



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 269 955**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/49** (2006.01)

**A61Q 17/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03405385 .0**

86 Fecha de presentación : **27.05.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1371355**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.12.2003**

54 Título: **Formulaciones para protección de UV.**

30 Prioridad: **03.06.2002 EP 02405443**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2007**

73 Titular/es: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.**  
**Klybeckstrasse 141**  
**4057 Basel, CH**

72 Inventor/es: **Mongiat, Sebastien y**  
**Deshayes, Cyrille**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 269 955 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

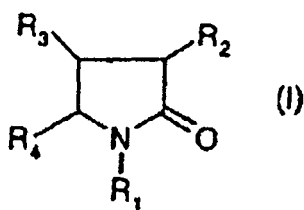
Formulaciones para protección de UV.

5 La presente invención se refiere a nuevas formulaciones para protección de UV, con una mayor estabilidad con respecto a la cristalización.

10 La mayor parte de formulaciones para UV empiezan a cristalizar después de un período relativamente corto. La cristalización afecta la eficiencia de la formulación para la protección de UV. Este fenómeno aumenta cuanto mayor es la concentración del absorbedor de UV en la formulación.

Sorprendentemente, mediante la adición de ciertos derivados de pirrolidina, la cristalización de la formulación del absorbedor de UV se inhibe o por lo menos se ralentiza fuertemente.

15 La invención se refiere también a una formulación para protección de UV, la cual comprende un compuesto de fórmula (I) ó una mezcla de los mismos



30 en donde

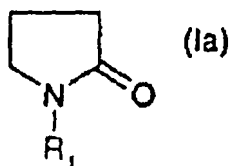
R<sub>1</sub> es alquilo de 6 a 12 átomos de carbono, sustituido o sin sustituir,

35 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son independientemente entre sí, hidrógeno; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono sustituido o sin sustituir, de preferencia hidrógeno; alquilo de 1 a 2 átomos de carbono sin sustituir ó alquilo de 1 a 2 átomos de carbono, sustituido, con más preferencia, hidrógeno.

Todos los grupos alquilo presentes pueden ser lineales o ramificados.

40 Sustituyentes adecuados para los grupos alquilo son por ejemplo Cl, Br, F, OH, CN, SO<sub>3</sub>H, COOH, NH<sub>2</sub> y N (alquilo)<sub>2</sub>.

45 Una versión más preferida de la invención se refiere a una formulación para protección de UV, la cual contiene un compuesto de fórmula (Ia)



55 en donde R<sub>1</sub> es alquilo de 6 a 12 átomos de carbono, sustituido o sin sustituir.

60 La formulación para protección de UV comprende de preferencia de 0,1% en peso (wt-%) hasta 10% en peso de un compuesto de fórmula (I) ó fórmula (Ia) ó una mezcla de los mismos. Todos los porcentajes en peso se refieren siempre al peso total de la formulación para protección de UV.

Con mayor preferencia, la formulación para protección de UV comprende de 0,5% en peso hasta el 5% en peso de un compuesto de fórmula (I) ó fórmula (Ia) ó una mezcla de los mismos.

65 Además, la invención se refiere también a una formulación para protección de UV que comprende adicionalmente un compuesto éter o poliéter o una mezcla de los mismos.

## ES 2 269 955 T3

Este compuesto éter puede ser

(i) alifático como p. ej., A-O-B,

5 en donde A y B son, independientemente entre sí, alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, alquileno de 1 a 4 átomos de carbono-O-alquilo de 1 a 8 átomos de carbono ó alquileno de 1 a 4 átomos de carbono-O-(alquileno de 1 a 4 átomos de carbono-O-)<sub>1-4</sub>alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, en donde los grupos alquilo y alquileno pueden ser lineales o ramificados y opcionalmente substituidos por lo menos con un substituyente del grupo formado por CN, OH, halógeno ó NH<sub>2</sub>;

10 (ii) derivados de metoxicinamato tales como por ejemplo dietanolamina-metoxicinamato o etilhexanoato dimetoxicinamato de glicerilo; o

15 (iii) cíclico, tal como por ejemplo tetrahidrofurano ó 1,3-dioxolano; o

(iv) contiene silicona, con lo cual, dicho siloxano éter contiene por ejemplo,

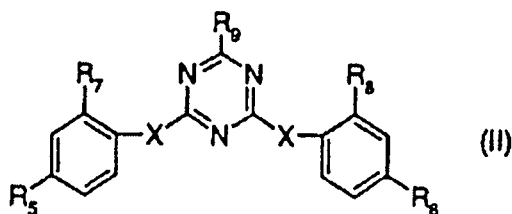
20 Si(Oalquilo de 1 a 4 átomos de carbono)<sub>n</sub>(alquilo de 1 a 10 átomos de carbono)<sub>4-n</sub>, en donde n es 1, 2 ó 3 y los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados.

25 Compuestos éter preferidos son alquilo de 1 a 4 átomos de carbono-O-alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; alquilo de 1 a 2 átomos de carbono-O-alquileno de 1 a 2 átomos de carbono-O-alquilo de 1 a 2 átomos de carbono; alquilo de 1 a 2 átomos de carbono-O-alquilo de 4 a 8 átomos de carbono; Si(Oalquilo de 1 a 2 átomos de carbono)<sub>3</sub> (alquilo de 4 a 10 átomos de carbono); alquilo de 1 a 4 átomos de carbono-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>1-3</sub>CF<sub>3</sub>; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>1-3</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; alquilo de 1 a 2 átomos de carbono-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>; alquilo de 1 a 10 átomos de carbono-O-CH<sub>2</sub>CH(OH)alquilo de 1 a 2 átomos de carbono; metoxicinamato de dietanolamina; etilhexanoato dimetoxicinamato de glicerilo; tetrahidrofurano ó 1,3-dioxolano.

30 La fórmula para protección de UV comprende dichos éteres en una cantidad hasta aproximadamente el 20% en peso, de preferencia desde aproximadamente el 2,5 hasta aproximadamente el 10% en peso.

Absorbedores de UV adecuados para formulaciones para protección de UV tienen las siguientes fórmulas (II) a (XI)

35



45

en las cuales

X es -NR<sub>10</sub>- ó un enlace directo, en el cual

50

R<sub>10</sub> es hidrógeno; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono ó alquilo de 1 a 4 átomos de carbono substituido,

55 R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>, independientemente entre sí, son Oalquilo de 3 a 18 átomos de carbono; Oalqueno de 2 a 18 átomos de carbono; un radical de fórmula -O-CH<sub>2</sub>-CH(-OH)-CH<sub>2</sub>-O-T<sub>1</sub>; COOalquilo de 3 a 18 átomos de carbono; NR<sub>10</sub>Oalquilo de 3 a 18 átomos de carbono, en donde

T<sub>1</sub> es hidrógeno ó alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, y

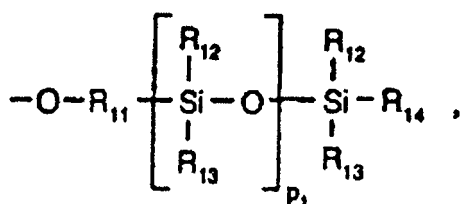
R<sub>10</sub> es como se ha definido más arriba

60

ó

R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son un radical de fórmula (1a)

65



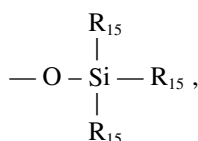
5

10 en la cual

$R_{11}$  es un enlace directo; un radical alquileo de 1 a 4 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada, o un radical de fórmula  $-C_{m_1}H_{2m_1}-$  ó  $-C_{m_1}H_{2m_1}-O-$ ,

15  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  y  $R_{14}$ , independientemente entre sí, son alquilo de 1 a 18 átomos de carbono; alcoxilo de 1 a 18 átomos de carbono o un radical de fórmula

20



25  $R_{15}$  es alquilo de 1 a 5 átomos de carbono,

cada  $m_1$  es independientemente entre sí, 1 a 4,

$p_1$  es 0 ó un número de 1 a 5,

30

$R_7$  y  $R_8$  son independientemente entre sí, H; OH ó Oalquilo de 1 a 5 átomos de carbono,

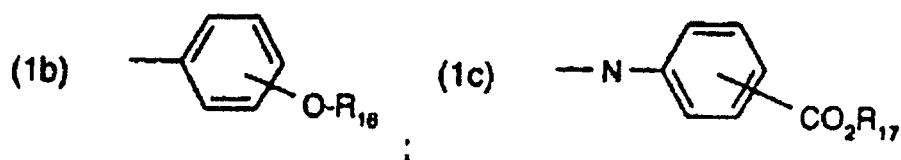
$R_9$  es COOalquilo de 3 a 18 átomos de carbono;  $NR_{10}$ Oalquilo de 3 a 18 átomos de carbono, en donde

35

$R_{10}$  es como se ha definido más arriba,

ó  $R_9$  es un radical de fórmula

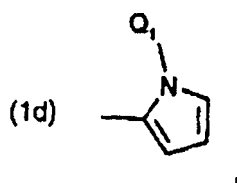
40



45

o de la fórmula

50



55

en donde

60  $R_{16}$  es hidrógeno; alquilo de 1 a 10 átomos de carbono;  $-(CH_2CHR_{18}-O)_{n_1}-R_{17}$  ó un radical de fórmula  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-T_1$

$R_{17}$  es hidrógeno; M; alquilo de 1 a 5 átomos de carbono o un radical de fórmula  $-(CH_2)_{m_2}-O-T_1$ ,

65

$R_{18}$  es hidrógeno o metilo

$T_1$  es hidrógeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono,

ES 2 269 955 T3

Q<sub>1</sub> es alquilo de 1 a 18 átomos de carbono

M es el catión de un metal,

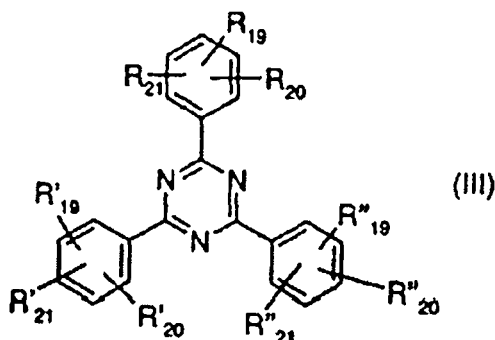
5 m<sub>2</sub> es de 1 a 4, y

n<sub>1</sub> es 1-16;

10

15

20



25 en donde

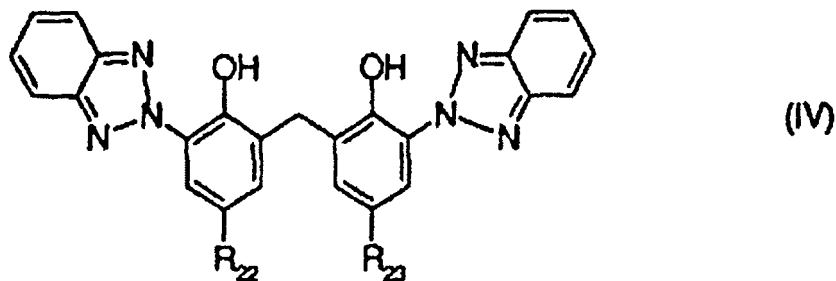
R<sub>19</sub>, R'<sub>19</sub>, R''<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R'<sub>20</sub> y R''<sub>20</sub> son, independientemente entre sí, hidrógeno; hidroxilo; alquilo de 1 a 12 átomos de carbono; Oalquilo de 1 a 12 átomos de carbono; Oalqueno de 2 a 18 átomos de carbono ó Oalqueno de 1 a 4 átomos de carbono-fenilo, y

30

R<sub>21</sub>, R'<sub>21</sub> y R''<sub>21</sub> son independientemente entre sí, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono o alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono;

35

40

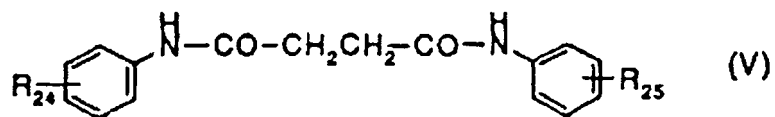


45

en donde

R<sub>22</sub> y R<sub>23</sub> independientemente entre sí, significan alquilo de 1 a 12 átomos de carbono;

50



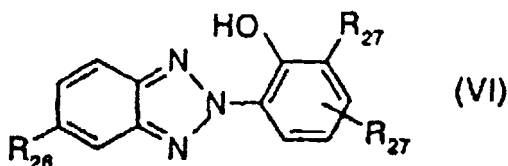
55

en el cual

R<sub>24</sub> y R<sub>25</sub> independientemente entre sí, son alquilo de 1 a 18 átomos de carbono ó alcoxilo de 1 a 18 átomos de carbono;

60

65

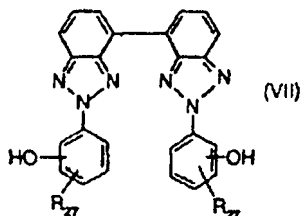


ES 2 269 955 T3

en la cual

R<sub>26</sub> es alquilo de 1 a 18 átomos de carbono o hidrógeno, y

5 R<sub>27</sub> es alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con fenilo;



15

en la cual R<sub>27</sub> tiene el significado anterior;



20

en la cual R<sub>28</sub> es alquilo de 1 a 18 átomos de carbono o fenilo sustituido opcionalmente con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados de OH, alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 18 átomos de carbono ó CO-OR<sub>33</sub> en el cual

25

R<sub>33</sub> es alquilo de 1 a 18 átomos de carbono,

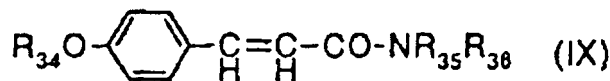
R<sub>29</sub>, R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub> y R<sub>32</sub> son los mismos o diferentes y cada uno es alquilo de 1 a 18 átomos de carbono o hidrógeno,

30

Y es N ó O, y

m es 0 ó 1;

35



en la cual R<sub>34</sub> es hidroxilo o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono,

40

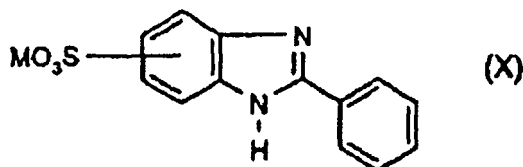
R<sub>35</sub> es hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y

R<sub>36</sub> es -(CONH)<sub>m</sub>-fenilo, en el cual

45

m tiene el mismo significado anterior, y el grupo fenilo está opcionalmente sustituido con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados de OH, alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 18 átomos de carbono, ó COOR<sub>33</sub> en el cual R<sub>33</sub> tiene el mismo significado anterior;

50

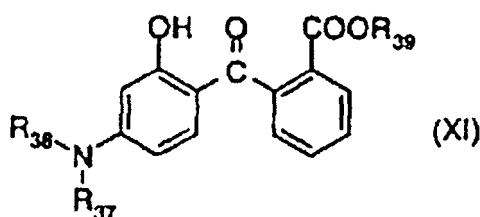


55

en donde

M es hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o zinc;

60



65

## ES 2 269 955 T3

en donde

$R_{37}$  y  $R_{38}$  significan, independientemente entre sí, otro H; alquilo de 1 a 20 átomos de carbono sin substituir; alquilo de 1 a 20 átomos de carbono substituido; cicloalquilo de 3 a 10 átomos de carbono sin substituir; cicloalquilo de 3 a 10 átomos de carbono substituido; cicloalqueno de 3 a 10 átomos de carbono sin substituir ó cicloalqueno de 3 a 10 átomos de carbono substituido,

ó  $R_{37}$  y  $R_{38}$  forman juntamente con el átomo de nitrógeno al cual están unidos un anillo de 5 ó 6 miembros, y

$R_{39}$  significa alquilo de 1 a 20 átomos de carbono sin substituir o alquilo de 1 a 20 átomos de carbono substituido.

Todos los grupos alquilo presentes pueden ser lineales o ramificados.

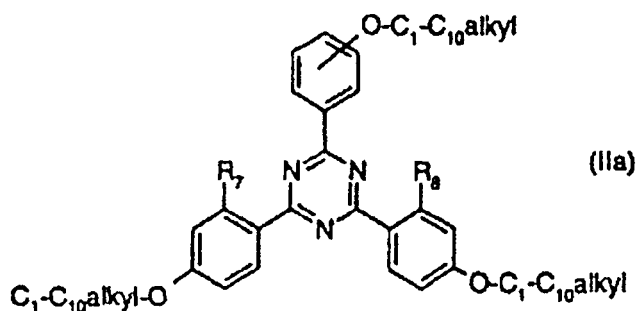
Todos los grupos alqueno presentes pueden ser lineales o ramificados.

Todos los grupos alcoxilo presentes pueden ser lineales o ramificados.

Los radicales alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno y alcoxilo, están de preferencia substituidos con Cl, Br, F, OH, CN,  $SO_3H$ ,  $COOH$ ,  $NH_2$  y  $N(\text{alquilo})_2$ .

Formulaciones para protección de UV preferidas, comprenden compuestos de acuerdo con la fórmula (II), (III) y/o fórmula (XI).

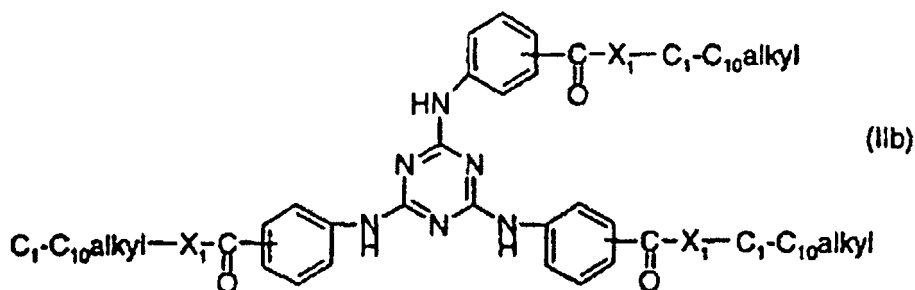
Formulaciones para protección de UV más preferidas, comprenden compuestos de acuerdo con la fórmula (IIa)



en donde

$R_7$  y  $R_8$  son independientemente entre sí, H; OH ó Oalquilo de 1 a 5 átomos de carbono.

