

419029

P. - 55.558

SERIE 203
DF/1965/13



Int. Cl.ª: A61K

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en ESPAÑA

Por VEINTE años

A nombre de L'OREAL
sociedad anónima francesa
establecida en 14, Rue Royale, Paris, Francia.

por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION COSMETICA".

(Clase Internacional A61k)



La invención concierne a nuevos derivados que absorben en una región específica de la radiación ultravioleta y que son capaces, por el hecho de esta propiedad, de proteger la epidermis humana contra los efectos nocivos de los rayos actínicos y de aumentar la duración de la conservación de ciertas preparaciones cosméticas. Se sabe, en efecto, que la parte de la radiación actínica comprendida entre 280 y 400 nanómetros (nm) permite el tostado de la epidermis humana; se sabe, igualmente, que la zona más eficaz para este tostado está comprendida entre 280 y 315 nm, y que esta zona corresponde a las longitudes de onda que provocan el eritema y las quemaduras producidas por el sol. Es importante, por tanto, proteger la epidermis humana contra los rayos de longitudes de onda comprendidas entre 280 y 315 nm y permitir su exposición a los rayos de longitudes de onda superiores a 315 nm con el fin de ofrecer a aquélla las condiciones de un bronceado sin eritema. En particular, es importante no interceptar las radiaciones de longitud de onda próxima a 340 nm, que confieren el máximo de bronceado sin eritema.

El agente protector debe presentar, por tanto, un poder absorbente elevado entre 280 y 315 nm, y escaso por encima de 315 nm. Debe, por lo demás, presentar una resistencia satisfactoria a los elementos exteriores, es



decir, presentar una estabilidad fotoquímica satisfactoria, una estabilidad térmica satisfactoria, y poseer suficiente afinidad para la piel y estabilidad química para no ser eliminado o degradado por el sudor o por el menor lavado.

5 Por otra parte, se sabe que los colorantes contenidos en ciertas preparaciones cosméticas, en particular composiciones para el cabello tales como tintes y lacas coloreadas para cabellos, champús, lociones de marcado coloreadas o composiciones de esmalte para uñas o de cremas teñidas
10 no poseen siempre una estabilidad suficiente a la luz.

 Estas composiciones se pueden presentar en forma de solución, emulsión, gel, suspensión, dispersión, y es costumbre, de ordinario, acondicionarlas en frascos de vidrio blanco o de materia plástica transparente. Las lacas, en particular, se presentan frecuentemente en frascos vaporizadores transparentes que permiten al consumidor apreciar el color de las mismas.
15

 La composición se encuentra, por consiguiente, expuesta a la luz en el curso del almacenamiento o de la utilización.
20

 Ahora bien, los colorantes no poseen todos una estabilidad suficiente a las radiaciones luminosas: es el caso, en particular, de los derivados de trifenilmetano (por ejemplo, el violeta cristalizado, el violeta de metilo, el verde de metilo) que, si bien ofrecen una gama de coloración muy
25



interesante, presentan el inconveniente de ser destruidos rápidamente por la luz; éste es también el caso de un buen número de otros colorantes, estables en ciertas condiciones de concentración, y que presentan una fotosensibilidad acusada cuando se los utiliza a gran dilución.

5

Por otra parte, sucede igualmente con bastante frecuencia que composiciones incoloras, por ejemplo los esmaltes para uñas incoloros, se alteran y amarillean al cabo de una exposición prolongada a la luz.

10

Se deduce de ello que estas composiciones, coloreadas o incoloras, no pueden conservarse almacenadas más allá de un cierto período de tiempo, el cual es por regla general del orden de varias semanas. Para paliar este inconveniente, se puede incorporar a estas preparaciones un compuesto susceptible de filtrar las radiaciones luminosas. Este compuesto debe presentar, además de cualidades filtrantes satisfactorias, una adecuada estabilidad y una gama suficiente de solubilidades en los medios habitualmente utilizados en cosmética. La invención se refiere precisamente a nuevos compuestos que responden a los diferentes criterios arriba definidos, y particularmente eficaces para las finalidades propuestas.

15

20

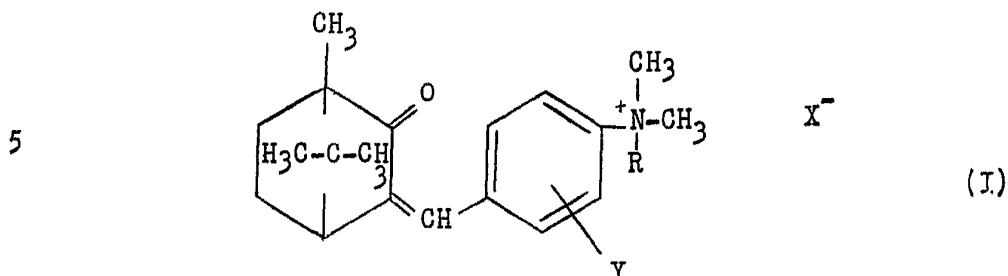
La presente invención tiene por objeto una composición cosmética caracterizada por el hecho de que la misma comprende, como agente de protección contra las ra-

25

12-11-73



diaciones luminosas, un compuesto de la fórmula general:



en la cual:

- 10
- R representa un hidrógeno o un grupo alcohilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono;
 - Y representa un halógeno, un grupo metilo o un átomo de hidrógeno; y
 - X⁻ representa un halogenuro, un arilsulfonato, un alcohilsulfonato, un canfosulfonato, o un alcohol sulfato.
- 15

La invención tiene igualmente por objeto una composición destinada a proteger la epidermis contra los rayos ultravioleta. A menos que la misma contenga opacificadores, tal composición permite o facilita un tostado sin peligro de la epidermis. Tal composición se puede presentar en solución en forma de loción, en emulsión en forma de crema, gel, espuma o leche, o en cualquier otra forma habitual en cosmética. La composición puede contener igualmente

20

25

coadyuvantes cosméticos tales como espesantes, suavizantes,



sobreengrasantes, emolientes, humectantes, tensioactivos, agentes de conservación, anti-espumantes, perfumes y cualquier otro ingrediente habitualmente utilizado en cosmética. Esta composición puede contener igualmente uno o varios propulsores para ser utilizada en forma de aerosol. Esta composición se caracteriza por el hecho de que contiene:

5 - 0,5 a 10% de su peso del compuesto (I). Como disolvente se puede utilizar agua, un monoalcohol o poliol inferior o una solución hidro-alcohólica. Como monoalcohol o poliol inferior, se prefiere el etanol, el alcohol isopropílico, el propilenglicol, la glicerina, o la sorbita.

