

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 014 475**

51 Int. Cl.:

A61K 8/81 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2018 PCT/EP2018/081475**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2019 WO19096960**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2018 E 18800967 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2024 EP 3709966**

54 Título: **Composiciones que comprenden al menos un polímero acrílico y al menos un agente de filtro orgánico insoluble**

30 Prioridad:

15.11.2017 FR 1760732

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

22.04.2025

73 Titular/es:

**L'OREAL (100.00%)
14 rue Royale
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**PILLOT, AURÉLIE;
FAGEON, LAURE;
BATISTA, ALEXANDRA;
ROUDOT, ANGÉLINA y
CANDAU, DIDIER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 3 014 475 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 que comprenden al menos un polímero acrílico y al menos un agente de filtro orgánico insoluble

5 Es un objeto de la presente invención una composición, en particular una composición cosmética, que comprende al menos un sistema fotoprotector capaz de filtrar rayos UV que contiene al menos un agente de filtro de UV orgánico insoluble y al menos un polímero acrílico particular.

10 Se conoce que la radiación con longitudes de onda entre 280 nm y 400 nm hace posible broncear la epidermis humana y que la radiación con longitudes de onda de entre 280 y 320 nm, que se conoce con el nombre de rayos UV-B, daña el desarrollo de un bronceado natural. La exposición también es responsable de inducir la alteración de las propiedades biomecánicas de la epidermis, que se refleja por la aparición de arrugas, que conducen al envejecimiento prematuro de la piel.

15 También se conoce que los rayos UV-A con longitudes de onda entre 320 y 400 nm penetran más profundamente en la piel que los rayos UV-B. Los rayos UV-A provocan un oscurecimiento inmediato y persistente de la piel. La exposición diaria a rayos UV-A, incluso de corta duración, en condiciones normales, puede dar como resultado un daño a las fibras de colágeno y la elastina, que se refleja por una modificación del microrrelieve de la piel, la aparición de arrugas y la pigmentación irregular (melasma, heterogeneidad de la tez).

20 Por tanto, es necesaria la protección contra la radiación UVA y UVB. Un producto fotoprotector eficaz debe proteger contra tanto la radiación UVA como UVB. Hasta la fecha se han proporcionado muchas composiciones cosméticas previstas para la fotoprotección (UV-A y/o UV-B) de la piel.

25 Estas composiciones fotoprotectoras se encuentran bastante frecuentemente en forma de una emulsión, de tipo aceite en agua (es decir, un soporte cosméticamente aceptable constituido por una fase continua dispersante acuosa y por una fase discontinua dispersada grasa), o de tipo agua en aceite (fase acuosa dispersada en una fase grasa continua), que contiene, en concentraciones variables, uno o más agentes de filtro orgánicos lipófilos estándar y/o nanopigmentos minerales de óxido metálico capaces de absorber selectivamente la radiación UV perjudicial, siendo estos agentes de filtro (y las cantidades de los mismos) seleccionados en función del factor de protección solar deseado, siendo el factor de protección solar (SPF) expresado matemáticamente como la relación entre la dosis de radiación UV requerida para alcanzar el umbral formador de eritema con el agente de filtro de UV y la dosis de radiación UV requerida para alcanzar el umbral formador de eritema sin el agente de filtro de UV. En dichas emulsiones, los agentes de filtro hidrófilos están presentes en la fase acuosa y los agentes de filtro lipófilos están presentes en la fase grasa.

35 Las emulsiones de aceite en agua son, en general, más apreciadas por los consumidores que las emulsiones de agua en aceite, especialmente debido a su tacto agradable (similar al agua) y a su presentación en forma de leche o crema no grasienta; sin embargo, también pierden su eficacia protectora de UV más fácilmente una vez se ponen en contacto con el agua; específicamente, los agentes de filtro hidrófilos tienen una tendencia a desaparecer con el agua, al bañarse en el mar o en una piscina, en la ducha o cuando se practican deportes acuáticos; por lo tanto, los composiciones antisolares que los contienen, solos o combinados con agentes de filtro lipófilos, ya no proporcionan la protección inicial deseada una vez el sustrato (piel o pelo) sobre el que se han aplicado se pone en contacto con el agua.

45 Los agentes de filtro de UV más comúnmente usados son orgánicos y solubles en aceites o en medios acuosos; en general, tienen en su estructura un grupo cromóforo ligado a un grupo solubilizante que, en general, es una cadena grasa en el caso de los agentes de filtro de UV liposolubles o incluso un grupo ácido carboxílico o sulfónico en el caso de agentes de filtro de UV solubles en agua.

50 La mayoría de los agentes de filtro de UV tienen el inconveniente de que se tienen que solubilizar en grandes cantidades de aceite, que frecuentemente da como resultado dificultades de formulación y también inconvenientes sensoriales en la fórmula, tales como un efecto grasiento tras la aplicación.

55 Por lo tanto, parece que los agentes de filtro orgánicos insolubles son particularmente ventajosos puesto que se pueden dispersar en agua e introducir directamente en la fase acuosa. Los mencionadas en la patente US 5 869 030 son en particular conocidos. Entre estos agentes de filtro, se puede hacer mención muy particularmente de metileno-bis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol, comercializado en forma sólida con el nombre comercial Mixxim BB/100® por Fairmount Chemical, o en forma micronizada como una dispersión acuosa con el nombre comercial Tinosorb M® por la empresa BASF. Este agente de filtro de UV absorbe tanto radiación UVA como radiación UVB.

60 Desafortunadamente, la incorporación de agentes de filtro de UV insolubles en formulaciones convencionales, tales como emulsiones aceite/agua o agua/aceite, es frecuentemente difícil de llevar a cabo. Esto es debido a que estos agentes de filtro insolubles tienen una tendencia a aglomerarse y/o sedimentar. Las composiciones no son estables con el tiempo. Además, las propiedades cosméticas no son óptimas; en particular, estos agentes de filtro hacen que estos productos se sientan muy arrastrados en la aplicación y muy ásperos después de la aplicación.

65

Los polímeros de acrilato se conocen en el campo de los cosméticos, en particular en los documentos de patente US2007/264204, EP3235839, US4128635.

5 El solicitante ha descubierto, sorprendente e inesperadamente, que las composiciones particulares que contienen al menos un agente de filtro de UV insoluble y al menos un polímero acrílico particular hacen posible obtener composiciones de filtro estables que no solo tienen niveles de rendimiento cosmético que son comparables a los generalmente obtenidos con una composición convencional en la forma de emulsión de aceite/agua, sino que también se arrastran menos y son menos ásperas.

10 Estos descubrimientos forman la base de la presente invención.

Es un objeto de la presente invención una composición, en particular una composición cosmética, que comprende al menos un agente de filtro de UV orgánico insoluble y al menos un polímero acrílico definido a continuación.

15 Una composición según la invención puede ser una composición cosmética no terapéutica, y así comprende un medio fisiológicamente aceptable.

20 El término "materiales humanos de queratina" pretende significar la piel (del cuerpo, la cara y alrededor de los ojos), el pelo, las pestañas, las cejas, el vello corporal, las uñas, los labios o las membranas mucosas.

El término "fisiológicamente aceptable" pretende significar compatible con la piel y/o sus anejos, que tiene un color, olor y tacto agradable, que no provoca molestia inaceptable y que es perfectamente compatible con la administración tópica a la piel y los anejos cutáneos, y compatible con todos los materiales de queratina.

25 El término "agente de filtro de UV insoluble" pretende significar cualquier compuesto cosmético orgánico para filtrar radiación UV que tiene una solubilidad en agua inferior al 0,5 % en peso y una solubilidad inferior al 0,5 % en peso en la mayoría de los disolventes orgánicos, tales como aceite de parafina, benzoatos de alcohol graso y triglicéridos de ácido graso, por ejemplo Miglyol 812® comercializado por la empresa Dynamit Nobel. Esta solubilidad, determinada a 70 °C, se define como la cantidad de producto en disolución en el disolvente en equilibrio con un exceso de sólido en suspensión después de volver a temperatura ambiente. Puede evaluarse fácilmente en el laboratorio.

30 El término "agente de filtro de UV" orgánico pretende significar cualquier molécula química orgánica capaz de absorber y/o de bloquear físicamente (en particular reflexión o difracción) la radiación UV en el intervalo de longitud de onda entre 280 y 400 nm.

35 El término "agente de filtro de UV inorgánico" pretende significar cualquier molécula química no orgánica capaz de absorber y/o de bloquear físicamente (en particular reflexión o difracción) la radiación UV en el intervalo de longitud de onda entre 280 y 400 nm.

40 El término "entre X e Y" pretende significar el intervalo de valores que también incluye los límites X e Y.

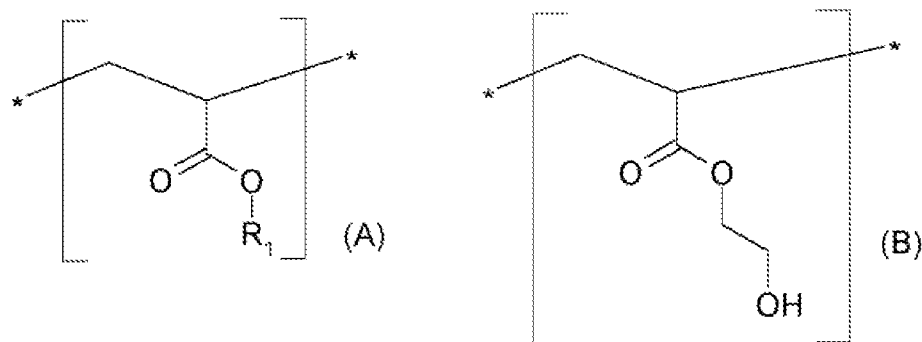
Según la invención, el término "prevenir" o "prevención" pretende significar reducir el riesgo de manifestación o ralentizar la aparición de un fenómeno dado, concretamente, según la presente invención, los signos de envejecimiento de un material de queratina.

45 En el siguiente texto, la expresión "al menos un" es equivalente a "uno o más" y, a menos que se indique lo contrario, los límites de un intervalo de valores están incluidos en ese intervalo.

50 Otras características, aspectos y ventajas de la presente invención surgirán tras la lectura de la descripción detallada que sigue.

POLÍMERO ACRÍLICO

55 La composición según la invención comprende al menos un polímero que comprende unidades de monómero de fórmulas (A) y (B):



en las que:

R₁, independientemente entre sí, se elige de radicales alquilo o alquileno; y
 al menos el 60 % en peso de los grupos R₁ son radicales behenilo, refiriéndose el porcentaje en peso a la suma de todos los grupos R₁ presentes en el polímero; y
 la relación ponderal entre la suma de todas las unidades de acrilato de hidroxietilo y la suma de todas las unidades de acrilato que llevan el grupo R₁ varía de 1:30 a 1:1,
 y la suma del total de unidades A y B es al menos el 95 % en peso del peso total del polímero.

Preferentemente, R₁ está constituido por radicales alquilo, preferentemente por radicales alquilo C₁₆-C₂₂, y más preferentemente por radicales behenilo (C₂₂).

Preferentemente, al menos el 70 % en peso de los grupos R₁ son radicales behenilo, preferentemente al menos el 80 % en peso, más preferentemente al menos el 90 % en peso. Según una realización preferida, todos los grupos R₁ son radicales behenilo.

Preferentemente, dicha relación ponderal varía de 1:15 a 1:1, preferentemente varía de 1:10 a 1:4.

Ventajosamente, las unidades de polímero presentes en el polímero a) están constituidas por las unidades (A) y (B) descritas previamente.

El polímero a) tiene un peso molecular medio numérico Mn que varía de 2000 a 9000 g/mol, preferentemente que varía de 5000 a 9000 g/mol. El peso molecular medio numérico se puede medir por el método de cromatografía de exclusión molecular, por ejemplo según el método descrito en el ejemplo de más adelante. Preferentemente, el polímero a) tiene un punto de fusión que varía de 60 °C a 69 °C, y preferentemente que varía de 63 °C a 67 °C. El punto de fusión se mide por calorimetría diferencial de barrido (DSC), por ejemplo, según el método descrito en el ejemplo de más adelante.

El polímero a) usado según la invención se puede preparar por polimerización de un monómero de la fórmula CH₂=CH-COO-R₁, teniendo R₁ el significado descrito previamente, y de acrilato de 2-hidroxietilo. La polimerización se puede realizar según métodos conocidos, tales como polimerización en disolución o polimerización en emulsión. La polimerización se describe, por ejemplo, en el documento de patente US 2007/0264204.

El (Los) polímero(s) b) según la invención están presentes en las composiciones en concentraciones que varían del 0,1 % al 10 %, incluso más preferentemente del 0,2 % al 5 % en peso, e incluso más particularmente del 0,5 % al 4 % en peso.

AGENTES DE FILTRO DE UV ORGÁNICOS INSOLUBLES

Los agentes de filtro de UV orgánicos insolubles según la invención tienen preferentemente un tamaño medio de partículas que varía de 0,01 a 5 μm y más preferentemente de 0,01 a 2 μm y más particularmente de 0,020 a 2 μm.

El diámetro de partículas medio se mide usando un analizador de la distribución del tamaño de partículas de tipo Culter N4 PLUS fabricado por Beckman Coulter Inc.

Los agentes de filtro orgánicos insolubles según la invención pueden llevarse a la forma de partícula deseada por cualquier medio específico, tal como en particular molienda en seco o trituración en un medio de disolvente, tamizado, atomización, micronización o pulverización.

Los agentes de filtro orgánicos insolubles según la invención en forma micronizada se pueden obtener en particular por medio de un proceso de molienda de un agente de filtro de UV orgánico insoluble en forma de partículas de tamaño grueso en presencia de un tensioactivo apropiado, lo que hace posible mejorar la dispersión de las partículas resultantes en las formulaciones cosméticas.

5 Un ejemplo de un proceso de micronización de agentes de filtro orgánicos insolubles se describe en las solicitudes GB-A-2 303 549 y EP-A-893119. El aparato de molienda usado según estos documentos puede ser un molino de chorro, bolas, vibración o martillos y preferentemente un molino de agitación a alta velocidad o un molino de impacto y más particularmente un molino de bolas giratorio, un molino de vibración, un molino de tubos o un molino de barras.

10 Según este proceso particular, se hace uso, como tensioactivos para la molienda de dichos agentes de filtro, de alquilpoliglucósidos que tienen la estructura $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ en la que n es un número entero de 8 a 16 y x es el grado de polimerización medio de la unidad $(C_6H_{10}O_5)$ y varía de 1,4 a 1,6. Se pueden elegir de ésteres C_1-C_{12} de un compuesto que tiene la estructura $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ y más particularmente un éster obtenido haciendo reaccionar un ácido carboxílico C_1-C_{12} , tal como ácido fórmico, acético, propiónico, butírico, sulfosuccínico, cítrico o tartárico, con una o más funciones OH libres en la unidad de glucósido $(C_6H_{10}O_5)$. El decilglucósido se puede mencionar en particular como alquilpoliglucósido.

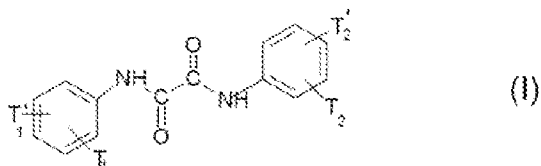
15 Dichos tensioactivos se usan, en general, en una concentración que varía del 1 % al 50 % en peso y más preferentemente del 5 % al 40 % en peso, con respecto al agente de filtro insoluble en su forma micronizada.

20 Los agentes de filtro de UV orgánicos insolubles según la invención se pueden elegir en particular de agentes de filtro de UV orgánicos del tipo oxalanilida, del tipo triazina, del tipo benzotriazol; del tipo vinilamida; del tipo cinamida; del tipo que comprende uno o más grupos que son benzazol y/o benzofurano, benzotiofeno o del tipo indol; del tipo arilvinilencetona; del tipo derivado de fenil-bis-benzoxazinona; del tipo derivado de amida, sulfonamida o carbamato de acrilonitrilo, o mezclas de los mismos.

25 Con el fin para el que se usa en la presente invención, el término "benzazol" engloba al mismo tiempo benzotiazoles, benzoxazoles y bencimidazoles.

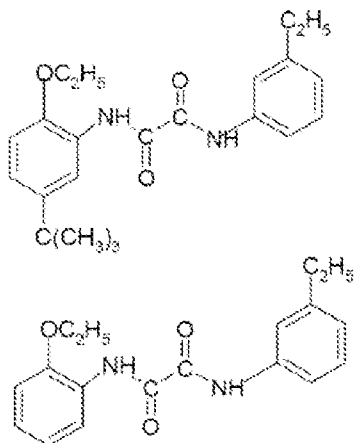
A/ Oxalanidas

30 Entre los agentes de filtro de UV del tipo oxalanilida según la invención, se puede hacer mención de los correspondientes a la estructura:



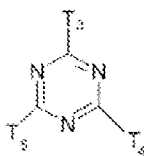
35 en la que T_1 , T_1' , T_2 y T_2' indican, de forma idéntica o diferente, un radical alquilo C_1 a C_8 o un radical alcoxi C_1 a C_8 . Estos compuestos se describen en la solicitud de patente WO 95/22959.