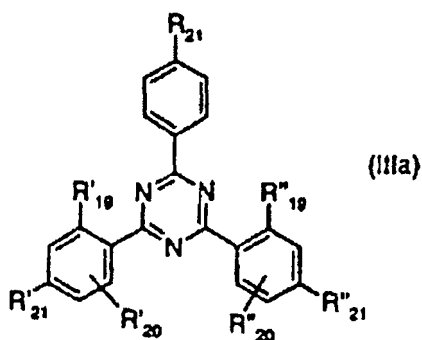
Más formulaciones para protección de UV más preferidas comprenden compuestos de acuerdo con la fórmula (IIb)



en donde  $X_1$  significa -O- ó -NH-.

# ES 2 269 955 T3

Más formulaciones preferidas para protección de UV, comprenden compuestos de acuerdo con la fórmula (IIIa)

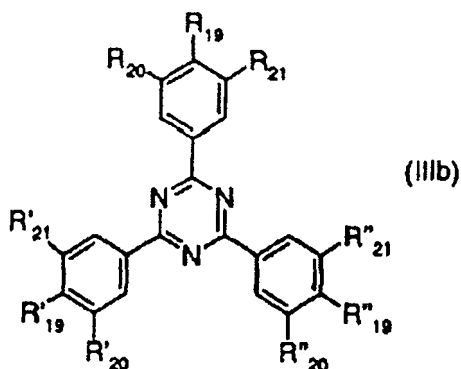


en donde

20  $R'_{19}$ ,  $R''_{19}$ ,  $R'_{20}$  y  $R''_{20}$  son independientemente entre sí, hidrógeno; hidroxilo; alquilo de 1 a 12 átomos de carbono o alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono, y

25  $R_{21}$ ,  $R'_{21}$  y  $R''_{21}$  son independientemente entre sí, hidroxilo, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono ó alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono.

Otras formulaciones más preferidas para protección de UV, comprenden compuestos de acuerdo con la fórmula (IIIb)



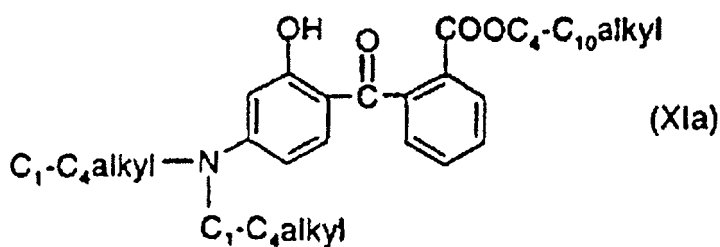
45 en donde

50  $R_{19}$ ,  $R'_{19}$  y  $R''_{19}$  son independientemente entre sí, hidroxilo ó alquiloxilo de 1 a 12 átomos de carbono, y

$R_{20}$ ,  $R'_{20}$  y  $R''_{20}$  son independientemente entre sí, hidroxilo o alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, y

$R_{21}$ ,  $R'_{21}$  y  $R''_{21}$  son independientemente entre sí hidrógeno ó alquilo de 1 a 12 átomos de carbono.

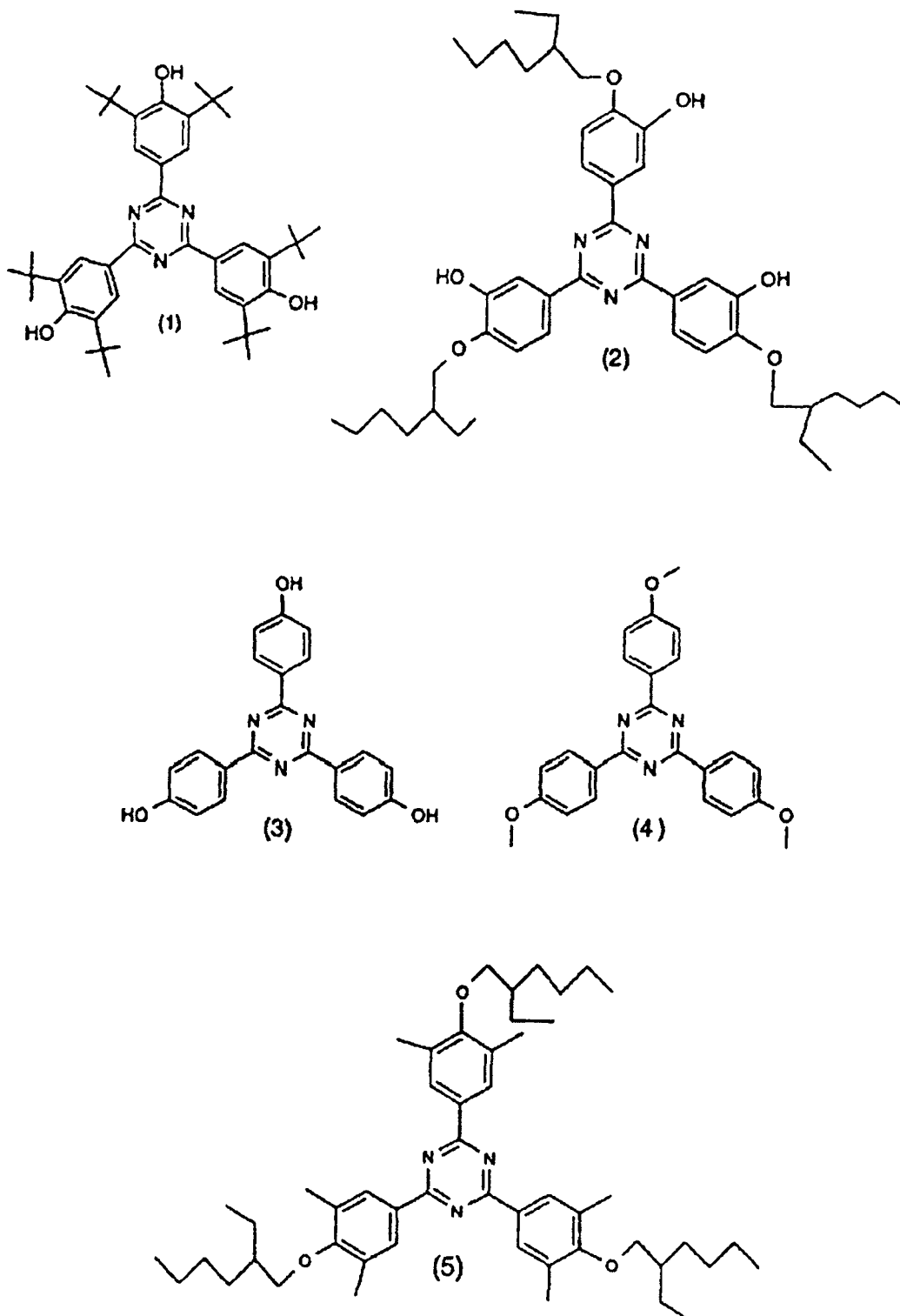
Otras formulaciones más preferidas para protección de UV comprenden compuestos de acuerdo con la fórmula (XIa)



# ES 2 269 955 T3

Ejemplos de absorbedores UV adecuados para formulaciones para protección de UV son como sigue:

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65



5

10

15

20

25

30

35

40

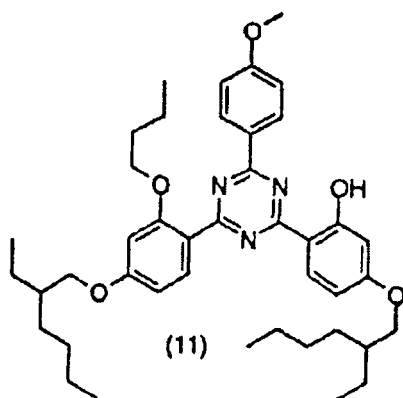
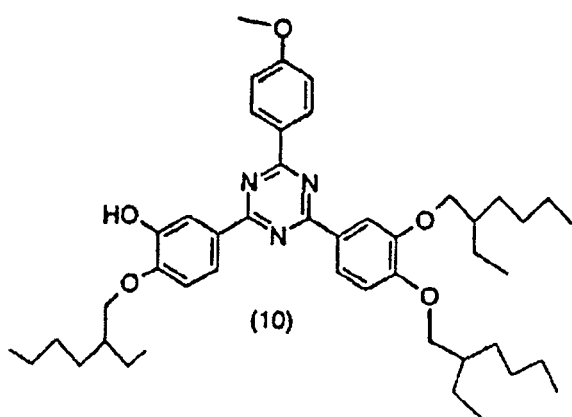
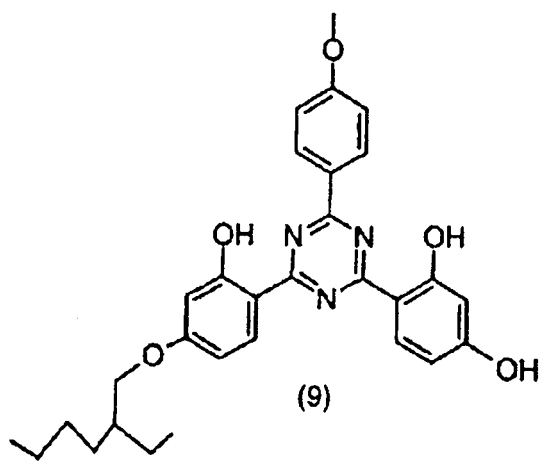
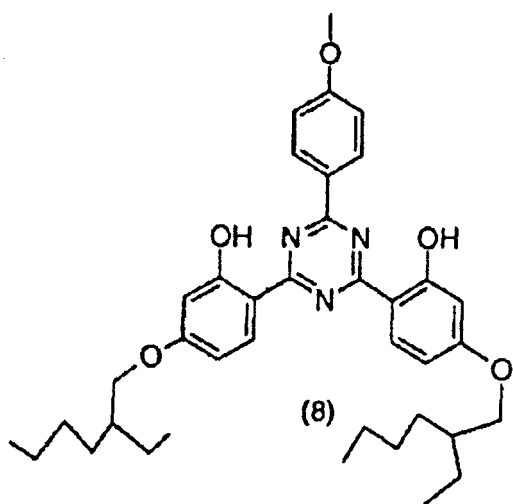
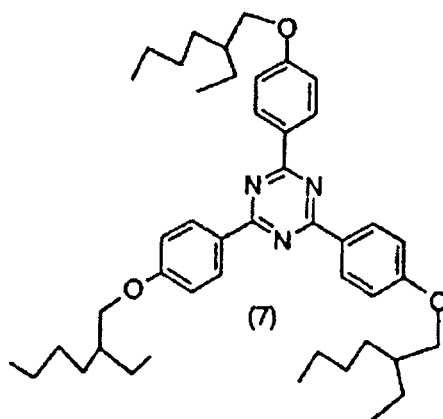
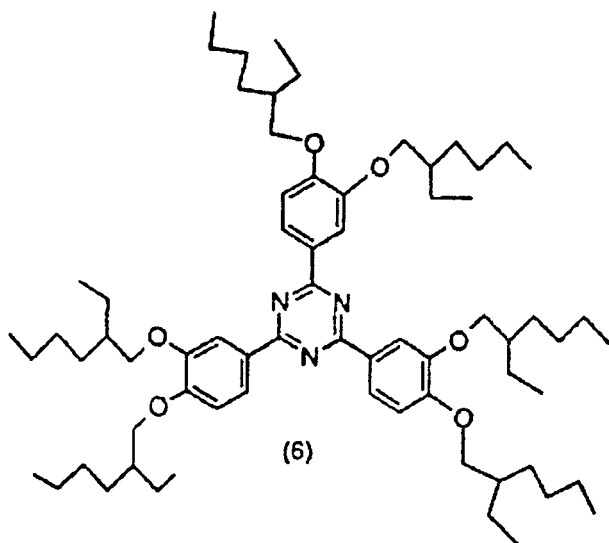
45

50

55

60

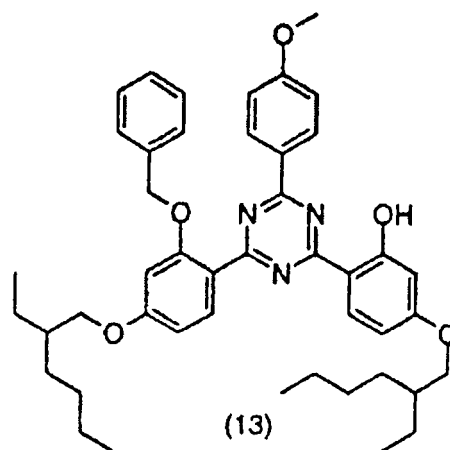
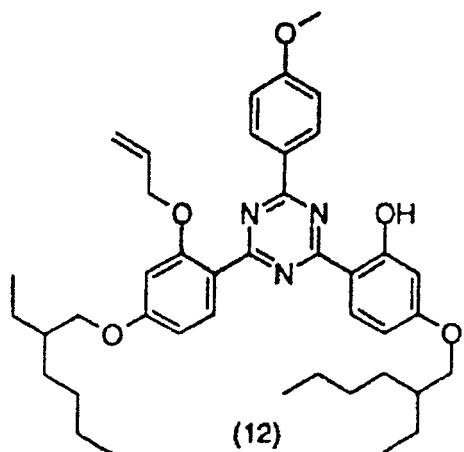
65



5

10

15

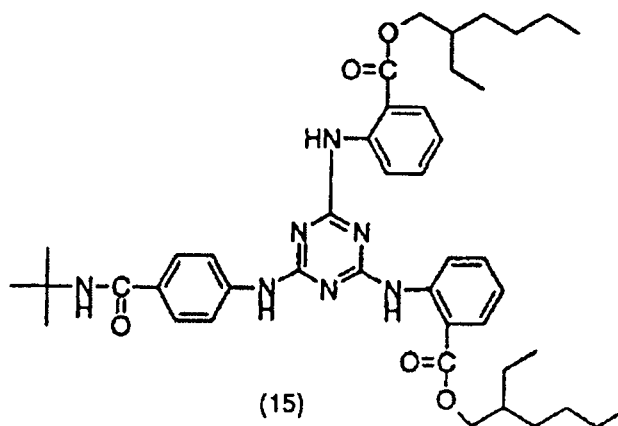
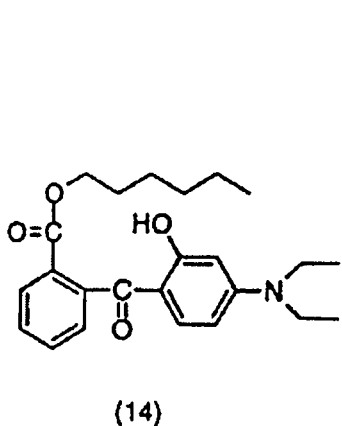


20

25

30

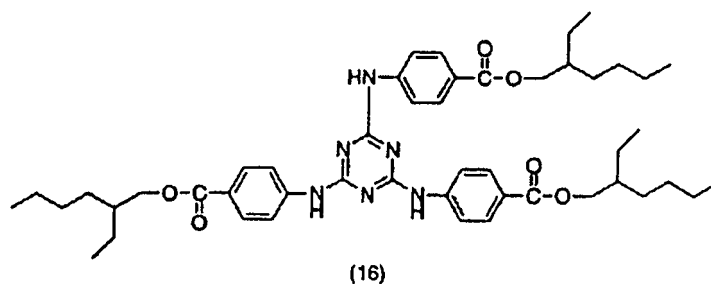
35



40

45

50



55

Los absorbedores de UV pueden emplearse bien en estado disuelto o en estado micronizado. Puede emplearse cualquier procedimiento conocido adecuado para la preparación de micropartículas para la preparación de absorbedores de UV micronizados, por ejemplo:

60

- molido en húmedo con un medio de molienda duro, por ejemplo silicato de zirconio y un surfactante protector o un polímero protector en agua o en un disolvente orgánico adecuado; secado por pulverización a partir de un disolvente adecuado, por ejemplo, suspensiones acuosas o suspensiones conteniendo disolventes orgánicos, o soluciones verdaderas en agua, etanol, dicloroetano, tolueno ó N-metilpirrolidona, etc.

65

- mediante la expansión de acuerdo con el procedimiento RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions) (“Expansión rápida de soluciones supercríticas”) de fluidos supercríticos (p. ej., CO<sub>2</sub>) en los cuales el filtro o filtros de UV se disuelve(n), o la expansión del fluido dióxido de carbono juntamente con una solución de uno o más filtros UV en un disolvente orgánico adecuado;

## ES 2 269 955 T3

- mediante la precipitación a partir de disolventes adecuados, incluyendo fluidos supercríticos (GASR process = Gas Anti-Solvent Recrystallisation/PCA process = Precipitation with Compressed Anti-solvents) (“procedimiento GASR = recristalización en gas anti-disolvente/procedimiento PCA = precipitación con anti-disolventes comprimidos”).

5 Como aparatos para la molienda para la preparación de absorbedores de UV orgánicos micronizados, pueden emplearse por ejemplo, un molino de chorro, un molino de bolas, un molino vibrador o molino de martillo, de preferencia un molino mezclador de alta velocidad. La molienda se efectúa de preferencia con un auxiliar de molienda, por ejemplo un polímero alquilado de vinilpirrolidona, un copolímero de vinilpirrolidona/acetato de vinilo, un glutamato de acilo, un alquil poliglucósido, cetearth-25 ó un fosfolípido.

