

21 SET. 1974

P.- 57.999
DF/2117/9
SERIE 204 - I
Divisional I

269

MEMORIA DESCRIPTIVA

Clase Int. A61K

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de L'OREAL

Sociedad anónima francesa

con domicilio en 14, Rue Royale, París, Francia

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION COSMETICA"

(Clase Internacional A61k)

El presente invento se refiere a nuevos compuestos que presentan a la vez las propiedades notables de absorción de las radiaciones en un campo de longitudes de onda específico de la radiación ultravioleta, y una amplia gama de solubilidades para ciertos disolventes o mezclas de disolventes utilizados en la preparación de composiciones cosméticas. Los nuevos compuestos antes citados, pueden incorporarse en las composiciones cosméticas bien como elementos activos en las composiciones destinadas a preservar la epidermis humana de los efectos nocivos de la radiación actínica, bien como elementos protectores para aumentar la estabilidad de las composiciones cosméticas en las cuales ciertos constituyentes son particularmente sensibles a la acción de las radiaciones luminosas.

En efecto se sabe que las radiaciones luminosas comprendidas entre 280 y 400 nanómetros (nm) permiten el bronceado de la epidermis humana; igualmente se sabe que la zona más eficaz para este bronceado está comprendida entre 280 y 315 nm, pero que esta zona corresponde a longitudes de onda que provocan eritema y quemadura solar. Es importante pues preservar la epidermis humana de los rayos de longitudes de onda comprendidos entre 280 y 315 nm y no obstaculizar la acción de rayos de longitudes de onda superiores a 315 nm con el fin de ofrecer las

condiciones de un bronceado sin eritema. Particularmente es importante no detener la radiación de longitudes de onda próximas a 340 nm, que confieren a las personas de piel clara el máximo bronceado sin eritema.

5 Un buen agente protector debe tener pues un poder absorbente elevado en la gama de longitudes de onda de 280 a 315 nm, siendo este poder absorbente por encima de 315 nm lo más bajo posible. Además debe tener una buena estabilidad fotoquímica, una buena estabilidad térmica, una buena estabilidad química principalmente en contacto con el sudor así como una buena solubilidad en los disolventes cosméticos habituales.

10 Se sabe además que los constituyentes que entran en las preparaciones cosméticas y en particular ciertos colorantes no tienen siempre una estabilidad satisfactoria a la luz. Para proteger estos colorantes se incorpora habitualmente a las preparaciones que los contienen un "filtro protector" o compuesto susceptible de filtrar las radiaciones luminosas, como se indicó particularmente en la patente : B.F. 2.004.142. Sin embargo, estos filtros protectores tienen la mayoría de las veces una solubilidad insuficiente en la mayor parte de los disolventes y de los medios cosméticos, lo que limita considerablemente su posibilidad de utilización.

25 Es igualmente conocido que ciertas compo-

siciones incoloras o débilmente coloreadas como por ejemplo composiciones para barniz de uñas, se alteran y amarillean después de una exposición prolongada a la luz, por lo que se necesita también la utilización de filtros protectores.

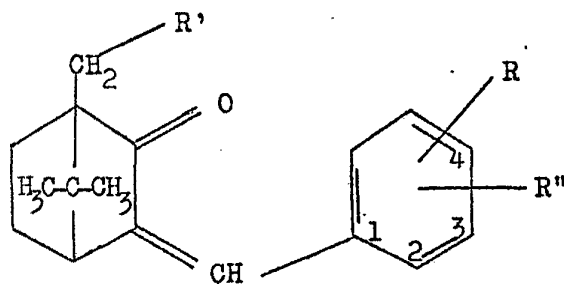
5

El presente invento tiene por objeto remediar los inconvenientes antes citados tanto en lo que se refiere al bronceado de la epidermis como a la protección de las composiciones cosméticas.

10

El presente invento tiene por objeto los nuevos compuestos que tienen la fórmula general:

15



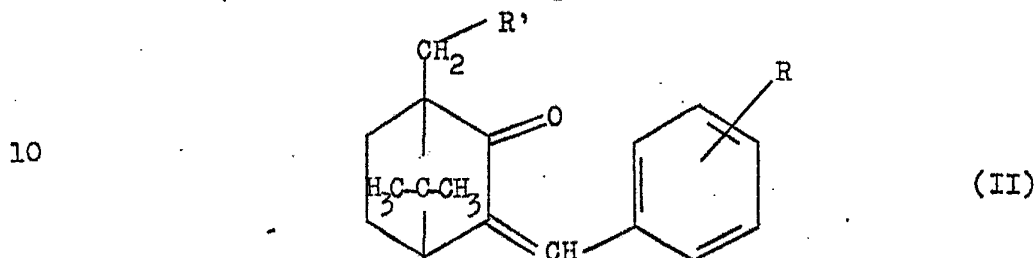
20

en la cual, R representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como Cl, F o un radical alcoholo que contiene 1-4 átomos de carbono; R' y R'' representan cada uno, independientemente uno del otro, H, un radical SO_2M en el cual M representa H, un grupo amonio orgánico o un metal, no teniendo al menos uno

25

de los radicales R' y R" el valor H, y ocupando R" una de las posiciones para o meta con respecto al núcleo de bornilideno.

5 Los compuestos de fórmula (I) en el cual R" es un radical SO₃M se preparan haciendo reaccionar un compuesto de fórmula general:



15 en el cual R y R' tienen los valores antes citados, con ácido sulfúrico concentrado, oleum o incluso ácido cloro sulfónico.

