



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 203 034** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **A 61 K 7/40, A 61 P 17/16**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2001117859/14, 28.09.2000
(24) Дата начала действия патента: 28.09.2000
(30) Приоритет: 01.10.1999 FR 9912320
(46) Дата публикации: 27.04.2003
(56) Ссылки: SU 1147399 A, 30.03.1985. RU 2111738 C1, 27.05.1998. FR 2679770 A, 05.02.1993. WO 9929293 A, 17.06.1999.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 02.07.2001
(86) Заявка РСТ: FR 00/02688 (28.09.2000)
(87) Публикация РСТ: WO 01/24762 (12.04.2001)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пов. Н.Г.Лебедевой рег.№ 112

(71) Заявитель: Л'ОРЕАЛЬ (FR)
(72) Изобретатель: ШОДОРОВСКИ Сандрин (FR), КИНН Франсис Ксавье (FR), САНЧЕС Клемен (FR)
(73) Патентообладатель: Л'ОРЕАЛЬ (FR)
(74) Патентный поверенный: Егорова Галина Борисовна

(54) СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ К УФ-ИЗЛУЧЕНИЮ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ФИЛЬТРОВ, МАТЕРИАЛ, УСТОЙЧИВЫЙ К УФ-ИЗЛУЧЕНИЮ, КОСМЕТИЧЕСКАЯ И/ИЛИ ДЕРМАТОЛОГИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(57) Изобретение относится к косметологии, к способу повышения устойчивости к УФ-излучению фоточувствительных солнечных фильтров, к включению этих фильтров в фотостабилизирующий материал, приготовленный с использованием метода золь-гель из алкоксида кремния и поверхностно-активного вещества. Изобретение относится также к светочувствительному материалу, приготовленному с использованием метода

золь-гель из алкоксида кремния и неионогенного поверхностно-активного вещества, а также к косметической и/или дерматологической композиции, содержащей в приемлемом носителе эффективное количество светостойчивого материала. Эта косметическая и/или дерматологическая композиция предназначена главным образом для защиты кожи и/или кератиновых материалов от ультрафиолетового излучения и обладает повышенной устойчивостью к УФ излучению. 3 с. и 37 з.п.ф-лы, 1 табл.

RU 2 203 034 C2

RU 2 203 034 C2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 203 034** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) Int. Cl.⁷ **A 61 K 7/40, A 61 P 17/16**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001117859/14 , 28.09.2000
 (24) Effective date for property rights: 28.09.2000
 (30) Priority: 01.10.1999 FR 9912320
 (46) Date of publication: 27.04.2003
 (85) Commencement of national phase: 02.07.2001
 (86) PCT application:
FR 00/02688 (28.09.2000)
 (87) PCT publication:
WO 01/24762 (12.04.2001)
 (98) Mail address:
129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. N.G.Lebedevoy reg.№ 112

(71) Applicant:
L'OREAL' (FR)
 (72) Inventor: ShODOROVSKI Sandrin (FR),
KINN Fransis Ksav'e (FR), SANCHES Klemen (FR)
 (73) Proprietor:
L'OREAL' (FR)
 (74) Representative:
Egorova Galina Borisovna

(54) **METHOD OF ELEVATION OF RESISTANCE TO UV-RADIATION OF LIGHT-SENSITIVE SOLAR FILTER, MATERIAL RESISTANT TO UV-RADIATION, COSMETIC AND/OR DERMATOLOGICAL COMPOSITION**

(57) Abstract:
 FIELD: cosmetology. SUBSTANCE: invention relates to method of elevation of resistance to UV-radiation of photosensitive solar filters and inclusion of these filters to photostabilizing material prepared by using method sol-gel from silicon alkoxide and surface-active substance. Invention relates also to light- -sensitive material prepared with using method sol-gel from silicon alkoxide and non-ionogenic surface-active

substance and to cosmetic and/or dermatological composition comprising effective amount of light-resistant material in acceptable carrier. This cosmetic and/or dermatological composition is designated mainly for protection of skin and/or keratin materials against ultraviolet radiation and it exhibits the enhanced resistance against UV-radiation. EFFECT: improved method of elevation, valuable properties of composition. 40 cl, 1 tbl, 2 ex

RU 2 203 034 C2

RU 2 203 034 C2

Изобретение относится к способу повышения устойчивости к УФ излучению светочувствительных солнечных фильтров. Оно относится также к светоустойчивому материалу и к содержащей этот материал косметической и/или дерматологической композиции.

Известно, что световые излучения с длинами волн от 280 до 400 нм позволяют достичь потемнения эпидермы человека, в то время как лучи с длинами волн от 280 до 320 нм, известные под названием УФ-В, вызывают кожные эритемы и ожоги, которые могут нарушать развитие естественного загара. Отсюда следует, что излучение УФ-В следует отфильтровывать.

Известно также, что лучи УФ-А с длинами волн от 320 до 400 нм, которые приводят к потемнению кожи, обладают способностью повреждать кожу, в частности в тех случаях, когда кожа обладает повышенной чувствительностью или когда кожа постоянно подвергается солнечному облучению. Лучи УФ-А обладают большей проникающей способностью по сравнению с лучами УФ-В и вызывают, в частности, потерю эластичности у кожи и появление морщин, что приводит к преждевременному старению. Они благоприятствуют возникновению эритематозной реакции или усиливают эту реакцию у некоторых лиц и могут быть даже причиной фототоксических или фотоаллергических реакций. Таким образом, желательно также отфильтровывать и излучение УФ-А.

Учитывая сказанное, для обеспечения защиты кожи и кератиновых волокон от УФ излучения обычно используют противосолнечные композиции, содержащие фильтры, активные в области УФ-А, и фильтры, активные в области УФ-В.