10

Esta composición es a menudo incolora, pero puede ser también coloreada.

La invención tiene igualmente por objeto una composición cosmética que contiene constituyentes sensibles a los rayos ultra-violetas, en particular uno o varios colorantes fotosensibles, con frecuencia en una concentración muy baja del orden de la diezmilésima a la cienmilésima del peso total de la composición, y caracterizada por el hecho de que la misma contiene igualmente como agente de protección contra las radiaciones ultravioletas uno o varios compuestos de fórmula (I) en una concentración de 0,05 a 5% del peso total de la composición.

15

20

Además del colorante y del compuesto de fórmula (I), tal composición puede contener agentes tensioac-

25



5 tivos, agentes de hinchamiento, espesantes, suavizantes, so
breengrasantes, decolorantes, productos filmógenos, resinas
cosméticas, humectantes, espumantes, agentes sinérgicos de
la formación de espuma, agentes de conservación, perfumes
y cualquier otro ingrediente habitualmente utilizado en
cosmética.

10 Como ejemplos de composición cosmética que con
tiene un compuesto de fórmula (I) como agente filtrante de
las radiaciones ultravioletas, es preciso citar las composi-
ciones capilares y en particular las lacas para cabellos, las
lociones de marcado plastificantes, las lociones de marcado
tratantes o de desenredado, champús, champús de teñido, so-
luciones de teñido para cabellos, esmaltes para uñas, cremas
de tratamiento para la epidermis, y maquillajes de fondo.

15 Estas composiciones se acondicionan a menudo
en frascos de vidrio o de materia plástica transparente. Di-
chas composiciones pueden contener además un propulsor, y
acondicionarse para ser utilizadas en forma de aerosoles.

20 Las composiciones de la invención pueden con-
tener igualmente uno o varios filtros hidrosolubles de fór-
mula (I) en asociación con otros filtros, como por ejemplo
uno o varios otros filtros hidrosolubles o incluso uno o va-
rios filtros liposolubles.

25 En el caso de las composiciones que se presen-
tan en forma de emulsión, la presencia de filtros ultravioleta



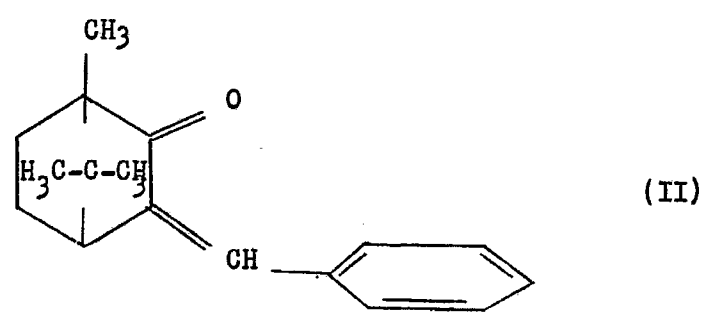
a la vez hidrosolubles y liposolubles es muy ventajosa, por el hecho de que se consigue entonces protección simultánea para la fase acuosa y para la fase aceitosa.

5 Por otra parte, las buenas propiedades de afinidad para la piel de los compuestos de la invención, permiten conservar una parte de la acción protectora. por ejemplo después de una inmersión en agua dulce o en agua de mar, cuando la composición utilizada contiene, en presencia de los filtros de la invención, otros filtros hidrosolubles
10 menos directos o sustantivos.

La invención tiene igualmente por objeto un procedimiento de protección de las composiciones cosméticas susceptibles de ser alteradas por las radiaciones luminosas, caracterizado por el hecho de que se incorpora a
15 estas soluciones un compuesto de fórmula (I) en proporciones comprendidas entre 0,05 y 5%.

La invención tiene igualmente por objeto los compuestos nuevos de fórmula (I).

20 Los compuesto de fórmula (I) se pueden considerar como derivados del benciliden-alcanfor de fórmula:



12-11-73



compuesto que es por sí mismo un agente filtrante satisfactorio de las radiaciones luminosas y que se describe en la patente francesa núm. 2.004.142, de la Sociedad Solicitante.

5 Los compuestos de fórmula (I) presentan propiedades de solubilidad muy interesantes. En ciertos medios, los compuestos de fórmula (I) poseen una solubilidad mejor que el benciliden-alcanfor.

10 Es sabido que el empleo de los agentes filtrantes está limitado a menudo por una solubilidad insuficiente. Ciertos compuestos I presentan en particular el gran interés de una solubilidad satisfactoria en agua o en medio hidroalcohólico.

15 La tabla siguiente da las solubilidades en agua, en etanol, y en la mezcla agua-etanol (50-50) para:

- (A) el metilsulfato de \square (oxo-2-borniliden-3)metil \int -4-fenil-trimetilamonio de acuerdo con la fórmula (I);
- 20 (B) el para-toluenosulfonato de \square (oxo-2-borniliden-3)metil \int -4-fenil-trimetilamonio de acuerdo con la fórmula (I);
- (C) el metano-sulfonato de \square (oxo-2-borniliden-3)metil \int -4-feniltrimetilamonio;
- 25 (D) el cloruro de \square (oxo-2-borniliden-3)metil \int -4-feniltrimetilamonio; y



(E) la trimetil-1,7,7-benciliden-3-biciclo [2,2,1]heptanona-2 ó benciliden-alcanfor de fórmula (II).