10 Los absorbedores UV micronizados así obtenidos tienen usualmente un tamaño medio de partícula de 0,02 a 2  $\mu\text{m}$ , de preferencia 0,05 a 1,5  $\mu\text{m}$  y más especialmente de 0,1 a 1,0  $\mu\text{m}$ .

15 Los absorbedores UV pueden también emplearse en seco en forma de polvo. Para esta finalidad los absorbedores UV se someten a conocidos métodos de molienda, tales como la atomización al vacío, secado por pulverización a contra-corriente, etc. Dichos polvos tienen un tamaño de partícula de 0,1  $\mu\text{m}$  a 2  $\mu\text{m}$ . Para evitar que tenga lugar la aglomeración, los absorbedores de UV pueden recubrirse con un compuesto tensioactivo antes del proceso de pulverización, por ejemplo con un surfactante aniónico, no iónico o anfótero, p. ej., un fosfolípido o un polímero conocido, tal como el PVP, un acrilato, etc.

20 La formulación para la protección para UV contiene, por ejemplo, de 0,05% en peso a 40% en peso, de preferencia de 0,1 a 20% en peso y especialmente de 0,5% en peso a 10% en peso, basado en el peso total de la composición, de uno o más absorbedores de UV.

25 La formulación para la protección para UV puede prepararse mediante el mezclado físico del (de los) absorbedor(es) con el adyuvante empleando métodos habituales, por ejemplo, mediante simple agitación juntamente con los componentes individuales, especialmente empleando las propiedades de la disolución de los absorbedores de UV en cosméticos ya conocidos, por ejemplo cinamato de octil metoxilo, éster isoocílico del ácido salicílico, etc. El absorbedor de UV puede emplearse por ejemplo, sin otro tratamiento, o en estado micronizado o en forma de un polvo.

30 Además de los absorbedores de UV descritos más arriba, la formulación para protección de UV, puede contener también uno o más de uno, de otro protector de UV de las siguientes clases de sustancias: (abreviaciones: T = tabla, R = fila, Comp.: compuesto, Ex: compuesto(s) del ejemplo de patente, p: página)

35	EP 895776	Comp. en filas 48-58, p 3; R 25+33, p 5
	WO 9220690	Comp polimérico en los ejemplos 3-6
40	EP 1000950	Comp. en la tabla 1, pp 18-21
	EP 1060734	T 1-3, pp 11-14
	EP 1059082	Ex 1; T 1, pp 9-11
45	EP 1008586	Ex 1-3, pp 13-15
	EP 1005855	T3, p 13
50	EP 1129695	Ex 1-7, pp 13-14
	EP 967200	Ex 2; T 3-5, pp 17-20
	EP 945125	T 3 a+b, pp 14-15
55	EP 924246	T 2, p 9
	EP 911020	T 2, p 11-12
60	EP 916335	T 2-4, pp 19-41
	EP 852137	T 2, pp 41-46
	EP 858318	T1, p 6
65	EP 826361	T1, pp 5-6

## ES 2 269 955 T3

	EP 503338	T1, pp 9-10
	WO 9301164	T 1+2, pp 13-22
5	EP 823418	Ex 1-4, pp 7-8
	WO 9714680	Ex 1-3, p 10
	EP 1027883	Compuesto VII, p 3
10	EP 832641	Ex 5+6 p 7; t 2, p 8
	US 5338539	Ex 1-9, pp 3+4
15	EP 517103	Ex 3,4,9,10 pp 6-7
	EP 1123934	T 3, p 10
	EP 1027883	Comp I-VI, p 3
20	EP 969004	Ex 5, T 1, pp 6-8
	US 5801244	Ex 1-5, pp 6-7
25	EP 832642	Ex 22, T 3 pp, 10-15; T 4, p 16
	US 5346691 (EP 570838)	Ex 40, p 7; T 5, p 8
	EP 517104	Ex 1, T 1, pp 4-5; Ex 8, T 2, pp 6-8
30	WO 200149686	Ex 1-5, pp 16-21
	EP 944624	Ex 1+2, pp 13-15
35	EP 933376	Ex 1-15, pp 10-21
	EP 863145	Ex 1-11, pp 12-18
	EP 780382	Ex 1-11, pp 5-7
40	EP 626950	
	EP 1081140	Ex 1-9, pp 11-16
45	WO 9217461	Ex 1-22, pp 10-20
	WO 0168047	Tablas en pp 85-96
	EP 613893	Ex 1-5 + 15, T 1, pp 6-8
50	EP 1064922	Compuestos 1-34, pp 6-14
	EP 1028120	Ex 1-5, pp 5-13
55	EP 1008593	Ex 1-8, pp 4-5
	EP 669323	Ex 1-3, p 5
	EP 1108712	4,5-dimorfolino-3-hidroxipiridazina
60	JP 2000319629	CAS Regno. 80142-49-0, 137215-83-9, 307947-82-6
	EP 420707 B1	Ex 3, p 13 (80142-49-0)
65	US 5635343	
	EP 1167358	

## ES 2 269 955 T3

Además de los absorbedores de UV de triazina descritos en WO 9822447, las formulaciones cosméticas pueden contener también uno o más de un protector de UV, de las siguientes clases de sustancias:

- derivados del ácido p-aminobenzoico, por ejemplo éster 2-etilhexilo del ácido 4-dimetilaminobenzoico;
- derivados del ácido salicílico, por ejemplo éster 2-etilhexilo del ácido salicílico,
- derivados de la benzofenona, por ejemplo 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona y su derivado ácido 5-sulfónico;
- derivados del dibenzoilmetano, por ejemplo la 1-(4-terc-butilfenil)-3-(4-metoxifenil)propano-1,3-diona;
- difenilacrilatos, por ejemplo 2-etilhexil 2-ciano-3,3-difenilacrilato, y 3-(benzofuranil) 2-cianoacrilato;
- ácido 3-imidazol-4-ilacrílico y ésteres;
- derivados de benzofurano, especialmente los derivados del 2-(p-aminofenil)benzofurano, descritos en las patentes EP-A-582 189, US-A-5 338 539, US-A-5 518 713 y EP-A-613 893;
- absorbedores poliméricos de UV, por ejemplo los derivados del malonato de bencilideno descritos en la patente EP-A-709 080;
- derivados del ácido cinámico, por ejemplo el éster 2-etilhexilo del ácido 4-metoxicinámico y el éster isoamil o derivados del ácido cinámico descritos en las patentes US-A-5 601 811 y WO 97/00851;
- derivados de alcánfor, por ejemplo 3-(4'-metil)bencilideno-bornan-2-ona, 3-bencilideno-bornan-2-ona, polímero de N-[2(y 4)-2-oxiborn-3-iliden-metil]-bencil] acrilamida, 3-(4'-trimetilamonio)-bencilideno-bornan-2-ona metil sulfato, ácido 3,3'-(1,4-fenilendimetin)-bis(7,7-dimetil-2-oxo-biciclo[2.2.1]heptan-1 metansul-fónico) y sales, 3-(4'-sulfo)benciliden-bornan-2-ona y sales; metosulfato de canforbenzalconio;
- compuestos de hidroxifenil triazina, por ejemplo 2-(4'-metoxifenil)-4,6-bis(2'-hidroxi-4'-n-octiloxifenil)-1,3,5-triazina; 2,4-bis{[4-(3-(2-propiloxi)-2-hidroxi-propiloxi)-2-hidroxi]-fenil}-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina; 2,4-bis{[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxi]-fenil}-6-[4-(2-metoxietil-carboxil)-fenilamino]-1,3,5-triazina; 2,4-bis{[4-(tris(trimetilsililoxi-sililpropiloxi)-2-hidroxi)-fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina; 2,4-bis{[4-(2'-metilpropeniloxi)-2-hidroxi]-fenil}-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina; 2,4-bis{[4(1',1',1',3',5',5',5'-heptametiltrisilil-2'-metil-propiloxi)-2-hidroxi]-fenil}-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina; 2,4-bis{[4(3-(2-propiloxi)-2-hidroxi-propiloxi)-2-hidroxi]-fenil}-6-(4-etilcarboxi)-fenilamino]-1,3,5-triazina;
- compuestos de benzotriazol, por ejemplo 2,2'-metilen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-fenol);
- derivados de trianilino-s-triazina, por ejemplo 2,4,6-trianilina-(p-carbo-2'-etil-1'-oxi)-1,3,5-triazina y los absorbedores de UV descritos en las patentes US-A-5 332 568, EP-A-517 104, EP-A-507 691, WO 93/17002 y EP-A-570 838;
- ácido 2-fenilbenzimidazol-5-sulfónico y sales del mismo;
- mentil o-aminobenzoatos;
- filtros solares físicos revestidos o no, como el dióxido de titanio, óxido de zinc, óxidos de hierro, mica, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>. (revestimientos de superficie: polimetilmetacrilato, meticona (metilhidrogenpolisiloxano CAS 9004-73-3), dimeticona, isopropil titanio triisosteato (CAS 61417-49-0), jabones metálicos como el estearato de magnesio (CAS 4086-70-8), fosfato de perfluoralcohol como el fosfato de fluoralcohol de 9 a 15 átomos de carbono (CAS 74499-44-8; JP 5-86984, JP 4-330007)). El tamaño de la partícula primaria es de una media de 15 nm - 35 nm y el tamaño de la partícula en dispersión está en el margen de 100 nm - 300 nm.
- derivados de aminohidroxi-benzofenona como se describe en las patentes DE 10011317, EP 1133980 y EP 1046391.
- derivados de fenil-benzimidazol como se describe en la patente EP 1167358.
- Los absorbedores de UV descritos en "Sunscreens" ("filtros solares"), eds. N.J. Lowe, N.A. Shaath, Marcel Dekker, Inc., Nueva York y Basilea o en Cosmetics & Toiletries ("Cosméticos y perfumes") (107), 50ff (1992) pueden también emplearse como sustancias adicionales protectoras de UV.

Además de la pirrolidona mencionada más arriba y los compuestos absorbedores de UV, la formulación para protección de UV puede contener otros coadyuvantes como se describe más adelante.

## ES 2 269 955 T3

La formulación para protección de UV puede ser por ejemplo, cremas, geles, lociones, soluciones alcohólicas e hidroalcohólicas, emulsiones, composiciones de ceras/grasas, preparaciones en barras, polvos o ungüentos.

5 *Emulsiones que contienen agua y aceite.* Como emulsiones que contienen agua y aceite (p. ej., emulsiones o microemulsiones W/O, O/W, O/W/O y W/O/W) la formulación para protección de UV contiene de 0,1% en peso hasta 10% en peso de por lo menos un compuesto de fórmula (I) y, por ejemplo, de 0,1% en peso a 30% en peso, de preferencia de 0,1% en peso a 15% en peso y especialmente, de 0,5% en peso a 10% en peso, basado sobre el peso total de la composición, de o uno o más absorbedores de UV, de 1% en peso a 60% en peso, especialmente de 5% en peso a 50% en peso y de preferencia de 10% en peso a 35% en peso, basado sobre el peso total de la composición, de por lo menos un componente oleoso, de 0% en peso a 30% en peso, especialmente de 1% en peso a 30% en peso y de preferencia de 4% en peso a 20% en peso, basado sobre el peso total de la composición, de por lo menos un emulsionante, de 10% en peso a 90% en peso, especialmente de 30% en peso a 90% en peso, basado sobre el total del peso de la composición, de agua, y de 0% en peso a 88,9% en peso, especialmente de 1% en peso a 50% en peso, de otros coadyuvantes cosméticamente aceptables.

15 La fase oleosa puede escogerse de los siguientes grupos de sustancias sin limitar la clase de ingrediente lipofílico a estas sustancias:

20 *Alcoholes grasos:* Alcoholes de Guerbet basados en alcoholes grasos de 6 a 18, de preferencia de 8 a 10 átomos de carbono, incluyendo el cetil alcohol, estearil alcohol, cetearil alcohol, oleil alcohol, octildodecanol, benzoato de alcoholes de 12 a 15 átomos de carbono, lanolin alcohol acetilado, etc.

25 *Esteres de ácidos grasos:* ésteres de ácidos grasos lineales de 6 a 24 átomos de carbono con alcoholes lineales de 3 a 24 átomos de carbono, ésteres de ácidos carboxílicos ramificados de 6 a 13 átomos de carbono con alcoholes grasos lineales de 6 a 24 átomos de carbono, ésteres de ácidos grasos lineales de 6 a 24 átomos de carbono con alcoholes ramificados, especialmente el 2-etilhexanol, ésteres de ácidos hidroxicarboxílicos con alcoholes grasos lineales o ramificados de 6 a 22, especialmente dioctil malatos, ésteres de ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polihídricos (por ejemplo propilenglicol, diol dímero o triol trímero) y/o alcoholes Guerbet, por ejemplo ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido petroselinico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido elaeostearico, ácido araquídico, ácido gadoleico, ácido behénico y ácido erúxico y mezclas de grado técnico de los mismos (obtenidas, por ejemplo, en la separación por prensado de grasas y aceites naturales, en la reducción de aldehídos a partir de la oxosíntesis de Roelen o en la dimerización de ácidos grasos no saturados) con alcoholes, por ejemplo, alcohol isopropílico, alcohol caproico, alcohol caprílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol cáprico, alcohol laurílico, alcohol isotridecílico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, alcohol palmoleílico, alcohol estearílico, alcohol isostearílico, alcohol oleílico, alcohol elaidílico, alcohol petroselinílico, alcohol linólico, alcohol linolénico, alcohol elaeostearílico, alcohol araquídico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol erucílico, alcohol brasidílico y mezclas de grado técnico de los mismos (obtenida, por ejemplo, en la hidrogenación a alta presión de los ésteres metílicos de grado técnico basados en grasas y aceites o aldehídos de la oxo síntesis de Roelen y como fracciones de monómero en la dimerización de alcoholes grasos no saturados.

35 Ejemplos de dichos ésteres de aceites son el isopropilmiristato, isopropilpalmitato, isopropilestearato, isopropilisoestearato, isopropiloleato, n-butilestearato, n-hexillaurato, n-decilooleato, isoocilestearato, isononilestearato, isononilisononanoato, 2-etilhexilpalmitato, 2-hexillaurato, 2-hexildecilestearato, 2-octildodeciloalmitato, oleiloleato, oleilerucato, eruciloleato, erucilerucato, cetearil octanoato, cetil palmitato, cetil estearato, cetil oleato, cetil behenato, cetil acetato, miristil miristato, miristil behenato, miristil oleato, miristil estearato, miristil palmitato, miristil lactato, propilenglicol dicaprilato/caprato, estearil heptanoato, diisostearil malato, octil hidroxiestearato, etc.

45 Otros componentes de aceites que pueden emplearse son los ésteres de ácidos dicarboxílicos, tales como el dietilhexil 2,6-naftalato, di-n-butil adipato, di(2-etilhexil)-adipato, di(2-etilhexil)-succinato y diisotrideciloalato, y también diol ésteres, tales como el etilenglicol dioleato, etilenglicol diisotridecanoato, propilenglicol di(2-etilhexanoato), propilenglicol diisoestearato, propilenglicol dipelargonato, butanodiol diisoestearato y neopentilglicol dicaprilato. Ésteres de alcoholes grasos de 6 a 24 átomos de carbono y/o alcoholes de Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, saturados y/o no saturados, especialmente ácido benzoico, ésteres de ácidos dicarboxílicos de 2 a 12 átomos de carbono con alcoholes lineales o ramificados de 1 a 22 átomos de carbono o polioles de 2 a 10 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo.

50 Triglicéridos naturales o sintéticos incluyendo los gliceril ésteres y derivados. Di- o triglicéridos, basados en ácidos grasos de 6 a 18 átomos de carbono, modificados por reacción con otros alcoholes (trigliceride caprílico/cáprico, glicéridos de germen de trigo, etc.). Esteres de ácidos grasos de poliglicerina (poligliceril-n tales como el poligliceril-4 caprato, poligliceril-2 isoestearato, etc. ó aceite de ricino, aceite vegetal hidrogenado, aceite de almendras dulces, aceite de germen de trigo, aceite de sésamo, aceite de semilla de algodón hidrogenado, aceite de coco, aceite de aguacate, aceite de trigo, aceite de ricino hidrogenado, manteca de shea, manteca de cacao, aceite de soja, aceite de visón, aceite de girasol, aceite de la flor del azafrán, aceite de nuez de macadamia, aceite de oliva, sebo hidrogenado, aceite de almendra de albaricoque, aceite de avellana, aceite de borrajas, etc.

65 Ceras incluyendo ésteres de ácidos y alcoholes de cadena larga así como compuestos con propiedades similares a las ceras, p. ej., cera carnauba, cera de abejas (blanca o amarilla), cera de lanolina, cera de candelilla, ozoquerita, cera

## ES 2 269 955 T3

del Japón, cera de parafina, cera microcristalina, ceresina, cera de ésteres de cetearilo, cera de abejas sintética, etc. También ceras hidrofílicas como el alcohol cetearílico o glicéridos parciales.

5 Ceras de brillo perlífero: ésteres de iquilenglicol especialmente diestearato de etilenglicol distearato; alcanolamidas de ácido graso, especialmente la dietanolamida de ácidos grasos de coco; glicéridos parciales, especialmente el monoglicérido de ácido esteárico; ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes, sin substituir o hidroxisustituidos con alcoholes grasos de 6 a 22 átomos de carbono, especialmente ésteres de cadena larga de ácido tartárico; sustancias grasas, por ejemplo alcoholes grasos, cetonas grasas, aldehídos grasos, éteres grasos y carbonatos grasos, que tienen en total por lo menos 24 átomos de carbono, especialmente laurona y éter diestearílico; ácidos grasos tales como el  
10 ácido esteárico, ácido hidroxisteárico o ácido behénico, productos para la apertura de anillos de epóxidos de olefina de 12 a 22 átomos de carbono con alcoholes grasos de 12 a 22 átomos de carbono y/o polioles de 2 a 15 átomos de carbono y de 2 a 10 grupos hidroxilo, y mezclas de los mismos.

