **caracterizada** por incluir además al menos un agente de bronceado y/o de oscurecimiento artificial de la piel.

48. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 47, **caracterizada** por incluir además al menos un filtro UV orgánico soluble activo en el UV-A y/o el UV-B.

49. Composición según la reivindicación 48, donde los filtros UV orgánicos solubles son seleccionados especialmente entre los antranilatos, los derivados cinámicos, los derivados de dibenzoilmetano, los derivados salicílicos, los derivados del alcanfor, los derivados de triazina, los derivados de la benzofenona, los derivados de  $\beta,\beta'$ -difetilacrilato, los derivados de benzotriazol, los derivados de benzalmalonato, los derivados de bencimidazol, las imidazolinas, los derivados bisbenzoazolilo, los derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA), los polímeros filtro y siliconas filtro, los dímeros derivados de  $\alpha$ -alquilestireno, los 4,4-diarilbutadienos y sus mezclas.

50. Composición según la reivindicación 49, donde los filtros UV orgánicos solubles son seleccionados entre:

- Salicilato de etilhexilo,
- Butilmetoxidibenzoilmetano,
- Metoxicinamato de etilhexilo,
- Octocrileno,
- Ácido fenilbencimidazolsulfónico,
- Ácido tereftalilidendialcanforsulfónico,
- Benzofenona-3,
- Benzofenona-4,
- Benzofenona-5,
- 4-Metilbencilidenalcanfor,
- Bencimidacilato,
- Anisotriazina,
- Etilhexiltriazona,
- Dietilhexilbutamidotriazona,
- Drometrizol trisiloxano,
- y sus mezclas.

51. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 50, **caracterizada** por incluir además al menos un adyuvante seleccionado entre cuerpos grasos, los solventes orgánicos, los espesantes iónicos o no iónicos, los suavizantes, los antioxidantes, los agentes anti-radicales libres, los opacificantes, los estabilizadores, los emolientes, las siliconas, los  $\alpha$ -hidroxiácidos, los agentes antiespumantes, los agentes hidratantes, las vitaminas, los agentes repelentes contra los insectos, los perfumes, los conservantes, los tensioactivos, las cargas, los agentes fotoprotectores, los polímeros distintos de los de la invención, los propulsores, los agentes alcalinizantes o acidificantes y los colorantes.

52. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 51, **caracterizada** por tratarse de una composición protectora de la epidermis humana o de una composición antisolar y por presentarse en forma de una dispersión vesicular no iónica, de una emulsión, en particular de una emulsión de tipo aceite-en-agua, de una crema, de una leche, de un gel, de un gel crema, de una suspensión, de una dispersión, de un polvo, de un bastoncillo sólido, de una espuma o de un spray.

53. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 52, **caracterizada** por tratarse de una composición de maquillaje de las pestañas, de las cejas o de la piel y por presentarse en forma sólida o pastosa, anhidra o acuosa, de una emulsión, de una suspensión o de una dispersión.

54. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 52, **caracterizada** por tratarse de una composición destinada a la protección del cabello contra los rayos ultravioletas y por presentarse en forma de champú, de una loción, de un gel, de una emulsión o de una dispersión vesicular no iónica.

55. Utilización de un polímero anfífilo que lleva al menos un monómero con insaturación etilénica con grupo sulfónico, en forma libre o parcial o totalmente neutralizada y que tiene al menos una parte hidrofóbica tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 para la fabricación de una composición cosmética o dermatológica fotoprotectora que contiene al menos un filtro orgánico UV insoluble, con el fin de aumentar la resistencia al agua de su poder filtrante (remanencia en agua).