В свете вышесказанного представляет особый интерес хорошо известная группа фильтров, активных в области УФ-А, которая состоит из производных дибензоилметана и, в частности,

4-трет-бутил-4'-метоксидибензоилметана, поставляемого в продажу фирмой HOFFMANN-LAROCHE под названием "PARSOL® 1789". Аналогичным образом представляет особый интерес группа фильтров, активных в области УФ-В, которая состоит из производных коричной кислоты и, в частности, 2-этилгексил-п-циннамата, поставляемого в продажу фирмой HOFFMAN-LAROCHE под названием "PARSOL® MCX".

В то же время большой проблемой таких солнечных фильтров, как PARSOL® 1789 и PARSOL® MCX, является их чувствительность к УФ излучению. Действительно, известно, что производные дибензоилметана являются довольно чувствительными к ультрафиолетовому излучению. Они обнаруживают неприятную тенденцию более или менее быстро разлагаться под действием этого излучения. Таким образом, фотохимическая чувствительность производных дибензоилметана в отношении ультрафиолетового излучения, действию которого они по своему предназначению должны подвергаться, не дает возможности гарантировать постоянную защиту в течение длительного солнечного воздействия, вследствие чего для того, чтобы добиться

эффективной защиты кожи от ультрафиолетового излучения, пользователь вынужден прибегать к многократному нанесению защитного состава через равные и короткие промежутки времени. То же самое относится и к производным коричной кислоты.

В результате этого были предприняты поиски способов понизить чувствительность названных выше фильтров (называемых в последующем изложении настоящего документа светочувствительными) к УФ излучению, но при этом приходится сталкиваться с многочисленными проблемами при приготовлении составов. Например, конкретный светочувствительный фильтр может оказаться не способным смешиваться с некоторыми другими активными продуктами, что в каждом случае требует разработки нового состава. При этом светочувствительный фильтр может также оказаться не способным смешиваться с некоторыми другими фильтрами, например PARSOL® 1789 (фильтр УФ-А) и PARSOL® MCX (фильтр УФ-В). Кроме того, защитный эффект этих светочувствительных солнечных фильтров обязательно ограничен во времени и для компенсации их чувствительности к УФ излучению нужно вводить в составы значительные количества этих фильтров, что тем не менее оказывается недостаточным для решения проблемы.

Названная выше проблема чувствительности солнечных фильтров к УФ излучению хорошо известна специалистам. В частности, в патентной заявке PCT WO 98/31333 сообщается о включении солнечного фильтра в материал, приготовленный с использованием метода золь-гель. Но и последний обладает следующими серьезными недостатками. Включение эффективного количества фильтра в материал, описанный в упомянутом документе, приводит к значительному несоответствию требуемым значениям устойчивости к УФ излучению.

Заявитель неожиданным образом обнаружил, что, объединяя светочувствительный солнечный фильтр с материалом, приготовленным с использованием метода золь-гель, содержащим по меньшей мере один алкоксид кремния и по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество, получают материал, обладающий повышенной устойчивостью в отношении УФ излучения. Светоустойчивый материал и косметические и/или дерматологические композиции, содержащие эффективные количества этого материала, способны образовывать приятные на ощупь пленки и сохраняют очень хороший эффект после ее нанесения при действии пресной или соленой воды, а также при действии полярных или неполярных косметических масел.

Таким образом, объектом настоящего изобретения является способ повышения устойчивости к УФ излучению светочувствительного фильтра, который включает операцию введения фильтра в материал, приготовленный по методу золь-гель по меньшей мере из одного алкоксида кремния и по меньшей мере из одного ПАВ.

Другим объектом настоящего изобретения является светоустойчивый материал,

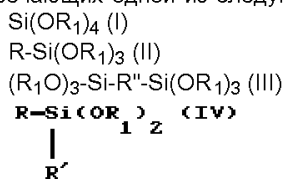
содержащий светочувствительный фильтр в сочетании с фотостабилизирующим материалом, приготовленным по методу золь-гель по меньшей мере из одного алкоксида кремния и по меньшей мере одного ПАВ.

Другим объектом настоящего изобретения является косметическая и/или дерматологическая композиция, содержащая эффективное количество светостойчивого материала согласно изобретению.

Дополнительные характеристики, аспекты и преимущества изобретения будут более четко выявлены при чтении описания и приведенных ниже примеров.

Согласно настоящему изобретению способ повышения устойчивости к УФ излучению светочувствительного солнечного фильтра состоит во введении этого фильтра в материал, приготовленный по методу золь-гель, который содержит:

(а) по меньшей мере один алкоксид кремния, выбранных из алкоксидов кремния, отвечающих одной из следующих формул:



в которых R₁ обозначает линейную или разветвленную C₁-C₃₀-алкильную группу, преимущественно C₁-C₆-алкил;

R и R' независимо один от другого обозначают линейную или разветвленную алкильную группу, циклоалкильную группу, замещенную или незамещенную арильную группу, причем группы R и R' могут также содержать косметически или дерматологически активную группу;

R'' обозначает линейную или разветвленную алкиленовую группу, циклоалкиленовую группу, ариленовую группу, замещенную или незамещенную, причем группа R'' может также содержать косметически или дерматологически активную группу;

- (b) по меньшей мере один растворитель;
- (c) по меньшей мере одно ПАВ; и
- (d) воду.

Из числа косметически или дерматологически активных групп, которые могут находиться в группах R, R' и R'', можно в качестве примера упомянуть окрашивающие группы, фотохромные группы, группы, способствующие адгезии к кератиновым материалам, такие как группы фосфатная, фосфонатная, фосфоновокислая, амидная, уретановая, уреидная, гидроксильная, карбоксильная, тиоловая, аминокислотная или полипептидная, противосвободнорадикальные группы или группа, соединенная с витамином.

Из определенных выше алкоксидов кремния особенно предпочтительны тетраэтоксисилан и метилтриэтоксисилан.