15 *Aceites de hidrocarburos*: aceite mineral (ligero o pesado), vaselina (amarilla o blanca), cera microcristalina, compuestos parafínicos e isoparafínicos, moléculas isoparafínicas hidrogenadas como polidecenos, y polibuteno, poliisobuteno hidrogenado, escualeno, isohexadecano, isododecano y otros del reino vegetal y animal.

20 *Siliconas o siloxanos* (polisiloxanos organosustituidos): dimetilpolisiloxanos, metilfenilpolisiloxanos, siliconas cíclicas, y también compuestos de silicona modificados con amino, ácidos grasos, alcoholes, poliéteres, epoxi, flúor, glicósidos y/o alquilo, los cuales a temperatura ambiente pueden estar en forma líquida o resinosa. Polisiloxanos lineales: dimeticona tal como Dow Corning® 200 fluida, Mirasil® DM (Rhodia), dimeticonol. Fluidos de silicona cíclica: ciclopentasiloxanos volátiles tales como Dow Corning® 345 fluido, Silbione® grado, Abil® grado. Feniltrimeticona; Dow Corning® 556 fluido. También son adecuados simeticonas, las cuales son mezclas de dimeticonas con una longitud media de cadena de 200 a 300 unidades de dimetilsiloxano con silicatos hidrogenados. Puede encontrarse  
25 además, un detallado estudio por Todd *et al.* de siliconas volátiles adecuadas, en *Cosm. Tiol.* 91, 27 (1976).

Es también adecuado emplear compuestos organopolisiloxanos no volátiles como se describe por ejemplo en la patente WO 94/21224. Dichos compuestos aumentan las propiedades de descomplicación, suavidad y sujeción. De preferencia, los compuestos de organopolisiloxano son organopolisiloxanos no volátiles escogidos de polialquilsiloxanos, poliariilsiloxanos, polialquilarilsiloxanos, gomas de silicona y resinas o polisiloxanos organomodificados, con la excepción de polisiloxanos llevando grupos polietileno xilo y/o polipropileno xilo o carboxilato o bisulfito.

30 Los organopolisiloxanos son aceites organopolisiloxanos no volátiles o goma organopolisiloxano o soluciones de resina orgánica o alternativamente emulsiones o microemulsiones que contienen esos organopolisiloxanos.

35 Ejemplo de dichos compuestos organopolisiloxanos no volátiles son los polialquilsiloxanos, principalmente polidimetilsiloxanos lineales: o bien

40 conteniendo grupos finales trimetilsililo, tales como por ejemplo, y sin implicar una limitación, aceites Silbione de la serie 70047 comercializados por Rhône-Poulenc, aceite 47 V 500.000 de Rhône-Poulenc, o cierto Viscasil® de General Electric, o

conteniendo grupos finales trihidroxisililo, tales como los aceites de la serie 48 V de Rhône-Poulenc.

45 Pueden también mencionarse, en esta clase de polialquilsiloxanos, los polialquilsiloxanos vendidos por la compañía Gold-schmidt con los nombres de Abilwax® 9800 y Abilwax® 9801, los cuales son polialquilsiloxanos de 1 a 20 átomos de carbono.

50 Puede también mencionarse entre los polialquilarilsiloxanos, de polidimetilfenilsiloxanos o polidimetildifenilsiloxanos lineales y/o ramificados, con una viscosidad de  $10^{-5}$  a  $5.10^{-2}$   $m^2s^{-1}$  a 25°C, tales como, por ejemplo:

aceite Rhodorsil® 763 de Rhône-Poulenc,

55 aceites de silicona de la serie 70641 de Rhône-Poulenc, tales como los aceites de silicona 70641 V 30 y 70641 V 200 de Rhône-Poulenc,

el producto DC 556 Cosmetic Grad Fluid de Dow Corning,

60 siliconas de la serie PK de Bayer, tales como la PK20,

siliconas de las series PN y PH de Bayer, tales como PN 1000 y PH 1000,

65 ciertos aceites de la serie SF de General Electric, tales como los aceites SF 1250, SF 1265, SF 1154 y SF 1023, 618 V 25000 de Rhône-Poulenc.

Las gomas de silicona de acuerdo con la presente invención son polidiorganosiloxanos con una alta masa molecular entre 200.000 y 1.000.000, empleada sola o como una mezcla en un disolvente escogido de aceites polidimetilsiloxanos

## ES 2 269 955 T3

(PDMS), aceites de polifenilmetilsiloxano (PPMS), isoparafinas, cloruro de metileno, pentano, dodecano, tridecano, tetradecano o sus mezclas.

Deben mencionarse por ejemplo, los siguientes compuestos:

5 polidimetilsiloxano, opcionalmente hidroxilado en el extremo de la cadena,

poli[(dimetilsiloxano)/(metilvinilsiloxano)],

10 poli[(dimetilsiloxano)/(difenilsiloxano)],

poli[(dimetilsiloxano)/(fenilmetilsiloxano)],

15 poli[(dimetilsiloxano)/(difenilsiloxano)/(metilvinilsiloxano)],

Deben mencionarse, por ejemplo, sin que ello implique una limitación, las siguientes mezclas:

1) las mezclas formadas a partir de un polidimetilsiloxano hidroxilado en el extremo de la cadena (dimeticonol de acuerdo con la nomenclatura CTFA) y a partir de un polidimetilsiloxano cíclico (ciclometicona de acuerdo con la nomenclatura CTFA), tal como el producto Q2 1401 vendido por la compañía Dow Corning;

2) las mezclas formadas a partir de una goma polidimetilsiloxano con una silicona cíclica, tal como el producto SF 1214 Silicone Fluid de General Electric, el cual es una goma SE 30 con un p.m. de 500.000 disuelta en SF 1202 Silicone Fluid (decametilciclopentasiloxano);

3) las mezclas de dos PDMS de diferentes viscosidades, en particular de una goma PDMS y de un aceite PDMS, tal como los productos SF 1236 y CF 1241 de la compañía General Electric. EL producto SF 1236 es la mezcla de una goma SE 30 definida más arriba con una viscosidad de  $20 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , y de un aceite SF 96, con una viscosidad de  $5.10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (15% de goma SE 30 y 85% de aceite SF 96).

30 El producto CF 1241 es la mezcla de una goma SE 30 (33%) y de un PDMS (67%) con una viscosidad de  $10^{-3} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ .

35 Las resinas de organopolisiloxano que pueden emplearse de acuerdo con la invención son sistemas siloxano reticulados conteniendo las unidades  $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ ,  $\text{R}\text{SiO}_{3/2}$  y  $\text{SiO}_{4/2}$  en los cuales R representa un grupo hidrocarburo con 1 a 6 átomos de carbono o un grupo fenilo. Los productos particularmente preferidos entre éstos son aquellos en los cuales R significa un radical alquilo inferior o un radical fenilo.

40 Debe mencionarse entre estas resinas, el producto vendido con el nombre de Dow Corning 593 ó aquellos vendidos con el nombre de Silicone Fluid SS 4230 y SS 4267 por la compañía General Electric y los cuales son "dime-til/trimetilpolisiloxano".

45 Las siliconas organomodificadas de acuerdo con la presente invención son siliconas como se ha definido más arriba, que contienen en su estructura general, uno o un número de grupos organofuncionales directamente unidos a la cadena de siloxano o unidos vía un radical hidrocarburo.

Deben mencionarse por ejemplo, las siliconas que contienen:

50 a) grupos fluorados tales como los trifluoralquilos como por ejemplo, los vendidos por la compañía General Electric con los nombres de "FF 150 Fluorosilicone Fluid" ó por la compañía Shin Etsu con los nombres de X-22-819, X-22-820, X-22-821 y X-22-822;

55 b) grupos hidroxiamino, tales como los descritos en la solicitud de la patente europea EP 342834 y en particular la silicona vendida por la compañía Dow Corning con el nombre de Q2-8413;

c) grupos tiol, como en las siliconas X 2-8360 de Dow Corning ó GP 72A y GP 71 de Genesee;

60 d) grupos amino substituidos o sin substituir como en la GP4 Silicone Fluid de Genesee, GP 7100 de Genesee, Q2 8220 de Dow Corning, AFL 40 de Union Carbide o la silicona conocida como "Amodimethicone" en el diccionario CTFA;

e) grupos hidroxilados tales como los poliorganosiloxanos conteniendo grupos hidroxialquilo y en particular grupos funcionales  $\gamma$ -hidroxipropilo descritos en la solicitud de patente francesa n° FR-8516334;

65 f) grupos alcoxilados, como en el copolímero de silicona F 755 de SWS Silicones y los productos Abilwax® 2428, Abilwax® 2434 y Abilwax® 2440 de la compañía Goldschmidt;

## ES 2 269 955 T3

g) grupos aciloxialquilo, tales como, por ejemplo, los poliorganopolisiloxanos descritos en la solicitud de patente francesa n° 88 17433, y en particular grupos  $\gamma$ -estearoiloxipropilo;

5 h) grupos amonio cuaternario como en los productos X2 8108 y X2 8109 ó el producto Abil® K 3270 de la compañía Goldschmidt;

i) grupos anfóteros o de betaína, tales como en el producto vendido por la compañía Goldschmidt con el nombre Abil® B 9950;

10 Los poliorganosiloxanos están presentes en composición, de preferencia en composiciones para el cuidado personal en una proporción hasta el 50% en peso, basado sobre el peso total de la composición. De preferencia, los poliorganosiloxanos están presentes del 0,2 al 50% en peso, con mayor preferencia del 1 al 30% en peso, basado sobre el peso total de la composición.

15 *Aceites fluorados o perfluorados*: perfluorhexano, dimetilciclohexano, etilciclopentano (grados Flutec®), poliperfluormetilisopropil éter (grados Fomblin®). Los componentes de aceite pueden emplearse en una cantidad por ejemplo, del 1% en peso al 60% en peso, especialmente del 5% en peso al 50% en peso y de preferencia del 10% en peso al 35% en peso, basado sobre el peso total de la composición.

20 *Emulsionantes*. Puede emplearse cualquier emulsionante de uso convencional para las composiciones. Los sistemas de emulsionantes pueden comprender por ejemplo:

25 *Ácidos carboxílicos y sus sales*: jabón alcalino de sodio, potasio y amonio, jabón metálico de calcio o magnesio, jabón de bases orgánicas tales como el ácido láurico, palmítico, esteárico y oleico, etc.

*Alquil fosfatos o ésteres del ácido fosfórico*: fosfato ácido, fosfato de dietanolamina, cetil fosfato de potasio.

30 *Ácidos carboxílicos etoxilados o ésteres de polietilenglicol (acilatos PEG-n)*. Alcoholes grasos lineales con 8 a 22 átomos de carbono, ramificados de 2 a 30 moles de óxido de etileno y/o de 0 a 5 moles de óxido de propileno con ácidos grasos con 12 a 22 átomos de carbono y con alquifenoles de 8 a 15 átomos de carbono en el grupo alquilo. Alcoholes grasos poliglicoléteres tales como el Laureth-n, Cetareth-n, Steareth-n, Oleth-n. Ácidos grasos poliglicoléteres tales como el estearato de PEG-n, oleato de PEG-n, cocoato de PEG-n.

35 *Monoglicéridos y ésteres de polioles*: ácidos grasos de 12 a 22 átomos de carbono, mono y diésteres de productos de adición de 1 a 30 moles de óxido de etileno con polioles.

40 *Esteres de ácidos grasos y poliglicerol* tales como el monoestearato de glicerol, 3-diioestearatos de diioestearoil poliglicerilo, 3-diioestearatos de poliglicerilo, diioestearatos de triglicerilo, 2-sesquioestearatos de poliglicerilo ó dimeratos de poliglicerilo. Mezclas de compuestos de una pluralidad de aquellas clases de sustancias son también adecuadas. Poliglicolésteres de ácido graso tales como el monoestearato de dietilenglicol, ésteres de ácido graso y polietilenglicol, ésteres de ácido graso y sacarosa tales como los ésteres Sucro, ésteres de glicerina y sacarosa tales como los glicéridos Sucro.

45 *Esteres de ácido graso polietoxilados de sorbitano*: mono y diésteres de sorbitano de ácidos grasos saturados e insaturados de 6 a 22 átomos de carbono y productos de adición de óxido de etileno.

*Series de polisorbiton, ésteres de sorbitano* tales como el sesquioestearato, sorbitano, PEG-(6)-isoestearato de sorbitano, laurato de PEG-(10)-sorbitano, PEG-17-dioleato de sorbitano.

50 *Derivados de glucosa*: monoalquilo de 8 a 22 átomos de carbono y oligo-glicósidos y análogos etoxilados siendo la glucosa preferida como componente azúcar. Emulsionantes O/W tales como el Gluceth-20 sesquiestearato de metilo, estearato de sorbitano/cocoato de sucrosa, sesquiestearato de metil glucosa, cetearil alcohol/cetearil glucosido. Emulsionantes W/O tales como el dioleato de metil glucosa/isoestearato de metil glucosa.

55 *Derivados de sulfatos y sulfonatos*: dialquilsulfo-succinatos (DOSS: succinato de dioctilo), alquil lauril sulfonato, parafinas sulfonadas lineales, sulfonato de tetra-propileno sulfonado, lauril sulfatos de sodio, lauril sulfatos de amonio y etanolamina, lauril éter sulfatos, laureth sulfatos de sodio, sulfosuccinatos, acetil isotionatos, sulfatos de alcanolamina tales como taurinas, metil taurinas, sulfatos de imidazol.

60 *Derivados de amina*: sales de amina, aminas etoxiladas tales como el óxido de amina, con cadenas conteniendo un heterociclo tal como alquil imidazolininas, derivados de piridina, isoquinoleínas, cloruro de cetil piridinio, bromuro de cetil piridinio, amonio cuaternario tal como bromuro de cetiltrimetilbromuro amonio (CTBA), estearilalconio.

65 *Amidas derivadas de alcanolamidas* tales como la acilamida DEA, amidas etoxiladas, tales como PEG-n acilamida, oxidoamida.

## ES 2 269 955 T3

Copolímeros polisiloxano/polialquilo/poliéter, y derivados: dimeticona, copolioses, copolímero silicona óxido de polietileno, copolímero silicona glicol.

Éteres propoxilados ó POE-n éteres (meroxapoles), polaxámeros o poli(oxietileno)m-bloque-poli(oxipropileno)n-bloque(oxietileno)

Surfactantes iónicos híbridos que llevan por lo menos un grupo amonio cuaternario y por lo menos un grupo carboxilato y/o sulfonato en la molécula. Surfactantes iónicos híbridos que son especialmente adecuados son los llamados betaínas, tales como los glicinatos de N-alkuil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo el glicinato de cocoalquildimetilamonio, glicinatos de N-acilaminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoacilaminopropildimetilamonio, y las 2-alkuil-3-carboximetil-3-hidroxiethylimidazolininas teniendo cada una de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo y también glicinato de cocoacilaminoethylhidroxiethyl-carboximetilglicinato, N-alkuilbetaína, N-alkuilaminobetaínas.

Alquilimidazolininas, alquilopéptidos, lipoaminoácidos

Bases autoemulsionantes (K.F.DePolo - A short textbook of cosmetology ("Un breve libro de texto de cosmetología"), capítulo 8, tabla 8-7, p 250-251):

Bases no iónicas tales como el PEG-6 cera de abejas (y) estearato de PEG-6 (y) 2-isoestearato de poliglicerilo [Apifac], estearato de glicerilo (y) estearato de PEG-100 [Arlacel 165], estearato de PEG-5 glicerilo [Arlatone 983 S], oleato de sorbitano (y) 3-ricinoleato de poliglicerilo [Arlacel 1689], estearato de sorbitano y cocoato de sucrosa [Arlatone 2121], estearato de glicerilo y laureth-23 [Cerasynth 945], cetearil alcohol y ceteth-20 [cera Cetomacrogol], cetearil alcohol y polisorbato 60 y PEG-150 y estearato-20 [Polawax GP 200, Polawax NF], cetearil alcohol y cetearil poliglucósido [Emulgade PL 1618], cetearil alcohol y cetareth-20 (Emulgade 1000NI, Cosmowax), cetearil alcohol y PEG-40 aceite de ricino [Emulgade F Special], cetearil alcohol y PEG-40 aceite de ricino y cetearil sulfato de sodio [Emulgade F], estearil alcohol y Steareth-7 y Steareth-10 [Emulgator E 2155], cetearil alcohol y Steareth-7 y steareth-10 [cera emulsionante U.S.N.F.], estearato de glicerilo y estearato de PEG-75 [Gelot 64], acetato de propilenglicol ceteth-3 [Hetester PCS], acetato de propilenglicol isoceth-3 [Hetester PHA], cetearil alcohol y Ceteth-12 y oleth 12 [cera Lanbriol N-21], estearato de PEG-6 y estearato de PEG-32 [Tefose 1500], estearato de PEG-6 y ceteth-20 y steareth-20 [Tefose 2000], estearato de PEG-6 y ceteth-20 y estearato de glicerilo y steareth-20 [Tefose 2561], estearato de glicerilo y cetareth-20 [Teginacid H, C, X].

Bases aniónicas alcalinas como el estearato SE de PEG-2, estearato de glicerilo SE [Monelgine, Cutina KD], estearato de propilenglicol [Tegin P].