20 Los compuestos de fórmula (II) se preparan según el método de HALLER que consiste en condensar un aldehído aromático sobre la sal sódica del alcanfor, preparada ésta haciendo reaccionar el alcanfor con sodio o con una base fuerte como amíuro de sodio, hidruro de sodio o un alcoholato de sodio. La reacción se efectúa preferiblemente en un disolvente inerte como benceno, tolueno o éter, y como producto de partida se elige un aldehído y un derivado de alcanfor apropiado para obtener el compuesto deseado.

25 Se pueden citar como nuevos los compues

tos de fórmula general (II) en la cual R' tiene el valor SO_3M así como los compuestos de fórmula (II) en la cual $\text{R}' = \text{H}$ y R es diferente de H, CH_3 y Cl.

Las sales metálicas y las sales de amonio de fórmula (I), es decir los compuestos para los cuales R' y/o R" tienen el valor SO_3M , en el cual M no representa H, pueden aislarse directamente del medio reactivo por tratamiento con una base mineral o una sal metálica tal como sulfato o cloruro. Estas sales metálicas también pueden obtenerse fácilmente según los procedimientos habituales por neutralización del ácido sulfónico correspondiente con una base mineral tal como un hidróxido, un carbonato o un alcoholato metálico, o bien con una base orgánica tal como una amina primaria, secundaria o terciaria, un hidróxido de amonio cuaternario o incluso un aminoácido de carácter básico.

Por último, las sales de amonio de fórmula (I) pueden prepararse igualmente por cambio de cationes entre un halogenuro de amonio cuaternario y el ácido sulfónico correspondiente de fórmula (I), utilizado eventualmente en forma de su sal de sodio.

Entre las sales metálicas de ácidos sulfónicos de fórmula (I), se pueden citar principalmente las sales de sodio, de potasio, de litio, de calcio, de magnesio y de zinc. Entre las bases orgánicas que pueden

utilizarse para preparar una sal de amonio orgánica de fórmula (I), se pueden citar principalmente monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, amino-2-metil-2-propanol, amino-2-metil-2-propanodiol-1,3, trisopropanolamina, lisina y arginina.

5

Entre los compuestos del invento, se pueden mencionar los compuestos siguientes :

10

1. Acido (oxo-2-borniliden-3-metil)-4-bencenosulfónico
2. (Oxo-2-borniliden-3-metil)-4-bencenosulfonato de sodio
3. (Oxo-2-borniliden-3-metil)-4-bencenosulfonato de magnesio
4. (Oxo-2-borniliden-3-metil)-4-bencenosulfonato de calcio
- 15 5. (Oxo-2-borniliden-3-metil)-4-bencenosulfonato de bis(hidroxi-2-etil)amonio
6. (Oxo-2-borniliden-3-metil)-4-bencenosulfonato de (dihidroxi-1,3-metil-2-propil-2)amonio
7. Acido metil-2-(oxo-2-borniliden-3-metil)-5-bencenosulfónico
- 20 8. Sal de potasio del ácido metil-2-(oxo-2-borniliden-3-metil)-5-bencenosulfónico
9. Sal de sodio del ácido metil-2-(oxo-2-borniliden-3-metil)-5-bencenosulfónico

25

10. (Oxo-2-borniliden-3-metil)-4-bencenosulfonato de amino-5-carboxi-5-pentilamonio
11. Acido cloro-2-(oxo-2-borniliden-3-metil)-5-bencenosulfónico
- 5 12. Sal de sodio del ácido cloro-2-(oxo-2-borniliden-3-metil)-5-bencenosulfónico
13. Cloro-2-(oxo-2-borniliden-3-metil)-5-bencenosulfonato de tris(hidroxi-2-etil)amonio
14. Acido benciliden-3-oxo-2-bornano-10-sulfónico
- 10 15. Sal de sodio del ácido benciliden-3-oxo-2-bornano-10-sulfónico
16. Cloro-2-(oxo-2-borniliden-3-metil)-5-bencenosulfonato de tetradecil-trimetilamonio
17. (Oxo-2-borniliden-3-metil)-4-bencenosulfonato de bencildimetil-hexadecilamonio
- 15 18. Metil-2-(oxo-2-borniliden-3-metil)-5-bencenosulfonato de dodecilpiridinio
19. (Oxo-2-borniliden-3-metil)-4-bencenosulfonato de amino-4-carboxi-4-butilguanidinio.
- 20 20. Metil-2-(oxo-2-borniliden-3-metil)-5-bencenosulfonato de (hidroxi-1-metil-2-propil-2)amonio.

25 Los compuestos de fórmula (I) presentan, como el benciliden-3-alcanfor y el (metil-4-benciliden)-3-alcanfor designados respectivamente por III y IV, la propiedad de conferir a la epidermis una notable protec-

ción en la zona eritematosa, es decir en la gama de longitudes de onda de 280 a 315 nm dejando pasar las radiaciones luminosas de longitudes de onda superiores a 315 - 320 nm, lo que permite la obtención de una protección selectiva y que aparece en la figura anexa. Los compuestos del invento presentan la ventaja considerable de tener propiedades de solubilidad netamente mejores respecto a los compuestos III y IV antes citados, en particular en las soluciones acuosas en que estos últimos son insolubles, en las soluciones hidroalcohólicas, así como en etanol.

La figura adjunta en la cual las abcisas indican las longitudes de onda en nm y las ordenadas indican la transmisión en tanto por ciento de las radiaciones consideradas, representa las curvas de transmisión 2, 9, 15, III y IV de los compuestos siguientes disueltos en la proporción de 0,08 milimóles de producto activo en etanol :

- Compuesto 2 : (Oxo-2-borniliden-3-metil)-4-bencenosulfonato de sodio
- Compuesto 9 : Sal de sodio del ácido metil-2-(oxo-2-borniliden-3-metil)-5-bencenosulfónico
- Compuesto 15 : sal de sodio del ácido benciliden-3-oxo-2-bornano-10-sulfónico
- Compuesto III: Benciliden-3-alcanfor

Compuesto IV: (Metil-4-benciliden)-3-alcanfor.