Все пригодные для использования в настоящем изобретении поверхностно-активные вещества являются соединениями, химически совместимыми с алкоксидом кремния, растворителем и светочувствительным солнечным фильтром.

Поверхностно-активное вещество преимущественно является неионогенным

ПАВ, который обычно выбирают из спиртов, алкилфенолов и полиэтокселированных, полипропоксилированных или полиглицеринированных жирных кислот, жирная цепь которых содержит от 6 до 32 и предпочтительно от 8 до 18 атомов углерода, в то время как число этиленоксидных или пропиленоксидных групп составляет от 2 до 100 и предпочтительно от 2 до 50, а число глицериновых групп составляет от 2 до 30.

В качестве неионогенных ПАВ можно также упомянуть сополимеры этилен- и пропиленоксидов, продукты конденсации этилен- и пропиленоксида с жирными спиртами; полиэтокселированные жирные амиды, содержащие преимущественно от 2 до 30 моль этиленоксида; полиглицеринированные жирные амиды, содержащие преимущественно 1-5 и, в частности, 1,5-4 глицериновых групп; полиэтокселированные жирные амины, содержащие преимущественно от 2 до 30 моль этиленоксида; оксиэтиленированные 2-30 моль этиленоксида эфиры жирных кислот с сорбитаном; эфиры жирных кислот с сахарозой; эфиры жирных кислот с полиэтиленгликолем; алкилполиглюкозиды; карбаматные или амидные производные N-алкилглюкамина; альдобинамиды; аминоксиды, такие как алкиламиноксиды или оксиды N-ациламидопропилморфолина.

Из упомянутых выше ПАВ наиболее предпочтительно использование полиэтокселированного

4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенола.

Последний поставляется в продажу фирмой Rohm & Haas под названием Triton® X100.

Количество используемого в настоящем изобретении ПАВ зависит от его растворимости в смеси алкоксид/растворитель/вода. Весовое отношение ПАВ к алкоксиду кремния обычно составляет интервал от 0,01 до 99% и преимущественно от 1 до 60%.

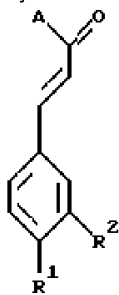
Из пригодных для использования согласно изобретению светочувствительных солнечных фильтров могут быть названы производные дибензоилметана и производные коричной кислоты. Из производных дибензоилметана можно, не ограничивая изобретения, назвать:

- 2-метилдибензоилметан,
- 4-метилдибензоилметан,
- 4-изопропилдибензоилметан,
- 4-трет-бутилдибензоилметан,
- 2,4-диметилдибензоилметан,
- 2,5-диметилдибензоилметан,
- 4,4'-диизопропилдибензоилметан,
- 4,4'-диметоксидибензоилметан,
- 4-трет-бутил-4'-метоксидибензоилметан,
- 2-метил-5-изопропил-4'-метоксидибензоилметан,
- 2-метил-5-трет-бутил-4'-метоксидибензоилметан,
- 2,4-диметил-4'-метоксидибензоилметан,
- 2,6-диметил-4-трет-бутил-4'-метоксидибензоилметан.

Из названных выше производных дибензоилметана особенно предпочтителен согласно настоящему изобретению 4-трет-бутил-4'-метоксидибензоилметан, поставляемый в продажу фирмой HOFFMANN-LAROCHE под названием PARSOL® 1789.

В качестве другого светочувствительного фильтра можно использовать производные

коричной кислоты, выбираемые из производных, отвечающих следующей общей формуле:



в которой А обозначает:

- группу OR^3 , в которой R^3 выбирают из атома водорода, фитильной или бензильной группы, насыщенной или ненасыщенной, линейной, разветвленной или циклической C_1 - C_{18} -алкильной группы, соли с щелочным или щелочноземельным металлом и ионам аммония, или

- группу NHR^4 , в которой R^4 выбирают из атома водорода, фитильной или бензильной группы, насыщенной или ненасыщенной, линейной, разветвленной или циклической C_1 - C_{18} -алкильной группы;

R^1 обозначает группу, выбираемую из H, OH, C_1 - C_6 -алкокси (преимущественно метокси), насыщенной или ненасыщенной, линейной, разветвленной или циклической C_1 - C_{18} -алкильной группы;

R^2 обозначает группу, выбираемую из H, OH, C_1 - C_6 -алкокси (преимущественно метокси).

Светочувствительным фильтром названной группы является преимущественно 2-этилгексил-п-циннамат, который можно найти в продаже под названием "PARSOL[®] MCX" фирмы HOFFMANN-LAROCHE.

Светочувствительный солнечный фильтр присутствует в золе в массовом количестве от 0,1% (в расчете на массу алкоксида кремния) до предела своей растворимости в золе. Светочувствительный солнечный фильтр преимущественно присутствует в количествах от 0,1 до 10% в расчете на массу алкоксида кремния.

Используемым в настоящем изобретении растворителем является преимущественно линейный или разветвленный низший спирт, предпочтительно этанол.

Количество используемого в настоящем изобретении растворителя составляет от 1 до 85% от массы золя.

Наконец, количество используемой в материале воды должно быть достаточным для достижения полного или частичного гидролиза алкоксида кремния.

Величина pH гидролизной воды находится преимущественно в пределах от 1 до 4, предпочтительнее от 1 до 2.

Настоящее изобретение относится также к светостойчивому материалу, содержащему светочувствительный солнечный фильтр в сочетании с фотостабилизирующим материалом, приготовленным с использованием метода золь-гель и содержащим:

(а) по меньшей мере один алкоксид кремния,

(b) по меньшей мере один растворитель, (c) по меньшей мере одно неионогенное ПАВ и

(d) воду.

5 Под светостойчивым материалом подразумевают материал, обладающий повышенной устойчивостью к УФ излучению.