Bases aniónicas ácidas tales como el cetearil alcohol y el cetearil sulfato de sodio [Lanette N, Cutina LE, Crodacol GP], cetearil alcohol y laurilsulfato de sodio [Lanette W], Trilaneth-4 fosfato y estearato de glicol y estearato de PEG-2 [Sedefos 75], estearato de glicerilo y laurilsulfato de sodio [Teginacid Special].

Las bases de ácido catiónico tales como el cetearil alcohol y el bromuro de cetrimonio.

Los emulsionantes pueden emplearse en una cantidad de por ejemplo, del 1% en peso al 30% en peso, especialmente del 4% en peso al 20% en peso y de preferencia del 5% en peso al 10% en peso basado sobre el peso total de la composición.

Cuando se formula en emulsiones OW, la cantidad de preferencia de dicho sistema emulsionante podría representar del 5% al 20% de la fase oleosa.

*Coadyuvantes y aditivos.* La formulación para protección de UV, por ejemplo, cremas, geles, lociones, soluciones alcohólicas e hidroalcohólicas, emulsiones, composiciones cera/grasa, preparaciones en barras, polvos o ungüentos, pueden contener además, como otros coadyuvantes y aditivos, surfactantes suaves, agentes super engrasantes, reguladores de la consistencia, espesantes, polímeros, estabilizantes, ingredientes activos biogénico, ingredientes activos desodorantes, agentes anti caspa, formadores de película, agentes hinchantes, otros factores protectores de la luz UV, anti-oxidantes, agentes hidrotrópicos, preservativos, repelentes de insectos, agentes autobronceadores, solubilizantes, aceites de perfume, colorantes, agentes inhibidores de bacterias y similares.

*Agentes superengrasantes.* Substancias adecuadas para emplear como agentes superengrasantes son, por ejemplo, la lanolina y lecitina y también derivados polietoxilados o acrilados de la lanolina y lecitina, ésteres de polioli y ácidos grasos, monoglicéridos y alcanolamidas de ácido graso, estas últimas actuando simultáneamente como estabilizadores de la espuma.

*Surfactantes.* Ejemplos de surfactantes suaves adecuados, es decir, surfactantes especialmente bien tolerados por la piel, incluyen los éter sulfatos de alcohol graso poliglicol, sulfatos de monoglicéridos, mono y/o dialquil sulfosucinatos, isotionatos de ácido graso, sarcosinatos de ácido graso, tauridas de ácido graso, glutamatos de ácido graso,  $\alpha$ -olefin sulfonatos, ácidos etercarboxílicos, alquil oligoglucósidos, glucamidas de ácido graso, alquilamidobetaínas y/o productos de condensación de proteína ácido graso, este último basado de preferencia sobre proteínas de trigo.

## ES 2 269 955 T3

*Reguladores de la consistencia/espesantes y modificadores de la reología.* Como espesantes y modificadores de la reología, entran en consideración los grupos dióxido de silicio, silicatos de magnesio, silicatos de aluminio, polisacáridos o derivados de los mismos por ejemplo, el ácido hialurónico, goma xantano, guar-guar, agar-agar, algina-  
5 tos, carrageno, gellan, pectinas o celulosa modificada tal como hidroxixelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa. Además, poliacrilatos u homopolímeros de ácidos acrílicos reticulados y poliacrilamidas, p. ej., la gama Carbopol (p. ej., Car-  
bopol tipos 980, 981, 1382, ETD 2001, ETD 2020, Ultrez 10; INCI: Carbomer) o la gama Salcare tal como Salcare  
10 SC80 (copolímero Steareth-10 alil éter/acrilatos), Salcare SC81 (copolímero de acrilatos), Salcare SC91 y Salcare  
AST (copolímero de acrilatos de sodio/PPG-1 trideceth-6), Sepigel 305 (poli-acrilamida/laureth-7), Simulgel NS y  
Simulgel EG (copolímero acrilato de hidroxietilo/acrioldimetil taurato de sodio), Stabilen 30 (polímero reticulado  
10 acrilatos/isodecanoato de vinilo), Pemulen TR-1 (polímero reticulado acrilatos/alquil acrilato de 10 a 30 átomos de  
carbono), Luvigel EM (copolímero de acrilatos de sodio), Aculyn 28 (copolímero acrilatos/Beheneth-25 metacrilato),  
etc.

*Polímeros.* Polímeros catiónicos adecuados son, por ejemplo, los derivados catiónicos de la celulosa, por ejemplo  
15 una hidroximetil celulosa cuaternizada obtenible con el nombre de Polímero JR 400<sup>®</sup> de Amerchol, almidones catióni-  
cos, copolímeros de sales de dialilamonio y acrilamidas, polímeros cuaternizados de vinilpirrolidona/vinil imidazol,  
por ejemplo Luviquat<sup>®</sup> (BASF), productos de condensación de poliglicoles y aminas, polipéptidos cuaternizados de  
colágeno, por ejemplo, laurildimonio hidroxipropil colágeno hidrolizado (Lamequal<sup>®</sup>L/Grünau), polipéptidos de trigo  
20 cuaternizados, polietilenimina, polímeros catiónicos de silicona, por ejemplo, amidometiconas, copolímeros de ácido  
adípico y dimetilaminohidroxipropildietiltriamina (Cartaretin<sup>®</sup>/Sandoz), copolímeros de ácido acrílico con cloruro  
de dimetildialilamonio (Merquat<sup>®</sup> 550/Chemvion), poliaminopoliamidas como se describe, por ejemplo, en la paten-  
te FR-A-2 252 840, y los polímeros reticulados solubles en agua de las mismas, derivados catiónicos de la quitina,  
por ejemplo, de quitosán cuaternario, opcionalmente distribuido como microcristales; productos de condensación de  
25 dihaloalquilos, por ejemplo, dibromobutano, con bisdialquilaminas, por ejemplo, bisdimetilamino-1,3-propano, goma  
guar catiónica, por ejemplo, Jaguar<sup>®</sup> C-17, Jaguar<sup>®</sup> C-16 de Celanese, polímeros de sal de amonio cuaternizados,  
por ejemplo Mirapol<sup>®</sup> A-15, Mirapol<sup>®</sup> AD-1, Mirapol<sup>®</sup> AZ-1 de Miranol. Como polímeros aniónicos, iónico hí-  
bridos, anfóteros y no iónicos, entran en consideración por ejemplo, copolímeros acetato de vinilo/ácido crotonico,  
30 copolímeros vinilpirrolidona/acrilato de vinilo, copolímeros acetato de vinilo/maleato de butilo/ acrilato de isobornilo,  
copolímeros de metil vinil éter/anhídrido maleico, y ésteres de los mismos, ácidos poliacrílicos sin reticular y ácidos  
poliacrílicos reticulados con polioles, copolímeros cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio/acrilato, copolímeros  
octil acrilamida/metilmetacrilato/terc-butilaminoetil metacrilato/ 2-hidroxipropil metacrilato, polivinilpirrolidona, co-  
polímeros vinilpirrolidona/acetato de vinilo, terpolímeros vinilpirrolidona/dimetilaminoetil metacrilato/vinil caprolac-  
tama, y también éteres de celulosa y siliconas opcionalmente derivatizados. Además, pueden emplearse los polímeros  
35 descritos en la patente EP 1093796 (páginas 3-8, parágrafos 17-68).

*Ingredientes activos biogénicos.* Ingredientes activos biogénicos debe entenderse que significa por ejemplo, to-  
coferol, acetato de tocoferol, palmitato de tocoferol, ácido ascórbico, ácido desoxirribonucleico, retinol, bisabolol,  
40 alantoína, fitantriol, pantenol, ácidos AHA, aminoácidos, ceramidas, pseudoceramidas, aceites esenciales, extractos  
vegetales y complejos vitamínicos.

*Ingredientes activos desodorantes.* Como ingredientes activos desodorantes entran en consideración por ejemplo,  
antisudoríferos, por ejemplo clorhidratos de aluminio (ver J. Soc. Cosm. Chem. 24, 281 (1973)). Con la marca re-  
gistrada Locron<sup>®</sup> de Hoechst AG, Frankfurt (FRG), está comercialmente disponible por ejemplo, un clorohidrato de  
45 aluminio que corresponde a la fórmula  $Al_2(OH)_5Cl \times 2,5 H_2O$ , el empleo del cual se prefiere especialmente (ver J.  
Pharm. Pharmacol. 26, 531 (1975)). Junto a los clorhidratos, es también posible emplear hidroxiacetatos de aluminio  
y sales ácidas de aluminio/zirconio. Como otros ingredientes activos desodorantes pueden añadirse inhibidores de la  
esterasa. Dichos inhibidores son de preferencia trialkil citratos, tales como el citrato de trimetilo, citrato de tripro-  
pilo, citrato de triisopropilo, citrato de tributilo y especialmente citrato de trietilo (Hydagen<sup>®</sup> CAT, Henkel KGaA,  
50 Düsseldorf/Alemania), los cuales inhiben la actividad de la enzima y por lo tanto reducen la formación de olor. Otras  
substancias que entran en consideración como inhibidores de la esterasa son los sulfatos o fosfatos de esteroles, por ejem-  
plo, sulfato o fosfato de lanosterol, colesterol, campesterol, estigmasterol y sitosterol, ácidos dicarboxílicos y ésteres  
de los mismos, por ejemplo, ácido glutárico, éster monoetilico del ácido glutárico, éster dietílico del ácido glutárico,  
55 ácido adípico, éster monoetilico del ácido adípico, éster dietílico del ácido adípico, ácido malónico y éster dietílico del  
ácido malónico y ácidos hidroxycarboxílicos y ésteres de los mismos, por ejemplo, ácido cítrico, ácido málico, ácido  
tartárico o éster dietílico del ácido tartárico. Ingredientes activos antibacterianos que actúan sobre la flora de gérmenes  
y matan o inhiben el crecimiento de bacterias de descomposición del sudor, pueden igualmente estar presentes en las  
preparaciones (especialmente en preparaciones para barras). Ejemplos incluyen el quitosán, fenoxietanol y gluconato  
de clorhexidina. 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)-fenol (Irgasan<sup>®</sup>, Ciba Specialty Chemicals Inc.) ha probado también  
60 ser especialmente eficaz.

*Agentes anti-caspa.* Como agentes anti-caspa pueden emplearse por ejemplo, climbazol, octopirox y zinc piritio-  
na. Habituales formadores de película incluyen por ejemplo, quitosán, quitosán microcristalino, quitosán cuaterniza-  
do, polivinilpirrolidona, copolímeros vinilpirrolidona/vinilacetato, polímeros de derivados cuaternarios de la celulosa  
65 conteniendo una alta proporción de ácido acrílico, colágeno, ácido hialurónico y sales de los mismos y compuestos  
similares.

*Antioxidantes.* Además de las substancias primordialmente protectoras de la luz es también posible emplear subs-  
tancias secundariamente protectoras de la luz del tipo antioxidante, que interrumpen la reacción fotoquímica provocada

en la cadena cuando la radiación UV penetra la piel o el cabello. Ejemplos típicos de dichos antioxidantes son los aminoácidos (p. ej., glicina, histidina, tirosina, triptófano) y derivados de los mismos, imidazoles (p. ej., ácido urocánico) y derivados de los mismos, péptidos tales como D,L-carnosina, D-carnosina, L-carnosina y derivados de los mismos (p. ej., anserina), carotinoides, carotenos (p. ej.,  $\beta$ -caroteno,  $\beta$ -caroteno, licopeno) y derivados de los mismos, ácido clorogénico y derivados del mismo, ácido lipoico y derivados del mismo (p. ej., ácido dihidrolipoico), aurotioglicosa, propiltiouracilo y otros tioles (p. ej., tioredoxin, glutatión, cisteína, cistina, cistamina y los ésteres de glicosilo, N-acetil, metilo, etilo, propilo, amilo, butilo, laurilo, palmitoilo, oleilo, linoleilo, colesterilo y glicerilo, de los mismos) y también sales de los mismos, dilauril tiodipropionato, diestearil tiodipropionato, ácido tiodipropiónico y derivados del mismo (ésteres, éteres, péptidos, lípidos, nucleótidos, nucleósidos y sales) y también compuestos de sulfoximina (p. ej., butionina sulfoximinas, homo-cisteína sulfoximina, butionina sulfonas, penta-, hexa-, heptationina sulfoximina), también agentes (metal) quelantes (p. ej.,  $\alpha$ -hidroxiácidos grasos, ácido palmítico, ácido fítico, lactoferrina),  $\alpha$ -hidroxiácidos (p. ej., ácido cítrico, ácido láctico, ácido málico) ácido húmico, ácidos biliares, extractos biliares, bilirrubina, biliverdina, EDTA, EGTA y derivados de los mismos, ácidos grasos no saturados y derivados de los mismos (p. ej., ácido linoléico, ácido linoleico, ácido oleico), ácido fólico y derivados de los mismos, ubiquinona y ubiquinol y derivados de los mismos, vitamina C y derivados (p. ej., palmitato de ascorbilo, fosfato de magnesio ascorbilo, acetato de ascorbilo), tocoferoles y derivados (p. ej., acetato de vitamina E), vitamina A y derivados (p. ej., palmitato de vitamina A) y también benzoato de coniferilo de resina benzoína, ácido rutínico y derivados del mismo,  $\alpha$ -glicosilrutina, ácido ferúlico, furfuralidén glucitol, carnosina, butil hidroxitolueno, butil-hidroxianisol, ácido nordihidroguaiarético, trihidroxibutiro-fenona, ácido úrico y derivados del mismo, manosa y derivados de la misma, superóxido dismutasa, ácido N-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionil]sulfanílico (y sales del mismo, por ejemplo, las sales disódicas), zinc y derivados de mismo (p. ej., ZnO, ZnSO<sub>4</sub>), selenio y derivados del mismo (p. ej., selenio metionina), estilbeno y derivados del mismo (p. ej., óxido de estilbeno, óxido de trans-estilbeno) y los derivados adecuados de acuerdo con la invención (sales, ésteres, éteres, azúcares, nucleótidos, nucleósidos, péptidos y lípidos), de los ingredientes activos mencionados. Pueden también mencionarse los compuestos de HALS (=“aminas inhibidas estabilizadoras de la luz”). La cantidad de anti-oxidantes presente es habitualmente de 0,001% en peso a 30% en peso, de preferencia de 0,01% en peso a 3% en peso, basado sobre el peso del (de los) absorbedor(es) de UV.

*Agentes hidrotropicos.* Para mejorar el comportamiento del flujo es posible también emplear agentes hidrotropicos, por ejemplo, monoalcoholes, dioles o polioles etoxilados y no etoxilados, con un bajo número de átomos de carbono o sus éteres (p. ej., etanol, isopropanol, 1,2-dipropanodiol, propilenglicol, glicerina, etilenglicol, etilenglicol monoetiléter, etilenglicol monobutiléter, propilenglicol monometiléter, propilenglicol monoetiléter, propilenglicol monobutiléter, dietilenglicol monometiléter, dietilenglicol monoetiléter, dietilenglicol monobutiléter y productos similares). Los polioles que entran en consideración para esta finalidad tienen de preferencia de 2 a 15 átomos de carbono y por lo menos dos grupos hidroxilo. Los polioles pueden contener también otros grupos funcionales, especialmente grupos amino, y/o pueden modificarse con nitrógeno. Ejemplos típicos son como sigue: glicerol, alquilenglicoles, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol y también polietilenglicoles con un peso molecular medio de 100 a 1000 daltons; mezclas técnicas de oligoglicerol con un grado intrínseco de condensación de 1,5 a 10, por ejemplo mezclas técnicas de diglicerol con un contenido en diglicerol desde el 40% en peso al 50% en peso; compuestos de metilol, tales como especialmente trimetiloletoano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritrol y dipentaeritrol; alquil-glucósidos inferiores, especialmente los que tienen de 1 a 8 átomos de carbono en el radical alquilo, por ejemplo metil y butil glucósido; alcoholes azúcar de 5 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, sorbitol o manitol; azúcares de 5 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, glucosa o sacarosa; amino azúcares, por ejemplo, la glucamina; dialcohol aminas, tales como la dietanolamina ó el 2-amino-1,3-propanodiol.

*Conservantes y agentes inhibidores de bacterias.* Conservantes adecuados incluyen por ejemplo, metil, etil, propil, butil parabenos, cloruro de benzalconio, 2-bromo-2-nitro-propano-1,3-diol, ácido dehidroacético, diazolidinil urea, 2-dicloro-bencil alcohol, DMDM hidantoína, solución de formaldehído, metildibromoglutanitrilo, fenoxietanol, hidroximetilglicinato de sodio, imidazolidinil urea y triclosan... y otras clases de substancias listadas en la siguiente referencia: K.:F.DePolo - A short textbook of cosmetology (“Un breve libro de texto de cosmetología”), capítulo 7, tabla 7-2, 7-3, 7-4 and 7-5, págs. 210-219.

*Agentes inhibidores de bacterias.* Típicos ejemplos de agentes inhibidores de bacteria son conservantes que tienen una acción específica contra las bacterias gram-positivas tales como el 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil eter, clorhexidina (1,6-di(4-clorofenil-biguanido)hexano) ó TCC (3,4,4'-triclorocarbanilida). Un gran número de substancias aromáticas y aceites etéreos tienen también propiedades antimicrobianas. Ejemplos típicos son los ingredientes activos eugenol, mentol y timol en aceite de clavo, esencia de menta y aceite de timol. Un agente natural desodorante de interés es el terpeno alcohol famesol (3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol), el cual está presente en el aceite de la flor de lima. El monolaurato de glicerina ha probado ser también un agente bacteriostático. La cantidad de agentes inhibidores de bacterias adicionales presentes es habitualmente de 0,1% en peso a 2% en peso, basado sobre el contenido en sólidos de las preparaciones.