Se ve claramente que las curvas relativas a los compuestos 2, 9, 15 cubren ampliamente la zona de 280 a 315 nm.

5

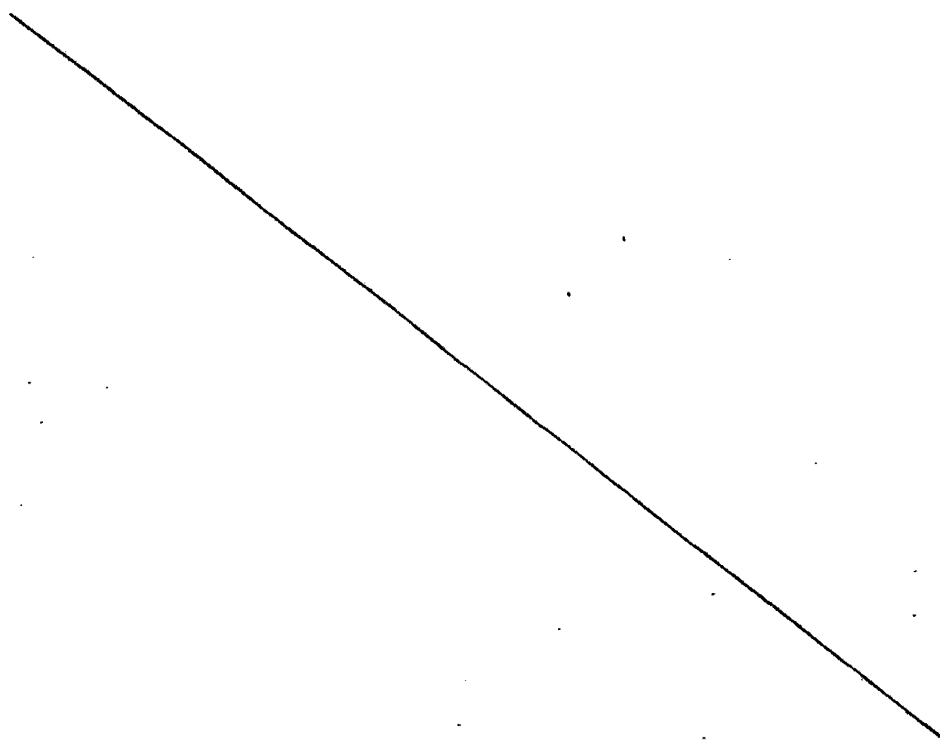
Las solubilidades han sido determinadas en gramos de producto por 100 ml de disolvente representado por el agua, etanol y una solución agua-etanol 50:50 para los compuestos 1 a 7, 9, 14 y 20, así como para el benciliden-3-alcanfor y el (metil-4-benciliden)-3-alcanfor, designados por III y IV respectivamente. La tabla siguiente indica los resultados obtenidos.

10

15

20

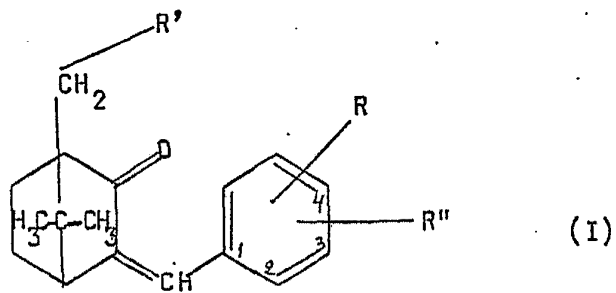
25



	Compuesto	Agua	Etanol	Agua-etanol (50:50)
5	III	Insol.	14%	≤ 0,5%
	IV	Insol.	20%	< 0,1%
	1	100%	> 100%	100%
	2	5%	0,5%	14%
	3	0,1%	20%	20%
10	4	0,2%	14%	10%
	5	25%	25%	50%
	6	17%	1%	33%
	7	4%	50%	100%
	9	10%	3%	25%
15	14	50%	100%	100%
	20	50%	33%	50%

20 La asociación de las propiedades puestas
 en evidencia por una parte por la curva de transmisión y
 por otra parte por la tabla de solubilidades, permite
 resolver de una forma particularmente ventajosa los pro-
 25 blemas y sobre los límites de formulación impuestos por
 la utilización de los compuestos III y IV debido a su
 insolubilidad en medio acuoso e hidroalcohólico.

El presente invento también tiene por objeto una composición cosmética estable a las radiaciones luminosas, asegurando una protección en la gama de longitudes de onda de 280 a 315 nm pero dejando pasar selectivamente las radiaciones por encima de 315 nm para obtener en las mejores condiciones un bronceado exento de eritema, conteniendo esta composición como agente de protección contra las radiaciones luminosas al menos un compuesto de fórmula general :



en la cual R, R', R'' tienen los significados anteriormente citados.

20 Esta composición puede presentarse en solución en forma de una loción, en emulsión en forma de una crema, un gel, una espuma, una leche, y de manera general en todas las formas de composiciones cosméticas habituales. Igualmente puede contener coadyuvantes cos

25

méticos tales como agentes espesantes, suavizantes, engrasantes, emolientes, humectantes, tensioactivos, así como agentes de conservación, agentes antiespumantes, perfumes o algún otro ingrediente compatible habitualmente utilizado en cosmética. Por último, esta composición puede contener igualmente uno o varios agentes propulsores y utilizarse además en forma de bombas aerosoles.