Все компоненты (а), (b), (d) и светочувствительный фильтр светостойчивого материала являются такими, как описаны выше.

10 Неионогенные ПАВ, подходящие для светостойчивого материала согласно настоящему изобретению, выбирают, в частности, из спиртов, алкилфенолов и полиэтоксигированных,

15 полипропоксилированных или полиглицеринированных жирных кислот, жирная цепь которых содержит от 6 до 32 и предпочтительно от 8 до 18 атомов углерода, в то время как число этиленоксидных или пропиленоксидных групп лежит в пределах от 2 до 100 и предпочтительно от 2 до 50, а

20 число глицериновых групп лежит в пределах от 2 до 30. Можно также упомянуть в качестве неионогенных ПАВ сополимеры этилен- и пропиленоксида, продукты конденсации этилен- и пропиленоксида с жирными спиртами; полиэтоксигированные жирные амиды, содержащие преимущественно от 2 до 30

30 моль этиленоксида; полиглицеринированные жирные амиды, содержащие преимущественно 1-5 и, в частности, 1,5-4 глицериновых групп;

35 полиэтоксигированные жирные амины, содержащие преимущественно от 2 до 30 моль этиленоксида; этоксилированные 2-30 моль этиленоксида эфиры жирных кислот с сорбитаном; эфиры жирных кислот с сахарозой; эфиры жирных кислот с полиэтиленгликолем; алкилполиглюкозиды; карбаматные или амидные производные N-алкилглюкамина; альдобионамиды; аминоксиды, такие как алкиламиноксиды или оксиды N-ациламинопропилморфолина.

40 Из упомянутых выше ПАВ наиболее предпочтительно использование полиэтоксигированного 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенола.

Последний поставляется в продажу фирмой Rohm & Haas под названием Triton[®] X100.

45 Чтобы получить наивысший фотостабилизирующий эффект, компоненты светостойчивого материала добавляют следующим образом. К растворителю добавляют алкоксид кремния и затем в указанном порядке:

(1) неионогенное ПАВ,

(2) светочувствительный солнечный

50 фильтр и

(3) воду.

55 Полученный в результате светостойчивый материал может быть высушен и размолот и вслед за этим введен в контакт с другим алкоксидом кремния и/или растворителем и водой с тем, чтобы произвести обработку поверхности порошка. При этом получают дополнительный слой, который еще более повышает устойчивость к УФ излучению.

60 Дополнительным объектом изобретения является косметическая и/или дерматологическая композиция, содержащая в косметически или дерматологически приемлемом эффективное количество

светоустойчивого материала согласно изобретению.

Эта косметическая и/или дерматологическая композиция содержит светоустойчивый материал согласно изобретению в эффективном количестве, которое составляет от 1 до 99%, предпочтительно от 1 до 60% от общей массы композиции.

Косметическая и/или дерматологическая композиция может находиться в виде пленкообразующего зольа, наносимого непосредственно на кожу для обеспечения ее защиты от ультрафиолетового излучения. Это нанесение может быть произведено, например, с помощью спрея.

Светоустойчивый материал согласно изобретению преимущественно высушивают и размалывают, добавляя в косметическую и/или дерматологическую композицию в виде частиц. Средний размер полученных после сушки и размола частиц светоустойчивого материала лежит в интервале от 0,1 до 50, преимущественно от 0,1 до 20 и предпочтительнее от 0,1 до 10 мкм.

Косметические и/или дерматологические композиции, являющиеся предметом настоящего изобретения, содержат один или несколько дополнительных солнечных фильтров, активных в области УФ-А и/или УФ-В, которые могут быть водорастворимыми, жирорастворимыми или не растворимыми в обычно используемых косметических растворителях, которые отличаются от светочувствительных солнечных фильтров, определенных выше. Эти дополнительные фильтры могут быть, в частности, выбраны из салициловых производных; производных камфоры; триазиновых производных, таких как описанные в патентных заявках US 4367390, EP 0863145, EP 0517104, EP 0570838, EP 0796851, EP 0775698, EP 0878469, EP 0933376 и EP 0893119; производных бензофенона;

производных β,β'-дифенилакрилата; производных бензимидазола; производных метилен-бис(гидроксифенилбензотриазола), таких как описанные в патентных заявках US 5237071, US 5166355, GB 2303549, DE 19726184 и EP 0893119; производных п-аминобензойной кислоты; углеводородно-полимерных фильтров и силиконовых фильтров, описанных в заявке WO-93/04655; а также производных бис(бензоазолила), таких как описанные в патентной заявке EP 0669323 и US 2463264.

В качестве примеров дополнительных солнечных фильтров, активных в области УФ-А и/или УФ-В, могут быть названы:

- п-аминобензойная кислота, этоксилированный (25 моль)
- п-аминобензоат,
- 2-этилгексилэтиловый эфир
- п-диметиламинобензойной кислоты,
- N-пропоксилированный этил-п-аминобензоат,
- п-аминобензоат глицерина,
- гомоментилсалицилат,
- 2-этилгексилсалицилат,
- салицилат триэтаноламина,
- 4-изопропилбензилсалицилат,
- ментилантранилат,
- 2-этилгексилэтиловый эфир
- 2-циано-3,3-дифенилакриловой кислоты,
- этиловый эфир

2-циано-3,3-дифенилакриловой кислоты, 2-фенилбензимидазол-5-сульфоновая кислота и ее соли,