	A	B	C	D	E
5 Solubilidad en 100 cm ³ de agua	100%	0,2%	50%	80%	insoluble
10 Solubilidad en 100 cm ³ de etanol	70%	1%	50%	95%	14%
15 Solubilidad en 50 cm ³ de agua + 50 cm ³ de etanol	100%	10%	50%	120%	0,5%

20 Se observa que los compuestos de acuerdo con la presente invención tienen una solubilidad mejor en agua y en una solución agua-etanol 1:1 que el benciliden-alcanfor. Además, estas propiedades de solubilidad no entrañan una retención débil al nivel de la piel. Por
25 el contrario, estos compuestos presentan un reforzamiento notable de la sustantividad o cualidad de tinción directa.



5 Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención presentan buenas cualidades de absorción de los rayos luminosos. En la tabla que sigue se dan las transmisiones de dos de entre ellos para soluciones al 1,5% en etanol de 96° con un espesor de 0,01 mm.

λ (nm)	A	B
10 270	12%	30%
275	9	21
280	8	20
15 285	7,5	19
290	8	20
295	14	30
20 300	19	41
310	40	58
320	86	85

25
12-11-73

Por lo demás, los compuestos de fórmula
- 11 -



(I) poseen una estabilidad térmica y fotoquímica satisfactoria. Tres horas de exposición a una lámpara de bronceado de rayos ultravioleta, o una semana de permanencia a 60°C no modifican la curva de transmisión. Por otra parte, los ensayos de dermatotoxicidad efectuados permiten llegar a la conclusión de que estos compuestos son inocuos.

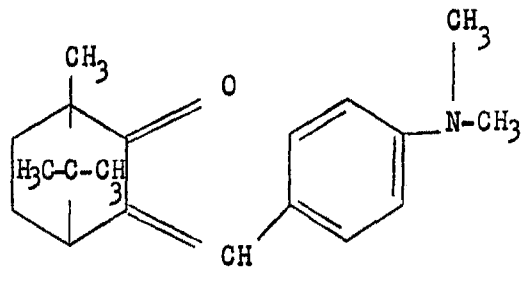
5
10
15
Los compuestos de fórmula (I) se preparan según el método de Haller por condensación en un disolvente inerte tal como benceno, tolueno, éter, dimetilformamida, dimetoxietano, de un aldehído p-dimetil-amino-benzoico sustituido o no, con la sal sódica del alcanfor preparada por acción de sodio o de una base fuerte que contenga sodio, como un alcoholato de sodio, el amiduro de sodio o el hidruro de sodio. Se procede a
20
25
continuación, según los casos, a una cuaternización o a una salificación.

Los compuestos para los cuales R tiene el valor H se obtienen por protonización de la amina terciaria correspondiente a los compuestos de fórmula (I), por ejemplo con ayuda de un ácido fuerte.

Preparación de trimetil-1,7,7-(dimetilamino-4-benciliden-3)-biciclo [2,2,1]-heptanona-2, 6 dimetilamino-4-benciliden-alcanfor.



5



(III)

10

15

Se calientan a reflujo durante 30 minutos, en tolueno anhidro, 577,5 g. (3,8 moles) de alcanfor sintético y 205 g de metilato de sodio. Después de enfriar de nuevo a la temperatura ambiente, se añaden 566 g de p-dimetilaminobenzaldehído de una sola vez. Se calienta seguidamente durante 4 horas a reflujo. Después de enfriar a la temperatura ambiente, se extrae la mezcla de reacción con agua. Se seca y se evapora luego a sequedad la fracción toluénica. Se obtienen 1013 g de un residuo sólido de color amarillo; por recristalización en etanol absoluto se obtienen 711 g de cristales de color amarillo brillante que funden a 110°C.

Análisis elemental:

20

	C%	H%	N%
Calculado	80,56	8,83	4,94
Encontrado	80,54	9,04	4,87

25

Los compuestos de fórmula (I) se obtienen a partir del dimetilamino-4-benciliden-alcanfor de fórmula (III) por cuaternización o salificación.

Se pueden utilizar como agente de cuaterni-

zación:

- los sulfatos de alcoholo, por ejemplo el sulfato de metilo o el sulfato de etilo;
- los alcoholisulfonatos de alcoholo, por ejemplo el metano-sulfonato de metilo;
- los arilsulfonatos de alcoholo, por ejemplo el p-toluensulfonato o el p-bromobenzenosulfonato de metilo.

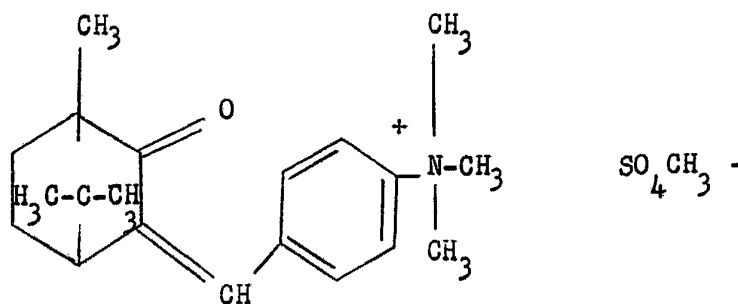
El anión X^- se puede obtener igualmente por intercambio de anión, por ejemplo mediante el paso de un compuesto de fórmula (I) a través de una resina cambiadora de anión que contenga un anión distinto de X^- .

Los ejemplos que siguen ilustran la preparación y la aplicación de los compuestos de fórmula (I).

EJEMPLOS DE PREPARACION

Ejemplo 1

Preparación del metilsulfato de Δ^1 (oxo-2-bor- niliden-3)metil- Δ^7 -4-fenil-trimetil-amonio.



25
12-11-73

750 g de dimetilamino-4-benciliden-alcanfor



(preparado como se ha indicado arriba) y 334 g de sulfato de metilo se calientan progresivamente en acetato de etilo hasta llegar a reflujo; se inicia bruscamente una precipitación exotérmica y, una vez que se ha calmado ésta, se calienta durante tres horas a reflujo. El sólido de color amarillo pálido se filtra con succión, se lava con acetato de etilo y se recrystaliza en una mezcla benceno-acetonitrilo. Se obtienen 866 g de un producto blanco que funde a 210°C.