*Esencias para perfume.* Deben mencionarse como esencias para perfume las mezclas de substancias aromáticas naturales y/o sintéticas. Substancias aromáticas naturales son, por ejemplo, extractos de flores (lilas, lavanda, rosas, jazmín, neroli, ylang-ylang), de tallos y hojas (geranio, pachulí, petitgrain), del fruto (semilla del anís, coriandro, caraway, enebros), de la piel del fruto (bergamota, limones, naranjas), de raíces (macia, angélica, apio, cardamomo, costus, iris, calmus), de madera (madera de pino, madera de sándalo, madera de guayaco, madera de cedro, madera de rosál), de hierbas y pastos (estragón, pasto limón, salvia, tomillo), de agujas y varillas (abeto, pino, pino de escocia, pino mugo), de resinas y bálsamos (galbano, elemí, benzoína, mirto, incienso, opopónaco). Como materias primas ani-

## ES 2 269 955 T3

males entran también en consideración, por ejemplo la civeta y el castor. Substancias aromáticas sintéticas típicas son por ejemplo, productos del tipo éster, éter, aldehído, cetona, alcohol o hidrocarburo. Compuestos de substancias aromáticas del tipo éster son por ejemplo, acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, acetato de p-terc-butilciclohexilo, acetato de linalilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo, acetato de feniletilo, benzoato de linalilo, formiato de bencilo, glicinato de etilmetilfenilo, propionato de alilciclohexilo, propionato de estiralilo y salicilato de bencilo. Los éteres incluyen, por ejemplo, el bencil etil éter; los aldehídos incluyen por ejemplo, los alcanales lineales de 8 a 18 átomos de hidrocarburo, citral, citronelal, citronelil oxiacetaldehído, ciclamen aldehído, hidroxicitronelal, lilial y bourgeonal; las cetonas incluyen, por ejemplo, las iononas,  $\alpha$ - $\alpha$ -isometilionona y metil cedril cetona; los alcoholes incluyen por ejemplo, anetol, citronelol, eugenol, isoeugenol, geraniol, linalool, fenil etil alcohol y terpinol; y los hidrocarburos incluyen principalmente los terpenos y bálsamos. Es preferible, sin embargo, emplear mezclas de varias substancias aromáticas que en conjunto producen un atractivo olor. Los aceites etéreos de relativamente baja volatilidad, que se emplean principalmente como componentes del aroma, son también adecuados como aceites para dar perfume, p. ej., aceite de salvia, aceite de manzanilla, aceite de clavel, aceite de melisa, aceite de hojas de cinamomo, aceite de la flor de lima, aceite de bayas de enebro, aceite de vetiver, aceite de incienso, aceite de gálbano, aceite de labolanum y aceite de lavandin. Se da preferencia al empleo de aceite de bergamota, dihidromircenol, lilial, liral, citronelol, fenil etil alcohol,  $\alpha$ hexil cinamaldehído, geraniol, bencil acetona, ciclamen aldehído, linalool, boisambrene forte, ambroxan, indol, hediona, sandelice, aceite de limón, aceite de mandarina, aceite de naranja, alil amil glicolato, ciclovertal, aceite de lavandina, aceite de salvia moscatel,  $\alpha$ -damascona, aceite de geranio de bourbon, salicilato de ciclohexilo, vertofix coeur, iso-E-Super, Fixolide NP, evernil, iraldein gamma, ácido fenilacético, acetato de geraniol, acetato de bencilo, óxido rosa, romillat, irotil y floramat, solos o en mezcla entre sí.

*Colorantes.* Pueden emplearse como colorantes las substancias que son apropiadas y permitidas para fines cosméticos, como están resumidas, por ejemplo, en la publicación "Kosmetische Färbemittel" ("Colorantes cosméticos") de la Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft ("Comisión de colorantes de la comunidad alemana de investigaciones"), editorial Chemie, Weinheim, 1984, páginas 81 a 106. Los colorantes se emplean habitualmente en concentraciones del 0,001% en peso al 0,1% en peso basados en el total de la mezcla.

*Otros coadyuvantes.* Es posible además, para la formulación para protección de UV, el contener como coadyuvantes, anti-espumantes tales como siliconas, *estructurantes* como el ácido maleico, *solubilizantes* como el etilenglicol propilenglicol, glicerina o dietilenglicol, opaciantes como el látex, copolímeros estireno/PVP o estireno/acrilamida, agentes complejantes, tales como EDTA, NTA, ácido alanindiácético o ácidos fosfóricos, *propelentes* tales como las mezclas propano/butano, N<sub>2</sub>O, dimetiléter, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ó aire, los llamados componentes copuladores y desarrolladores como los precursores de la tintura por oxidación, agentes reductores, tales como el ácido tioglicólico y derivados del mismo, ácido tioláctico, cisteamina, ácido tiomálico o ácido mercaptoetansulfónico, o agentes oxidantes tales como el peróxido de hidrógeno, bromato de potasio o bromato de sodio.

Entran en consideración como repelentes de insectos, por ejemplo, la N,N-dietil-m-toluidina, 1,2-pentanodiol o el repelente de insectos 3535; son agentes autobronceadores adecuados por ejemplo, dihidroxiacetona y/o eritrolulosa o dihidroxiacetona y/o precursores de la dihidroxi acetona como están descritos en WO 01/85124 y/o eritrolulosa.

*Perlas poliméricas o esferas huecas potenciadores SPF.* La combinación de los absorbentes de UV descritos más arriba con los potenciadores SPF, tales como los ingredientes no activos como el copolímero estireno/acrilatos, perlas de sílice, silicato de magnesio esférico, polvo esférico de poliamida tal como el polímero n-lactama (gama Orgasol<sup>®</sup>, Elf Atochem) polimetilmetacrilatos reticulados (PMMA; Micopearl M305 Seppic), pueden maximizar mejor la protección contra los UV de los productos solares. Los aditivos HoloSphere (Sunsphere<sup>®</sup> ISP, Silica Shell Kobo.) deflecan la radiación y aumentan por lo tanto la longitud efectiva de la huella del fotón (patente EP 0893119). Algunas perlas como se ha mencionado previamente proporcionan una suave sensación durante la pulverización. Además, la actividad óptica de dichas perlas, p. ej., Micopearl M305 puede modular el brillo de la piel eliminando los fenómenos de reflexión e indirectamente pueden dispersar la luz UV. Cuando se formula en emulsiones O/W, la cantidad preferida de dichos potenciadores SPF representa del 1% al 10% de la cantidad total de la emulsión.

*Preparaciones cosméticas o farmacéuticas.* Las formulaciones para protección de UV están contenidas en una amplia variedad de preparaciones cosméticas. Entran en consideración por ejemplo, especialmente las siguientes preparaciones:

- preparaciones para el cuidado de la piel, p. ej., preparaciones para el lavado y preparaciones para la limpieza de la piel, en forma de jabones en forma de un comprimido o en forma líquida, detergentes sin jabón o pastas para lavado,
- preparaciones para el baño, p. ej., preparaciones para baño líquidas (baños de espuma, leches, preparaciones para ducha) o preparaciones para baño sólidas, p. ej., cubos para baño o sales de baño;
- preparaciones para el cuidado de la piel, p. ej., emulsiones para la piel, multiemulsiones o aceites cutáneos;
- preparaciones cosméticas para el cuidado personal, p. ej., maquillaje facial en forma de cremas de día o cremas en polvo, polvo facial (suelto o a presión), rouge o maquillaje con crema, preparados para el cuidado de los ojos, p. ej., preparaciones para el sombreado de los ojos, máscaras, delineadores de los ojos, cremas para ojos o cremas fijadoras para ojos, preparaciones para el cuidado de los labios, p. ej., lápices

## ES 2 269 955 T3

para labios, brillo para labios, lápices para el contorno de los labios, preparaciones para el cuidado de las uñas, tales como barniz para uñas, quita-barnices de uñas, endurecedores de uñas o quita-cutículas;

- 5 - preparaciones para el cuidado de los pies, p. ej., baños de pies, polvos para pies, cremas para pies o bálsamos para pies, desodorantes especiales y antitranspirantes o preparaciones quita-callos;
- preparaciones protectoras de la luz, tales como leches solares, lociones, cremas o aceites, bloqueadores solares o tropicales, preparaciones pre-bronceado o preparaciones post-solares;
- 10 - preparaciones bronceadoras de la piel, p. ej., cremas autobronceadoras;
- preparaciones para despigmentación, p. ej., preparaciones para el blanqueado de la piel o preparaciones para el aclaramiento de la piel;
- 15 - repelentes para insectos, p. ej., aceites repelentes para insectos, lociones, sprays o lápices;
- desodorantes, tales como sprays desodorantes, sprays accionados por bomba, geles desodorantes, lápices o con bola movable;
- 20 - antitranspirantes, p. ej., lápices antitranspirantes, cremas o bolas móviles;
- preparaciones para la limpieza y cuidado para pieles manchadas, p. ej., detergentes sintéticos (sólidos o líquidos), preparaciones para descamado o fregado, o máscaras para descamado;
- 25 - preparaciones para eliminación del pelo en forma química (depilación) p. ej., polvos para depilación, preparaciones líquidas para depilación, preparaciones depilatorias en forma de crema o de pasta, preparaciones depilatorias en forma de gel o espumas en aerosol;
- preparaciones para el afeitado, p. ej. jabón para el afeitado, cremas con espuma para afeitado, cremas sin espuma para el afeitado, espumas y geles, preparaciones pre-afeitado para el afeitado en seco, post-afeitados o lociones para después del afeitado;
- 30 - preparaciones para perfumes, p. ej., fragancias (agua de colonia, agua de toilette, agua de perfume, perfume de toilette, perfume), aceites para perfumes o cremas de perfumes;
- 35 - preparaciones cosméticas para tratamientos del cabello, p. ej., preparaciones para el lavado del cabello en forma de champús y acondicionadores, preparaciones para el cuidado del cabello, p. ej., preparaciones para pretratamiento, tónicos capilares, cremas diseñadoras, geles diseñadores, pomadas, lavados de cabello, packs de tratamiento, tratamientos capilares intensivos, preparaciones para estructuración del cabello, p. ej., preparaciones onduladoras del cabello para el ondulado permanente (ondulado en caliente, ondulado suave, ondulado en frío), preparaciones para el alisado del cabello, preparaciones líquidas para el fijado del cabello, espumas capilares, sprays capilares, preparaciones decolorantes, p. ej., soluciones de peróxido de hidrógeno, champús aclaradores, cremas decolorantes, polvos decolorantes, pastas o aceites decolorantes, colorantes temporales, semipermanentes o permanentes para el cabello, preparaciones que contienen tintes auto oxidantes, o colorantes naturales para el cabello, tales como la henna o manzanilla.
- 40
- 45

*Formas de presentación.* Las formulaciones finales relacionadas pueden existir en una amplia variedad de formas de presentación, por ejemplo:

- 50 - en forma de preparaciones líquidas como W/O, O/W, O/W/O, W/O/W ó emulsión PIT y toda clase de microemulsiones.
- en forma de un gel,
- 55 - en forma de un aceite, una crema, leche o loción,
- en forma de un polvo, una laca, un comprimido o maquillaje,
- en forma de un lápiz,
- 60 - en forma de un spray (spray con gas propulsor o spray accionado con bombas) o un aerosol,
- en forma de una espuma, o
- 65 - en forma de una pasta.

De especial importancia como preparaciones cosméticas para la piel son las preparaciones para protección de la luz, tales como leches solares, lociones, cremas, aceites, bloques antisolares o tropicales, preparaciones prebronceadoras

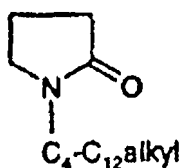
## ES 2 269 955 T3

o preparaciones para después de tomar el sol, también preparaciones bronceadoras de la piel, por ejemplo cremas auto-bronceadoras. De particular interés son las cremas de protección solar, lociones de protección solar, leche de protección solar y preparaciones de protección solar en forma de un spray.

5 Otros ingredientes típicos en dichas formulaciones de protección para UV son los conservantes, agentes bactericidas y bacteriostáticos, perfumes, colorantes, pigmentos, agentes espesantes, agentes humectantes, humectantes, grasas, aceites, ceras u otros ingredientes típicos de formulaciones de cuidado cosmético y personal tal como alcoholes, polialcoholes, polímeros, electrolitos, disolventes orgánicos, derivados de silicona, emolientes, emulsionantes o surfactantes emulsionantes, surfactantes, agentes dispersantes, antioxidantes, anti-irritantes y agentes anti-inflamatorios, etc.

10 Una versión especialmente preferida de la presente invención es una formulación para protección de UV que contiene del 0,1% en peso al 10% en peso, con más preferencia, del 0,5% en peso al 5% en peso, de un compuesto de la siguiente fórmula o una mezcla de los mismos:

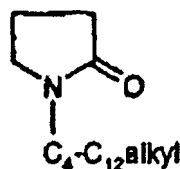
15



25 y del 0,05% en peso al 40% en peso, de preferencia del 0,1% en peso al 20% en peso y especialmente del 0,5% en peso al 10% en peso de un compuesto de fórmula (1) a (16) ó una mezcla de los mismos y de otros coadyuvantes hasta un total del 100% en peso.

30 Otra versión especialmente preferida de la presente invención es una formulación para protección de UV que contiene del 0,05% en peso al 10% en peso, con mayor preferencia del 0,5% en peso al 5% en peso, de un compuesto de la siguiente fórmula o una mezcla de los mismos:

35



45 y del 0,1% en peso al 40% en peso, de preferencia del 0,1% en peso al 20% en peso y especialmente del 0,5% en peso al 10% en peso de un compuesto de fórmula (1) a (16) ó una mezcla de los mismos y hasta el 20% en peso (de preferencia aproximadamente del 2,5 a aproximadamente el 10% en peso) de un compuesto éter o una mezcla de los mismos como se ha definido más arriba y de otros coadyuvantes hasta un total del 100% en peso.

### *Ejemplo de un sistema emulsionante agua/aceite*

- 50 (a) 3,5% en peso de un alquilbenzoato de 12 a 15 átomos de carbono (por ejemplo Tegosoft® TN)
- (b) 1,50% en peso de una cera microcristalina (por ejemplo Permulin® 4200)
- 55 (c) 3,5% en peso de un aceite mineral (por ejemplo parafina)
- (d) 3,5% en peso de isohexadecano
- (e) 2,5% en peso de un absorbedor UV de fórmula (8)
- 60 (f) 5,0% en peso de triglicérido cáprico
- (g) 1,5% en peso de Finsolv® TPP
- (h) 1,0% en peso de caprilil pirrolidona (compuesto de fórmula (I) ó (Ia)
- 65 (i) 0,8% en peso de un aceite de ricino hidrogenado (por ejemplo Tegosoft® CH)

## ES 2 269 955 T3

(j) 3,5% en peso de un PEG-30 dipolihidroxiestearato (por ejemplo Arlancel<sup>®</sup> P135)

(k) 1,5% en peso de un copolímero PEG-22/dodeciliglicol (por ejemplo Elfacos<sup>®</sup> ST37)

5 (l) 4,0% en peso de propilenglicol

(m) 0,7% en peso de MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O

10 (n) 2,0% en peso de glicerina

(o) agua

15 (p) 0,5% en peso de una mezcla de diazolidinil urea y metil paraben y propil paraben y propileno (para Germaben<sup>®</sup> II).

20 Para obtener una suave y amarillenta crema, se mezclan y calientan a 80° las partes (a)-(k). La mezcla se añade a una mezcla conteniendo las partes (l)-(o), la cual se calienta también hasta 80°C. Esta mezcla se homogeneiza durante aproximadamente 10 segundos a 10.000 rpm. Finalmente se añade la parte (p) a la formulación. La formulación para protección de UV tiene una viscosidad de 25000-30000 mPas (medida con un Brookfield DVIII+LV4/ RT/5rpm).

*Ejemplo de un sistema emulsionante aceite/agua*

25 (a) 6,0% en peso de un alquilbenzoato de 12 a 15 átomos de carbono (por ejemplo Tegosoft<sup>®</sup> TN)

(b) 2,0% en peso de triglicérido cáprico

(c) 1,5% en peso de caprilil pirrolidona (compuesto de fórmula (I) ó (Ia))

30 (d) 3,5% en peso de cetearil alcohol/dicetil fosfato/ ceteth-10 fosfato (por ejemplo Crodafos<sup>®</sup> CES)

(e) 7,0% en peso de un absorbedor de UV de fórmula (8)

(f) 2,0% en peso de cetearil octanoato/isopropil miristato (por ejemplo Crodamol<sup>®</sup> CAP)

35 (g) 1,5% en peso de ácido esteárico

(h) 2,5% en peso de estearato de glicerilo

(i) agua

40 (j) 0,2% en peso de copolímero acrilato de sodio y soja de glicina y PPG-1 trideceth-6 (por ejemplo Salcare<sup>®</sup> AST)

(k) 0,15% en peso de una mezcla de diazolidil urea y yodopropinil butilcarbamato (por ejemplo Germali<sup>®</sup>Plus)

45 (l) 3,5% en peso de propilenglicol

(m) 0,15% en peso de hidróxido de sodio.

50 Para obtener una suave y amarillenta crema, se mezclan y calientan a 75° las partes (a)-(h). Se añade agua con una temperatura de 75°C, agitando. Se añade la parte (j) y la mezcla se homogeneiza durante aproximadamente 10 segundos a 10.000 rpm. Finalmente se añaden las partes (k) y (l) a la formulación. La formulación se enfría a temperatura ambiente, agitando. Se ajusta el valor del pH de 6,0 a 6,5 añadiendo la parte (m). La mezcla final se homogeneiza durante aproximadamente 10 segundos a 16000 rpm.