La composición del invento contiene 0,5 a 10% en peso del compuesto de fórmula (I). Entre los disolventes utilizados se pueden mencionar, el agua, monoalcoholes o polialcoholes inferiores así como sus mezclas o incluso las soluciones hidroalcohólicas u oleoalcohólicas, siendo los alcoholes utilizados preferiblemente etanol, alcohol isopropílico, propilenglicol, glicerina, sorbita, y siendo las mezclas utilizadas preferiblemente mezclas de agua-alcohol etílico.

La composición protectora antes citada puede ser también tanto incolora como coloreada con los colorantes y/o pigmentos habitualmente utilizados para las composiciones antisolares y principalmente los óxidos de hierro en proporciones de aproximadamente 0,001% a 0,050% en peso con relación al peso total de la composición.

El invento tiene igualmente por objeto una composición cosmética cuyos constituyentes están pro-

tegidos contra las radiaciones luminosas por la presencia de un compuesto de fórmula (I) utilizado en una cantidad de 0,05 a 5 % en peso y esto principalmente cuando contienen uno o varios compuestos particularmente sensibles a los rayos ultravioletas como por ejemplo colorantes fotosensibles utilizados en una concentración del orden de 0,0005% a 0,05% del peso total de la composición considerada, y tales como los derivados de triarilmetano tales como el violeta cristalizado, violeta de metilo o verde de metilo o azul Victoria BSA.

Además de los colorantes fotosensibles y del compuesto de fórmula (I) dicha composición puede contener principalmente agentes formadores de película, resinas cosméticas, agentes espumantes, perfumes así como los otros ingredientes antes citados.

Se pueden mencionar como agentes formadores de película y resinas cosméticas utilizadas en el invento :

- la polivinilpirrolidona, copolímeros de polivinilpirrolidona/acetato de vinilo en las proporciones de 70/30 a 30/70 en monómeros, copolímeros de acetato de vinilo/ácido carboxílico insaturado tales como un copolímero que contiene 90% de acetato de vinilo y 10% de ácido crotonico;

- los termpolímeros de metacrilato de metilo/estearilo/di

metilo principalmente en las proporciones 20/23/57, y el terpolímero acetato de vinilo/estearato de alilo/acido aliloxiacético principalmente en las proporciones 80/15/5; - los copolímeros de anhídrido maleico/metilviniléter tales como los denominados comercialmente "Gantrez AN" así como los ésteres etílico, isopropílico y butílico de estos copolímeros, y los copolímeros de anhídrido maleico/butilviniléter.

5
10
15
20
25

Como ejemplos de composiciones cosméticas que contienen un compuesto de fórmula (I) bien para proteger los colorantes fotosensibles contenidos en la composición, bien para evitar su amarilleamiento, se pueden mencionar las composiciones capilares como las lacas para cabellos, las lociones plastificantes de marcado, las lociones de marcado para tratamientos o para desenredados, champús, champús colorantes, soluciones tintóreas para cabellos, barnices para uñas, cremas de tratamiento para la epidermis, maquillajes de fondo; estas composiciones en tal caso pueden presentarse ventajosamente sin ningún riesgo de alteración en frascos de vidrio o de materia plástica transparentes.

De forma general las composiciones del invento pueden presentarse igualmente en forma de bombas aerosoles y contener para este efecto uno o varios propulsores habituales tal como los propulsores conocidos

con la denominación de "freon" y en particular el "freon 12" o diclorodifluorometano.

5 Igualmente el invento tiene por objeto un procedimiento de protección de composiciones cosméticas susceptibles de alterarse por las radiaciones lumínicas, y según el cual se incorpora a estas soluciones al menos un compuesto de fórmula (I) en una proporción de 0,05 a 5 % en peso.

10 Los ejemplos siguientes no limitativos en los cuales los porcentajes están indicados en peso, permitirán comprender mejor el objeto del presente invento.

EJEMPLOS DE PREPARACION

15 Ejemplo 1 : Preparación del ácido (oxo-2-borniliden-3-metil)-4-bencenosulfónico.

20 Se añaden agitando al mismo tiempo 120 g de benciliden-alcanfor (0,5 mol) a 320 ml de oleum que contiene 20 % de SO₃, siendo regulada la velocidad de adición de forma que no se sobrepase 50°C, y se continúa la agitación durante una hora a la temperatura ambiente. Se vierte lentamente la mezcla reaccionante en 200 ml de agua helada y el ácido sulfónico precipita por enfriamiento. Después de un reposo de algunas horas a 0°C el precipitado se filtra con succión, a continuación se

25

5 disuelve en 50 ml de agua y se vuelve a precipitar por adición de 25 ml de ácido clorhídrico concentrado. Después de filtrado y secado en un desecador en presencia de potasa se obtiene 104 g de un polvo blanco que funde a 100°C : este producto contienen 1,5 moléculas de agua de cristalización.

10 Dejándolo al aire, el producto fija de nuevo 1,5 moléculas de agua y se obtiene el compuesto antes citado que tiene la fórmula $C_{17}H_{20}SO_4 \cdot 3H_2O$ y cuyas características son las siguientes :

PM = 374 Índice de acidez = 2,68 meq/g Teórico 2,67 meq (miliequivalente/g)

15 Análisis elemental : Calculado % C:54,54 H:6,95 S:8,55
54,79 6,84 8,65

Ejemplo 2 : Preparación de (oxo-2-borniliden-3-metil)-4-bencenosulfonato de sodio

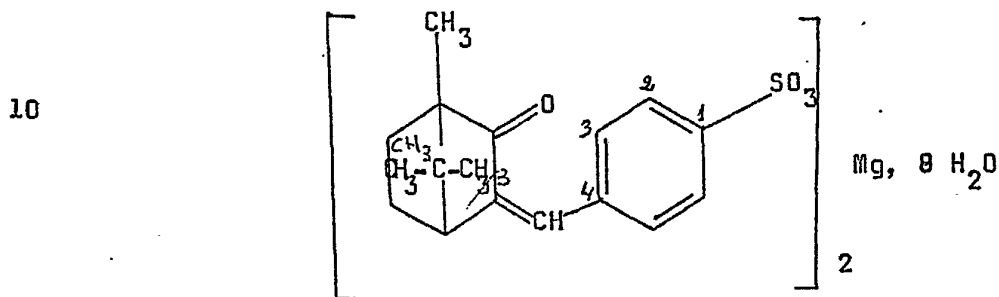
20 A una solución de 50 g de ácido preparado según el ejemplo 1, en 100 ml de agua, se añaden 7,1 g de carbonato de sodio anhidro. El precipitado obtenido se filtra con succión y se recristaliza en una mezcla agua-acetona 80:20. Se obtienen 43 g de escamas blancas que tienen un punto de fusión de 240°C.