A modo de ejemplo, se puede hacer mención de los productos comerciales Tinuvin 315® y Tinuvin 312® comercializados por la empresa BASF y que tienen respectivamente la estructura:



40 B/ Triazinas

Entre los agentes de filtro de UV insolubles del tipo triazina según la invención, también se puede hacer mención de los correspondientes a la fórmula (II) a continuación:



(II)

5 en la que T₃, T₄ y T₅, independientemente, son fenilo, fenoxi o pirrolo, en la que el fenilo, fenoxi y pirrolo están sin sustituir o sustituidos con uno, dos o tres sustituyentes elegidos de OH, alquilo C₁-C₁₈ o alcoxi C₁-C₁₈, carboxialquilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₅-C₈, un grupo metilbencilidenalcanfor, un grupo -(CH=CH)_n(CO)-OT₆, siendo T₆ o alquilo C₁-C₁₈ o cinamilo.

10 Estos compuestos se describen en los documentos de patente WO 97/03642, GB 2286774, EP-743309, WO 98/22447 y GB 2319523.

15 Entre los agentes de filtro de UV del tipo triazina según la invención, también se puede hacer mención de derivados insolubles de s-triazina que llevan grupos benzalmalonato y/o fenilcianoacrilato, tales como los descritos en solicitud EP-A-0790243 (que es parte integrante del contenido de la descripción).

Entre estos agentes de filtro de UV insolubles del tipo triazina, se hará más particularmente mención de los siguientes compuestos:

- 20
- 2,4,6-tris(dietil-4'-aminobenzalmalonato)-s-triazina,
 - 2,4,6-tris(diiisopropil-4'-aminobenzalmalonato)-s-triazina,
 - 2,4,6-tris(dimetil-4'-aminobenzalmalonato)-s-triazina,
 - 2,4,6-tris(etil- α -ciano-4-aminocinamato)-s-triazina.

25 Entre los agentes de filtro de UV del tipo triazina según la invención, también se puede hacer mención de derivados insolubles de s-triazina que llevan grupos benzotriazol y/o benzotiazol, tales como los descritos en la solicitud WO 98/25922 (que es una parte integrante del contenido de la descripción).

Entre estos compuestos, se puede hacer mención más particularmente de:

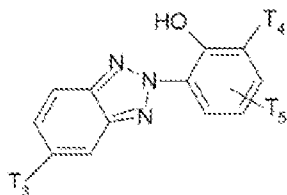
- 30
- 2,4,6-tris[3'-benzotriazol-2-il-2'-hidroxi-5'-metil]fenilamino]-s-triazina,
 - 2,4,6-tris[3'-benzotriazol-2-il-2'-hidroxi-5'-terc-octil]fenilamino]-s-triazina.

35 También se puede hacer mención de las triazinas simétricas sustituidas con grupos naftalenilo o grupos polifenilo descritas en la patente US 6 225 467, solicitud de patente WO 2004/085412 (véanse los compuestos 6 y 9) o el documento "Symmetrical Triazine Derivatives", IP.COM Journal, IP.COM INC West Henrietta, NY, EE. UU. (20 de septiembre de 2004), en particular 2,4,6-tris(bifenil)triazinas y 2,4,6-tris(terfenil)triazina que también se mencionan en las solicitudes de patente WO 06/035 000, WO 06/034 982, WO 06/034 991, WO 06/035 007, WO 2006/034 992 y WO 2006/034 985.

40 También se puede hacer mención de 5,6,5',6'-tetrafenil-3,3'-(1,4-fenilen)bis[1,2,4-triazina] (fenilen-bis-difeniltriazina).

C/ Benzotriazoles

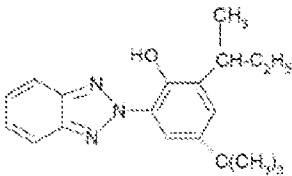
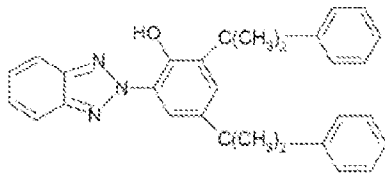
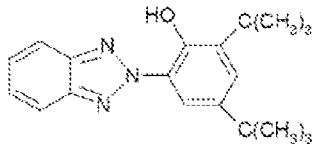
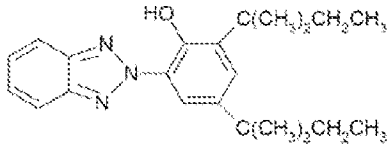
45 Entre los agentes de filtro de UV orgánicos insolubles del tipo benzotriazol según la invención, se puede hacer mención de los de la fórmula (III) a continuación, como se describen en la solicitud WO 95/22959 (que forma una parte integrante del contenido de la descripción):



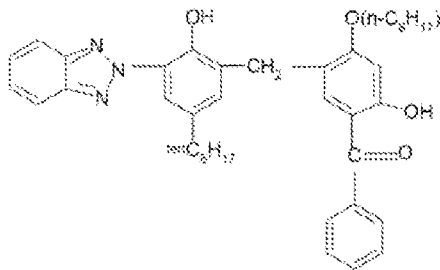
(III)

50 en la que T₇ indica un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁ a C₁₈; y T₈ y T₉, que pueden ser idénticos o diferentes, indican un radical alquilo C₁ a C₁₈ opcionalmente sustituido con un fenilo.

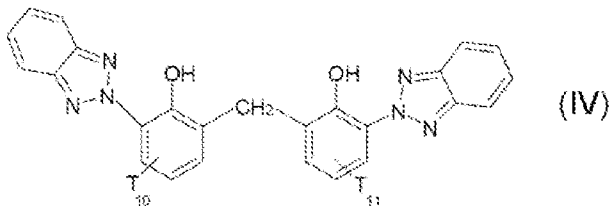
Como ejemplos de compuestos de la fórmula (III), se puede hacer mención de los productos comerciales Tinuvin 328, 320, 234 y 350 de la empresa BASF, que tienen la siguiente estructura:



5 Entre los agentes de filtro de UV orgánicos insolubles del tipo benzotriazol según la invención, se puede hacer mención de los compuestos que se describen en las patentes US 5 687 521, US 5 373 037 y US 5 362 881 y en particular [2,4'-
10 dihidroxi-3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-2'-n-octoxi-5'-benzoi]difenilmetano comercializado con el nombre Mixxim PB30® por la empresa Fairmount Chemical, de estructura:



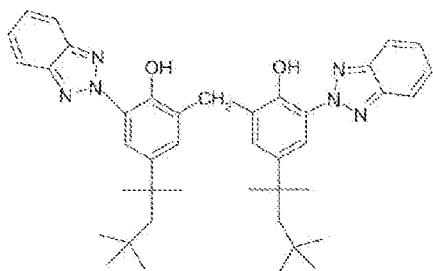
15 Entre los agentes de filtro de UV orgánicos insolubles del tipo benzotriazol según la invención, se puede hacer mención de los derivados de metilen-bis(hidroxifenilbenzotriazol) que tienen la siguiente estructura:



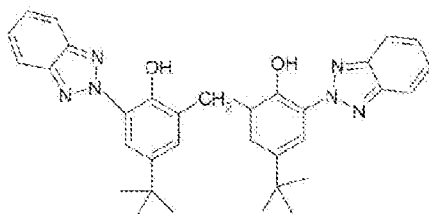
20 en la que los radicales T₁₀ y T₁₁, que pueden ser idénticos o diferentes, indican un radical alquilo C₁ a C₁₈ que se puede sustituir con uno o más radicales elegidos de alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₁₂ o un residuo arilo. Estos compuestos son de por sí conocidos y se describen en las solicitudes 5 US 5237 071, US 5 166 355, GB-A-2 303 549, DE 197 26 184 y EP-A-893 119 (que son una parte integrante de la descripción).

5 En la fórmula (I) definida anteriormente: los grupos alquilo C₁-C₁₈ 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 C₅-C₁₂ son, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo o ciclooctilo; los grupos arilo son, por ejemplo, fenilo o bencilo.

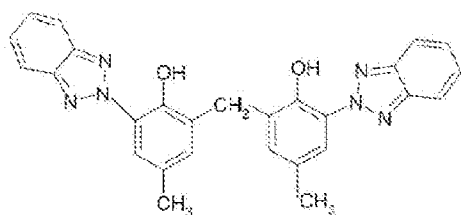
Entre los compuestos de la fórmula (IV), se puede hacer mención de los que tienen la siguiente estructura:



compuesto (a)



compuesto (b)



compuesto (c)

10 El compuesto (a) de nomenclatura 2,2'-metilen-bis[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol] se comercializa especialmente con el nombre comercial Mixxim BB/200® por la empresa Fairmount Chemical.

15 El compuesto (c) de nomenclatura 2,2'-metilen-bis[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(metil)fenol] se comercializa en particular en forma sólida con el nombre comercial Mixxim BB/200® por la empresa Fairmount Chemical.

D/ Vinilamidas

20 Entre los agentes de filtro orgánicos insolubles del tipo vinilamida, se puede hacer mención, por ejemplo, de los compuestos que tienen la siguiente fórmula que se describe en la solicitud WO 95/22959 (que es una parte integrante del contenido de la descripción):



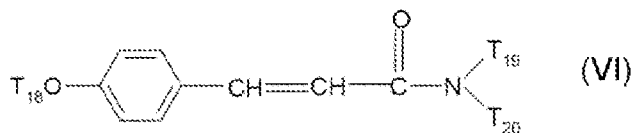
25 en la que T₁₂ es un radical alquilo C₁ a C₁₈, preferentemente C₁ a C₅, o un grupo fenilo que se sustituye opcionalmente con uno, dos o tres radicales elegidos de OH, alquilo C₁ a C₁₈, alcoxi C₁ a C₈, o un grupo -C(=O)-OT₁₇ donde T₁₇ es un alquilo C₁ a C₁₈; T₁₃, T₁₄, T₁₅ y T₁₆, que pueden ser idénticos o diferentes, indican un radical alquilo C₁ a C₁₈, preferentemente C₁ a C₅, o un átomo de hidrógeno; Y es N u O y r es 0 o 1.

30 Entre estos compuestos, se hará más particularmente mención de:

- 4-octilamino-3-penten-2-ona;
- 3-octilamino-2-butenato de etilo;
- 3-octilamino-1-fenil-2-buten-1-ona;
- 3-dodecilamino-1-fenil-2-buten-1-ona.

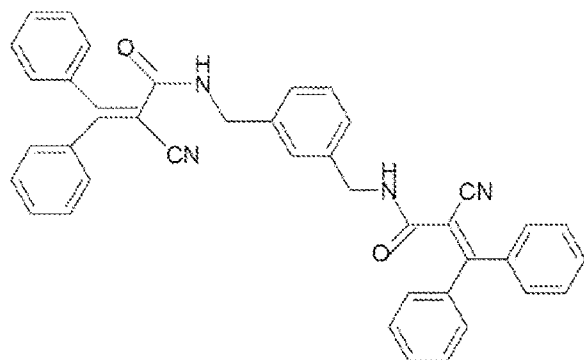
35 E/ Cinamamidas

Entre los agentes de filtro orgánicos insolubles del tipo cinamamida según la invención, también se puede hacer mención de los compuestos que se describen en la solicitud WO 95/22959 (que forma una parte integrante del contenido de la descripción) y que corresponden a la siguiente estructura:



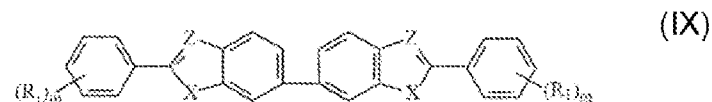
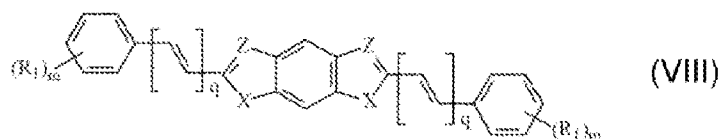
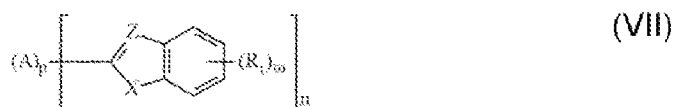
10 en la que OT₁₈ es un hidroxilo o radical alcoxi C₁ a C₄, preferentemente metoxi o etoxi; T₁₉ es hidrógeno o alquilo C₁ a C₄, preferentemente metilo o etilo; T₂₀ es un grupo -(CONH)_s-fenilo donde s es 0 o 1 y el grupo fenilo se puede sustituir con uno, dos o tres grupos elegido de OH, alquilo C₁ a C₁₈, alcoxi C₁ a C₈, o un grupo -C(=O)-OT₂₁ donde T₂₁ es un alquilo C₁ a C₁₈ y más preferentemente T₂₁ es un grupo fenilo, 4-metoxifenilo o fenilaminocarbonilo.

También se puede hacer mención de dímeros de cinamamida, tales como los descritos en la patente US 5 888 481, por ejemplo, el compuesto que tiene la estructura:



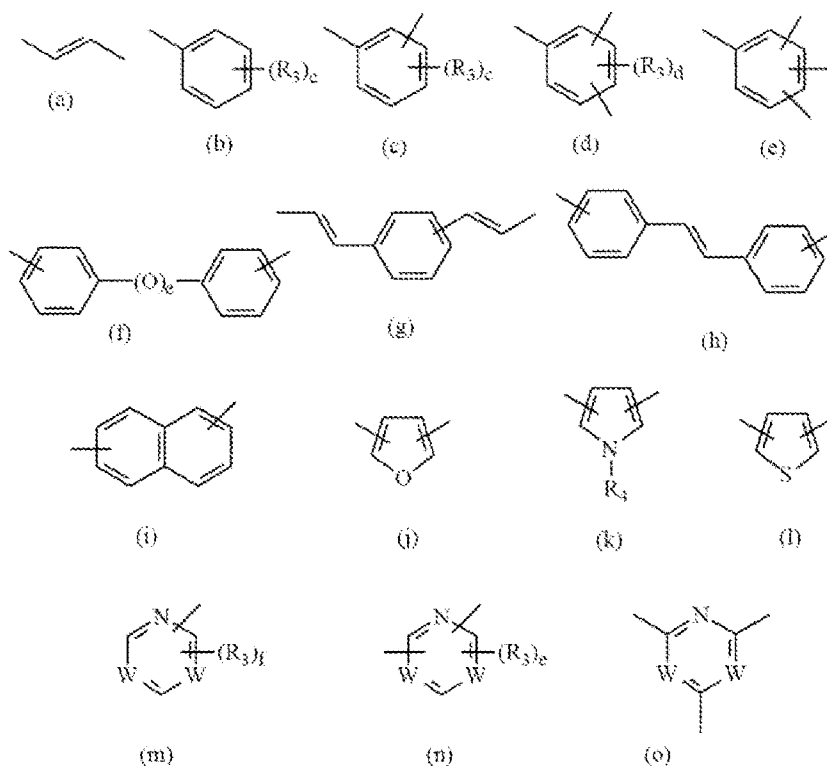
F/ Benzazoles

20 Entre los agentes de filtro orgánicos insolubles del tipo benzazol, se puede hacer mención de los correspondientes a una de las siguientes fórmulas:



25 en las que cada uno de los símbolos X representa independientemente un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo NR₂, cada uno de los símbolos Z representa independientemente un átomo de nitrógeno o un grupo CH, cada uno de los símbolos R₁ representa independientemente un grupo OH, un átomo de halógeno, un grupo alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, que opcionalmente contiene un átomo de silicio, o un grupo alcoxi C₁-C₈ lineal o ramificado, cada uno de los números m es independientemente 0, 1 o 2, n representa un número entero entre 1 y 4 inclusive,

30 p es igual a 0 o 1, cada uno de los números q es independientemente igual a 0 o 1, cada uno de los símbolos R₂ representa independientemente un átomo de hidrógeno, o un bencilo o grupo alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, que contiene opcionalmente un átomo de silicio, A representa un radical de valencia n elegido de las de la fórmula:



5 en las que cada uno de los símbolos R_3 representa independientemente un átomo de halógeno o un grupo alquilo o alcoxi C_1 - C_4 lineal o ramificado o un grupo hidroxilo, y R_4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1 - C_4 lineal o ramificado, $c = 0 - 4$, $d = 0 - 3$, $e = 0$ o 1 , y $f = 0-2$.

10 Estos compuestos se describen especialmente en las patentes DE 676 103 y CH 350 763, patente US 5 501 850, patente US 5 961 960, solicitud de patente EP0669323, patente US 5 518 713, patente US 2 463 264, el artículo J. Am. Chem. Soc., 79, 5706 - 5708, 1957, el artículo J. Am. Chem. Soc., 82, 609 - 5 611, 1960, solicitud de patente EP0921126 y solicitud de patente EP712855.