55 La formulación para protección de UV obtenida, tiene una viscosidad de 30000-40000 mPas (medida con un Brookfield DVIII+LV4/RT/5rpm).

*Ejemplo de un sistema emulsionante aceite/agua*

60 (a) 6,0% en peso de un alquilbenzoato de 12 a 15 átomos de carbono (por ejemplo Tegosoft<sup>®</sup> TN)

(b) 2,0% en peso de triglicérido cáprico

65 (c) 1,5% en peso de caprilil pirrolidona (compuesto de fórmula (I) ó (Ia))

(d) 3,5% en peso de cetearil alcohol/dicetil fosfato/ ceteth-10 fosfato (por ejemplo Crodafos<sup>®</sup> CES)

## ES 2 269 955 T3

- (e) 5,0% en peso de un absorbedor de UV de fórmula (8)
- (f) 2,0% en peso de cetearil octanoato/isopropilmiristato (por ejemplo Crodamol® CAP)
- 5 (g) 1,5% en peso de ácido esteárico
- (h) 2,5% en peso de estearato de glicerilo
- (i) agua
- 10 (j) 0,2% en peso de copolímero acrilato de sodio y soja de glicina y PPG-1 trideceth-6 (por ejemplo Salcare® AST)
- 15 (k) 0,15% en peso de una mezcla de diazolidinil urea y yodopropinil butilcarbamato (por ejemplo Germall®-Plus)
- (l) 3,5% en peso de propilenglicol
- 20 (m) 0,15% en peso de hidróxido de sodio.

Para obtener una suave y amarillenta crema, se mezclan y calientan a 75° las partes (a)-(h). Se añade agua con una temperatura de 75°C, agitando. Se añade la parte (j) y la mezcla se homogeneiza durante aproximadamente 10 segundos a 10.000 rpm. Finalmente se añaden las partes (k) y (l) a la formulación. La formulación se enfría a temperatura ambiente, agitando. Se ajusta el valor del pH de 6,0 a 6,5 añadiendo la parte (m). La mezcla final se homogeneiza durante aproximadamente 10 segundos a 16.000 rpm.

La formulación para protección de UV obtenida, tiene una viscosidad de 30000-40000 mPas (medida con un Brookfield DVIII+LV4/RT/5rpm).

### 30 *Ejemplo de un sistema emulsionante agua/aceite*

- (a) 6,0% en peso de un alquilbenzoato de 12 a 15 átomos de carbono (por ejemplo Tegosoft® TN)
- 35 (b) 1,50% en peso de una cera microcristalina (por ejemplo Permulin® 4200)
- (c) 4,0% en peso de un aceite mineral (por ejemplo parafina)
- (d) 4,0% en peso de isohexadecano
- 40 (e) 4,0% en peso de un absorbedor UV de fórmula (8)
- (f) 6,0% en peso de triglicérido cáprico
- 45 (g) 3,5% en peso de diisosteárol poligliceril-3 diiso-estearato (por ejemplo Isolan® PDI)
- (h) 1,5% en peso de caprilil pirrolidona (compuesto de fórmula (I) ó (Ia))
- (i) 0,8% en peso de un aceite de ricino hidrogenado (por ejemplo Tegosoft® CH)
- 50 (j) 4,0% en peso de propilenglicol
- (k) 0,7% en peso de MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O
- (l) 2,0% en peso de glicerina
- 55 (m) agua
- (n) 0,5% en peso de una mezcla de diazolidinil urea y metil paraben y propil paraben y propileno (para Germaben® II).
- 60

Para obtener una suave y amarillenta crema, se mezclan y calientan a 80° las partes (a)-(i). La mezcla se añade a una mezcla conteniendo las partes (j)-(m), la cual se calienta también hasta 80°C. Esta mezcla se homogeneiza durante aproximadamente 10 segundos a 10.000 rpm. Finalmente se añade la parte (l) a la formulación.

65 La formulación para protección de UV obtenida tiene una viscosidad de 25000-30000 mPas (medida con un Brookfield DVIII+LV4/RT/5rpm).

## ES 2 269 955 T3

### Ejemplo de un sistema emulsionante agua/aceite

- (a) 1,50% en peso de una cera microcristalina (por ejemplo Permulgin® 4200)
- 5 (b) 6,0% en peso de un aceite mineral (por ejemplo parafina)
- (c) 3,0% en peso de isohexadecano
- 10 (d) 2,5% en peso de un absorbedor UV de fórmula (8)
- (e) 3,75% en peso de diioestearoil poligliceril-3 diioestearato (por ejemplo Isolan® PDI)
- (f) 1,5% en peso de caprilil pirrolidona (compuesto de fórmula (I) ó (Ia))
- 15 (g) 0,8% en peso de un aceite de ricino hidrogenado (por ejemplo Tegosoft® CH)
- (h) 8,0% en peso de dipropilenglicol dibenzoato
- (i) 4,0% en peso de propilenglicol
- 20 (j) 0,7% en peso de  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
- (k) 2,0% en peso de glicerina
- 25 (l) agua
- (m) 0,5% en peso de una mezcla de diazolidinil urea y metil paraben y propil paraben y propileno (para Germaben® II).

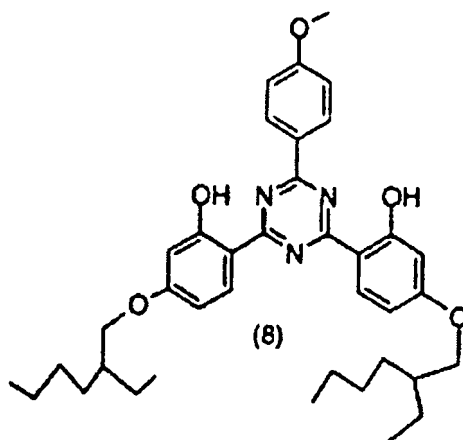
30 Para obtener una suave y amarillenta crema, se mezclan y calientan a 80° las partes (a)-(h). La mezcla se añade a una mezcla conteniendo las partes (i)-(l), la cual se calienta también hasta 80°C. Esta mezcla se homogeneiza durante aproximadamente 10 segundos a 10.000 rpm. Finalmente se añade la parte (m) a la formulación.

35 La formulación para protección de UV obtenida, tiene una viscosidad de 90.000-100.000 mPas (medida con un Brookfield DVIII+LV4/RT/5rpm).

Los siguientes ejemplos ilustran además la presente invención. Las partes y porcentajes que figuran en los mismos están expresados en peso a no ser que se especifique otra cosa.

### 40 Ejemplo 1-5

En los siguientes ejemplos 1-5, han sido preparadas siempre dos formulaciones para protección de UV. En cada formulación se ha empleado un compuesto de la siguiente fórmula



65 como absorbedor de UV.

El primero de cada ejemplo (a) contiene un compuesto de fórmula (I) mientras que el ejemplo (b) no contiene dicho compuesto. Ambas formulaciones han sido almacenadas durante 2 semanas respectivamente durante 1 mes a

## ES 2 269 955 T3

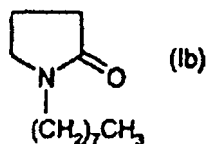
temperatura ambiente. Después de estos períodos, las formulaciones han sido examinadas con el microscopio (con 125 aumentos).

### Ejemplo 1a

5

Se prepara una formulación conteniendo el 4% en peso de un compuesto de acuerdo con la fórmula (8) y el 1,5% en peso de un compuesto de fórmula (Ib)

10



15

### Ejemplo 1b

20

Se prepara una formulación conteniendo el 4% en peso de un compuesto de acuerdo con la fórmula (8).

### Ejemplo 2a

25

Se prepara una formulación conteniendo el 2,5% en peso de un compuesto de acuerdo con la fórmula (8) y el 1,5% en peso de un compuesto de fórmula (Ib).

### Ejemplo 2b

30

Se prepara una formulación conteniendo el 2,5% en peso de un compuesto de acuerdo con la fórmula (8).

### Ejemplo 3a

35

Se prepara una formulación conteniendo el 2,5% en peso de un compuesto de acuerdo con la fórmula (8) y el 1,0% en peso de un compuesto de fórmula (Ib).

### Ejemplo 3b

Se prepara una formulación conteniendo el 2,5% en peso de un compuesto de acuerdo con la fórmula (8).

40

### Ejemplo 4a

Se prepara una formulación conteniendo el 4% en peso de un compuesto de acuerdo con la fórmula (8) y el 1,5% en peso de un compuesto de fórmula (Ib).

45

### Ejemplo 4b

Se prepara una formulación conteniendo el 4% en peso de un compuesto de acuerdo con la fórmula (8).

### Ejemplo 5a

50

Se prepara una formulación conteniendo el 7% en peso de un compuesto de acuerdo con la fórmula (8) y el 1,5% en peso de un compuesto de fórmula (Ib).

### Ejemplo 5b

55

Se prepara una formulación conteniendo el 7% en peso de un compuesto de acuerdo con la fórmula (8).

60

65

# ES 2 269 955 T3

TABLA 1

	<b>Ejemplo</b>	<b>2 semanas</b>	<b>1 mes</b>
5	1a	ninguna cristalización	principio de una débil cristalización
10	1b	cristalización	fuerte cristalización
15	2a	ninguna cristalización	ninguna cristalización
	2b	principio de cristalización	fuerte cristalización
20	3a	ninguna cristalización	ninguna cristalización
	3b	cristalización	fuerte cristalización
25	4a	ninguna cristalización	ninguna cristalización
	4b	cristalización	fuerte cristalización
30	5a	ninguna cristalización	ninguna cristalización
	5b	cristalización	fuerte cristalización

35 Los resultados de estos ensayos de comparación muestran claramente que sin la adición de un compuesto de fórmula (I) la formulación para protección de UV es significativamente menos estable frente a la cristalización.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición de formulación para protección de UV, la cual contiene un compuesto de fórmula (I) ó una mezcla de los mismos.



en donde

20  $R_1$  es alquilo de 6 a 12 átomos de carbono, substituido o sin substituir, y

$R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son independientemente entre sí, hidrógeno; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono substituido o sin substituir.

25 2. Una composición de formulación para protección de UV, de acuerdo con la reivindicación 1, en donde

$R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son independientemente entre sí, hidrógeno; alquilo de 1 a 2 átomos de carbono sin substituir ó alquilo de 1 a 2 átomos de carbono, substituido.

30 3. Una composición de formulación para protección de UV, de acuerdo con la reivindicación 1, en donde

$R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son hidrógeno.

35 4. Una formulación para protección de UV, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, la cual contiene de 0,1% en peso a un 10% en peso de un compuesto de fórmula (I) ó una mezcla de los mismos.

40 5. Una formulación para protección de UV, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, la cual contiene de 0,5% en peso a un 5% en peso de un compuesto de fórmula (I) ó una mezcla de los mismos.

6. Una formulación para protección de UV, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, la cual contiene además un compuesto éter o poliéter ó una mezcla de los mismos.

45 7. Una formulación para protección de UV, de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el éter o poliéter es

(i) A-O-B,

50 en donde A y B son, independientemente entre sí, alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, alquileno de 1 a 4 átomos de carbono-O-alquilo de 1 a 8 átomos de carbono ó alquileno de 1 a 4 átomos de carbono-O-(alquileno de 1 a 4 átomos de carbono-O-)<sub>1-4</sub> alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, en donde los grupos alquilo y alquileno pueden ser lineales o ramificados y opcionalmente substituidos por lo menos con un substituyente del grupo formado por CN, OH, halógeno ó NH<sub>2</sub>;

(ii) un derivado de metoxicinamato; ó

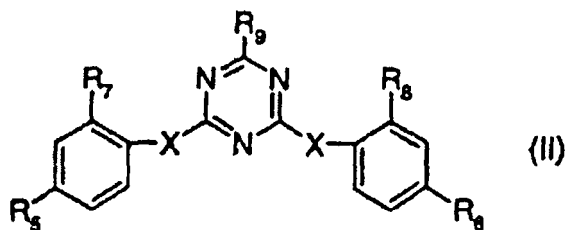
55 (iii) cíclico; ó

(iv) un derivado que contiene silicona,

60 así como mezclas de los mismos.

8. Una formulación para protección de UV, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, la cual contiene por lo menos un compuesto de acuerdo con las fórmulas (II) a (XI)

65



10 en las cuales

X es -NR<sub>10</sub>- ó un enlace directo, en el cual

15 R<sub>10</sub> es hidrógeno; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono ó alquilo de 1 a 4 átomos de carbono sustituido,

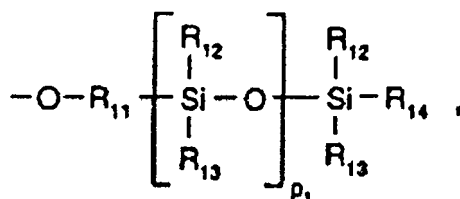
R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>, independientemente entre sí, son Oalquilo de 3 a 18 átomos de carbono; Oalqueno de 2 a 18 átomos de carbono; un radical de fórmula -O-CH<sub>2</sub>-CH(-OH)-CH<sub>2</sub>-O-T<sub>1</sub>; COOalquilo de 3 a 18 átomos de carbono; NR<sub>10</sub>Oalquilo de 3 a 18 átomos de carbono, en donde

20 T<sub>1</sub> es hidrógeno ó alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, y

R<sub>10</sub> es como se ha definido más arriba

25 ó

R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son un radical de fórmula (1a)



40 en la cual

R<sub>11</sub> es un enlace directo; un radical alqueno de 1 a 4 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada, o un radical de fórmula -C<sub>m1</sub>H<sub>2m1</sub>- ó -C<sub>m1</sub>H<sub>2m1</sub>-O-,

45 R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> y R<sub>14</sub>, independientemente entre sí, son alquilo de 1 a 18 átomos de carbono; alcoxilo de 1 a 18 átomos de

carbono o un radical de fórmula

$$\begin{array}{c} R_{15} \\ | \\ -O - \text{Si} - R_{15} \\ | \\ R_{15} \end{array} ,$$

50 R<sub>15</sub> es alquilo de 1 a 5 átomos de carbono,

cada m<sub>1</sub> es independientemente entre sí, 1 a 4,

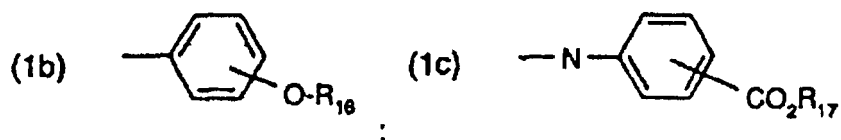
55 p<sub>1</sub> es 0 ó un número de 1 a 5,

R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> son independientemente entre sí, H; OH ó Oalquilo de 1 a 5 átomos de carbono,

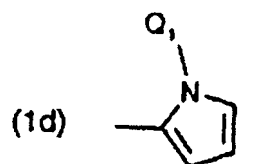
60 R<sub>9</sub> es COOalquilo de 3 a 18 átomos de carbono; NR<sub>10</sub>Oalquilo de 3 a 18 átomos de carbono, en donde

R<sub>10</sub> es como se ha definido más arriba,

65 ó R<sub>9</sub> es un radical de fórmula



o de la fórmula



en donde

R<sub>16</sub> es hidrógeno; alquilo de 1 a 10 átomos de carbono;  $-(CH_2CHR_{18}-O)_{n_1}-R_{17}$  ó un radical de fórmula  $-CH_2-CH(-OH)-CH_2-O-T_1$

R<sub>17</sub> es hidrógeno; M; alquilo de 1 a 5 átomos de carbono o un radical de fórmula  $-(CH_2)_{m_2}-O-T_1$ ,

R<sub>18</sub> es hidrógeno o metilo,

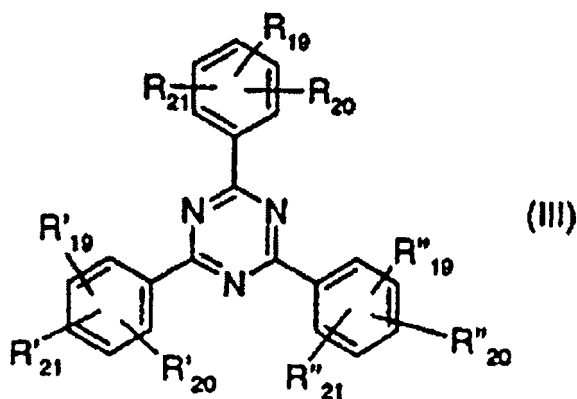
T<sub>1</sub> es hidrógeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono,

Q<sub>1</sub> es alquilo de 1 a 18 átomos de carbono,

M es un catión de un metal,

m<sub>2</sub> es de 1 a 4, y

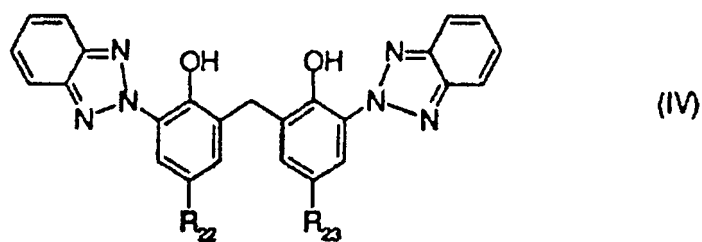
n<sub>1</sub> es 1-16;



en donde

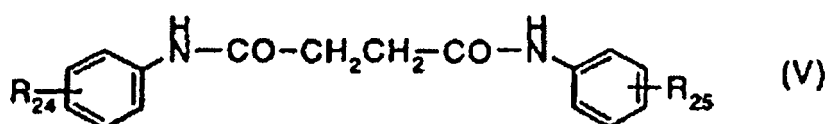
R<sub>19</sub>, R'<sub>19</sub>, R''<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R'<sub>20</sub> y R''<sub>20</sub> son, independientemente entre sí, hidrógeno; hidroxilo; alquilo de 1 a 12 átomos de carbono; Oalquilo de 1 a 12 átomos de carbono; Oalqueno de 2 a 18 átomos de carbono ó Oalqueno de 1 a 4 átomos de carbonofenilo, y