25 Después de un secado prolongado sobre an-

hídrido fosfórico, una valoración del agua indica la presencia de 2 moléculas de agua de cristalización.

Dejada al aire la sal antes citada fija una nueva molécula de agua de cristalización.

5 Ejemplo 3: Preparación de (oxo-2-borniliden-3-metil)-4-bencenosulfonato de magnesio, de fórmula :



15 Se vierte la mezcla reaccionante obtenida por reacción de 12 g de benciliden-alcanfor y 32 ml de oleum al 20% de SO₃ según el ejemplo 1, en una solución saturada de cloruro de magnesio. Después de recristalización en una mezcla de agua y acetona, se recogen

20 7,3 g de escamas blancas-beige que funden a una temperatura superior a 360°C.

Una valoración del agua indica la presencia de 8 moléculas de agua de cristalización.

25 Entendiéndose bien que en el caso de un metal de valencia "n" en lugar de magnesio, la fórmula

desarrollada contendrá "n" radicales [(oxo-2-borniliden-3-metil)-4-bencenosulfonato][⊖].

Ejemplo 4 : Preparación de (oxo-2-borniliden-3-metil)-4-bencenosulfonato de calcio.

5

10

A una solución que contiene 7,48 g del ácido preparado según el ejemplo 1 en 15 ml de agua, se añade hidróxido de calcio hasta pH básico. El precipitado se filtra con succión y se recristaliza en 80 ml de agua. Se obtienen así 5,8 g de un polvo cristalino blancuzco, que retienen 5 moléculas de agua por cada molécula de sulfonato, y cuyo punto de fusión es superior a 360°C.

15

Ejemplo 5 : Preparación de (oxo-2-borniliden-3-metil)-4-bencenosulfonato de bis-(hidroxi-2-etil)amino.

20

A una solución acuosa (10 ml) de 3,74 g del ácido preparado según el ejemplo 1, se añaden agitando al mismo tiempo 1,05 g de dietanolamina. Después de evaporación hasta sequedad, se obtiene un polvo amarillo pálido que funde a 85°C. La sal obtenida retiene una molécula de agua y tiene como fórmula empírica :



2

Análisis

25

elemental: Calculado % C:56,86 H:7,50 N:3,16 S:7,23
Encontrado 56,48 7,38 3,08 7,51

Ejemplo 6 : Preparación de metil-2-(oxo-2-borniliden-
-3-metil)-5-bencenosulfonato de sodio

Se añaden 25,4 g de p-toliliden-3-alcanfor a 64 ml de un oleum que contiene 10% de SO₃, mientras
5 se enfria de forma que se mantenga la temperatura de la
mezcla reaccionante a aproximadamente 35°C. A continua-
ción se vierte en 150 ml de una solución saturada de clo-
ruro de sodio enfriando la mezcla por debajo de 25°C. Se
10 obtiene un precipitado que se filtra con succión y que a
continuación se lava con una solución saturada de cloruro
de sodio. Se vuelve a empastar en 70 ml de agua el produc-
to húmedo, se filtra con succión y se recristaliza en una
mezcla de agua-acetona 80:20. Se obtienen así 29,3 g de
un polvo blanco que funde a 240°C.

15 Después de secado en el desecador sobre
anhídrido fosfórico una valoración del agua indica la
presencia de 2 moléculas de agua de cristalización.

Ejemplo 7 : Preparación del ácido metil-2-(oxo-2-borni-
20 liden-3-metil)-5-bencenosulfónico

A 8,65 g de la sal de sodio, preparada
según el ejemplo 6 y disuelta en 125 ml de agua, se añaden
62,5 ml de ácido clorhídrico concentrado. Se filtra con
succión el precipitado obtenido y se seca sobre potasa,
25 para obtener 8 g de un polvo blanco.

Este producto, cristalizado con dos moléculas de agua, funde a 130°C. Tiene de fórmula : $C_{18}H_{22}SO_4 \cdot 2H_2O$; un peso molecular de 370.

Indice de acidez : 2,63 meq/g (teórico : 2,64 meq/g)

Análisis elemental : Calculado % : C: 58,38 H: 7,03 S: 8,65
Encontrado% 58,38 6,84 8,62

Ejemplo 8 : Preparación de benciliden-3-oxo-2-bornano-10-sulfonato de sodio

Se calienta a reflujo durante 1 hora y agitando mientras una mezcla de 37 g de ácido alcanforsulfónico anhídrido y 173 g de metilato de sodio en 600 ml de tolueno. Después de enfriamiento a la temperatura ambiente, se añade mientras se agita 16,95 g de benzaldehído y después se calienta la mezcla a reflujo durante 3 horas. Se enfría a la temperatura ambiente y después se añaden 150 ml de agua con buena agitación. El precipitado se filtra con succión, se seca y luego se recristaliza en 200 ml de agua para obtener después de secado en un desecador 40,55 g de escamas blancas que funden a 230°C.

La sal de sodio así obtenida contiene 0,5 mol de agua por molécula.