- 3-
- (4'-триметиламмоний)бензилиден-борнан-2-он-метилсульфат,
- 2-гидрокси-4-метоксибензофенон,
- 2-гидрокси-4-метоксибензофенон-5-сульфонат,
- 2,4-дигидроксибензофенон,
- 2,2' 4,4'-тетрагидроксибензофенон,
- 2,2'-дигидрокси-4,4'-диметоксибензофенон,
- 2-гидрокси-4-н-октилоксибензофенон,
- 2-гидрокси-4-метокси-4'-метилбензофенон, α
- (2-оксоборн-3-илиден)толуол-4-сульфоновая кислота и ее соли,
- 3-(4'-сульфо)бензилиден-борнан-2-он и его соли,
- 3-(4'-метилбензилиден)-d,1-камфора,
- 3-бензилиден-d,1-камфора,
- уроканиновая кислота,
- 2,4,6-трис[п-(2'-этилгексил-1'-оксикарбонил)анилино]-1,3,5-триазин,
- 2-[(п-(трет-бутиламидо)анилино)]
- 4,6-бис[(п-2'-этилгексил-1'-оксикарбонил)анилино]-1,3,5-триазин,
- 2,4-бис{
- [4-(2-этилгексилокси)-2-гидрокси] фенил}
- 6-(4- метоксифенил)-1,3,5-триазин (TINOSORB®, CIBA GEIGY),
- полимер N-(2
- и 4)-[[(2-оксоборн-3-илиден)метил]бензил]акрил амида,
- 1,4-бис-бензимидазол-ил-фенилен-3,3',
- 5,5'-тетрасульфоновая кислота, а также ее растворимые соли,
- полиорганосилоксаны с бензамалонатной функцией, полиорганосилоксаны с бензотриазольной функцией, такой как Drometrizole-Trisiloxane,
- [2,2'-метилен-бис[6-(2Н-бензотриазол-2-ил)-4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенол] в виде раствора, как например, продукт, продаваемый фирмой FAIRMOUNT CHEMICAL под названием MIXXIM® BB/100, или в нерастворенной тонкоизмельченной форме, как, например, продукт, продаваемый фирмой CIBA GEIGY под названием TINOSORB® M,
- [2,2'-метилен-бис[6-(2Н-бензотриазол-2-ил)-4-(метил)фенол] в виде раствора, такого как продукт, продаваемый фирмой FAIRMOUNT CHEMICAL под названием MIXXIM® BB/200.
- Композиции согласно изобретения могут также содержать агенты для искусственного загара кожи (автозагарные агенты), такие, например, как дигидроксиацетон (DHA).
- Косметические и/или дерматологические композиции по изобретению могут также содержать пигменты или же нанопигменты (средний размер элементарных частиц обычно от 5 до 100 и преимущественно от 10 до 50 нм) оксидов металлов с покрытием или без покрытия, например нанопигменты (аморфные или кристаллизованные в форме рутила и/или анатаза) железа, цинка, циркония или церия, все из которых являются хорошо известными снегозащитными агентами, действующими путем физического блокирования (отражения и/или диффузии) УФ излучения. Традиционными покровными агентами при этом являются окись алюминия и/или стеарат алюминия. Такого рода нанопигменты оксидов металлов с покрытием

или без покрытия описаны, в частности, в патентных заявках EP-A-0518772 и EP-A-0518773.

Соответствующие настоящему изобретению композиции могут, кроме того, содержать традиционные косметические вспомогательные добавки, выбираемые, в частности, из жировых веществ, органических растворителей, ионных или неионных загустителей, умягчающих агентов, антиоксидантов, агентов, подавляющих свободные радикалы, матирующих агентов, стабилизаторов, пластификаторов, силиконов, α -гидроксикислот, противовспенивающих агентов, увлажняющих агентов, витаминов, отдушек, консервантов, поверхностно-активных веществ, наполнителей, комплексонов, полимеров, пропеллентов, подщелачивающих и подкисляющих агентов, красителей и любых других ингредиентов, обычно используемых в косметической и/или дерматологической практике, в частности для приготовления солнцезащитных композиций в виде эмульсий.

Жировые вещества могут состоять из масла, или воска, или их смесей. Под маслом подразумевается жидкая при комнатной температуре смесь. Под воском подразумевается смесь твердая при комнатной температуре с точкой плавления обычно выше 35°C.

В качестве масел могут быть названы минеральные масла (вазелин), растительные масла (масло сладкого миндаля, макадами, зернышек черной смородины, жожобы), синтетические масла, такие как пергидроскуален; спирты; кислоты или сложные эфиры жирного ряда (такие как бензоат C₁₂-C₁₅-спиртов, продаваемый фирмой Finetex под названием Finsolv TN, октилпальмитат, изопропиланолат, триглицериды, в том числе каприновой/каприловой кислот); этоксилированные или пропоксилированные жирные сложные и простые эфиры; силиконовые соединения (циклометикон, преимущественно с 4 или 5 атомами кремния, полидиметилсилоксаны); фторсодержащие соединения; и полиалкилены.

В качестве восковых смесей можно назвать парафин, карнаубский воск, пчелиный воск, гидрогенизованное касторовое масло.

Из органических растворителей могут быть названы низшие спирты и низшие полиолы.

Загустители могут быть, в частности, выбраны из сшитых полиакриловых кислот, гуаровых смол и модифицированных или немодифицированных целлюлоз, таких как гидроксипропилированная гуаровая смола, метилгидроксиэтилцеллюлоза, гидроксипропилметилцеллюлоза, и силиконовых смол, таких, например, как полидиметилсилоксановые производные.

Косметические и/или дерматологические композиции изобретения могут быть получены с использованием хорошо известных специалистам методов, в частности методов, предназначенных для приготовления эмульсий типа масло-в-воде или вода-в-масле.

Такая косметическая и/или дерматологическая композиция может быть, в частности, приготовлена в виде простой или сложной эмульсии (В/М, М/В, М/В/М или

В/М/В) типа крема, молочка или в виде геля, геля-крема, порошка, твердого карандаша, а также может быть упакована в форме аэрозоля и выпускаться в виде пены или спрея.

5 Косметические и/или дерматологические композиции изобретения предлагаются преимущественно в виде эмульсии типа вода-в-масле.