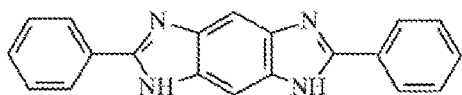
15 Como ejemplos de compuestos preferidos de la fórmula (VII) de la familia de 2-arilbenzazol, se puede hacer mención de 2-benzoxazol-2-il-4-metilfenol, 2-(1H-bencimidazol-2-il)-4-metoxifenol o 2-benzotiazol-2-ilfenol, siendo estos compuestos posiblemente preparados, por ejemplo, según los procesos descritos en la patente CH 350 763.

20 Como ejemplos de compuestos preferidos de la fórmula (VII) de la familia bencimidazolilbenzazol, se hará mención de 2,2'-bis-bencimidazol, 5,5',6,6'-tetrametil-2,2'-bis-bencimidazol, 5,5'-dimetil-2,2'-bis-bencimidazol, 6-metoxi-2,2'-bis-bencimidazol, 2-(1H-bencimidazol-2-il)benzotiazol, 2-(1H-bencimidazol-2-il)benzoxazol y N,N'-dimetil-2,2'-bis-bencimidazol, siendo estos compuestos posiblemente preparados según los procedimientos descritos en las patentes US 5 961 960 y US 2 463 264.

25 Como ejemplos de compuestos preferidos de la fórmula (VII) de la familia del fenilbenzazol, se hará mención de 1,4-fenil-bis-(2-benzoxazolilo), 1,4-fenil-bis-(2-bencimidazolilo), 1,3-fenil-bis-(2-benzoxazolilo), 1,2-fenil-bis-(2-benzoxazolilo), 1,2-fenil-bis-(bencimidazolilo), 1,4-fenil-bis-(N-2-etilhexil-2-bencimidazolilo) y 1,4-fenil-bis-(N-trimetilsililmetil-2-bencimidazolilo), siendo estos compuestos posiblemente preparados según los procedimientos descritos en la patente US 2 463 264 y en las publicaciones J. Am. Chem. Soc., 82, 609 (1960) y J. Am. Chem. Soc., 79, 5706 - 5708 (1957).

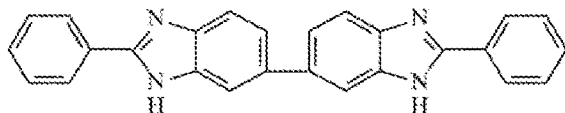
30 Como ejemplos de compuestos preferidos de la fórmula (VII) de la familia del benzofuranilbenzoxazol, se hará mención de 2-(2-benzofuranil)benzoxazol, 2-(benzofuranil)-5-metilbenzoxazol y 2-(3-metil-2-benzofuranil)benzoxazol, siendo estos compuestos posiblemente preparados según los procedimientos descritos en la patente US 5 518 713.

35 Como compuestos preferidos de la fórmula (VIII), se puede hacer mención, por ejemplo, de 2,6-difenil-1,7-dihidrobenzo[1,2-d;4,5-d']diimidazol correspondiente a la fórmula:



o 2,6-diestiril-1,7-dihidrobenzo[1,2-d:4,5-d']diimidazol o incluso 2,6-di(p-terc-butilestiril)-1,7-dihidrobenzo[1,2-d:4,5-d']diimidazol, que se pueden preparar según la solicitud EP 0 669 323.

5 Como compuesto preferido de la fórmula (IX), se puede hacer mención de 5,5'-bis-[(fenil-2)-bencimidazol] que tiene la fórmula:



10 cuya preparación se describe en J. Chim. Phys., 64, 1602 (1967).

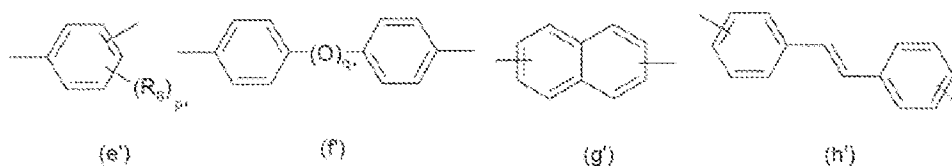
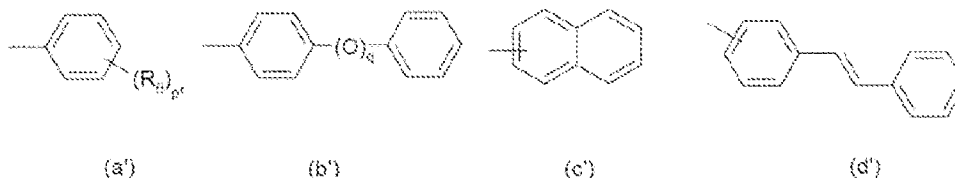
Entre estos compuestos orgánicos insolubles que filtran radiación UV, se da preferencia más particularmente a 2-(1H-bencimidazol-2-il)benzoxazol, 5-ol, 6-metoxi-2,2'-bis-bencimidazol, 2-(1H-bencimidazol-2-il)benzotiazol, 1,4-fenilen-bis-(2-benzoxazolilo), 1,4-fenilen-bis-(2-bencimidazolilo), 1,3-fenilen-bis-(2-benzoxazolilo), 1,2-fenilen-bis-(2-benzoxazolilo), 1,2-fenilen-bis-(2-bencimidazolilo) y 1,4-fenilen-bis-(N-trimetilsililmetil-2-bencimidazolilo).

G/ Arilvinilencetonas

20 Entre los agentes de filtro orgánicos insolubles del tipo arilvinilencetona, se puede hacer mención de los correspondientes a una de las siguientes fórmulas (X) y (XI):



25 en las que:
 $n' = 1$ o 2 ,
 B, en la fórmula (X) cuando $n'=1$ o en fórmula (XI), es un radical arilo elegido de las siguientes fórmulas (a') a (d'), o, en la fórmula (X) cuando $n'=2$, es un radical elegido de las siguientes fórmulas (e') a (h'):



30 en las que:

5 cada uno de los símbolos R_8 representa independientemente un grupo OH, un átomo de halógeno, un grupo alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, que contiene opcionalmente un átomo de silicio, un grupo alcoxi C_1-C_6 lineal o ramificado, que contiene opcionalmente un átomo de silicio, un grupo alcoxi C_1-C_5 -carbonilo lineal o ramificado, o un grupo alquil C_1-C_6 -sulfonamida lineal o ramificado, que contiene opcionalmente un átomo de silicio o una función aminoácido,
 p' representa un número entero entre 0 y 4 inclusive,

q' representa 0 o 1,

R_5 representa hidrógeno o un grupo OH,

R_6 representa hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, que contiene opcionalmente un átomo de silicio, un grupo ciano, un grupo alquil C_1-C_6 -sulfonilo, o un grupo fenilsulfonilo,

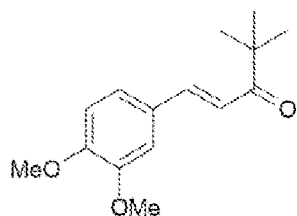
10 R_7 representa un grupo alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, que contiene opcionalmente un átomo de silicio, o un grupo fenilo que puede formar un biciclo y que se sustituye opcionalmente con uno o dos radicales R_4 ,

o R_6 y R_7 forman juntos un residuo basado en hidrocarburo C_{2-10} monocíclico, bicíclico o tricíclico, opcionalmente interrumpido con uno o más átomos de nitrógeno, azufre y oxígeno y que puede contener otro carbonilo, y opcionalmente sustituido con un grupo alquil C_1-C_8 -sulfonamida lineal o ramificado, y que contiene opcionalmente un

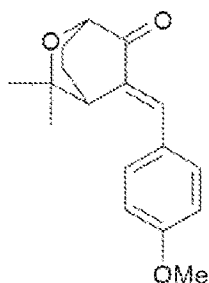
15 átomo de silicio o una función aminoácido; a condición de que, cuando $n' = 1$, R_6 y R_7 no formen un núcleo de alcanfor.

Como ejemplos de compuestos insolubles de la fórmula (X), en los que $n' = 1$, que filtran la radiación UV y que tienen un tamaño medio de partículas de entre 10 nm y 5 nm, se puede hacer mención de las siguientes familias:

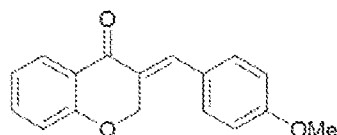
20 - compuestos del tipo estilrilcetona como se describen en la solicitud JP 04 134 042, tal como 1-(3, 4-dimetoxifenil)-4,4-dimetilpent-1-en-3-ona.



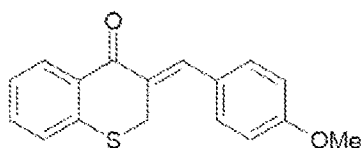
25 - compuestos del tipo bencilidencineol, tales como los descritos en el artículo por E. Mariani et al., 16.º Congreso de IFSCC, Nueva York (1990), tal como 1,3,3-trimetil-5-(4-metoxibenciliden)-2-oxabicyclo[2.2.2]octan-6-ona:



30 - compuestos del tipo bencilidencromanona, tales como los descritos en la solicitud JP 04 134 043, por ejemplo, 3-(4-metoxibenciliden)-2,3,4a,8a-tetrahidrocromen-4-ona:

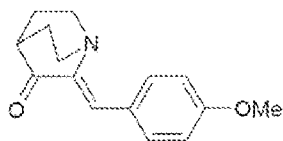


35 - compuestos del tipo bencilidentiocromanona, tales como los descritos en la solicitud JP 04 134 043, por ejemplo, 3-(4-metoxibenciliden)-2,3,4a,8a-tetrahidrocromen-4-tiona:

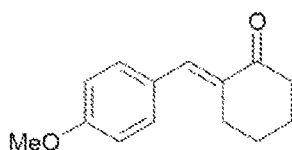
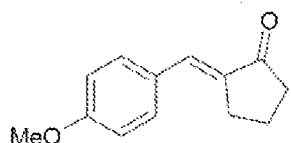


40

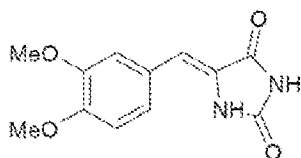
- compuestos del tipo bencilidenquinuclidinona, tales como los descritos en la solicitud EP 0 576 974, por ejemplo 4-metoxibenciliden-1-azabicyclo[2.2.2]octan-3-ona:



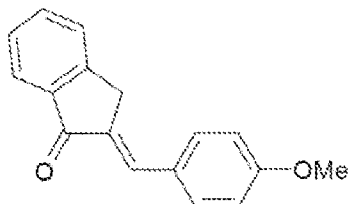
5
- compuestos del tipo bencilidencicloalcanona, tales como los descritos en la solicitud FR 2 395 023, por ejemplo 2-(4-metoxibenciliden)ciclopentanona y 2-(4-metoxibenciliden)ciclohexanona:



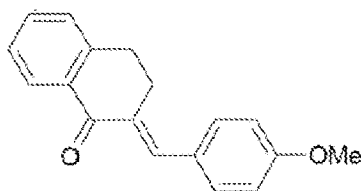
10
- compuestos del tipo bencilidenhidantoína, tales como los descritos en la solicitud JP 01 158 090, por ejemplo 5-(3,4-dimetoxibenciliden)imidazolidin-2,4-diona:



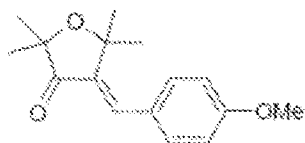
15
- compuestos del tipo bencilidenindanona, tales como los descritos en la solicitud JP 04 134 043, por ejemplo 2-(4-metoxibenciliden)indan-1-ona:



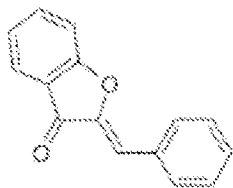
20
- compuestos del tipo bencilidentetralona, tales como los descritos en la solicitud JP 04 134 043, por ejemplo 2-(4-metoxibenciliden)-3,4-dihidro-2H-naftalen-1-ona:



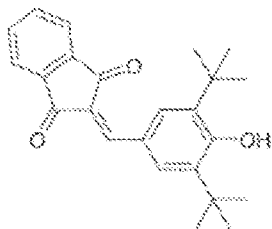
25
- compuestos del tipo bencilidenfuranona, tales como los descritos en la solicitud EP 0 390 683, por ejemplo 4-(4-metoxibenciliden)-2,2,5,5-tetrametildihidrofuran-3-ona:



30
- compuestos del tipo bencilidenbenzofuranona, tales como los descritos en la solicitud JP 04 134 041, por ejemplo 2-bencilidenbenzofuran-3-ona:

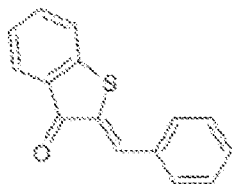


- compuestos del tipo bencilidenindanodiona, tales como 2-(3,5-di(terc-butil)-4-hidroxibenciliden)indano-1,3-diona:



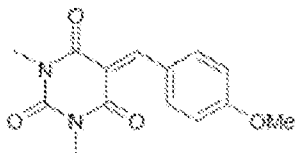
5

- compuestos del tipo bencilidenbenzotiofuranona, tales como los descritos en la solicitud JP 04.134.043, por ejemplo 2-bencilidenbenzo[b]tiofen-3-ona:



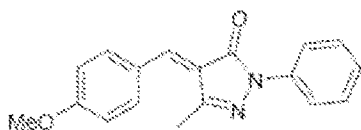
10

- compuestos del tipo bencilidenbarbitúrico, tales como 5-(4-metoxibenciliden)-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6-triona:



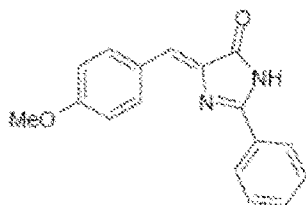
15

- compuestos del tipo bencilidenpirazolona, tales como 4-(4-metoxibenciliden)-5-metil-2-fenil-2,4-dihidropirazol-3-ona:



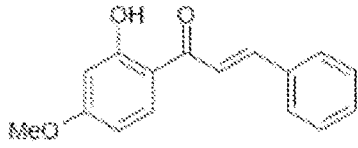
20

- compuestos del tipo bencilidenimidazolona, tales como 5-(4-metoxibenciliden)-2-fenil-3,5-dihidroimidazol-4-ona:



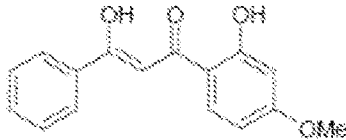
25

- compuestos del tipo chalcona, tales como 1-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-3-fenilpropenona:



- compuestos de bencilidenona como se describen en el documento FR 2 506 156, por ejemplo 3-hidroxi-1-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-3-fenilpropenona:

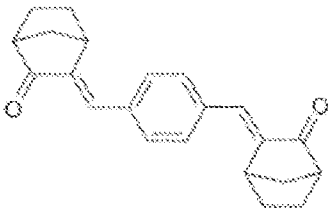
5



Como ejemplos de compuestos insolubles de la fórmula (X), en los que $n' = 2$, que filtran la radiación UV y que tienen un tamaño medio de partículas entre 10 nm y 5 μm , se puede hacer mención de las siguientes familias:

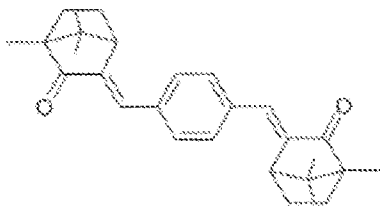
10

- compuestos del tipo fenilen-bis-metiliden-nor-alcanfor como se describen en el documento EP 0 693 471, por ejemplo 1,4-fenilen-bis-{3-metilidenbicyclo[2.2.1]heptan-2-ona}:



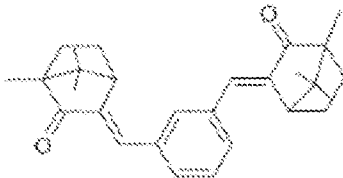
15

- compuestos del tipo fenilen-bis-metilidenalcanfor como se describen en el documento FR 2 528 420, por ejemplo 1,4-fenilen-bis-{3-metiliden-1,7,7-trimetilbicyclo[2.2.1]heptan-2-ona}:



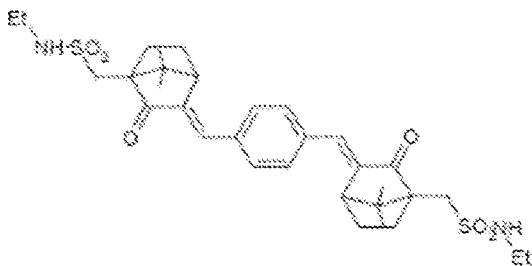
20

o 1,3-fenilen-bis-{3-metiliden-1,7,7-trimetilbicyclo[2.2.1]heptan-2-ona}:

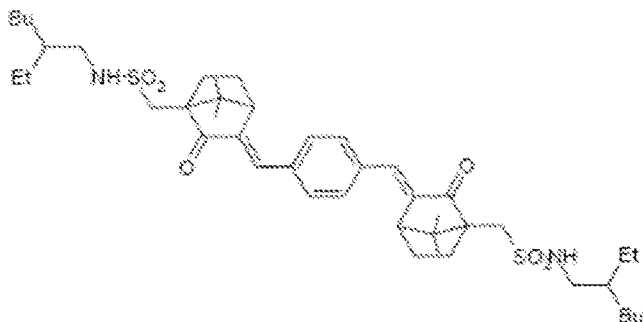


25

- compuestos de fenilen-bis-metilidenalcanforsulfonamida, tales como los descritos en el documento FR 2 529 887, por ejemplo etil- o 2-etilhexil-1,4-fenilen-bis-3,3'-metilidenalcanfor-10,10'-sulfonamida:

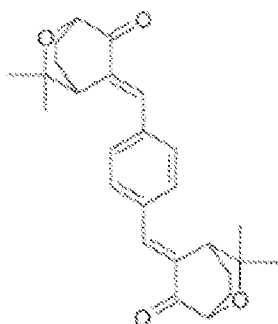


0



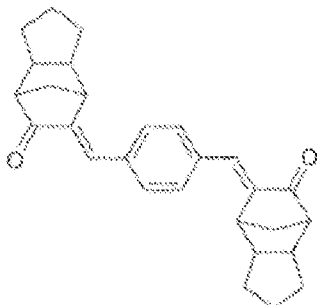
5

- compuestos del tipo fenilen-bis-metiliden-cineol como se describen en el artículo por E. Mariani et al., 16.º Congreso de IFSCC, Nueva York (1990), por ejemplo 1,4-fenilen-bis-{5-metiliden-3,3-dimetil-2-oxabicio[2.2.2]octan-6-ona}:



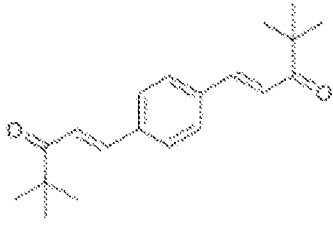
10

- compuestos del tipo fenilen-bis-metiliden-cetotriciclododecano como se describen en la solicitud EP 0 694 521, por ejemplo 1,4-fenilen-bis-(octahidro-4,7-metano-6-inden-5-ona):

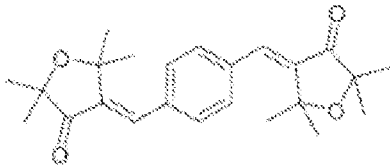


15

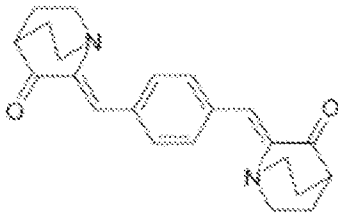
- compuestos de fenilen-bis-alquilen-cetona, tales como los descritos en la solicitud JP 04 134 041, por ejemplo 1,4-fenilen-bis-(4,4-dimetil-pent-1-en-3-ona):



5 - compuestos del tipo fenilen-bis-metiliden-furanona, como se describen en la solicitud FR 2 638 354, por ejemplo 1,4-fenilen-bis-(4-metiliden-2,2,5,5-tetrametildihidrofuran-3-ona):

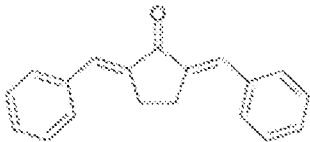


10 - compuestos de fenilen-bis-metiliden-quinuclidinona, tales como los descritos en la solicitud EP 0 714 880, por ejemplo 1,4-fenilen-bis-{2-metiliden-1-azabicyclo[2.2.2]octan-3-ona):

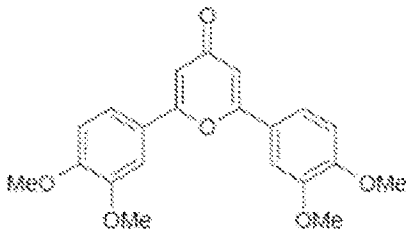


Como compuestos de la fórmula (XI), se puede hacer mención de las siguientes familias:

15 - compuestos del tipo bis-benciliden-cicloalcanona, tales como 2,5-dibencilidenciclopentanona:



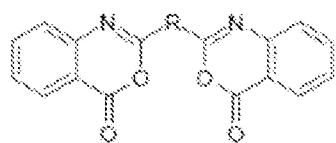
20 - compuestos del tipo gamma-pirona como se describen en el documento JP 04 290 882, por ejemplo 2,6-bis-(3,4-dimetoxifenil)piran-4-ona:



25 Entre estos compuestos orgánicos insolubles que filtran la radiación UV, del tipo arilvinilencetona, se da preferencia más particularmente a los compuestos de la fórmula (X) en la que $n' = 2$.

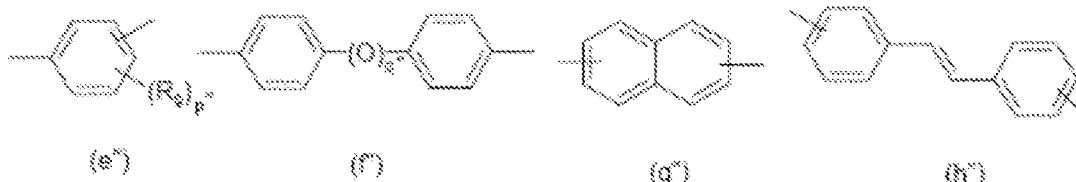
H/ Fenilen-bis-benzoxazinonas

30 Entre los agentes de filtro orgánicos insolubles del tipo fenilen-bis-benzoxazinona, se puede hacer mención de los correspondientes a la siguiente fórmula (XII):



(XII)

representando R un residuo aromático divalente elegido de las siguientes fórmulas (e) a (h):



5

en las que:

cada uno de los símbolos R₉ representa independientemente un grupo OH, un átomo de halógeno, un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, que contiene opcionalmente un átomo de silicio, un grupo alcoxi C₁-C₆ lineal o ramificado, que contiene opcionalmente un átomo de silicio, un grupo alcoxycarbonilo C₁-C₅ lineal o ramificado, o un grupo alquil C₁-C₆-sulfonamida lineal o ramificado, que contiene opcionalmente un átomo de silicio o una función de aminoácido, p^o representa un número entero entre 0 y 4 inclusive, q^o representa 0 o 1.

10

15

Como ejemplos de compuestos insolubles de la fórmula (XII), que filtran la radiación UV y que tienen un tamaño medio de partículas de entre 10 nm y 5 μm, se puede hacer mención de los siguientes derivados:

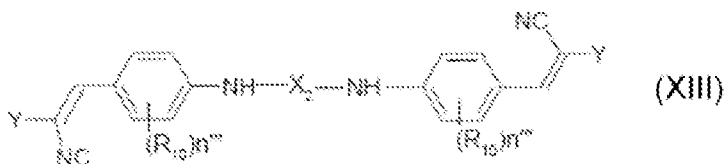
- 2,2'-p-fenilen-bis(3,1-benzoxazin-4-ona), producto comercial Cyasorb UV-3638® de la empresa Cytec,
- 2,2'-(4,4'-bifenil)bis(3,1-benzoxazin-4-ona),
- 2,2'-(2,6-naftil)bis(3,1-benzoxazin-4-ona).

20

I/ Derivados de acrilonitriloamida, sulfonamida o carbamato

Entre los agentes de filtro orgánicos insolubles del tipo derivados de acrilonitriloamida, sulfonamida o carbamato, se puede hacer mención de los correspondientes a la siguiente fórmula (XIII):

25



(XIII)

en la que:

R₁₀ representa un grupo alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado,

n^o es 0, 1 o 2,

X₂ representa un radical divalente de la fórmula -(C=O)-R₁₁-(C=O)-, -SO₂-R₁₁-SO₂- o -(C=O)-O-R₁₁-O-(C=O)-,

Y representa un radical -(C=O)-R₁₂ o -SO₂R₁₃,

R₁₁ representa un enlace sencillo o un radical divalente alquilenilo C₁-C₃₀ o alquenileno C₃-C₃₀ lineal o ramificado que puede llevar uno o más sustituyentes hidroxilo y que puede contener, en la cadena basada en carbono, uno o más heteroátomos elegidos de átomos de oxígeno, nitrógeno y silicio,

R₁₂ representa un radical -OR₁₄ o -NHR₁₄,

R₁₃ representa un radical alquilo C₁-C₃₀ lineal o ramificado, o un núcleo de fenilo que está sin sustituir o sustituido con radicales alquilo o alcoxi C₁-C₄,

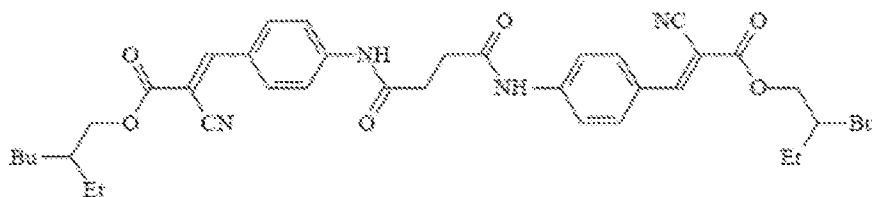
R₁₄ representa un radical alquilo C₁-C₃₀ o alquenilo C₃-C₃₀ lineal o ramificado que puede llevar uno o más sustituyentes hidroxilo y que puede contener, en la cadena basada en carbono, uno o más heteroátomos elegidos de átomos de oxígeno, nitrógeno y silicio.

40

Aunque, en la fórmula (XIII) anterior, solo se representan los isómeros en los que el sustituyente ciano está en la posición *cis* con respecto al sustituyente para-aminofenilo, esta fórmula se debe entender como que también engloba los isómeros *trans* correspondientes; para cada uno de los dos dobles enlaces e independientemente, los sustituyentes ciano y para-aminofenilo pueden estar en la configuración *cis* o *trans* entre sí.

45

A modo de ejemplo, se puede hacer mención del dímero de 2-ciano-3-[4-(acetilamino)fenil]acrilato de 2-etilhexilo de la fórmula:



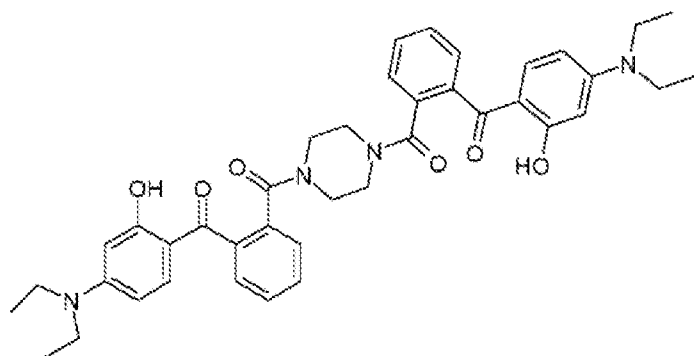
5

J/ Metales polivalentes

Otra familia particular de agentes de filtro orgánicos insolubles según la invención son las sales de metales polivalentes (por ejemplo, Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} o Zr^{4+}) de agentes de filtro orgánicos sulfónicos o carboxílicos, tales como las sales metálicas polivalentes de derivados sulfonatados de bencilidenalcanfor, tales como las descritas en la solicitud FR-A 2 639 347; las sales metálicas polivalentes de derivados sulfonatados de bencimidazol, tales como las descritas en la solicitud EP-A-893119; las sales metálicas polivalentes de derivados del ácido cinámico, tales como las descritas en la solicitud de patente JP-87 166 517.

También se puede hacer mención de los complejos metálicos, de amonio o de amonio sustituido de agentes de filtro orgánicos de UV-A y/o UV-B como se describen en las solicitudes de patente WO93/10753, WO93/11095 y WO95/05150.

Entre los agentes de filtro de UV orgánicos insolubles, también se puede hacer mención del compuesto 1,1'-(1,4-piperazinadiil)bis[1-[2-[4-(diethylamino)-2-hidroxibenzoil]fenil]metanona (CAS 919803-06-8) que tiene la siguiente estructura:



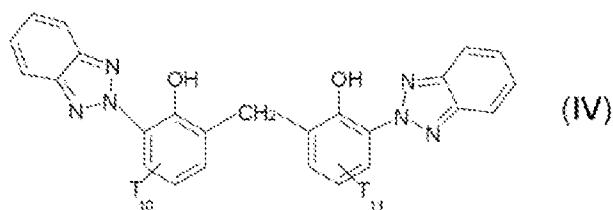
como se describe en la solicitud WO 2007/071 584; siendo este compuesto usado ventajosamente en forma micronizada (tamaño medio de 0,02 a 2 μm), que se puede obtener, por ejemplo, según el proceso de micronización descrito en las solicitudes GB-A-2 303 549 y EP-A-893 119, y en particular en forma de una dispersión acuosa.

Según una forma particularmente preferida de la invención, se hará uso de los agentes de filtro de UV orgánicos insolubles elegidos de:

(i) agentes de filtro de triazina simétrica sustituidos con grupos naftalenilo o grupos polifenilo descritos en la patente US 6 225 467, la solicitud WO 2004/085 412 (véanse los compuestos 6 y 9) o el documento "Symmetrical Triazine Derivatives", IP.COM IPCOM000031257 Journal, INC West Henrietta, NY, EE. UU. (20 de septiembre de 2004), en particular 2,4,6-tris(difenil)triazina y 2,4,6-tris(terfenil)triazina, que también se mencionan en las solicitudes de patente WO 06/035 000, WO 06/034 982, WO 06/034 991, WO 06/035 007, WO 2006/034 992 y WO 2006/034 985, siendo estos compuestos usados ventajosamente en forma micronizada (tamaño medio de partículas de 0,02 a 3 μm), que se pueden obtener, por ejemplo, según el proceso de micronización descrito en las solicitudes GB-A-2 303 549 y EP-A-893 119, y en particular en forma de dispersión acuosa;

40

(ii) los compuestos de metilen-bis(hidroxifenilbenzotriazol) de la siguiente fórmula (IV):



en la que los radicales T₁₀ y T₁₁, que pueden ser idénticos o diferentes, indican un radical alquilo C₁-C₁₈ que se puede sustituir con uno o más radicales elegidos de alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₁₂ o un residuo de arilo;

5

(iii) y mezclas de los mismos.

Según una forma particularmente preferida de la invención, los compuestos de metilen-bis(hidroxifenilbenzotriazol) de la fórmula (IV) están en forma de una dispersión acuosa de partículas que tienen un tamaño medio de partículas que varía de 0,01 a 5 μm y más preferentemente de 0,01 a 2 μm y más particularmente de 0,020 a 2 μm con al menos un tensioactivo de estructura C_nH_{2n+1}O(C₆H₁₀O₅)_xH en la que n es un número entero de 8 a 16 y x es el grado de polimerización medio de la unidad (C₆H₁₀O₅) y varía de 1,4 a 1,6 como se define previamente. Dicho tensioactivo se usa preferentemente a una concentración que varía del 1 % al 50 % en peso, y más preferentemente del 5 % al 40 % en peso, con respecto al agente de protección de benzotriazol, y la cantidad de agente de protección de benzotriazol de la fórmula (I) en la dispersión acuosa varía preferentemente del 10 % al 50 % en peso, y más preferentemente del 30 % al 50 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión.

15

El diámetro de partículas medio se mide usando un analizador de la distribución del tamaño de partículas del tipo Culter N4 PLUS® fabricado por Beckman Coulter Inc.

20

Según una forma particularmente preferida de la invención, los compuestos de metilen-bis(hidroxifenilbenzotriazol) de la fórmula (IV) pueden estar en forma de una dispersión acuosa de partículas que tienen un tamaño medio de partículas que varía de 0,02 a 2 μm y más preferentemente de 0,01 a 1,5 μm y más particularmente de 0,02 a 1 μm en presencia de al menos un éster monoalquílico (C₈-C₂₀) de poliglicerol que tiene un grado de polimerización de glicerol de al menos 5, tales como las dispersiones acuosas descritas en la solicitud de patente WO2009/063392.

25

Como un ejemplo de tensioactivos que son ésteres monoalquílicos (C₈-C₂₀) de poliglicerol, se puede hacer mención de caprato de decaglicerilo, laurato de decaglicerilo, miristato de decaglicerilo, oleato de decaglicerilo, estearato de decaglicerilo, isoestearato de decaglicerilo, caprato de hexaglicerilo, laurato de hexaglicerilo, miristato de hexaglicerilo, oleato de hexaglicerilo, estearato de hexaglicerilo, isoestearato de hexaglicerilo, caprato de pentaglicerilo, laurato de pentaglicerilo, miristato de pentaglicerilo, oleato de pentaglicerilo, estearato de pentaglicerilo e isoestearato de pentaglicerilo.