Se deja al aire, se estabiliza después de haber fijado aproximadamente 3 moléculas de agua de cristal

lización.

Ejemplo 9 : Preparación del ácido benciliden-3-oxo-2-bor-
nano-10-sulfónico

5 Se disuelve en caliente 20 g de sal de sodio
del ejemplo 8 en 200 ml de agua y se añaden, mientras se
agita, 100 ml de ácido clorhídrico concentrado. El precipi-
tado obtenido se filtra con succión y se seca en un deseca-
dor en presencia de potasa y anhídrido fosfórico. Se obtie-
nen así 15,3 g de un polvo blanco que funde a 124°C. Este
10 producto contiene una molécula de agua de cristalización.

Indice de acidez : (Teórico : 2,96 meq/g);
encontrado 2,95 meq/g.

Se deja al aire, este compuesto fija otra
molécula de agua para dar la fórmula empírica : $C_{17}H_{20}O_4S \cdot$
15 $2H_2O$; (Peso molecular : 356).

Indice de acidez : 2,82 meq/g teórico: 2,81 meq/g

Análisis elemental :

Calculado % C : 57,30 H : 6,74 S : 9,07

Encontrado % 57,02 6,62 8,99

20 Ejemplo 10 : Preparación de cloro-2-(oxo-2-borniliden-3-me-
til)-5-bencenosulfonato de sodio

Se añaden en porciones 274,5 g de p-cloro-
benciliden-3-alcanfor a 1000 ml de oleum al 20% en peso de
SO₃, manteniendo la mezcla en agitación a una temperatura
25 inferior a 50°C. Cuando se ha terminado la adición, se vier

te la mezcla reaccionante en 3 l de una solución saturada de cloruro de sodio mientras se enfría. Se filtra con succión el precipitado formado y se lava con una solución saturada de cloruro de sodio, y luego con un poco de agua fría. Se obtienen así 215 g de un polvo blancuzco que funde a 260°C.

La valoración del agua, por el método de Fischer, indica la presencia de 3 moléculas de agua de cristalización.

10 Ejemplo 11 : Preparación del ácido cloro-2-(oxo-2-borniliden-3-metil)-5-bencenosulfónico :

Se trata la sal precedente según el modo operatorio descrito en el ejemplo 7. Se obtiene un aceite que cristaliza lentamente.

15 El producto obtenido (Rto = 90%) funde a 140°C. El índice de acidez y la determinación de agua por el método de Fischer indican la presencia de 4 moléculas de agua de cristalización.

20 Índice de acidez : Calculado 2,35 meq/g
Encontrado 2,36
Agua : Calculado %16,9
Encontrado % 16,9

25 Ejemplo 12 : Preparación de (oxo-2-borniliden-3-metil)-4-bencenosulfonato de (dihidroxi-1,3-metil-2-propil-2)amonio :

Se trabaja según el ejemplo 5 sustituyendo la dietanolamina por amino-2-metil-2-propanodiol-1,3. Se obtiene así un polvo blanco que funde a 145°C, y cuya solubilidad es de 17% en peso en agua y de 33% en etanol de 50°.

5

- Análisis elemental : $C_{21}H_{31}NO_6S$

Calculado %	C 59,29	H 7,29	N 3,29	S 7,53
Encontrado %	59,33	7,04	3,38	7,62

Ejemplo 13 : Preparación de p-toliliden-3-oxo-2-bornano-10-sulfonato de sodio:

Se prepara según el procedimiento del ejemplo 8 sustituyendo el benzaldehído por p-tolualdehído.

Se obtiene en forma de cristales amarillo pálido (Rendimiento 74%), que funde a 190°C. El análisis indica la presencia de 3,5 moléculas de agua de cristalización.

15

Ejemplo 14 : Preparación de ácido p-toliliden-3-oxo-2-bornano-10-sulfónico :

20

Se trata p-toliliden-3-oxo-2-bornano-10-sulfonato de sodio como se ha descrito en el ejemplo 9. El producto obtenido contiene 1 molécula de agua de cristalización y funde a 220°C.

25

Índice de acidez : Calculado 2,82 meq/g

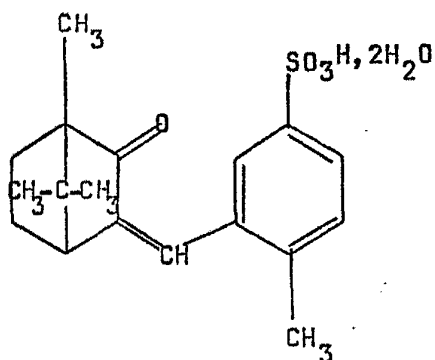
Encontrado 2,82

Análisis elemental = $C_{18}H_{24}O_4S \cdot H_2O$

	Calculado %	C	61,36	H	6,82	S	9,09
5	Encontrado %		61,76		6,83		9,11

Ejemplo 15 : Preparación del ácido metil-4-(oxo-2-borniliden-3-metil)-3-bencenosulfónico que tiene la fórmula :

10



20

Se disuelve con agitación 25,4 g de o-metil-benciliden-3-alcanfor en 84 ml de oleum al 20%, se enfría de forma que se mantenga la temperatura por debajo de 25°. Entonces se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente y se vierte la solución de reacción sobre 200 ml de hielo picado. El precipitado formado se filtra con succión, y lue-

25

go se cristaliza en 100 ml de acetona. Los cristales blancos obtenidos funden a 130°C y corresponden a un dihidrato.