10 Когда выбирается эмульсия, водная фаза последней может содержать неионную везикулярную дисперсию, полученную известными способами (Bangham, Standish и Watkins, J. Mol. Biol., 13, 238 (1965); FR 2315991 и FR 2416008).

15 Косметическая и/или дерматологическая композиция изобретения используется в качестве защитного состава для кожи или кератиновых волокон от ультрафиолетового излучения, в качестве солнцезащитного состава или продукта макияжа.

20 Когда косметическая композиция изобретения используется для защиты волос, она может выпускаться в виде шампуня, лосьона, геля, эмульсии, неионной везикулярной дисперсии и может представлять собой, например, ополаскивающий состав для применения до или после шампуня, до или после крашения или обесцвечивания, до, во время или после перманентной укладки или разбивки, лосьон или гель для обработки или укладки, лосьон или гель для завивки или укладки с помощью щетки, композицию для перманента или разбивки, крашения или обесцвечивания волос.

30 Приведенные примеры имеют иллюстративный характер и ни в коем случае не предполагаются в качестве ограничения объема изобретения.

35 Пример
1 Синтезируют материал методом золь-гель исходя из (г):
Тетраэтоксисилан (TEOS) - 1,8
Абсолютный этанол - 13,6
40 Вода (0,01 н. HCl) - 1,0
Triton® X-100 - 0,6
Parsol® 1789 - 0,04
Использованный тетраэтоксисилан поставляется фирмой Fluka, Parsol® 1789 фирмой HOFFMANN-LAROCHE и Triton® X-100 фирмой Rohm & Haas.

45 Добавляют TEOS к этанолу при перемешивании. После этого добавляют при перемешивании Triton® X-100 и затем, не прекращая перемешивания, Parsol® 1789. Между компонентами не наблюдается никакой несовместимости. Смесь перемешивают в течение 5 мин, добавляют воду (0,01 н. HCl) и перемешивают 60 мин при 30°C. После этого смесь перемешивают до самопроизвольного установления комнатной температуры. Материал готов к применению.

50 Пример 2
Синтезируют материал методом золь-гель исходя из (г):

60 Тетраэтоксисилан (TEOS) - 1,8
Абсолютный этанол - 14,43
Вода (0,01 н. HCl) - 1,5
Triton® X-100 - 0,6
Parsol® 1789 - 0,05
Метилтриэтоксисилан (MTES) - 3,2
Использованный тетраэтоксисилан поставляется фирмой Fluka, Parsol® 1789

фирмой HOFFMANN-LAROCHE, Triton[®] X-100 фирмой Rohm & Haas и метилтриэтоксисилан фирмой Interchim.

Добавляют TEOS к этанолу при перемешивании. После этого добавляют при перемешивании Triton[®] X-100 и затем, не

прекращая перемешивания, Parsol[®] 1789. Смесь перемешивают в течение 5 мин, добавляют воду (0,01 н. HC1) и перемешивают 30 мин при 48°C. После этого смесь перемешивают до самопроизвольного установления комнатной температуры. Полученный таким образом золь помещают на 24 часа в вентилируемый сушильный шкаф при 50°C. Получают после этого белое твердое вещество, которое размалывают до получения белого порошка.

Параллельно исходя из MTES готовят золь. Для этого MTES смешивают с этанолом и водой при перемешивании при комнатной температуре. После этого растворяют 500 мг полученного выше порошка в приготовленном из MTES золе. Полученный таким образом содержащий порошок золь пригоден к применению.

Испытания устойчивости к УФ излучению

Вслед за тем производят испытания устойчивости Parsol[®] 1789 к УФ излучению, облучая полученные в примерах 1 и 2 материалы, а также с целью сравнения материалы, содержащие Parsol[®] 1789, но не содержащие ПАВ.

Материалы помещают на стеклянные пластинки (предметные стекла для микроскопа). После испарения летучих компонентов смеси на пластинках образуются пленки. Время высушивания пленок мало: от 1 до 3 мин.

После этого полученные пленки облучают при следующих условиях:

- Энергия лампы УФ-А = 19 мВт/см²,
- Энергия лампы УФ-В = 0,6 мВт/см²,
- Время облучения = 20 мин.

Эти условия соответствуют приблизительно 1 часу облучения солнцем.

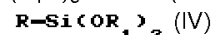
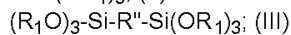
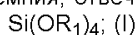
За фотодеструкцией следят с помощью абсорбционной спектрофотометрии или ЖХВР. Результаты собраны в таблице.

Как следует из таблицы, материалы настоящего изобретения обладают более высокой устойчивостью к УФ облучению по сравнению с материалами, не содержащими ПАВ. Кроме того, все изученные материалы проявили остаточный эффект при действии пресной или соленой воды, а также при действии полярных или неполярных косметических масел.

Формула изобретения:

1. Способ повышения устойчивости к УФ-излучению светочувствительных солнечных фильтров, отличающийся тем, что он включает включение этих фильтров в фотостабилизирующий материал, приготовленный с использованием метода золь-гель из по меньшей мере одного алкоксида кремния, по меньшей мере одного поверхностно-активного вещества, по меньшей мере одного растворителя и воды.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что алкоксид кремния выбирают из алкоксидов кремния, отвечающих следующим формулам:



5

в которых R₁ обозначает линейную или разветвленную C₁-C₃₀-алкильную группу, преимущественно C₁-C₆-алкил;

10

R и R' независимо один от другого обозначают линейную или разветвленную алкильную группу, циклоалкильную группу, арильную группу, замещенную или незамещенную, причем группы R и R' могут также содержать косметически или дерматологически активную группу;

15

R'' обозначает линейную или разветвленную алкиленовую группу, циклоалкиленовую группу, замещенную или незамещенную ариленовую группу, причем группа R'' может также содержать косметически или дерматологически активную группу.

20

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что алкоксид кремния выбирают из группы, в которую входят тетраэтоксисилан и метилтриэтоксисилан.