30

Se hará uso más particularmente de:

35

- caprato de decaglicerilo, tales como los productos comercializados con los siguientes nombres comerciales: Sunsoft Q10Y®, Sunsoft Q10S®, Sunsoft Q12Y®, Sunsoft Q12S®, Sunsoft M12J® de la empresa Taiyo Kagaku Co. Ltd., Nikkol Decaglyn 1-L de la empresa Nikko Chemicals Co. Ltd, Ryoto-Polyglycerylester L-10D® y L-7D® de la empresa Mitsubishi-Kagaku Co. Ltd.,

40

- laurato de decaglicerilo, tales como los productos comercializados con los siguientes nombres comerciales: Sunsoft Q14Y®, Sunsoft Q14S®, Sunsoft Q12Y®, Sunsoft Q12S®, Sunsoft M12J® de la empresa Taiyo Kagaku Co. Ltd., Nikkol Decaglyn 1-M® de la empresa Nikko Chemicals Co. Ltd, Ryoto-Polyglycerylester M-10D® y M-7D® de la empresa Mitsubishi-Kagaku Co. Ltd.,

45

- estearato de decaglicerilo, tales como los productos comercializados con los siguientes nombres comerciales: Sunsoft Q18Y®, Sunsoft Q18S®, Sunsoft Q12Y®, Sunsoft Q12S®, Sunsoft M12J® de la empresa Taiyo Kagaku Co. Ltd., Nikkol Decaglyn 1-SV de la empresa Nikko Chemicals Co. Ltd, Ryoto-Polyglycerylester S-15D® de la empresa Mitsubishi-Kagaku Co. Ltd.,

50

- caprato de hexaglicerilo, tales como los productos comercializados con los siguientes nombres comerciales: Nikkol Hexaglyn 1-L® de la empresa Nikko Chemicals Co. Ltd, Glysurf 6ML de la empresa Aoki Oil Industrial Co. Ltd., Unigly GL-106® de la empresa Nippon Oil & Fats Co. Ltd.,

55

- miristato de hexaglicerilo, tales como los productos comercializados con los siguientes nombres comerciales: Nikkol Hexaglyn 1-M®, Nikkol Hexaglyn 1-OV® de la empresa Nikko Chemicals Co. Ltd, Glysurf 6ML® de la empresa Aoki Oil Industrial Co. Ltd., Unigly GL-106 de la empresa Nippon Oil & Fats Co. Ltd.,

- estearato de hexaglicerilo, tales como los productos comercializados con los siguientes nombres comerciales: Nikkol Hexaglyn 1-M®, Nikkol Hexaglyn 1-SV® de la empresa Nikko Chemicals Co. Ltd, Emalex MSG-6K® de la empresa Nihon-Emulsion Co. Ltd., Unigly GL-106 de la empresa Nippon Oil & Fats Co. Ltd.,

- isoestearato de hexaglicerilo, tales como los productos comercializados con los siguientes nombres comerciales: Matsumate MI-610® de la empresa Matsumoto Fine Chemical Co. Ltd,

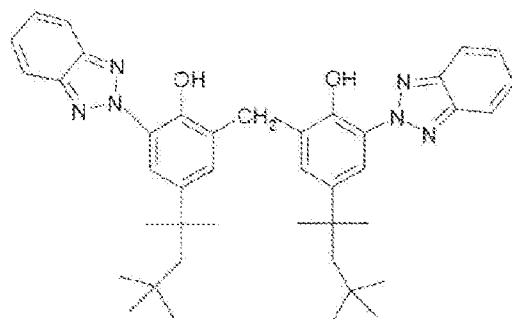
- caprato de pentaglicerilo, tales como los productos comercializados con los siguientes nombres comerciales: Sunsoft A10E®, de la empresa Taiyo Kagaku Co. Ltd.,
- laurato de pentaglicerilo, tal como los productos comercializados con los siguientes nombres comerciales: Sunsoft A12E®, Sunsoft A121 E®, de la empresa Taiyo Kagaku Co. Ltd.,
- 5 - miristato de pentaglicerilo, tales como los productos comercializados con los siguientes nombres comerciales: Sunsoft A14E®, Sunsoft A141 E®, de la empresa Taiyo Kagaku Co. Ltd.,
- oleato de pentaglicerilo, tales como los productos comercializados con los siguientes nombres comerciales: Sunsoft A17E®, Sunsoft A171 E®, de la empresa Taiyo Kagaku Co. Ltd.,
- 10 - estearato de pentaglicerilo, tales como los productos comercializados con los siguientes nombres comerciales: Sunsoft A18E®, Sunsoft A181E®, de la empresa Taiyo Kagaku Co. Ltd.

Entre estos tensioactivos, se usan preferentemente los que tiene un HLB superior o igual a 14,5, y más preferentemente superior o igual a 15. Como ejemplos de tensioactivos que son ésteres monoalquílicos (C₈-C₂₀) de poliglicerol que tienen un grado de polimerización que tienen un grado de polimerización de glicerol de al menos 5 y que tienen un HLB superior o igual a 14,5, se puede hacer mención de caprato de decaglicerilo, laurato de decaglicerilo, miristato de decaglicerilo, oleato de decaglicerilo, estearato de decaglicerilo, isoestearato de decaglicerilo, laurato de hexaglicerilo, caprato de pentaglicerilo, laurato de pentaglicerilo, miristato de pentaglicerilo, oleato de pentaglicerilo y estearato de pentaglicerilo. Como ejemplos de tensioactivos que son ésteres monoalquílicos (C₈-C₂₀) de poliglicerol que tienen un grado de polimerización que tienen un grado de polimerización de glicerol de al menos 5 y que tiene un HLB superior o igual a 15, se puede hacer mención de caprato de decaglicerilo y laurato de decaglicerilo.

La cantidad de compuesto de metilen-bis(hidroxifenilbenzotriazol) de la fórmula (IV) en la dispersión acuosa varía preferentemente del 10 % al 50 % en peso, y más preferentemente del 30 % al 50 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión.

Preferentemente, la relación ponderal compuesto de metilen-bis(hidroxifenilbenzotriazol)/éster monoalquílico (C₈-C₂₀) de poliglicerol varía de 0,05 a 0,5, y más preferentemente de 0,1 a 0,3.

30 En estas dispersiones acuosas, se hará uso más preferentemente, como compuesto de metilen-bis(hidroxifenilbenzotriazol) de la fórmula (IV), del compuesto 2,2'-metilen-bis[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol] que tiene la estructura:



compuesto (a)

35 tal como el producto comercial comercializado con el nombre Tinosorb M® por BASF que es una dispersión acuosa que comprende decilglucósido, goma xantana y propilenglicol (nombre INCI: metilen-bis-benzotriazoliltetrametilbutilfenol (y) agua (y) decilglucósido (y) propilenglicol (y) goma xantana).

40 El (Los) agente(s) de filtro orgánico(s) insoluble(s) de la invención están presentes en una concentración de material activo que varía preferentemente del 0,1 % al 20 % en peso aproximadamente y más particularmente del 0,5 % al 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.

45 AGENTES DE FILTRO DE UV ADICIONALES

Las composiciones según la invención también pueden contener agentes de filtro de UV orgánicos solubles que son activos en el intervalo UV-A y/o el intervalo UV-B, y/o agentes de filtro inorgánicos. Se eligen en particular de antranilatos; derivados cinámicos; derivados de dibenzoilmetano; derivados salicílicos, derivados de alcanfor; derivados de triazina, tales como los descritos en las solicitudes de patente US 4 367 390, EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698, EP878469 y EP933376; derivados de benzofenona; derivados de β,β'-difenilacrilato, derivados de benzotriazol, derivados de bencimidazol; imadazolinas; derivados de bisbenzoazolio como se describen en las patentes EP669323 y US 2 463 264; derivados de ácido p-aminobenzoico (PABA); polímeros de filtro y siliconas de filtro, tales como los descritos en particular en la solicitud WO 93/04665; dímeros basados en α-alquilestireno, tales como los descritos en solicitud de patente DE19855649; 4,4-diarilbutadienos, tales como los descritos en las solicitudes de patente EP0967200 y DE19755649, y también mezclas de los mismos.

ES 3 014 475 T3

Como ejemplos de agentes de filtro orgánicos complementarios que son activos en el intervalo UV-A y/o intervalo UV-B, se puede hacer mención de los indicados anteriormente, con su nombre INCI:

5 Derivados de ácido para-aminobenzoico:

- PABA,
- Etil PABA,
- Etil dihidroxipropil PABA,
- Etilhexil dimetil PABA comercializado en particular con el nombre Escalol 507 por ISP,
- 10 - Gliceril PABA,
- PEG-25 PABA comercializado con el nombre Uvinul P25 por BASF,

Derivados salicílicos:

- Homosalato, comercializado con el nombre Eusolex HMS por Rona/EM Industries,
- 15 - Salicilato de etilhexilo, comercializado con el nombre Neo Heliopan OS por Haarmann & Reimer,
- Salicilato de dipropilenglicol, comercializado con el nombre Dipsal por Scher,
- Salicilato de TEA, comercializado con el nombre Neo Heliopan TS por Haarmann & Reimer,

Derivados de dibenzoilmetano:

- 20 - Butilmetoxidibenzoilmetano, comercializado en particular con el nombre comercial Parsol 1789 por Hoffmann La Roche,
- Isopropildibenzoilmetano,

Derivados cinámicos:

- 25 - Metoxicinamato de etilhexilo, comercializado en particular con el nombre comercial Parsol MCX por Hoffmann LaRoche,
- Metoxicinamato de isopropilo,
- Metoxicinamato de isoamilo, comercializado con el nombre comercial Neo Heliopan E 1000 por Haarmann & Reimer,
- Cinoxato,
- 30 - Metoxicinamato de DEA,
- Metilcinamato de diisopropilo,
- Etilhexanoato dimetoxicinamato de glicerilo.

Derivados de β,β' -difenilacrilato:

- 35 - Octocrileno, comercializado en particular con el nombre comercial Uvinul N539 por BASF;
- Etocrileno, comercializado en particular con el nombre comercial Uvinul N35 por BASF,

Derivados de benzofenona:

- 40 - Benzofenona-1, comercializada con el nombre comercial Uvinul 400 por BASF,
- Benzofenona-2, comercializada con el nombre comercial Uvinul D50 por BASF,
- Benzofenona-3 u oxibenzona, comercializada con el nombre comercial Uvinul M40 por BASF,
- Benzofenona-4, comercializada con el nombre comercial Uvinul MS40 por BASF,
- Benzofenona-5,
- Benzofenona-6, comercializada con el nombre comercial Helisorb 11 por Norquay,
- 45 - Benzofenona-8, comercializada con el nombre comercial Spectra-Sorb UV-24 por American Cyanamid,
- Benzofenona-9, comercializada con el nombre comercial Uvinul DS-49 por BASF,
- Benzofenona-12,

Derivados de bencilidenalcanfor:

- 50 - 3-Bencilidenalcanfor fabricado con el nombre Mexoryl SD por Chimex,
- 4-Metilbencilidenalcanfor, comercializado con el nombre Eusolex 6300 por Merck,
- Ácido bencilidenalcanforsulfónico, fabricado con el nombre Mexoryl SL por Chimex,
- Metosulfato de alcanforbenzalconio fabricado con el nombre Mexoryl SO por Chimex,
- Ácido tereftalilidendialcanforsulfónico fabricado con el nombre Mexoryl SX por Chimex,
- 55 - Poliacrilamidometilbencilidenalcanfor fabricado con el nombre Mexoryl SW por Chimex.

Derivados de fenilbencimidazol:

- Ácido fenilbencimidazolsulfónico, comercializado especialmente con el nombre comercial Eusolex 232 por Merck,
- Bencimidacilato comercializado con el nombre comercial Neo Heliopan AP por Haarmann & Reimer,

60

Derivados de triazina:

- Anisotriazina, comercializada con el nombre comercial Tinosorb S por Ciba Speciality Chemicals,
- Etilhexiltriazona, comercializada especialmente con el nombre comercial Uvinul T150 por BASF,
- Dietilhexilbutamidotriazona, comercializado con el nombre comercial Uvasorb HEB por Sigma 3V,

65

Derivados de fenilbenzotriazol:

- Drometrisoltrisiloxano, comercializado con el nombre Silatrizole por Rhodia Chimie,

Derivados antranílicos:

- Antranilato de mentilo, comercializado con el nombre comercial Neo Heliopan MA por Haarmann & Reimer,

5

Derivados de imidazolina:

- Propionato de etilhexildimetoxibencilidendioimidazolina,

Derivados de benzalmalonato:

10 - Poliorganosiloxano con función benzalmalonato comercializado con el nombre comercial Parsol SLX por Hoffmann LaRoche, y mezclas de los mismos.

Los agentes de filtro de UV orgánicos solubles que son más particularmente preferidos se eligen de los siguientes compuestos:

15

- Salicilato de etilhexilo,
- Butilmetoxidibenzoilmetano,
- Metoxicinamato de etilhexilo,
- Octocrileno,

20

- Ácido fenilbencimidazolsulfónico,
- Tereftalilidendialcanforsulfónico,
- Benzofenona-3,
- Benzofenona-4,
- Benzofenona-5,

25

- 4-Metilbencilidenalcanfor,
- Bencimidacilato,
- Anisotriazina,
- Etilhexiltriazona,

30

- Dietilhexilbutamidotriazona,
- Drometrisoltrisiloxano, y mezclas de los mismos.

El (Los) agente(s) de filtro de UV solubles complementarios están presentes, en general, en concentraciones que varían del 0,1 % al 40 % en peso aproximadamente, y preferentemente del 0,2 % al 20 % en peso aproximadamente, con respecto al peso total de la composición.

35

Los agentes de filtro de UV inorgánicos usados según la presente invención son pigmentos de óxido metálico. Más preferentemente, los agentes de filtro de UV inorgánicos de la invención son partículas de óxido metálico con un tamaño de partículas elemental promedio inferior o igual a 0,5 µm, más preferentemente entre 0,005 y 0,5 µm, incluso más preferentemente entre 0,01 y 0,2 µm, mejor todavía entre 0,01 y 0,1 µm y más particularmente preferentemente entre 0,015 y 0,05 µm.

40

Se pueden elegir en particular de óxido de titanio, óxido de cinc, óxido de hierro, óxido de circonio y óxido de cerio, o mezclas de los mismos.

45

Dichos pigmentos de óxido metálico recubiertos o sin recubrir se describen en particular en la solicitud de patente EP-A-0 518 773. Los pigmentos comerciales que se pueden mencionar incluyen los productos, comercializados por las empresas Sachtleben Pigments, Tayca, Merck y Degussa.

Los pigmentos de óxido metálico pueden estar recubiertos o sin recubrir.

50

Los pigmentos recubiertos son pigmentos que se han sometido a uno o más tratamientos superficiales de naturaleza química, electrónica, mecanoquímica y/o mecánica con compuestos tales como aminoácidos, cera de abeja, ácidos grasos, alcoholes grasos, tensioactivos aniónicos, lecitinas, sales de sodio, potasio, cinc, hierro o aluminio de ácidos grasos, alcóxidos metálicos (de titanio o aluminio), polietileno, siliconas, proteínas (colágeno, elastina), alcanolaminas, óxidos de silicio, óxidos metálicos o hexametáfosfato de sodio.