Indice de acidez = Calculado 2,70 meq/g

5

Encontrado 2,74 "

Análisis elemental : $C_{18}H_{22}O_4S \cdot 2H_2O$

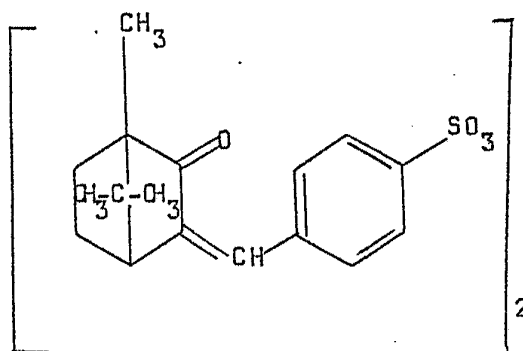
Calculado % C 58,38 H 7,03 S 8,65

Encontrado % 58,36 6,97 8,46

10

Ejemplo 16 : Preparación de (oxo-2-borniliden-3-metil)-4-bencenosulfónico de zinc.

15



20

Se calientan 37,4 g de ácido (oxo-2-bornilideno-3-metil)-4-bencenosulfónico trihidratado y 6,3 g de carbonato de zinc en 250 ml de agua hasta disolución. La

25

EJEMPLOS DE COMPOSICION

De una forma general, los compuestos de fórmula (I) pueden incorporarse directamente bien en una composición destinada a proteger la epidermis humana contra las radiaciones solares, o bien en una composición que contiene productos sensibles a la luz. Cuando se presentan en forma de ácidos sulfónicos, es decir con R y/o R' = SO₃H, se pueden neutralizar fácilmente al pH preferido por medio de una base mineral u orgánica, que se elige en función de sus propiedades cosméticas particulares y de la solubilidad deseada.

COMPOSICIONES ANTI-SOLARES :

15

Ejemplo A - Se prepara la loción antisolar siguiente :

Lanolina	2,5 g
Butilhidroxianisol.....	0,025 g
Butilhidroxitolueno	0,025 g
Galato de octilo.....	0,0125 g
Triglicéridos de ácidos grasos de C ₈ a C ₁₂	40 g
Perfume.....	1,25 g
Acido benciliden-3-oxo-2-bornano- -10-sulfónico.....	4 g

25

		Alcohol etílico de 96º	c.s.p	100 g
	<u>Ejemplo B</u>	- Se prepara la loción antisolar siguiente :		
5		Glicerina		5 g
		Polietilenglicol 400		0,5 g
		Lanolina etoxilada		1 g
		Perfume soluble		2 g
10		Sal sódica del ácido metil-2-(oxo-2-bor niliden-3-metil)-5-bencenosulfónico ...		2 g
		Alcohol etílico de 96º		50 g
		Agua	c.s.p.	100 g
	<u>Ejemplo C</u>	- Se prepara el "Spray" aerosol antisolar siguiente :		
15		Alcohol absoluto		30 g
		Miristato de isopropilo		20 g
		Aceite de ricino		2 g
		Lanolina		5 g
		Perfume		1 g
20		(Oxo-2-borniliden-3-metil)-4-bencenosul fonato de magnesio		2 g
		"Freon 12" o C Cl ₂ F ₂		40 g
	<u>Ejemplo D</u>	- Se prepara la espuma aerosol antisolar siguiente :		
25		Cera de Sipol		3,5 g
		Aceite de vaselina		6 g

	Miristato de isopropilo	3 g
	Conservador	0,3 g
	Glicerina	10 g
	Perfume	0,3 g
5	(Oxo-2-borniliden-3-metil)-4-bencenosul- fonato de (dihidroxi-1,3-metil-2-propil- -2)amonio	2,5 g
	Agua	c.s.p. 100 g

10 Para realizar el aerosol se toman 87 g
de la solución preparada anteriormente a la que se
añaden 13 g de "Freon 12".

Ejemplo E - Se prepara la crema antisolar siguiente:

	Alcohol cetilestearílico	2 g
	Monoestearato de glicerina	4 g
15	Alcohol cetílico	4 g
	Aceite de vaselina	5 g
	Estearato de butilo	5 g
	Propilenglicol	7 g
	Aceite de silicona	0,125 g
20	Poliox al 0,5 %	3,5 g
	Conservador	0,3 g
	Perfume	0,4 g
	(Oxo-2-borniliden-3-metil)-4-bencenosul- fonato de bis(hidroxi-2-etil)amonio	4 g
25	Agua.....	c.s.p. 100 g

Ejemplo F - Se prepara la leche antisolar siguiente :

	Cera de Sipol	5 g
	Aceite de vaselina	6 g
	Miristato de isopropilo	3 g
5	Aceite de silicona	1 g
	Alcohol cetílico	1 g
	Glicerina	20 g
	Conservador	0,3 g
	Perfume	0,3 g
10	Metil-2-(oxo-2-borniliden-3-metil)-5-ben- cenosulfonato de (dihidroxi-1,3-metil-2- -propil-2)amonio	3 g
	Aguac.s.p.	100 g

15 CONSERVACION DE PRODUCTOS COLORANTES :

Ejemplo G - Se prepara la loción de marcado coloreada siguiente :

	Acido (oxo-2-borniliden-3-metil)-4-ben- cenosulfónico	0,2 g
20	Copolímero de vinilpirrolidona-acetato de vinilo 70/30	2 g
	Colorante "Azul Victoria BSA"	0,001 g
	Alcohol etílico	50 g
25	Trietanolaminac.s.p.	pH 7