Análisis elemental: $C_{21}H_{31}NO_5S$ PM = 409 (peso molecular)

10

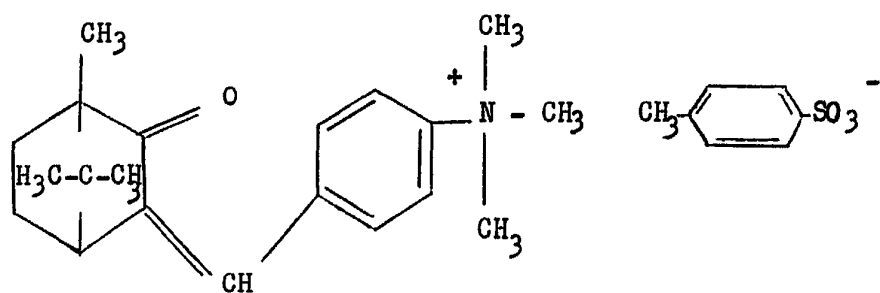
	C%	H%	N%	S%
Calculado	61,61	7,58	3,42	7,82
Encontrado	61,31	7,75	3,40	7,93

15

Ejemplo II

Preparación del para-toluensulfonato de [(oxo-2-borniliden-3)metil]-4-fenil-trimetilamonio.

20



25

Se calientan durante 8 horas a reflujo, en toluene

no, con buena agitación, 283 g de dimetilamino-4-benciliden-
 -alcanfor (preparado como se ha indicado arriba) y 186 g de
 p-tolueno-sulfonato de metilo. El sólido blanco se filtra
 con succión y se seca. Se obtienen 417 g de un producto que,
 5 después de recristalización en etanol, da 362 g de cristales
 blancos.

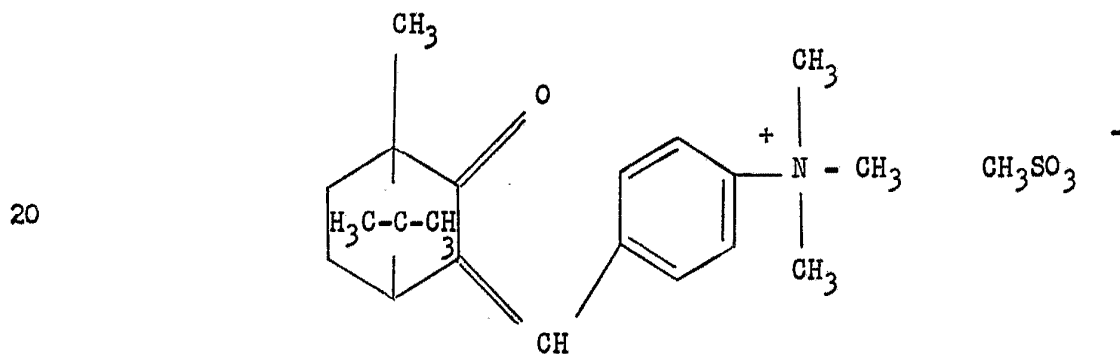
Punto de fusión: 305°C

Análisis elemental: C₂₇H₃₅NO₄S

10	C%	H%	N%
Calculado	69,08	7,46	2,98
Encontrado	69,08	7,50	2,90

Ejemplo III

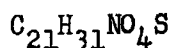
Preparación del metanosulfonato de [(oxo-2-bor-
 15 niliden-3)metil]-4-fenil-trimetilamonio.



25 Se calienta durante diez horas a reflujo y con
 buena agitación una mezcla de 28,3 g de p-dimetilaminoben



5 ciliden-alcanfor y 16,5 g de metanosulfonato de metilo en 50 ml de tolueno. El precipitado formado se filtra y se lava con tolueno, y se cristaliza luego en una mezcla de benceno y acetonitrilo. Se obtienen así 26,6 g de cristales blancos que funden a 265°C. Análisis:



	C%	H%	N%
Calculado	64,12	7,88	3,56
Encontrado	64,16	7,62	3,53

10

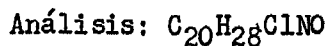
Ejemplo IV

Preparación del cloruro de [oxo-2-borniliden-3)metil]-4-feniltrimetilamonio.

15

Una solución de 10 g del metilsulfato obtenido en el ejemplo I, en 20 ml de agua, se deposita sobre una resina cambiadora de anión en forma de ion cloruro; seguidamente, se eluye con agua. Los eluatos se concentran a sequedad a presión reducida y el residuo sólido obtenido se cristaliza en una mezcla de etanol y benceno. Se recogen así 6,4 g de cristales blancos que funden a 240°C.

20



	C%	H%	N%	Cl%
Calculado	71,96	8,39	4,19	10,64
Encontrado	71,78	8,37	4,11	10,84

25

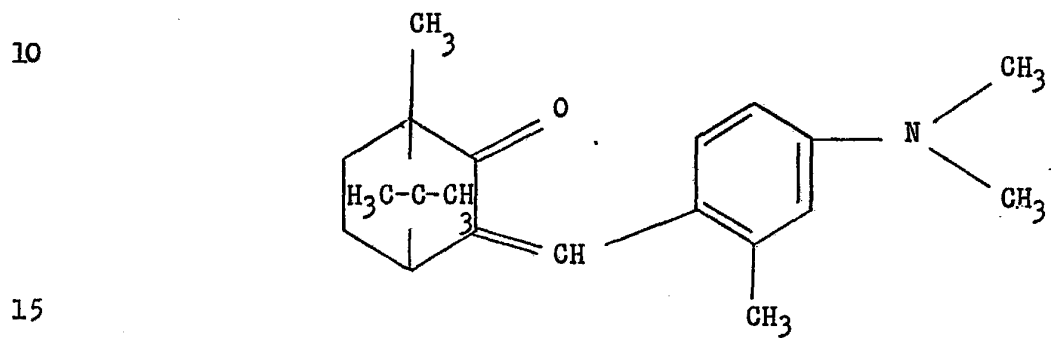
12-11-73



Ejemplo V

Preparación del metilsulfato de metil-3-oxo-
-2-borniliden-3-metil-4-fenil-trimetilamo-
nio.