55

Los pigmentos recubiertos son más particularmente óxidos de titanio que se han recubierto:

- con sílice, tal como el producto Sunveil de la empresa Ikeda,
- con sílice y óxido de hierro, tal como el producto Sunveil F de la empresa Ikeda,
60 - con sílice y alúmina, tales como los productos Microtitanium Dioxide MT 500 SA y Microtitanium Dioxide MT 100 SA de la empresa Tayca y Tioveil de la empresa Tioxide,
- con alúmina, tales como los productos Tipaque TTO-55 (B) y Tipaque TTO-55 (A) de la empresa Ishihara, y UVT 14/4 de la empresa Sachtleben Pigments,
- con alúmina y estearato de aluminio, tales como los productos Microtitanium Dioxide MT 100 T, MT 100 TX, MT 100 Z y MT-01 de la empresa Tayca, los productos Solaveil CT-10 W y Solaveil CT 100 de la empresa Uniqema y el
65 producto Eusolex T-AVO de la empresa Merck,

ES 3 014 475 T3

- con sílice, alúmina y ácido algínico, tal como el producto MT-100 AQ de la empresa Tayca,
 - con alúmina y laurato de aluminio, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 100 S de la empresa Tayca,
 - con óxido de hierro y estearato de hierro, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 100 F de la empresa Tayca,
 - con óxido de cinc y cinc estearato, tal como el producto BR 351 de la empresa Tayca,
 - 5 - con sílice y alúmina y tratado con una silicona, tales como los productos Microtitanium Dioxide MT 600 SAS, Microtitanium Dioxide MT 500 SAS o Microtitanium Dioxide MT 100 SAS de la empresa Tayca,
 - con sílice, alúmina y estearato de aluminio y tratado con una silicona, tal como el producto STT-30-DS de la empresa Titan Kogyo,
 - con sílice y tratado con una silicona, tal como el producto UV-Titan X 195 de la empresa Sachtleben Pigments,
 - 10 - con alúmina y tratado con una silicona, tal como los productos Tipaque TTO-55 (S) de la empresa Ishihara o UV Titan M 262 de la empresa Sachtleben Pigments,
 - con trietanolamina, tal como el producto STT-65-S de la empresa Titan Kogyo,
 - con ácido esteárico, tal como el producto Tipaque TTO-55 (C) de la empresa Ishihara,
 - con hexametafosfato de sodio, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 150 W de la empresa Tayca,
 - 15 - TiO₂ tratado con octiltrimetilsilano, comercializado con el nombre comercial T 805 de la empresa Degussa Silices,
 - TiO₂ tratado con un polidimetilsiloxano, comercializado con el nombre comercial 70250 Cardre UF TiO₂Si₃ de la empresa Cardre,
 - anatasa/rutilo TiO₂ tratado con un polidimetilhidrogenosiloxano, comercializado con el nombre comercial Microtitanium Dioxide USP calidad hidrófobo de la empresa Color Techniques.
 - 20
- También se puede hacer mención de pigmentos de TiO₂ dopados con al menos un metal de transición, tal como hierro, cinc o manganeso, y más particularmente manganeso. Preferentemente, dichos pigmentos dopados están en forma de una dispersión aceitosa. El aceite presente en la dispersión aceitosa se elige preferentemente de triglicéridos que incluyen los de ácidos cáprico/caprílico. La dispersión aceitosa de partículas de óxido de titanio también puede comprender uno o más dispersantes, por ejemplo un éster de sorbitano, por ejemplo isoestearato de sorbitano, o un éster de ácido graso polioxialquilenado de glicerol, por ejemplo citrato de TRI-PPG-3 miristil éter y polirricinoleato de poliglicerilo-3. Preferentemente, la dispersión aceitosa de partículas de óxido de titanio comprende al menos un dispersante elegido de ésteres de ácidos grasos polioxialquilenados de glicerol. Se puede hacer mención más particularmente de la dispersión aceitosa de partículas de TiO₂ dopadas con manganeso en triglicérido de ácido cáprico/caprílico en presencia de citrato de TRI-PPG-3 miristil éter y polirricinoleato de poliglicerilo-3 e isoestearato de sorbitano que tiene el nombre INCI: dióxido de titanio (y) citrato de TRI-PPG-3 miristil éter (y) ricinoleato de poliglicerilo-3 (e) isoestearato de sorbitano, por ejemplo el producto comercializado con el nombre comercial Optisol TD50 por la empresa Croda.
- 25
- 30
- 35 Los pigmentos de óxido de titanio sin recubrir son comercializados, por ejemplo, por la empresa Tayca con los nombres comerciales Microtitanium Dioxide MT 500 B o Microtitanium Dioxide MT 600 B, por la empresa Degussa con el nombre P 25, por la empresa Wackher con el nombre Transparent Titanium Oxide PW, por la empresa Miyoshi Kasei con el nombre UFTR, por la empresa Tomen con el nombre ITS y por la empresa Tioxide con el nombre Tioveil AQ.
- 40 Los pigmentos de óxido de cinc sin recubrir son, por ejemplo:
 - los comercializados con el nombre Z-Cote por la empresa Sunsmart;
 - los comercializados con el nombre Nanox por la empresa Elementis;
 - los comercializados con el nombre Nanogard WCD 2025 por la empresa Nanophase Technologies.
- 45 Los pigmentos de óxido de cinc recubiertos son, por ejemplo:
 - los comercializados con el nombre Zinc Oxide CS-5 por la empresa Toshiba (ZnO recubierto con polimetilhidrosiloxano);
 - los comercializados con el nombre Nanogard Zinc Oxide FN por la empresa Nanophase Technologies (como una dispersión al 40 % en Finsolv TN, benzoato de alquilo C12-C15);
 - 50 - los comercializados con el nombre Daitopersion Zn-30 y Daitopersion Zn-50 por la empresa Daito (dispersiones en ciclopometilsiloxano/polidimetilsiloxano oxietilenado, que contienen 30 % o 50 % de óxidos de cinc recubiertos con sílice y polimetilhidrogenosiloxano);
 - los comercializados con el nombre NFD Ultrafine ZnO por la empresa Daikin (ZnO recubierto con fosfato de perfluoroalquilo y copolímero basado en perfluoroalquiletilo como una dispersión en ciclopentasiloxano);
 - 55 - los comercializados con el nombre SPD-Z1 por la empresa Shin-Etsu (ZnO recubierto con polímero acrílico injertado con silicona, dispersado en ciclodimetilsiloxano);
 - los comercializados con el nombre Escalol Z100 por la empresa ISP (ZnO tratado con alúmina dispersado en una mezcla de metoxicinamato de etilhexilo/copolímero de PVP-hexadeceno/meticona);
 - los comercializados con el nombre Fuji ZnO-SMS-10 por la empresa Fuji Pigment (ZnO recubierto con sílice y polimetilsilsesquioxano);
 - 60 - los comercializados con el nombre Nanox Gel TN por la empresa Elementis (ZnO dispersado al 55 % en benzoato de alquilo C12-C15 con policondensado de ácido hidroxiesteárico).
- 65 Los pigmentos de óxido de cerio sin recubrir pueden ser, por ejemplo, los comercializados con el nombre Colloidal Cerium Oxide por la empresa Rhone-Poulenc. Los pigmentos de óxido hierro no recubiertos se comercializan, por

ejemplo, por la empresa Arnaud con los nombres Nanogard WCD 2002 (FE 45B), Nanogard Iron FE 45 BL AQ, Nanogard FE 45R AQ y Nanogard WCD 2006 (FE 45R) o por la empresa Mitsubishi con el nombre TY-220.

5 Los pigmentos de óxido hierro recubiertos se comercializan, por ejemplo, por la empresa Arnaud con los nombres Nanogard WCD 2008 (FE 45B FN), Nanogard WCD 2009 (FE 45B 556), Nanogard FE 45 BL 345 y Nanogard FE 45 BL o por la empresa BASF con el nombre Transparent Iron Oxide.

10 También se puede hacer mención de mezclas de óxidos metálicos, en particular de dióxido de titanio y de dióxido de cerio, que incluyen la mezcla de igual peso de dióxido de titanio y dióxido de cerio recubierta con sílice, comercializada por la empresa Ikeda con el nombre Sunveil A, y también la mezcla de dióxido de titanio y dióxido de cinc recubierta con alúmina, sílice y silicona, tal como el producto M 261 comercializado por la empresa Sachtleben Pigments, o recubierta con alúmina, sílice y glicerol, tal como el producto M 211 comercializado por la empresa Sachtleben Pigments.

15 Según la invención, los pigmentos de óxido de titanio recubiertos o sin recubrir son particularmente preferidos.

Los agentes de filtro de UV inorgánicos están presentes preferentemente en las composiciones según la invención en un contenido que varía del 0,1 % al 30 % en peso, más particularmente del 0,5 % al 20 % en peso y en particular del 1 % al 10 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

20 Según la invención, las composiciones según la invención comprenden una fase acuosa y/o una fase aceitosa.

FASE ACEITOSA

25 Las composiciones según la invención comprenden al menos una fase aceitosa.

A efectos de la invención, el término "fase aceitosa" pretende significar una fase que comprende al menos un aceite y todos los componentes liposolubles y lipófilos y las sustancias grasas usadas para la formulación de las composiciones de la invención.

30 El término "aceite" pretende significar cualquier sustancia grasa que esté en forma líquida a temperatura ambiente (20-25 °C) y presión atmosférica (760 mmHg).

35 Un aceite que es adecuado para su uso en la invención puede ser volátil o no volátil.

Un aceite que es adecuado para su uso en la invención se puede elegir de aceites basados en hidrocarburo, aceites de silicona y fluoroaceites, y mezclas de los mismos.

40 Un aceite basado en hidrocarburo que es adecuado para su uso en la invención puede ser un aceite animal basado en hidrocarburo, un aceite vegetal basado en hidrocarburo, un aceite mineral basado en hidrocarburo o un aceite sintético basado en hidrocarburo.

45 Un aceite que es adecuado para su uso en la invención puede elegirse ventajosamente de aceites minerales basados en hidrocarburo, aceites vegetales basados en hidrocarburo, aceites sintéticos basados en hidrocarburo y aceites de silicona, y mezclas de los mismos.

Para los fines de la presente invención, el término "aceite de silicona" pretende significar un aceite que comprende al menos un átomo de silicio, y especialmente al menos un grupo Si-O.

50 El término "aceite basado en hidrocarburo" pretende significar un aceite que contiene principalmente átomos de hidrógeno y de carbono.

El término "fluoroaceite" se refiere a un aceite que comprende al menos un átomo de flúor.

55 Un aceite basado en hidrocarburo que es adecuada para su uso en la invención también puede comprender opcionalmente átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y/o fósforo, por ejemplo en forma de grupos hidroxilo, amina, amida, éster, éter o ácido, y en particular en forma de grupos hidroxilo, éster, éter o ácido.

60 La fase aceitosa comprende, en general, además del (de los) agente(s) de filtro de UV lipófilo(s), al menos un aceite volátil o no volátil basado en hidrocarburo y/o un aceite volátil y/o no volátil de silicona.

65 A efectos de la invención, el término "aceite volátil" pretende significar un aceite que es capaz de evaporarse en contacto con la piel o la fibra de queratina en menos de una hora, a temperatura ambiente y presión atmosférica. El (Los) aceite(s) volátil(es) de la invención son aceites volátiles cosméticos que son líquidos a temperatura ambiente y que tienen una presión de vapor distinta de cero, a temperatura ambiente y presión atmosférica, que varía en particular

de 0,13 Pa a 40.000 Pa (10^{-3} a 300 mmHg), en particular que varía de 1,3 Pa a 13.000 Pa (0,01 a 100 mmHg) y más particularmente que varía de 1,3 Pa a 1300 Pa (0,01 a 10 mmHg).

5 El término "aceite no volátil" pretende significar un aceite que queda sobre la piel o la fibra de queratina a temperatura ambiente y presión atmosférica durante al menos varias horas, y que en particular tiene una presión de vapor inferior a 10^{-3} mmHg (0,13 Pa).

Aceites basados en hidrocarburo

10 Se puede hacer mención especialmente, como aceites no volátiles basados en hidrocarburo que se pueden usar según la invención, de:

15 (i) aceites basados en hidrocarburo de origen vegetal, tales como triésteres de glicérido, que, en general, son triésteres de ácidos grasos y de glicerol, cuyos ácidos grasos pueden tener longitudes de cadena variadas de C_4 a C_{24} , siendo posible que estas cadenas estén saturadas o insaturadas y sean lineales o ramificadas; estos aceites son en particular aceite de germen de trigo, aceite de girasol, aceite de semilla de uva, aceite de sésamo, aceite de maíz, aceite de albaricoque, aceite de ricino, aceite de karité, aceite de aguacate, aceite de oliva, aceite de soja, aceite de almendra dulce, aceite de palma, aceite de colza, aceite de semilla de algodón, aceite de avellana, aceite de macadamia, aceite de jojoba, aceite de alfalfa, aceite de amapola, aceite de calabaza, aceite de sésamo, aceite de tuétano, aceite de grosella negra, aceite de onagra, aceite de mijo, aceite de cebada, aceite de quinoa, aceite de centeno, aceite de alazor, aceite de nuez de la India, aceite de flor de la pasión y aceite de rosa mosqueta; o también triglicéridos de ácido caprílico/cáprico, tales como los comercializado por la empresa Stéarineries Dubois o los comercializados con los nombres Miglyol 810®, 812® y 818® por la empresa Dynamit Nobel;

25 (ii) éteres sintéticos que tienen de 10 a 40 átomos de carbono;

(iii) hidrocarburos lineales o ramificados de origen mineral o sintético, tales como vaselina, polidecenos, poliisobuteno hidrogenado, tal como Parleam, escualano y mezclas de los mismos;

30 (iv) ésteres sintéticos, por ejemplo aceites de la fórmula $RCOOR'$ en la que R representa el residuo de ácido graso lineal o ramificado que contiene de 1 a 40 átomos de carbono y R' representa una cadena basada en hidrocarburo que está en particular ramificada, que contiene de 1 a 40 átomos de carbono, con la condición de que $R + R'$ sea ≥ 10 , por ejemplo aceite de purcelina (octanoato de cetosteárido), miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, benzoato de alquilo C_{12} - C_{15} , tal como el producto comercializado con el nombre comercial Finsolv TN® o Witconol TN® de la empresa Witco o Tegosoft TN® de la empresa Evonik Goldschmidt, benzoato de 2-etilfenilo, tal como el producto comercial, comercializado con el nombre X-Tend 226® de la empresa ISP, lanolato de isopropilo, laurato de hexilo, adipato de diisopropilo, isononanoato de isononilo, erucato de oleilo, palmitato de 2-etilhexilo, isoestearato de isoestearilo, sebacato de diisopropilo, tal como el producto, comercializado con el nombre Dub Dis de la empresa Stearinerie Dubois, octanoatos, decanoatos o ricinoleatos de alcoholes o polialcoholes, tales como dioctanoato de propilenglicol; ésteres hidroxilados, tales como lactato de isoestearilo o malato de diisoestearilo; y ésteres de pentaeritritol; citratos o tartratos, tales como tartratos de di(alquilo C_{12} - C_{13} lineal), tales como los comercializados con el nombre Cosmacol ETI® por la empresa Enichem Augusta Industriale, y también tartratos de di(alquilo C_{14} - C_{15} lineal), tales como los comercializados con el nombre Cosmacol ETL® por la misma empresa; o acetatos;

45 (v) alcoholes grasos que son líquidos a temperatura ambiente y que tienen una cadena de carbono ramificada y/o insaturada que tiene de 12 a 26 átomos de carbono, tales como octildodecanol, alcohol isoestearílico, alcohol oleico, 2-hexildecanol, 2-butiloctanol o 2-undecilpentadecanol;

50 (vi) ácidos grasos superiores, tales como ácido oleico, ácido linoleico o ácido linoléico;

(vii) carbonatos, tales como carbonato de dicaprililo, tales como el producto, comercializado con el nombre Cetiol CC® por la empresa Cognis;

55 (viii) amidas grasas, tales como N-lauroilsarcosinato de isopropil, tal como el producto comercializado con el nombre comercial Eldew SL205® de la empresa Ajinomoto, y mezclas de los mismos.

60 Entre los aceites basados en hidrocarburo no volátiles que se pueden usar según la invención, se dará preferencia más particularmente a los triésteres de glicérido y en particular a los triglicéridos de ácido caprílico/cáprico, ésteres sintéticos y en particular isononanoato de isononilo, erucato de oleilo, benzoato de alquilo C_{12} - C_{15} , benzoato de 2-etilfenilo y alcoholes grasos, en particular octildodecanol.

65 Como aceites basados en hidrocarburo volátiles que se pueden usar según la invención, se puede hacer mención en particular de aceites basados en hidrocarburo que contienen de 8 a 16 átomos de carbono y en particular de alcanos C_8 - C_{16} ramificados, tales como isoalcanos C_8 - C_{16} de origen de petróleo (también conocidos como isoparafinas), tales como isododecano (también conocidos como 2,2,4,4,6-pentametilheptano), isodecano o isohexadecano, los aceites

comercializados con los nombres comerciales Isopar o Permethyl, ésteres C₈-C₁₆ ramificados, neopentanoato de isohexilo, y mezclas de los mismos.

5 También se puede hacer mención de los alcanos descritos en las solicitudes de patente de Cognis WO 2007/068 371 o WO 2008/155 059 (mezclas de distintos alcanos que se diferencian en al menos un carbono). Estos alcanos se obtienen de alcoholes grasos, que se obtienen ellos mismos a partir de aceite de coco o de palma. Se puede hacer mención de las mezclas de n-undecano (C₁₁) y n-tridecano (C₁₃) obtenidas en los ejemplos 1 y 2 de la solicitud de patente WO 2008/155 059 de la empresa Cognis. También se puede hacer mención de n-dodecano (C₁₂) y n-tetradecano (C₁₄), comercializados por Sasol con las respectivas referencias Parafol 12-97 y Parafol 14-97®, y también mezclas de los mismos.