- Aguac.s.p 100 ml
- Ejemplo H - Se prepara la loción de marcado colo
reada siguiente :
- 5 Acido metil-2-(oxo-2-bornilideno-3-
-metil)-5-benceno sulfónico 0,2 g
- Copolímero de ácido crotonico-aceta-
to de vinilo 10/90 2 g
- Colorante "C I Basic Violet nº 3" .. 0,01 g
- Alcohol etílico 50 g
- 10 Triisopropanolamina.....c.s.p pH 7
- Aguac.s.p 100 ml
- Ejemplo I - Se prepara la loción de marcado colorea
da siguiente :
- 15 Acido metil-2-(oxo-2-borniliden-3-me-
til)-5-bencenosulfónico 1,5 g
- Polivinilpirrolidona K 30 3 g
- Violeta de metilo "C I 42535" 0,005 g
- Alcohol etílico 20 g
- Tristanolaminac.s.p. pH 7
- 20 Aguac.s.p. 100 ml

La presente solicitud, que corresponde a
la presentada en Luxemburgo, el 19 de Febrero de 1973, ba
25 jo el Nº 67.061 se acoge a los beneficios del Artículo 51

del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

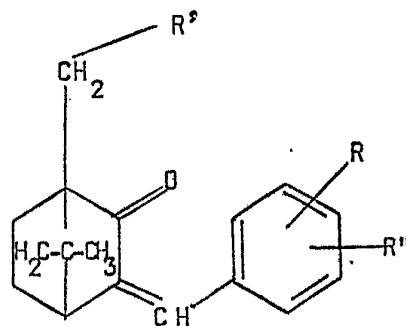
10

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 siguiente:

15

1ª.- Procedimiento para preparar una composición cosmética que contiene al menos un compuesto de fórmula general :

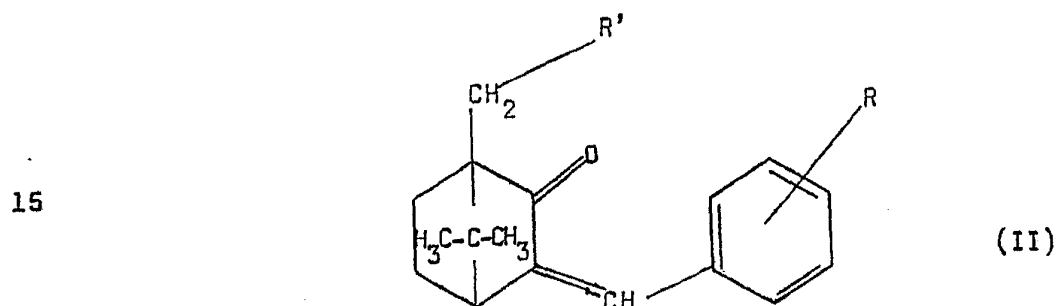
20



(I)

25

5 en la cual R representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como Cl, F o un radical alcohilo que contiene 1-4 átomos de carbono; R' y R'' representan cada uno, independientemente uno del otro, H, un radical SO₃M en el cual M representa H, un grupo amonio orgánico o un metal, no teniendo uno al menos de los radicales R' y R'' el valor H, y ocupando R'' una posición para o una de las posiciones meta con respecto al núcleo de bornilideno, caracterizado porque: (a) se condensa un compuesto de fórmula general:



20 en la cual R y R' tienen los valores antes citados, con ácido sulfúrico concentrado a una temperatura inferior a 50°C; (b) se continúa la agitación hasta enfriamiento a temperatura ambiente; (c) se vierte la mezcla reaccionante en agua helada; (d) se separa el precipitado formado, se solubiliza en agua y el nuevo precipitado por adición de un

25

ácido concentrado, se separa, se lava y se seca; y (e) se transforma eventualmente el producto obtenido en (d) en una sal alcalina en la cual M tiene el valor antes citado; (f) se prepara una composición cosmética en forma de una solución, una emulsión, un gel, una dispersión o una suspensión, una loción, una crema o un aerosol; (g) se introducen en la solución preparada en (f) ingredientes cosméticos y uno o varios productos preparados en (d) (e) en una cantidad de 0,05 a 10% en peso con relación al peso total de la composición.

2ª.- Procedimiento de preparación según la reivindicación 1ª, caracterizado porque después de la etapa (b) se prepara directamente a partir del medio reactivo la sal correspondiente al ácido sulfónico por tratamiento con una base mineral, una base orgánica o una sal de M; y después de purificación se prosiguen las etapas (f) (g) y (h).

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se transforma la sal obtenida en ácido sulfónico correspondiente, por un tratamiento con ácido clorhídrico concentrado, y que después de purificación se efectúan las etapas (f) (g) y (h).

4ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se introducen en las composiciones preparadas en (f) uno o

5 varios ingredientes cosméticos elegidos entre lanolina, triglicéridos de ácidos grasos, glicerina, polietilenglicoles, lanolinas etoxiladas, miristatos de isopropilo, aceite de ricino, alcohol cetilestearílico, monoes tearato de glicerina, alcohol cetílico, estearato de butilo, ceras orgánicas y minerales, en una cantidad de 1 a 40% en peso.

10 5ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se introduce en (g) 0,0005% a 0,05% en peso de un colorante fotosensible.

15 6ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se introduce en (g) 0,0005% a 0,05% en peso de al menos un colorante fotosensible y 0,5 a 5% en peso de al menos una resina cosmética.

20 7ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque se utiliza como vehículo en (f), agua, un alcohol, una mezcla de alcoholes, una mezcla hidroalcohólica, o una mezcla oleoalcohólica.

 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque el vehículo es agua.

25 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque el vehículo es un alcohol

o una mezcla de alcoholes.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque el vehículo es una mezcla hidroalcohólica.

5

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque el vehículo es una mezcla oleoalcohólica.

10

12ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9ª y 10ª, caracterizado porque como alcohol se utiliza etanol o isopropanol.

15

13ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6ª a 12ª, caracterizado porque después de la etapa (g) o (h) se introduce la composición en un recipiente que contiene un agente propulsor y se acondiciona en forma de una bomba aerosol.

14ª.- Procedimiento para preparar una composición cosmética.

20

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y ocho
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 ENE. 1975

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.