5 a) - Primera etapa: Preparación de la trime-
til-1,7,7-(dimetilamino-4-metil-2-benci-
liden)-3-biciclo[2,2,1]-heptanona-2,
de fórmula



20 Se agitan enérgicamente 2,3 g de sodio en
100 ml de tolueno a ebullición, se decanta luego el to-
lueno y las perlas de sodio obtenidas se recubren con
100 ml de éter sulfúrico anhidro. Se introducen, bajo
25 agitación y manteniendo la temperatura a 25º por enfria-
miento, 15,2 g de alcanfor. Cuando todo el sodio ha reac-
cionado (4 a 5 horas), se enfría a 0º y se añaden 16,3
g de aldehido dimetilamino-4-metil-2-benzoico. La mezcla
se agita durante 3 horas a 0º y durante 30 minutos a re-

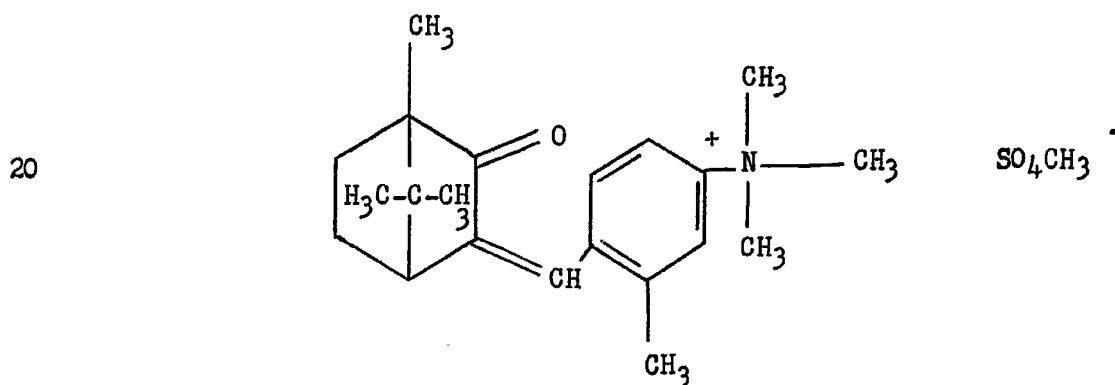


flujo del éter. Después de enfriamiento, se vierten 100 ml de agua, se separa la fase etérea, se seca sobre sulfato de sodio y se evapora el éter. El residuo aceitoso se fracciona y se recoge la fracción (23,8 g) que destila a 243° bajo la presión de 1 mm de Hg. El producto puede purificarse por cristalización en éter sulfúrico. Se presenta en forma de cristales amarillos que funden a 115°C.

Análisis elemental: $C_{20}H_{27}NO$

	C%	H%	N%
Calculado	80,81	9,09	4,71
Encontrado	80,88	8,83	4,59

b) - Segunda etapa: Preparación del metilsulfato de metil-3-[oxo-2-borniliden-3-metil]-4-fenil trimetilamonio, de fórmula:



14,9 g del compuesto preparado en a) y 6,3 g de

12-11-73



sulfato de metilo se calientan progresivamente en acetato de etilo hasta reflujo, y se mantiene éste durante 3 horas. Se filtra con succión un sólido blanco que se lava con acetato de etilo. Se obtienen 12 g de cristales blancos que funden a 245°C.

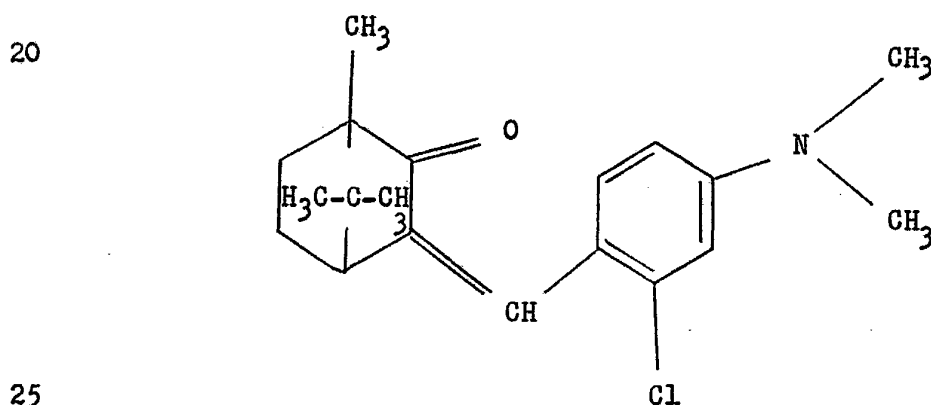
Análisis elemental: $C_{22}H_{33}NO_5S$

	C%	H%	N%	S%
Calculado	62,41	7,80	3,31	7,56
Encontrado	61,78	7,88	3,24	7,63

10 Ejemplo VI

Preparación del metilsulfato de cloro-3-oxo-2-borniliden-3-metil-4-fenil-trimetilamonio

15 a) - Primera etapa: Preparación de la trimetil-1,7,7-(dimetilamino-4-cloro-2-benciliden)-3-biciclo[2,2,1]-heptanona-2, de fórmula:



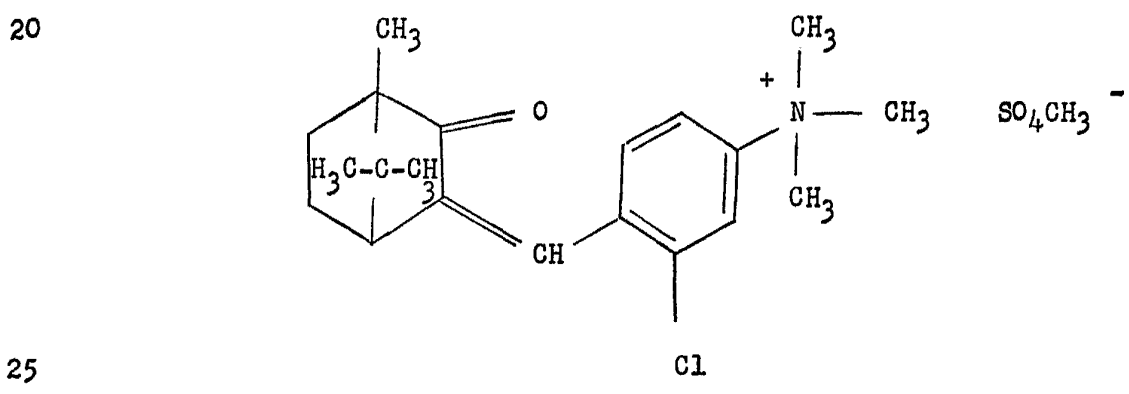


Una mezcla de 76 g de alcanfor y 19,5 g de amiduro de sodio en 150 ml de tolueno anhidro se agita durante 3 horas a reflujo. Después de enfriar a la temperatura ambiente, se añaden 92 g de o-cloro-p-dimetilaminobenzaldehido y se calienta de nuevo a reflujo durante 5 horas. En la mezcla enfriada, se vierten aproximadamente 400 ml de agua y se separa la fase toluénica. Se seca ésta y se concentra a sequedad. Se cristaliza el residuo en isopropanol para dar cristales amarillos (82 g) que funden a 128°C.

Análisis elemental: $C_{19}H_{24}NOCl$

	C%	H%	N%
Calculado	71,81	7,56	4,41
Encontrado	71,53	7,90	4,38

b) - Segunda etapa: Preparación del metilsulfato de cloro-3-[oxo-2-borniliden-3-metil]-4-feniltrimetilamonio, de fórmula:



12-11-73

5 Se calienta a reflujo durante diez horas una mezcla de 42 g del producto (a) citado arriba y 15,2 g de sulfato de metilo en 400 ml de acetonitrilo. El precipitado obtenido se cristaliza en una mezcla de benceno y acetonitrilo.

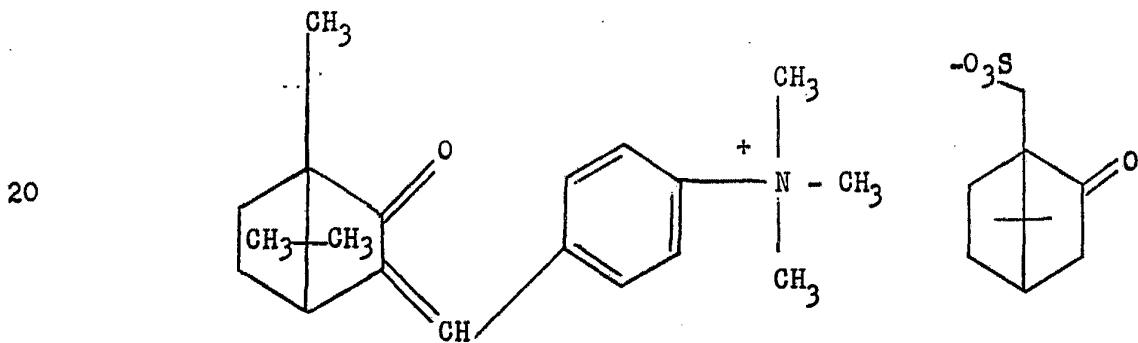
El producto obtenido se presenta en forma de laminillas de color amarillo pálido que funden a 210°C.

Análisis elemental: $C_{21}H_{30}NO_5ClS$

10		N%	S%
	Calculado	3,16	7,19
	Encontrado	3,12	7,18

Ejemplo VII

15 Preparación del canfosulfato de \square (oxo-2-borniliden-3)-metil \square -4-fenil-trimetilamonio



25 Se calientan 56,6 g de dimetilamino-4-benciliden-alcanfor y 49,2 g de canfosulfonato de metilo en 300

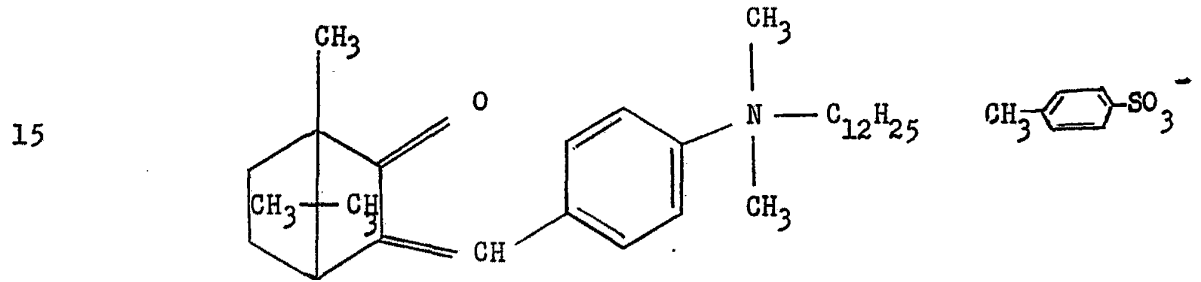
cos que tienen un punto de fusión de 126-127°C. El rendimiento es de 45%.

Análisis elemental:

5		N%	S%
	Calculado	3,21	7,32
	Encontrado	2,93	7,52

Ejemplo IX

10 Preparación del para-tolueno-sulfonato de [oxo-2-borniliden-3)-metil]-4-fenil-dodecil-dimetilamonio



20 Se calientan durante 6 horas y media, a una temperatura de 130 a 140°C, 2,8 g de dimetilamino-4-benciliden-alcanfor, y 3,4 g de tosilato de laurilo.