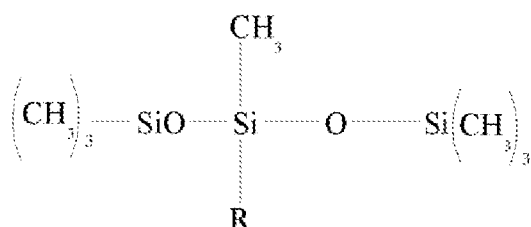
15 También se puede usar otros aceites basados en hidrocarburo volátiles, por ejemplo destilados de petróleo, en particular los comercializados con el nombre Shell Solt® de la empresa Shell. Según una realización, el disolvente volátil se elige de aceites de hidrocarburo volátiles que tienen de 8 a 16 átomos de carbono y mezclas de los mismos.

b) Aceites de silicona

20 Los aceites de silicona no volátiles se pueden elegir en particular de polidimetilsiloxanos (PDMS) no volátiles, polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alquilo o alcoxi que están laterales y/o en el extremo de la cadena de silicona, teniendo cada uno de los grupos de 2 a 24 átomos de carbono, o siliconas feniladas, tales como feniltrimeticonas, fenildimeticonas, fenil(trimetilsiloxi)difenilsiloxanos, difenildimeticonas, difenil(metildifenil)trisiloxanos o (2-feniletil)trimetilsiloxisilicatos.

25 Ejemplos de aceites de silicona volátiles que se pueden mencionar incluyen aceites de silicona volátiles lineales o cíclicos, en particular los de una viscosidad ≤ 8 centistokes (8×10^{-6} m²/s) y en particular que tienen de 2 a 7 átomos de silicio, comprendiendo estas siliconas opcionalmente grupos alquilo o alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Como aceites de silicona volátiles que se pueden usar en la invención, se puede hacer mención especialmente de octametiltetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, heptametilhexiltrisiloxano, heptametiloctiltrisiloxano, hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano y dodecametilpentasiloxano, y mezclas de los mismos.

También se puede hacer mención de los aceites de alquiltrisiloxano lineales volátiles de la fórmula general (I):



35 donde R representa un grupo alquilo que comprende de 2 a 4 átomos de carbono, uno o más átomos de hidrógeno del cual se pueden sustituir con un átomo de flúor o cloro.

40 Entre los aceites de la fórmula general (I), se puede hacer mención de:
 3-butil-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano,
 3-propil-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano, y
 3-etil-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano,
 correspondientes a los aceites de la fórmula (I) para la que R es, respectivamente, un grupo butilo, un grupo propilo o un grupo etilo.

Fluoroaceites

45 También se puede hacer uso de fluoroaceites volátiles, tales como nonafluorometoxibutano, decafluoropentano, tetradecafluorohexano, dodecafluoropentano, y mezclas de los mismos.

50 Una fase aceitosa según la invención también puede comprender otras sustancias grasas, mezcladas con o disueltas en el aceite.

55 Otra sustancia grasa que puede estar presente en la fase aceitosa puede ser, por ejemplo:
 - un ácido graso elegido de ácidos grasos que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono, tales como ácido esteárico, ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico;

- una cera elegida de ceras tales como lanolina, cera de abeja, cera carnauba o candelilla, ceras de parafina, ceras de lignito, ceras microcristalinas, ceresina u ozokerita, o ceras sintéticas, tales como ceras de polietileno o ceras de Fischer-Tropsch;

- una goma elegida de gomas de silicona (dimeticonol);

- 5 - un compuesto pastoso, tales como compuestos de silicona poliméricos o no poliméricos, ésteres de un oligómero de glicerol, propionato de araquidilo, triglicéridos de ácido graso y derivados de los mismos;
- y mezclas de los mismos.

10 Preferentemente, la fase aceitosa global, que incluye todas las sustancias lipófilas de la composición capaces de estar disueltas en esta misma fase, representa del 5 % al 95 % en peso y preferentemente del 10 % al 80 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

FASE ACUOSA

15 Las composiciones según la invención comprenden al menos una fase acuosa.

La fase acuosa contiene agua y opcionalmente otros disolventes orgánicos solubles en agua o miscibles en agua.

20 Una fase acuosa que es adecuada para su uso en la invención puede comprender, por ejemplo, un agua elegida de un agua de fuente natural, tal como agua de La Roche-Posay, agua de Vittel o aguas de Vichy, o un agua floral.

25 Los disolventes solubles en agua o miscibles en agua que son adecuados para su uso en la invención comprenden monoalcoholes de cadena corta, por ejemplo monoalcoholes C₁-C₄, tales como etanol o isopropanol; dioles o polioles, tales como etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, pentilenglicol, hexilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 2-etoxietanol, monometil éter de dietilenglicol, monometil éter de trietilenglicol, glicerol y sorbitol, y mezclas de los mismos.

Según una realización preferida, se puede hacer uso más particularmente de etanol, propilenglicol, glicerol, y mezclas de los mismos.

30 Según una forma particular de la invención, la fase acuosa global, que incluye todas las sustancias hidrófilas de la composición que son capaces de ser disueltas en esta misma fase, representa del 5 % al 95 % en peso y preferentemente del 10 % al 80 % en peso con respecto al peso total de la composición.

35 Las composiciones según la invención también pueden comprender agentes para el bronceado y/u oscurecimiento artificial de la piel (agentes autobronceadores), tales como, por ejemplo, dihidroxiacetona (DHA).

40 Las composiciones de la invención también pueden comprender adyuvantes cosméticos convencionales, en particular elegidos de sustancias grasas, disolventes orgánicos, espesantes iónicos o no iónicos, emolientes, antioxidantes, secuestrantes de radicales libres, opacificantes, estabilizadores, emolientes, siliconas, α -hidroxiácidos, antiespumantes, agentes hidratantes, vitaminas, repelentes de insectos, fragancias, conservantes, tensioactivos, cargas, agentes fotoprotectores, polímeros distintos de los de la invención, propulsores, agentes basificantes o acidificantes, colorantes o cualquier otro componente usado normalmente en cosméticos, en particular para la producción de composiciones antisolares, o de composiciones de cuidado o maquillaje, en particular en forma de emulsiones.

45 Las sustancias grasas pueden estar constituidas por un aceite o una cera o mezclas de los mismos, y también comprenden ácidos grasos, alcoholes grasos y ésteres de ácidos grasos. Los aceites se pueden elegir de aceites animales, vegetales, minerales o sintéticos y en particular de vaselina líquida, aceite de parafina, aceites de silicona volátiles o no volátiles, isoparafinas, poliolefinas, y fluoro- y perfluoroaceites. Asimismo, las ceras se pueden elegir de ceras animales, fósiles, vegetales, minerales o sintéticas en sí conocidas.

50 Se puede hacer mención, entre los disolventes orgánicos, de alcoholes inferiores y polioles.

55 Obviamente, los expertos en la técnica tendrán cuidado al seleccionar este o estos compuestos adicionales opcionales y/o las cantidades de los mismos de manera que las propiedades ventajosas, en particular la persistencia con respecto al agua y la estabilidad, asociadas intrínsecamente a las composiciones según la invención, no sean, o no sean sustancialmente, afectadas de forma adversa por la(s) adición (adiciones) prevista(s).

60 Las composiciones de la invención se pueden preparar según técnicas bien conocidas para los expertos en la técnica, en particular las previstas para la preparación de emulsiones de aceite en agua o de agua en aceite.

65 Estas composiciones pueden estar en particular en forma de una emulsión simple o compleja (O/W, W/O, O/W/O o W/O/W), tal como una crema, una leche o una crema-gel, un polvo o una barra sólida, y opcionalmente envasadas como un aerosol, y estar en forma de una espuma o un spray.

Cuando es una emulsión, la fase acuosa de esta emulsión puede comprender una dispersión vesicular no iónica preparada según procesos conocidos (Bangham, Standish y Watkins, J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), documentos de patente FR 2 315 991 y FR 2 416 008).

5 La composición cosmética de la invención se puede usar como una composición protectora para la epidermis humana o el pelo contra los rayos ultravioleta, como fotoprotección diaria o como una composición antisolar, o un producto de maquillaje.

10 Cuando la composición cosmética según la invención se usa para la protección de la epidermis humana contra los rayos UV, o como una composición antisolar, puede estar en forma de una suspensión o una dispersión en disolventes o sustancias grasas, en forma de una dispersión vesicular no iónica, o incluso en forma de una emulsión, tal como una crema o leche, o en forma de una pomada, gel, un gel-crema, una barra sólida, un polvo, una barra, un aerosol, espuma o un spray.

15 Cuando la composición cosmética según la invención se usa para proteger el pelo contra los rayos UV, puede estar en forma de un champú, una loción, un gel, una emulsión, o una dispersión vesicular no iónica y puede constituir, por ejemplo, una composición de aclarado que se aplica antes o después del champú, antes o después del teñido o decolorado, antes, durante o después de la ondulación permanente o relajación del pelo, una loción o gel de peinado o tratamiento, una loción o gel de secado con secador o fijación del pelo, o una composición para la ondulación permanente o relajación, teñido o decolorado del pelo.

20 Cuando la composición se usa como un producto para maquillar las pestañas, las cejas o la piel, tal como una crema para tratar la epidermis, una base, una barra de labios, una sombra, un colorete, un rímel o un lápiz de ojos, puede estar en forma sólida o pastosa, tal como emulsiones de aceite en agua o de agua en aceite, dispersiones vesiculares no iónicas o incluso suspensiones.

30 A modo de indicación, para las formulaciones antisolares según la invención que tienen un soporte de tipo emulsión de aceite en agua, la fase acuosa (que comprende en particular los agentes de filtro hidrófilos) representa, en general, del 40 % al 95 % en peso, preferentemente del 70 % al 90 % en peso, con respecto al total de la formulación, la fase aceitosa (que comprende en particular los agentes de filtro lipófilos) representa del 5 % al 60 % en peso, preferentemente del 10 % al 40 % en peso, con respecto al total de la formulación, y el (los) (co)emulsionante(s) representan del 0,5 % al 10 % en peso, preferentemente del 2 % al 5 % en peso, con respecto al total de la formulación.

35 Las composiciones según la invención encuentran su aplicación en un gran número de tratamientos, en particular tratamientos cosméticos, para la piel, los labios y el pelo, que incluyen el cuero cabelludo, en particular para proteger y/o cuidar la piel, los labios y/o el pelo, y/o para maquillar la piel y/o los labios.

40 Otro objeto de la presente invención constituye el uso de las composiciones según la invención como se han definido anteriormente para la fabricación de productos para el tratamiento cosmético de la piel, los labios, las uñas, el pelo, las pestañas, las cejas y/o el cuero cabelludo, en particular productos de cuidado, productos antisolares y productos de maquillaje.

Las composiciones cosméticas según la invención se pueden usar, por ejemplo, como productos de maquillaje.

45 Las composiciones cosméticas según la invención se pueden usar, por ejemplo, como productos de cuidado y/o productos antisolares para la cara y/o el cuerpo, con una consistencia de líquida a semilíquida, tal como leches, cremas más o menos fluidas, crema geles o pastas. Se pueden envasar opcionalmente en forma de aerosol y pueden estar en forma de una mousse o un spray.

50 Las composiciones según la invención en forma de lociones fluidas vaporizables, según la invención, se aplican a la piel o el pelo en forma de partículas finas por medio de dispositivos presurizadores. Los dispositivos según la invención se conocen bien por los expertos en la técnica y comprenden bombas distintas de aerosol o "atomizadores", envases de aerosol que comprenden un propulsor y bombas de aerosol que usan aire comprimido como propulsor. Estos dispositivos se describen en las patentes US 4 077 441 y US 4 850 517.

55 Las composiciones envasadas en forma de aerosol según la invención contienen, en general, propulsores convencionales, por ejemplo compuestos de hidróflúor, diclorodifluorometano, difluoroetano, dimetil éter, isobutano, n-butano, propano o triclorofluorometano. Están presentes preferentemente en cantidades que varían del 15 % al 50 % en peso con respecto al peso total de la composición.

60 CONJUNTO

Según otro aspecto, la invención también se refiere a un conjunto cosmético que comprende:

65 i) un recipiente que delimita uno o más compartimentos, estando dicho recipiente cerrado por un miembro de cierre y opcionalmente estando sin cerrar; y

ii) una composición de maquillaje y/o cuidado según la invención dispuesta en el interior de dicho(s) compartimento(s).

El recipiente puede, por ejemplo, estar en forma de un bote o un estuche.

5 El miembro de cierre puede estar en forma de una tapa que comprende una tapadera montada de manera que sea capaz de moverse por traslación o por pivote con respecto al recipiente que aloja dicha composición (composiciones) de maquillaje y/o cuidado.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar la invención.

10 En estos ejemplos, las cantidades de los componentes de la composición se facilitan como porcentajes en peso con respecto al peso total de la composición.

EJEMPLOS:

15 Ejemplo de preparación de polímero 1:

Determinación del peso molecular por cromatografía por permeación de gel (GPC):

La muestra se prepara preparando una disolución del polímero a 10 mg/ml en tetrahidrofurano. La muestra se coloca en una estufa a 54 °C durante 10 minutos y a continuación en un agitador oscilante durante 60 minutos para ayudar en la disolución. Después de la inspección visual, la muestra parece estar totalmente disuelta en el disolvente.

20 La muestra preparada se analizó usando dos columnas PolyPore de 300 × 7,5 mm (fabricadas por Agilent Technologies), un sistema cromatográfico Waters 2695, una fase móvil de tetrahidrofurano y detección por índice de refracción. La muestra se filtró a través de un filtro de nailon de 0,45 µm, antes de ser inyectada en el cromatógrafo líquido. Los patrones usados para la calibración son los patrones de poliestireno (PS) estrechos Easi Vial de Agilent Technologies.

25 Se usaron patrones de poliestireno que varían de 2.520.000 a 162 dáltones para la calibración. El sistema está equipado con un detector PSS SECcurity 1260 RI. Se usó la curva de calibración de poliestireno para determinar el peso molecular medio. El registro de los diagramas y la determinación de los diversos pesos moleculares se realizaron por el programa Win GPC Unichrom 81.

30 Determinación del punto de fusión por calorimetría diferencial de barrido (o DSC):

Este método describe el procedimiento general para determinar el punto de fusión de polímeros por calorimetría diferencial de barrido. Este método se basa en los patrones ASTM E791 y ASTM D 34182 y la calibración por DSC se realiza según la norma ASTM E 9672.

35 Copolímero de acrilato de behenilo / acrilato de 2-hidroxietilo (Polímero 1):

En un matraz de 4 bocas equipado con mezcladora de cuchillas laterales, un termómetro interior, dos embudos, un condensador de reflujo y una extensión para otras dos bocas, se añadieron 175 g de acrilato de behenilo, 25 g de acrilato de 2-hidroxietilo y 0,4 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (Akzo Nobel), durante el transcurso de 60 minutos a 80 °C, a 40 g de isopropanol, con agitación, después de haber retirado el oxígeno del sistema por medio de un lavado con nitrógeno durante 20 minutos. La mezcla se agitó a 80 °C durante 3 horas. A continuación, se eliminó el disolvente por destilación a vacío, luego se añadió 1 g de peróxido de dilaurilo y la reacción continuó durante 60 minutos a 110 °C. La etapa se repitió. La mezcla se enfrió entonces hasta 90 °C, se añadió una corriente de agua desmineralizada y a continuación se agitó la mezcla. El agua se retiró por destilación a vacío.

40 Peso molecular: Mn = 7300 g/mol, Mw = 21.000, Mw/Mn = 2,8

45 Punto de fusión: 65 °C

Ejemplos de formulación

EJEMPLOS 1 a 8

50 Para cada composición, se estudió la estabilidad con el tiempo a diversas temperaturas y/o se evaluó el aspecto sensorial durante y después de su aplicación a la piel.

Estudio de la estabilidad con el tiempo a diversas temperaturas

La estabilidad se estudia con el tiempo observando el cambio en la composición con respecto a su aspecto macroscópico y su aspecto microscópico, a diversas temperaturas, tales como temperatura ambiente (TA), 4 °C o 55 45 °C.

Se prepararon las siguientes composiciones.

ES 3 014 475 T3

	Nombre INCI	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5*	Ej. 6*	Ej. 7*	Ej. 8*
A1	Alcohol behénico (y) estearato de glicerilo (y) disulfato de etilendicocamida de disodio PEG-15 (y) estearato-citrato de glicerilo	3	3	3	3	3	3	3	3
A1	Alcohol cetílico	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
A1	Octocrileno	5	5	5	5	5	5	5	5
A1	Butilmetoxidibenzoilmetano	5	5	5	5	5	5	5	5
A1	Salicilato de etilhexilo	5	5	5	5	5	5	5	5
A1	Capriliilglicol	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
A2	Fenoxietanol	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
B	EDTA de disodio	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C	Poliacriloiddimetilaurato de a monio (Hostacerin AMPS®)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
C	Goma xantana	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
A1	Copolímero de acrilato de behenilo / acrilato de 2-hidroxietilo (Polímero 1) como se sintetizó previamente					2	2	2	2
A1	Acilato de poliestearilo (IPA-13-1)	2	2	2	2				
D	Metilen-bis-benzotrazolil- tetrametilbutilfenol (y) laurato de poliglicerilo-10 (concentración de material activo)	6	3	1		6	3	1	
D	Metilen-bis-benzotriazolil- tetrametilbutilfenol (y) glucósido de decilo (Tinosorb M) (concentración de material activo)				6				6
B	Agua (c.s.)	100 %	100	100	100	100	100	100	100

PROCEDIMIENTO:

Disolver los materiales de partida de la fase grasa (A1) a 75/80 °C.