25

4. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что поверхностно-активным веществом является неионогенное ПАВ.

30

5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что неионогенное ПАВ выбирают из спиртов, алкилфенолов и полиэтоксифирированных, полипропоксилированных или полиглицеринированных жирных кислот, жирная цепь которых содержит от 6 до 32 атомов углерода, а число этиленоксидных или пропиленоксидных групп составляет от 2 до 100, число глицериновых групп лежит в пределах от 2 до 30; сополимеров этилен- и пропиленоксида; продуктов конденсации этилен- и пропиленоксида с жирными спиртами; полиэтоксифирированных жирных амидов; полиглицеринированных жирных амидов; полиэтоксифирированных жирных аминов; этоксилированных эфиров жирных кислот с сорбитаном; эфиров жирных кислот с сахарозой или полиэтиленгликолем; алкилполиглюкозидов; амидных или карбаматных производных N-алкилглюкамина; альдобионамидов и аминоксидов.

40

45

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что поверхностно-активным веществом является полиэтоксифирированный 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенол.

50

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что поверхностно-активное вещество присутствует в количествах 0,01-99,0% предпочтительно 1-60% от массы алкоксида кремния.

55

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что светочувствительный солнечный фильтр выбирают из группы, в которую входят производные дибензоилметана и производные коричной кислоты.

60

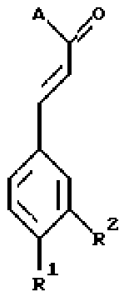
9. Способ по п.8, отличающийся тем, что светочувствительный солнечный фильтр выбирают из следующих соединений: 2-метилдобензоилметан; 4-метилдобензоилметан; 4-изопропилдобензоилметан; 4-трет-бутилдобензоилметан;

2,4-диметилдibenзоилметан;
 2,5-диметилдibenзоилметан;
 4,4'-диизопропилдibenзоилметан;
 4,4'-диметоксидибензоилметан;
 4-трет-бутил-4'-метоксидибензоилметан;
 2-метил-5-изопропил-4'-метоксидибензоилметан;
 2-метил-5-трет-бутил-4'-метоксидибензоилметан;
 2,4-диметил-4-метоксидибензоилметан;
 2,6-диметил-4-трет-бутил-4'-метоксидибензоилметан.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что светочувствительным солнечным фильтром является

4-трет-бутил-4'-метоксидибензоилметан.

11. Способ по п.8, отличающийся тем, что светочувствительный солнечный фильтр выбирают из производных коричной кислоты общей формулы



в которой А обозначает группу OR^3 , в которой R^3 выбирают из атома водорода, фитильной или бензильной группы, насыщенной или ненасыщенной, линейной, разветвленной или циклической C_1-C_{18} -алкильной группы, соли с щелочными или щелочноземельным металлом и иона аммония, или группу NHR^4 , в которой R^4 выбирают из атома водорода, фитильной или бензильной группы, насыщенной или ненасыщенной, линейной, разветвленной или циклической C_1-C_{18} -алкильной группы;

R^1 обозначает группу, выбираемую из H, OH, C_1-C_6 -алкокси (преимущественно метокси), насыщенной или ненасыщенной, линейной, разветвленной или циклической C_1-C_{18} -алкильной группы;

R^2 обозначает группу, выбираемую из H, OH, C_1-C_6 -алкокси, преимущественно группу метокси.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что светочувствительным солнечным фильтром является 2-этилгексил-п-циннанат.

13. Способ по любому из пп.1-12, отличающийся тем, что светочувствительный солнечный фильтр присутствует в количествах от 0,1% в расчете на массу алкоксида кремния до предела своей растворимости в золе.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что светочувствительный солнечный фильтр присутствует в количествах 0,1-10,0% от общей массы алкоксида кремния.

15. Способ по любому из пп.1-14, отличающийся тем, что растворителем является спирт.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что спиртом является низший спирт с линейной или разветвленной цепью.

17. Способ по п.16, отличающийся тем, что спиртом является этанол.

18. Способ по любому из пп.1-17,

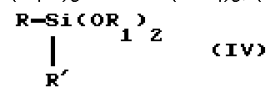
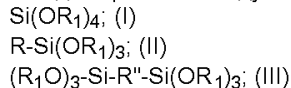
отличающийся тем, что растворитель присутствует в количествах 1-85% от общей массы материала.

19. Способ по любому из пп.1-19, отличающийся тем, что величина pH гидролизной среды лежит в пределах 1-4.

20. Способ по п.19, отличающийся тем, что величина pH гидролизной среды находится в пределах 1-2.

21. Материал, устойчивый к УФ-излучению, отличающийся тем, что он содержит светочувствительный солнечный фильтр в сочетании с фотостабилизирующим материалом, полученным с использованием метода золь-гель и содержащим (а) по меньшей мере один алкоксид кремния, (b) по меньшей мере один растворитель, (с) по меньшей мере одно неионогенное ПАВ и (d) воду.

22. Материал по п.21, отличающийся тем, что алкоксид кремния выбирают из алкоксидов кремния следующих формул:



в которых R_1 обозначает линейную или разветвленную C_1-C_{30} -алкильную группу, преимущественно C_1-C_6 -алкил;

R и R' независимо один от другого обозначают линейную или разветвленную алкильную группу, циклоалкильную группу, замещенную или незамещенную арильную группу, причем группы R и R' могут также содержать косметически или дерматологически активную группу;

R'' обозначает линейную или разветвленную алкиленовую группу, циклоалкиленовую группу, замещенную или незамещенную ариленовую группу, причем группа R'' может также содержать косметически или дерматологически активную группу.

23. Материал по п.21 или 22, отличающийся тем, что алкоксид кремния выбирают из группы, в которую входят тетраэтоксисилан и метилтриэтоксисилан.