Se recoge el todo en una cantidad suficiente de isopropanol para disolver el producto.

25 Se expulsa a continuación el isopropanol por evaporación y se obtienen 4,6 g del producto esperado, que se presentan en forma de cristales blanquecinos, cuyo punto



de fusión es 135°C. El rendimiento es del 72%.

Análisis elemental:

	N%	S%
Calculado	2,25	5,13
5 Encontrado	2,32	5,69

Los compuestos para los cuales R tiene el valor H se obtienen por protonización de la amina terciaria correspondiente a los compuestos de fórmula (I), por ejemplo con ayuda de un ácido fuerte.

10

EJEMPLOS DE APLICACION

Ejemplo 1: Loción antisolar

- Lanolina 2,5 g
- Butil-hidroxianisol 0,025 g
- 15 - Butil-hidroxitolueno 0,025 g
- Galato de octilo 0,0125 g
- Triglicérido de ácido graso de
C₈ a C₁₂ 40 g
- Perfume 1,25 g
- 20 - Metil-sulfato de [(oxo-2-borni
liden-3)-metil]-4-fenil-trime
tilamonio 4 g
- Etanol de 96° c.s.p. (cantidad
suficiente para) 100 g

12-11-73



Ejemplo 2: Loción antisolar

	- Glicerina	5 g
	- Polietilen-glicol 400	0,5 g
	- Lanolina etoxilada	1 g
5	- Perfume soluble	2 g
	- Metil-sulfato de $\left[\begin{array}{l} \text{oxo-2-borniliden-} \\ \text{-3)-metil} \end{array} \right] \text{-4-fenil-trimetil-} \\ \text{amonio$	2 g
	- Alcohol de 96 ^o	50 g
10	- Agua, cantidad suficiente para	100 g

Ejemplo 3: Aerosol antisolar

	- Etanol absoluto	30 g
	- Miristato de isopropilo	20 g
15	- Aceite de ricino	2 g
	- Lanolina	5 g
	- Perfume	1 g
	- Metil-sulfato de $\left[\begin{array}{l} \text{oxo-2-bornili} \\ \text{den-3)-metil} \end{array} \right] \text{-4-fenil-trimetil-} \\ \text{amonio$	2 g
20	- Dicloro-difluorometano, vendido ba- jo la marca registrada "Freón 12" ..	40 g

Ejemplo 4: Espuma aerosol antisolar

25	Cera de sipol	3,5 g
----	---------------------	-------



- Aceite de vaselina 6 g
- Miristato de isopropilo 3 g
- Agente de conservación 0,3 g
- "Nipa éster 82 521" (mezcla de ésteres metílico, etílico, butílico y bencílico del ácido p-hidroxibenzoico) ... cantidad suficiente
- 5
- Glicerina 10 g
- 10 - Perfume 0,3 g
- Metil-sulfato de $\left[\begin{array}{c} \text{oxo-2-bornilid} \\ \text{den-3) - metil} \end{array} \right] \text{-4-fenil-trimetil-amonio}$ 2,5 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- 15 - Diclorodifluorometano, vendido bajo la marca "Freón 12" 15 g

Ejemplo 5: Crema antisolar

- Alcohol cetil-estearílico 2 g
- Monoestearato de glicerina 4 g
- 20 - Alcohol cetílico 4 g
- Aceite de vaselina 5 g
- Estearato de butilo 5 g
- Propilen-glicol 7 g
- Aceite de silicona 0,125 g

12-11-73



	- Polímero de óxido de etileno que tiene un peso molecular de 100.000 - 1.000.000, vendido bajo la marca registrada	
5	"Poliox" por Union Carbide	3,5 g
	- Agente de conservación	0,3 g
	- Perfume	0,4 g
	- Metil-sulfato de \square (oxo-2-bornili den-3)-metil \square -4-fenil-trimetil-	
10	amonio	4 g
	- Agua, cantidad suficiente para	100 g

Ejemplo 6: Leche antisolar

	- Cera de sipol	5 g
15	- Aceite de vaselina	6 g
	- Miristato de isopropilo	3 g
	- Aceite de silicona	1 g
	- Alcohol cetílico	1 g
	- Glicerina	20 g.
20	- Agente de conservación "Nipa éster 82 521", cantidad suficiente	0,3 g
	- Perfume	0,3 g
	- Metil-sulfato de \square (oxo-2-bornili den-3)-metil \square -4-fenil-trimetil-	
25	amonio	3 g

12-11-73



- Agua, cantidad suficiente para 100 g

Ejemplo 7: Loción de marcado coloreada

- 5 - Copolímero vinilpirrolidona-
acetato de vinilo 70/30 (peso mo-
lecular 40.000) 2 g
- Azul Victoria BSA 0,001 g
Índice de Color 44.045
- Alcohol etílico 50 g
- 10 - Trietanolamina, cantidad suficiente
para pH 7
- Metil-sulfato de \square (oxo-2-bornili-
den-3)-metil- \square -4-feniltrimetilamonio. 0,2 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 cm³

15 Ejemplo 8: Loción de marcado coloreada

- Copolímero ácido crotónico-acetato...
de vinilo 90/10 (peso molecular
50.000) 2 g
- 20 - C.I. Violeta Básico Núm. 3 0,01 g
Índice de color 42.555
- Alcohol etílico 50 g
- Trietanolamina, cantidad suficiente
para pH 7
- Paratolueno-sulfonato de \square (oxo-2-bor-
niliden-3)-metil- \square -4-fenil-trimetil-
amonio 0,2 g
- 25



- Agua, cantidad suficiente para 100 cm³

Ejemplo 9: Leche solar - protección media

- Alcohol cetil-estearílico condensado
- 5 con 25 moles de óxido de etileno 5 g
- Alcohol cetílico 1 g
- 2-octil-dodecanol 15 g
- Aceite de vaselina Farmacopea 5 g
- Insaponificables de alfalfa 0,2 g
- 10 - Benciliden-alcanfor 1 g
- Metil-sulfato de [(oxo-2-bornilid
den-3)-metil]-4-fenil-trimetil-
amonio 2,5 g
- Agente de conservación "Nipa éster
15 82 521" (mezcla de ésteres metíli
co, etílico, butílico y bencílico
del ácido p-hidroxi-benzoico) cantidad suficien
te
- Perfume 0,5 g
- 20 - Agua, cantidad suficiente para 100 g