Disolver los materiales de partida de la fase acuosa (B) a TA.

5 Añadir el fenoxietanol (A2) a A1 justo antes de la emulsión.

A 65 °C, emulsionar B en (A1 + A2), turbina (3000 rpm) + palas durante 10 min.

Añadir los gelificantes (C), turbina (3000 rpm) + palas durante 10 min.

Añadir el agua restante (D), turbina (3000 rpm) + palas durante 10 min mientras empieza a enfriarse a TA.

Continuar el enfriamiento con las palas.

10 A TA, añadir el agente de filtro insoluble (E), a continuación hacer funcionar la turbina 3000 rpm, luego agitar con palas durante 5 min.

Resultados

Se compararon las propiedades de deslizamiento tras la aplicación y de suavidad después de la aplicación para cada una de las composiciones a concentración de agente de filtro equivalente.

15 Se depositan 50 µl de producto muestreado con una pipeta en la palma de la mano (o sobre SkinFX (piel reconstruida)).

Se realizan 15 movimientos circulares sobre la palma de la mano durante el transcurso de 15 segundos.

Después de haber esperado 15 segundos, se realizan otra vez 15 movimientos circulares durante el transcurso de 15 segundos.

ES 3 014 475 T3

Los expertos entrenados evalúan de 1 a 5 con un incremento de 0,5 (1 = límite negativo, 5 = límite positivo).
 Deslizamiento: Evaluación táctil al final de la aplicación. Deslizar 2 dedos sobre la piel.
 Adherencia: Evaluación táctil. Evaluación táctil 45 s después de la aplicación.

5

composición	Ej. 1	Ej. 5*
Deslizamiento tras la aplicación	1	2
Suavidad después de la aplicación	2	3

composición	Ej. 2	Ej. 6*
Deslizamiento tras la aplicación	1	2
Suavidad después de la aplicación	3	4

composición	Ej. 3	Ej. 7*
Deslizamiento tras la aplicación	2	3
Suavidad después de la aplicación	4	5

composición	Ej. 4	Ej. 8*
Deslizamiento tras la aplicación	1	2
Suavidad después de la aplicación	2	3

10 Las composiciones que comprenden un agente de filtro insoluble y un polímero b) según la invención tienen propiedades cosméticas mejoradas.

EJEMPLOS 9 a 14

15

Se prepararon las siguientes composiciones.

Nombre INCI (EU)	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12*	Ej. 13*	Ej. 14*
Homosalato	7	7	7	7	7	7
Octocrileno	5	5	5	5	5	5
Butilmetoxidibenzoilmetano	5	5	5	5	5	5
Salicilato de etilhexilo	5	5	5	5	5	5
Etilhexiltriazona	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Benzoato de alquilo C12-15	4	4	4	4	4	4
Caprililglicol	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Fenoxietanol	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
EDTA de disodio	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Copolímero de acrilato	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Trietanolamina	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Copolímero de acriloidimetiltaurato de amonio/VP	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Copolímero de acrilato de behenilo / acrilato de 2-hidroxietilo (Polímero 1) como se sintetizó previamente				3	3	3
Acrilato de poliestearilo (IPA-13-1)	3	3	3			
Metilen-bis-benzotrazoliltetrametilbutilfenol (y) laurato de poliglicerilo-10 (concentración de material activo)	6	3	1	6	3	1

ES 3 014 475 T3

Nombre INCI (EU)	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12*	Ej. 13*	Ej. 14*
Agua (c.s.p.)	100	100	100	100	100	100

*Ejemplo según la invención

PROCEDIMIENTO:

5

Disolver los materiales de partida de la fase grasa (A1) a 75/80 °C.

Disolver los materiales de partida de la fase acuosa (B) a 65 °C.

Añadir el fenoxietanol (A2) a A1 justo antes de la emulsión.

A 65 °C, emulsionar (A1 + A2) en B, turbina (3000 rpm) + palas durante 10 min.

10

Añadir el gelificante (C), turbina (3000 rpm) + palas durante 10 min.

Iniciar el enfriamiento a TA mientras se dejan la turbina (2000 rpm) y las palas hasta que T<40 °C.

A TA, añadir el agente de filtro insoluble (D), turbina (3000 rpm) + palas durante 5 min.

RESULTADOS

15

	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12*	Ej. 13*	Ej. 14*
Aspecto macroscópico 24 h	Granular	Granular	Granular	Crema fluida	Crema fluida	Crema fluida
Aspecto microscópico 24 h	Emulsión rota	Emulsión rota	Emulsión rota	Emulsión fina y homogénea	Emulsión fina y homogénea	Emulsión fina y homogénea
Cambio a 2 meses a TA y 45 °	Emulsión rota	Emulsión rota	Emulsión rota	Emulsión fina y homogénea	Emulsión fina y homogénea	Emulsión fina y homogénea

Las composiciones según la invención son estables, al contrario de las composiciones que no contienen el polímero b) según la invención.

20 EJEMPLOS 15 a 17

Se preparan las siguientes composiciones.

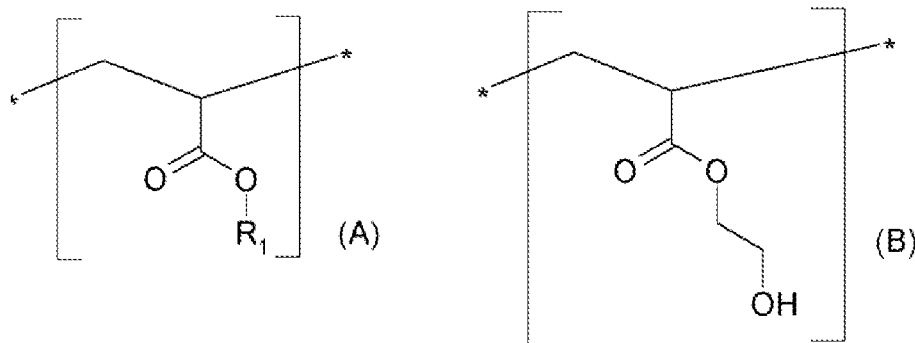
Nombre INCI (EU)	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17
Benzoato de alquilo C12-15	25	25	10
Fenilen-bis-benzoxazolilo en dispersión de isobuteno			3 % de AM
Caprililglicol	0,4	0,4	0,4
Fenoxietanol	0,6	0,6	0,6
Copolímero de acrilatos	1,2	1,2	1,2

ES 3 014 475 T3

Nombre INCI (EU)	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17
Trietanolamina	0,15	0,15	0,15
Copolímero de acrilóildimetiltaurato de amonio/VP	0,4	0,4	0,4
Copolímero de acrilato de behenilo / acrilato de 2-hidroxietilo (Polímero 1) como se sintetizó previamente	3	3	3
Tris-bifeniltriazina en dispersión acuosa (Tinosorb A2B)	3 % de AM		
1,1'-(1,4-piperazinadiil)bis[1-[2-[4(dietilamino)-2-hidroxibenzoil]fenil]metanona en dispersión acuosa		3 % de AM	
Agua (c.s.p.)	100 %	100 %	100 %

REIVINDICACIONES

1. Composición, en particular composición cosmética, que comprende al menos un sistema fotoprotector capaz de filtrar los rayos UV que comprende al menos un agente de filtro de UV orgánico insoluble a), caracterizado por que también comprende al menos un polímero b) que comprende unidades de monómero de las fórmulas (A) y (B):



en las que:

- R_1 , independientemente entre sí, se elige de radicales alquilo o alquileno,
- y
- al menos 60 % en peso de los grupos R_1 son radicales behenilo, refiriéndose el porcentaje en peso a la suma de todos los grupos R_1 presentes en el polímero,
- y
- la relación ponderal entre la suma de todas las unidades de acrilato de hidroxietilo y la suma de todas las unidades de acrilato que llevan el grupo R_1 varía de 1:30 a 1:1,
- y la suma del total de unidades A y B es al menos el 95 % en peso del peso total del polímero,
- teniendo el polímero un peso molecular medio numérico M_n que varía de 2000 a 9000 g/mol.

2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que, en el polímero b), R_1 está constituido por radicales alquilo, preferentemente por radicales alquilo C_{16} - C_{22} , y más preferentemente por radicales behenilo (C_{22}).

3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada por que, en el polímero b), al menos el 70 % en peso de los grupos R_1 son radicales behenilo, preferentemente al menos el 80 % en peso, y más preferentemente al menos el 90 % en peso.

4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que, en el polímero b), todos los grupos R_1 son radicales behenilo.

5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que, en el polímero b), la relación ponderal entre la suma de todas las unidades de acrilato de hidroxietilo y la suma de todas las unidades de acrilato unidades que llevan el grupo R_1 varía de 1:15 a 1:1, preferentemente varía de 1:10 a 1:4.

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que las unidades de polímero presentes en el polímero b) están constituidas por las unidades (A) y (B) descritas en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que el polímero b) tiene un peso molecular medio numérico M_n que varía de 5000 a 9000 g/mol.

8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que el polímero b) tiene un punto de fusión que varía de 60 °C a 69 °C, y preferentemente que varía de 63 °C a 67 °C.

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que el (los) polímero(s) b) pueden estar presentes en la composición en una cantidad de material activo que varía del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 4 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que el agente de filtro de UV orgánico insoluble está en forma de partículas que tienen un tamaño medio que varía de 0,01 a 5 μm y más preferentemente de 0,01 a 2 μm y más particularmente desde 0,020 a 2 μm .

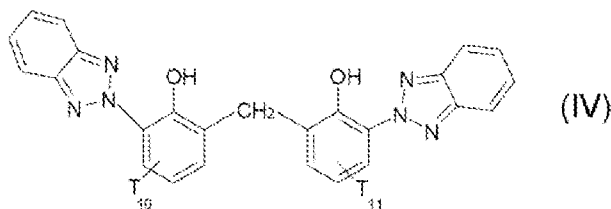
11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que el agente de filtro de UV orgánico insoluble se elige en particular de agentes de filtro de UV orgánicos del tipo oxalanilida, del tipo triazina,

del tipo benzotriazol; del tipo vinilamida; del tipo cinamida; del tipo que comprende uno o más grupos que son benzazol y/o benzofurano, benzotiofeno o del tipo indol; del tipo arilvinilencetona; del tipo derivado de fenil-bis-benzoxazona; del tipo derivado de amida, sulfonamida o carbamato de acrilonitrilo, o mezclas de los mismos.

5 12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que el agente de filtro de UV orgánico insoluble se elige de:

(i) triazinas simétricas sustituidas con grupos naftalenilo o grupos polifenilo, en particular 2,4,6-tris(difenil)triazina y/o 2,4,6-tris(ter-fenil)triazina;

10 (ii) los compuestos de metilen-bis(hidroxifenilbenzotriazol) de la siguiente fórmula (IV):



15 en la que los radicales T₁₀ y T₁₁, que pueden ser idénticos o diferentes, indican un radical alquilo C₁-C₁₈ que se puede sustituir con uno o más radicales elegidos de alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₁₂ o un residuo de arilo; (iii) y mezclas de los mismos.

20 13. Composición según la reivindicación 12, caracterizada por que el compuesto de metilen-bis(hidroxifenilbenzotriazol) de la fórmula (IV) está en forma de una dispersión acuosa de partículas que tienen un tamaño medio de partículas que varía de 0,01 a 5 μm y más preferentemente de 0,01 a 2 μm y más particularmente de 0,020 a 2 μm, en presencia de al menos un tensioactivo de estructura C_nH_{2n+1}O(C₆H₁₀O₅)_xH en la que n es un número entero de 8 a 16 y x es el grado de polimerización medio de la unidad (C₆H₁₀O₅) y varía de 1,4 a 1,6.

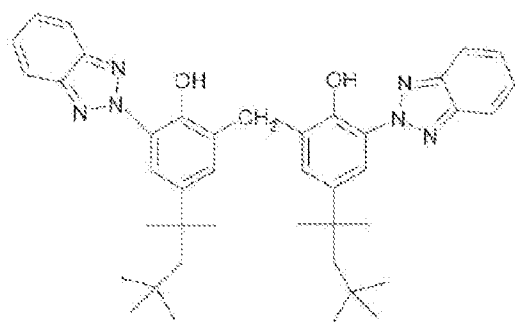
25 14. Composición según la reivindicación 11 o 12, caracterizada por que el compuesto de metilen-bis(hidroxifenilbenzotriazol) de la fórmula (IV) está en forma de una dispersión acuosa de partículas que tienen un tamaño medio de partículas que varía de 0,02 a 2 μm y más preferentemente de 0,01 a 1,5 μm y más particularmente de 0,02 a 1 μm en presencia de al menos un éster monoalquílico de (C₈-C₂₀) de poliglicerol que tiene un grado de polimerización de glicerol de al menos 5.

30 15. Composición según la reivindicación 14, caracterizada por el éster monoalquílico de (C₈-C₂₀) de poliglicerol se elige de caprato de decaglicerilo, laurato de decaglicerilo, miristato de decaglicerilo, oleato de decaglicerilo, estearato de decaglicerilo, isoestearato de decaglicerilo, caprato de hexaglicerilo, laurato de hexaglicerilo, miristato de hexaglicerilo, oleato de hexaglicerilo, estearato de hexaglicerilo, isoestearato de hexaglicerilo, caprato de pentaglicerilo, laurato de pentaglicerilo, miristato de pentaglicerilo, oleato de pentaglicerilo, estearato de pentaglicerilo e isoestearato de pentaglicerilo, y más particularmente de caprato de decaglicerilo y laurato de decaglicerilo.

35 16. Composición según la reivindicación 10 o 11, caracterizada por que la cantidad de compuesto de metilen-bis(hidroxifenilbenzotriazol) de la fórmula (IV) en la dispersión acuosa varía del 10 % al 60 % en peso, y más preferentemente del 30 % al 50 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión.

40 17. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizada por que la relación ponderal de compuesto de metilen-bis(hidroxifenilbenzotriazol)/ éster monoalquílico de (C₈-C₂₀) de poliglicerol varía de 0,05 a 0,5, y más preferentemente de 0,1 a 0,3.

45 18. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizada por que el compuesto de metilen-bis(hidroxifenilbenzotriazol) de la fórmula (IV) en forma de una dispersión acuosa es el compuesto de 2,2'-metilen-bis[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol] que tiene la siguiente estructura:



compuesto (a)

5 19. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada por que el (los) agente(s) de filtro de UV orgánico(s) insoluble(s) de la invención están presentes en una concentración de material activo que varía del 0,1 % al 15 % en peso, y más particularmente del 0,5 % 10 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

10 20. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que también comprende al menos un agente de filtro de UV orgánico soluble que es activo en el intervalo UV-A y/o el intervalo UV-B, y/o un agente de filtro de UV inorgánico.

15 21. Composición según la reivindicación precedente, caracterizada por que los agentes de filtro de UV orgánicos solubles se eligen en particular de antranilatos; derivados cinámicos; derivados de dibenzoilmetano; derivados salicílicos; derivados de alcanfor; derivados de triazina; derivados de benzofenona; derivados de β,β' -difenilacrilato; derivados de benzotriazol; derivados de benzalmalonato; derivados de bencimidazol; imidazolinas; derivados de bis-benzazolilo; derivados de ácido p-aminobenzoico (PABA); polímeros de filtro y siliconas de filtro; dímeros basados en α -alquilestireno; 4,4-diarilbutadienos y mezclas de los mismos.

20 22. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 20 y 21, caracterizada por que los agentes de filtro de UV orgánicos solubles se eligen de:

- Salicilato de etilhexilo,
- Butilmetoxidibenzoilmetano,
- Metoxicinamato de etilhexilo,
- Octocrileno,
- 25 - Ácido fenilbencimidazolsulfónico,
- Tereftalilidendialcanforsulfónico,
- Benzofenona-3,
- Benzofenona-4,
- Benzofenona-5,
- 30 - 4-Metilbencilidenalcanfor,
- Bencimidacilato,
- Anisotriazina,
- Etilhexiltriazona,
- Dietilhexilbutamidotriazona,
- 35 - Drometrisoltrisiloxano,

y mezclas de los mismos.

40 23. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que también comprende al menos un adyuvante elegido de sustancias grasas, disolventes orgánicos, espesantes iónicos o no iónicos, emolientes, antioxidantes, secuestrantes de radicales libres, opacificantes, estabilizadores, emolientes, siliconas, α -hidroxiácidos, antiespumantes, agentes hidratantes, vitaminas, repelentes de insectos, fragancias, conservantes, tensioactivos, cargas, agentes fotoprotectores, polímeros distintos de los de la invención, propulsores, agentes basificantes o acidificantes, y colorantes.