R<sub>21</sub>, R'<sub>21</sub> y R''<sub>21</sub> son independientemente entre sí, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono o alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono;



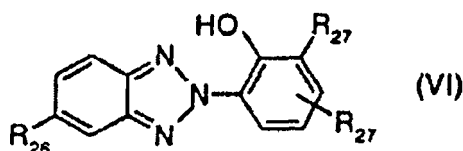
10 en donde

R<sub>22</sub> y R<sub>23</sub> independientemente entre sí, significan alquilo de 1 a 12 átomos de carbono;



20 en la cual

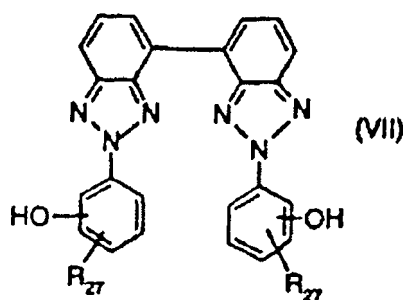
R<sub>24</sub> y R<sub>25</sub> independientemente entre sí, son alquilo de 1 a 18 átomos de carbono o alcoxilo de 1 a 18 átomos de carbono;



30 en la cual

35 R<sub>26</sub> es alquilo de 1 a 18 átomos de carbono o hidrógeno, y

R<sub>27</sub> es alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con fenilo;



45 en la cual R<sub>27</sub> tiene el significado anterior;



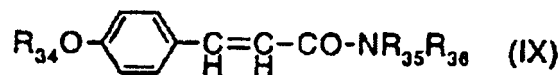
55 en la cual R<sub>28</sub> es alquilo de 1 a 18 átomos de carbono o fenilo sustituido opcionalmente con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados de OH, alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 18 átomos de carbono ó CO-OR<sub>33</sub> en el cual

60 R<sub>33</sub> es alquilo de 1 a 18 átomos de carbono,

R<sub>29</sub>, R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub> y R<sub>32</sub> son los mismos o diferentes y cada uno es alquilo de 1 a 18 átomos de carbono o hidrógeno,

65 Y es N ó O, y

m es 0 ó 1;

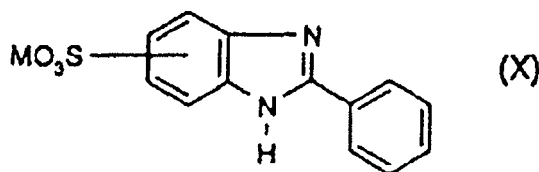


5 en la cual  $R_{34}$  es hidroxilo o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono,

$R_{35}$  es hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y

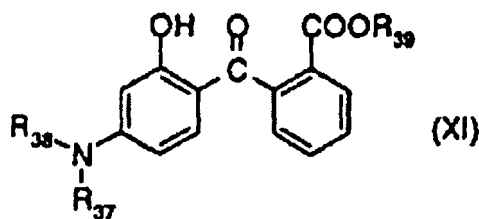
$R_{36}$  es  $-(CONH)_m$ -fenilo, en el cual

10  $m$  tiene el mismo significado anterior, y el grupo fenilo está opcionalmente sustituido con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados de OH, alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 18 átomos de carbono, ó  $COOR_{33}$  en el cual  $R_{33}$  tiene el mismo significado anterior;



20 en donde

25  $M$  es hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalino-térreo o zinc;



35 en donde

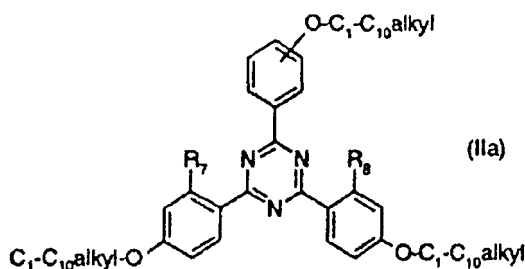
40  $R_{37}$  y  $R_{38}$  significan, independientemente entre sí, otro H; alquilo de 1 a 20 átomos de carbono sin sustituir; alquilo de 1 a 20 átomos de carbono sustituido; cicloalquilo de 3 a 10 átomos de carbono sin sustituir; cicloalquilo de 3 a 10 átomos de carbono sustituido; cicloalqueno de 3 a 10 átomos de carbono sin sustituir ó cicloalqueno de 3 a 10 átomos de carbono sustituido,

45 ó  $R_{37}$  y  $R_{38}$  forman juntamente con el átomo de nitrógeno al cual están unidos un anillo de 5 ó 6 miembros, y

$R_{39}$  significa alquilo de 1 a 20 átomos de carbono sin sustituir o alquilo de 1 a 20 átomos de carbono sustituido.

9. Una formulación para protección de UV de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene por lo menos un compuesto de acuerdo con las fórmulas (II), (III) y/o la fórmula (XI).

50 10. Una formulación para protección de UV de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene por lo menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (IIa)

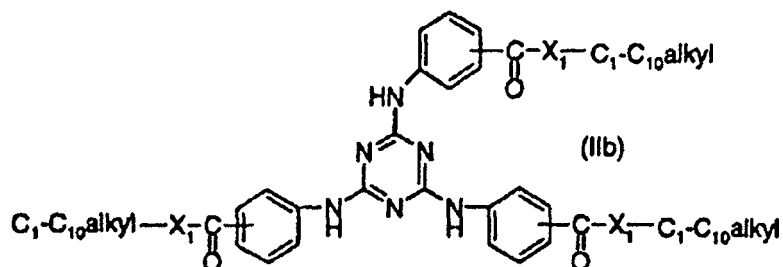


65 en donde,

# ES 2 269 955 T3

R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> son independientemente entre sí, H; OH ó Oalquilo de 1 a 5 átomos de carbono,  
y/o

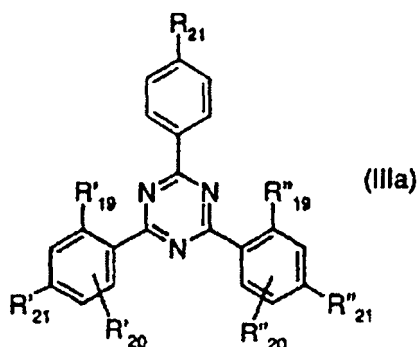
5 por lo menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (IIb)



20 en donde X<sub>1</sub> significa -O- ó -NH-,

y/o

25 por lo menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (IIIa)



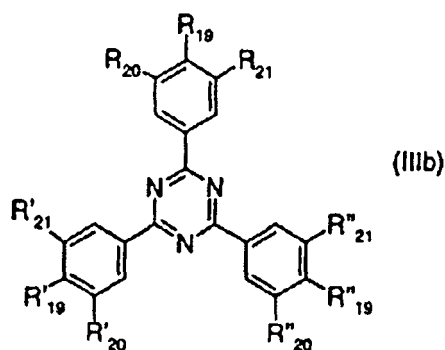
40 en donde

45 R'<sub>19</sub>, R''<sub>19</sub>, R'<sub>20</sub> y R''<sub>20</sub> son independientemente entre sí, hidrógeno; hidroxilo; alquilo de 1 a 12 átomos de carbono ó alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono, y

R<sub>21</sub>, R'<sub>21</sub> y R''<sub>21</sub> son independientemente entre sí, hidroxilo; alquilo de 1 a 12 átomos de carbono ó alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono,

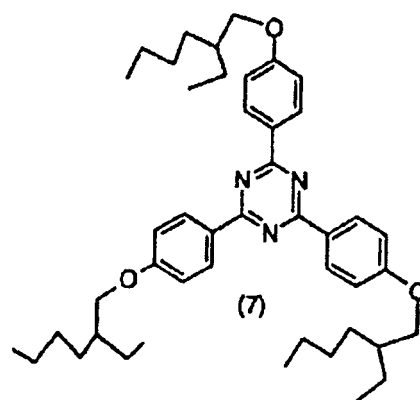
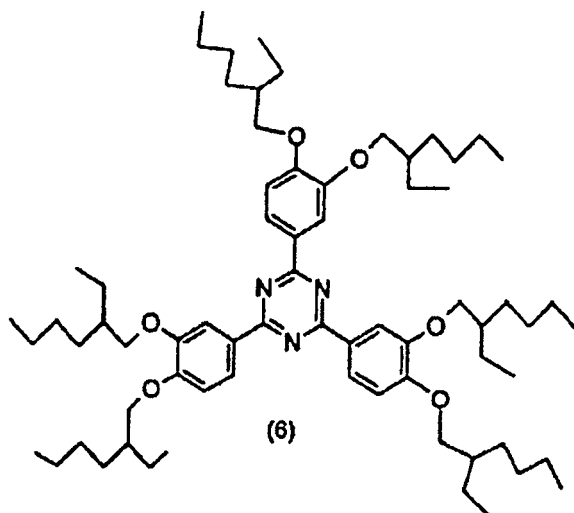
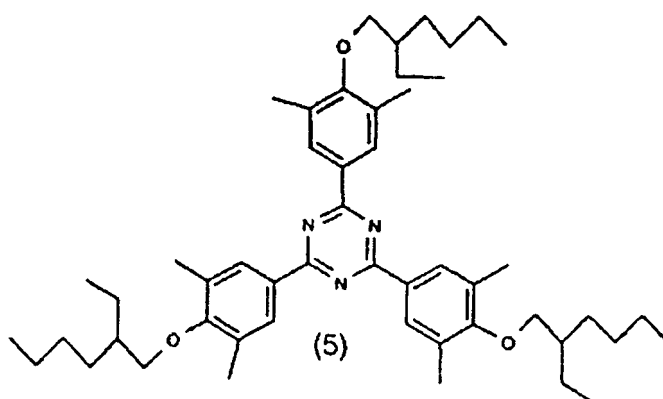
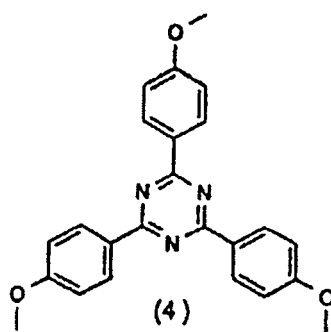
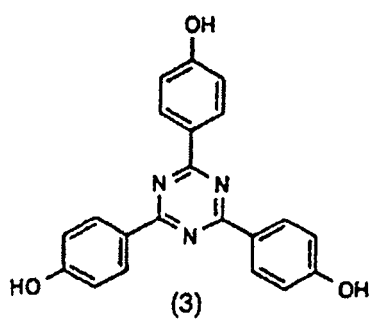
50 y/o

por lo menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (IIIb)





5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65



5

10

15

20

25

30

35

40

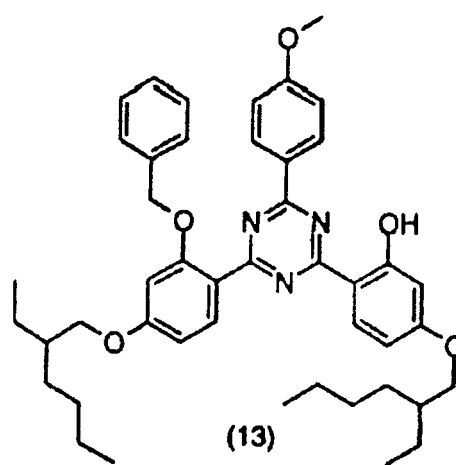
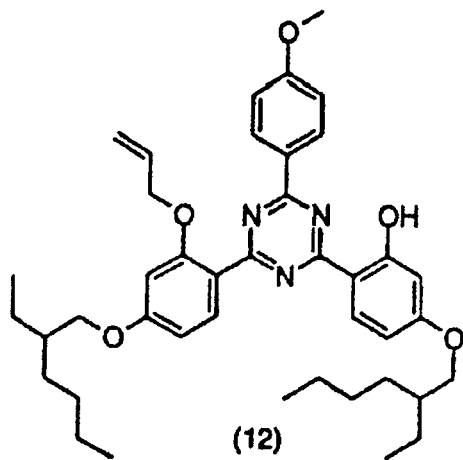
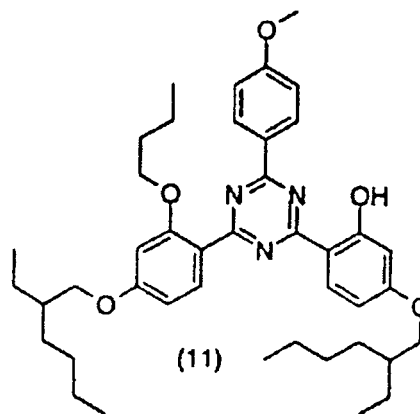
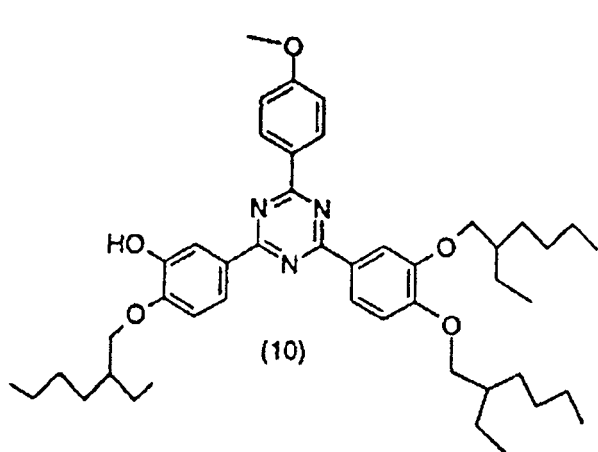
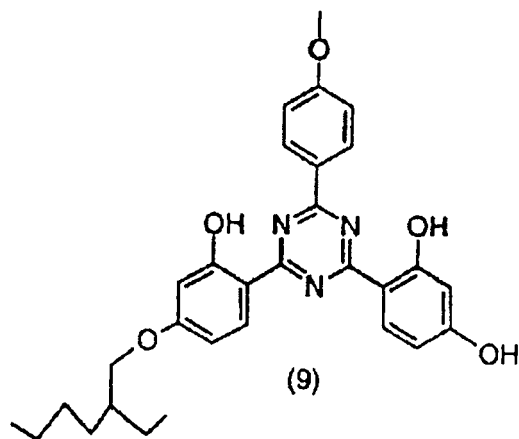
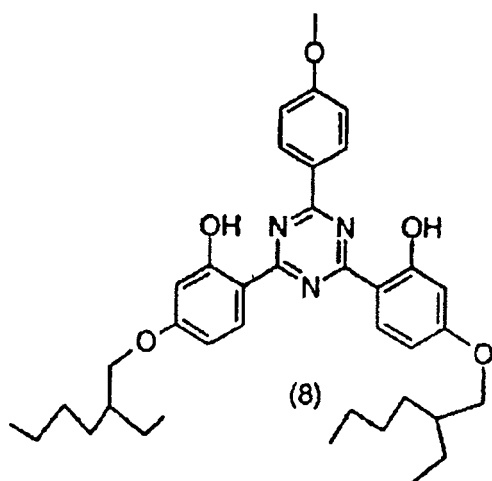
45

50

55

60

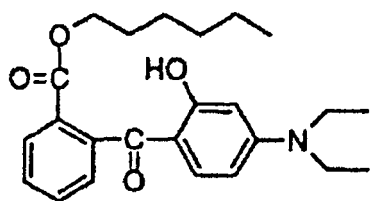
65



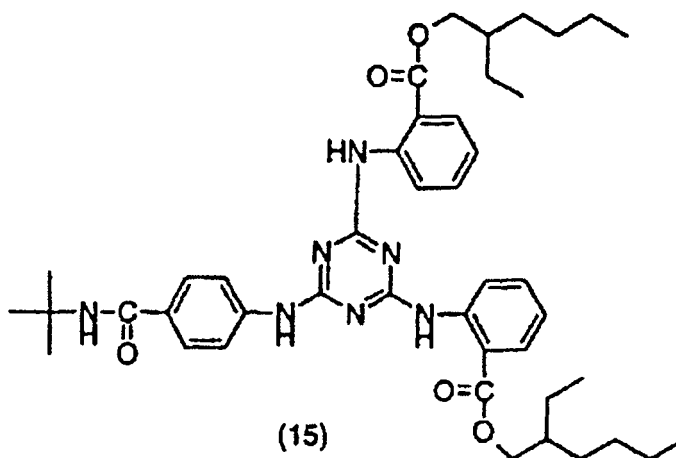
5

10

15



(14)



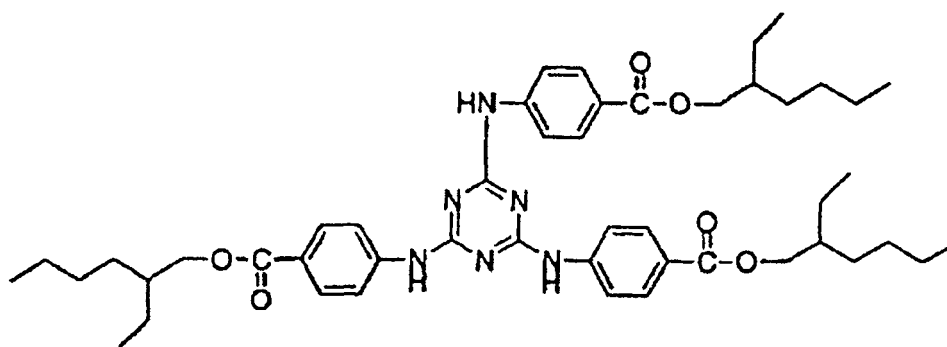
(15)

20

25

30

35



(16)

y de otros coadyuvantes hasta un total de 100% en peso.

40

45

50

55

60

65