Ejemplo 10: Crema solar - protección fuerte

- Aceite de palma hidrogenado polio
xiетенado 5 g

12-11-73



- Alcohol cetil-estearílico condensado
con 15 moles de óxido de etileno 5 g
- Lanolina 3 g
- Alcoholes de lanolina 1 g
- 5 - Aceite de girasol 5 g
- Aceite de vaselina 10 g
- Bencilidén-alcanfor 2,5 g
- Metil-sulfato de \int (oxo-2-bornili
den-3)-metil \int -4-fenil-trimetil-
10 amonio 4 g
- "Nipa éster 82 521", cantidad suficien
te
- Propilén-glicol 5 g
- Perfume 0,5 g
- 15 - Agua, cantidad suficiente para 100 g

Cada uno de los compuestos de fórmula (I) se puede utilizar en una cualquiera de las composiciones cosméticas de los ejemplos anteriormente citados, dentro de los límites de la gama de concentraciones de 0,05 a 10% en peso del o de los compuestos de fórmula (I).

20

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Luxemburgo, el día 25 de Septiembre de 1.972, bajo el Nº 66.156 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



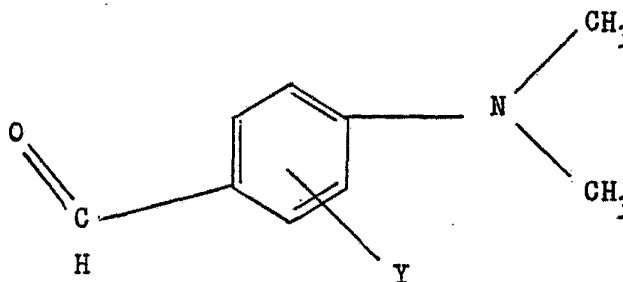
REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5

1ª.- Procedimiento de preparación de una composición cosmética para cabellos humanos, caracterizado por el hecho de que: a) se condensan por calentamiento a reflujo en un disolvente inerte y en cantidades próximas a las cantidades equimoleculares, la sal sódica del alcanfor y un aldehído p-dimetilaminobenzoico de fórmula:

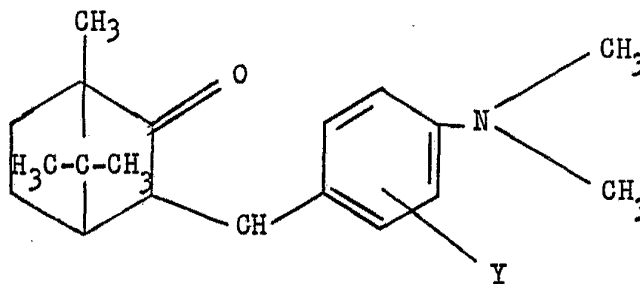
10



15

en la cual Y representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, o un grupo metilo, para obtener un compuesto de fórmula:

20



12-11-73

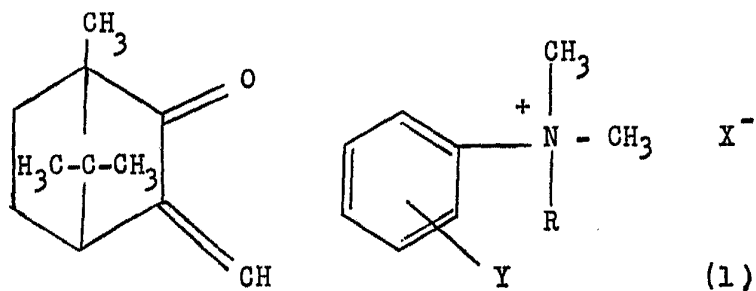




b) se efectúa la salificación o la cuaternización por calentamiento a reflujo en un disolvente o en una mezcla de disolventes inertes, del compuesto obtenido en a) y de un compuesto de fórmula RX en la cual: R representa un hidrógeno o un grupo alcohilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, y X representa un halogenuro, un arilsulfonato, un alcohilsulfonato, un canfosulfonato o un alcohilsulfato, para obtener un compuesto de fórmula:

5

10



15

c) se separa la sal del compuesto obtenido en b) y se lava después de haberla recristalizado eventualmente; d) se introduce el compuesto separado en c) en una solución, una emulsión, un gel, una dispersión o una suspensión, en una cantidad de 0,05 a 10% en peso con relación al peso total; e) se introducen en la composición preparada en d) ingredientes cosméticos habituales; y f) se ajusta el pH a aproximadamente 7.

20

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se

25

12-11-73





hace pasar el compuesto obtenido en b) a través de una resina cambiadora de aniones.

5 3^a.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado por el hecho de que se introduce en e) un colorante fotosensible.

10 4^a.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado por el hecho de que se introduce en e) al menos un filtro ultravioleta diferente de los compuestos de fórmula (I).

15 5^a.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado por el hecho de que se efectúa la introducción en d) en una solución hidroalcohólica que contiene hasta 55% de alcohol.

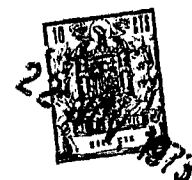
6^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5^a, caracterizado por el hecho de que se utiliza como alcohol el etanol.

20 7^a.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5^a y 6^a, caracterizado por el hecho de que, después de la etapa f), se introduce la composición en un frasco para aerosoles, que contiene un agente propulsor.

25 8^a.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado

12-11-73





por el hecho de que se introduce en e) un filtro ultra violeta liposoluble.

9ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION COSMETICA.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola persona.

22 NOV. 1973

Madrid,

10

P.A.

Alberto de Elizaburu

Per Rueda

12-11-73

f.b.