24. Материал по любому из пп.21-23, отличающийся тем, что неионогенное ПАВ выбирают из спиртов, алкилфенолов или полиэтоксильированных,

полипропоксилированных или полиглицеринированных жирных кислот, жирная цепь которых содержит от 6 до 32 атомов углерода, а число этиленоксидных или пропиленоксидных групп составляет от 2 до 100, число глицериновых групп составляет от 2 до 30; сополимеров этилен- и пропиленоксида; продуктов конденсации этилен- и пропиленоксида с жирными спиртами; полиэтоксильированных жирных амидов; полиглицеринированных жирных амидов; полиэтоксильированных жирных аминов; этоксилированных эфиров жирных кислот с сорбитаном; эфиров жирных кислот с сахарозой или полиэтиленгликолем;

алкилполиглюкозидов; амидных или карбаматных производных N-алкил-глюкамина; альдобионамидов и аминоксидов.

25. Материал по п.24, отличающийся тем, что поверхностно-активным веществом

является полиэтоксигированный 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенол.

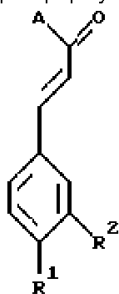
26. Материал по любому из пп.21-25, отличающийся тем, что светочувствительный солнечный фильтр выбирают из группы, в которую входят производные дибензоилметана и производные коричной кислоты.

27. Материал по п.26, отличающийся тем, что светочувствительный фильтр выбирают из следующих соединений:

2-метилдibenзоилметан;
4-метилдibenзоилметан;
4-изопропилдibenзоилметан;
4-трет-бутилдibenзоилметан;
2,4-диметилдibenзоилметан;
2,5-диметилдibenзоилметан;
4,4'-диизопропилдibenзоилметан;
4,4'-диметоксидибензоилметан;
4-трет-бутил-4'-метоксидибензоилметан;
2-метил-5-изопропил-4'-метоксидибензоилметан;
2-метил-5-трет-бутил-4'-метоксидибензоилметан;
2,4-диметил-4-метоксидибензоилметан;
2,6-диметил-4-трет-бутил-4'-метоксидибензоилметан.

28. Материал по п.27, отличающийся тем, что светочувствительный солнечный фильтр является 4-трет-бутил-4'-метоксидибензоилметан.

29. Материал по п.26, отличающийся тем, что светочувствительный солнечный фильтр выбирают из производных коричной кислоты, общей формулы



в которой А обозначает группу OR^3 , в которой R^3 выбирают из атома водорода, фитильной или бензильной группы, насыщенной или ненасыщенной, линейной, разветвленной или циклической C_1-C_{18} -алкильной группы, соли с щелочными или щелочноземельным металлом и иона аммония, или группу NHR^4 , в которой R^4 выбирают из атома водорода, фитильной или бензильной группы, насыщенной или ненасыщенной, линейной, разветвленной или циклической C_1-C_{18} -алкильной группы;

R^1 обозначает группу, выбираемую из H, OH, C_1-C_6 -алкокси (преимущественно метокси), насыщенной или ненасыщенной, линейной, разветвленной или циклической

C_1-C_{18} -алкильной группы;

R^2 обозначает группу, выбираемую из H, OH, C_1-C_6 -алкокси, преимущественно группу метокси.

5 30. Материал по п.29, отличающийся тем, что светочувствительным солнечным фильтром является 2-этилгексил-п-циннамат.

31. Материал по любому из пп.21-30, отличающийся тем, что растворителем является спирт.

10 32. Материал по п.31, отличающийся тем, что спиртом является низший спирт с линейной или разветвленной цепью.

33. Материал по п.32, отличающийся тем, что спиртом является этанол.

15 34. Материал по любому из пп.21-33, отличающийся тем, что он получен путем добавления к растворителю алкоксида кремния, а затем в следующем порядке: неионогенного ПАВ, светочувствительного солнечного фильтра и воды.

20 35. Материал по п.34, отличающийся тем, что он высушен, размолот и введен в контакт с другим алкоксидом кремния и/или растворителем и водой.

25 36. Косметическая и/или дерматологическая композиция, содержащая фильтр, чувствительный к УФ-излучению, отличающаяся тем, что она содержит в косметически и/или дерматологически приемлемом носителе эффективное количество материала по любому из пп.21-35.

30 37. Косметическая и/или дерматологическая композиция по п.36, отличающаяся тем, что может быть также введена добавка, выбираемая из солнечных фильтров, отличных от светочувствительных солнечных фильтров, агентов искусственного загара кожи и/или потемнения кожи, пигментов, жировых веществ, органических растворителей, загустителей, умягчителей и антиоксидантов.

35 38. Косметическая и/или дерматологическая композиция по п.36 или 37, отличающаяся тем, что материал по любому из пп.21-35 введен в эффективном количестве, составляющем 1-99%, преимущественно 1-60% от общей массы косметической и/или дерматологической композиции.

40 39. Косметическая и/или дерматологическая композиция по пп.36-38, отличающаяся тем, что она содержит материал по любому из пп.21-35 в виде частиц, получаемых в результате сушки и размола.

45 40. Косметическая и/или дерматологическая композиция по пп.36-39, отличающаяся тем, что средний размер полученных после сушки и размола частиц материала по любому из пп.21-35 лежит в интервале 0,1-50,0, преимущественно 0,1-20,0 мкм.

60

Изученные материалы	Пленкообразование	Фотодеструкция после облучения в течение 20 мин
TEOS	Нет	-
MTES/ TEOS, 40/60 (в молях)	Да	70%
MTMS	Да	55%
TEOS-3,7% Triton® X-100 (пример 1)	Да	25% ± 2%
TEOS-3,7% Triton® X-100/MTES (пример 1)	Да	20% ± 2%

MTMS - метилтриметоксисилан.

RU 2203034 C2

RU 2203034 C2