

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 751**

51 Int. Cl.:

A61K 8/25 (2006.01)

A61K 8/29 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

A61K 8/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2015 PCT/EP2015/071218**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016 WO16042027**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2015 E 15763354 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3193816**

54 Título: **Composición basada en partículas compuestas esféricas multicapa y en un agente de protección de UV**

30 Prioridad:

19.09.2014 FR 1458871

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.12.2020

73 Titular/es:

**L'ORÉAL (100.0%)
14, rue Royale
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**NAGAMATSU, YASUKO;
CANDAU, DIDIER;
ROUDOT, ANGELINA y
JOLLY, YANNICK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 797 751 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición basada en partículas compuestas esféricas multicapa y en un agente de protección de UV

Es un objeto de la presente invención una composición que comprende:

a) al menos partículas compuestas esféricas multicapa que comprenden

5 i) un núcleo que comprende al menos un material A que tiene un índice de refracción que varía desde 1,3 hasta 1,8; y

ii) al menos una capa que cubre dicho núcleo, que comprende al menos un material B que tiene un índice de refracción que varía desde 1,9 hasta 3,1; y

10 iii) al menos una segunda capa que cubre el material B, que comprende al menos un material C que tiene un índice de refracción que varía desde 1,3 hasta 1,8; y

estando dichas partículas compuestas presentes en una cantidad inferior a 28,0 % en peso con respecto al peso total de la composición; y

b) al menos un agente de protección de UV,

siendo los materiales A, B y C inorgánicos, y

15 - los materiales inorgánicos A y C se eligen del grupo formado por vidrio, sílice, carbonato cálcico y óxido de aluminio, y mezclas de los mismos;

- el material inorgánico B se elige de óxidos metálicos, preferentemente elegidos de óxidos de titanio, cinc, hierro y circonio, y mezclas de los mismos.

20 Esta composición es para uso tópico y está prevista más particularmente para la fotoprotección de la piel y/o el pelo contra la radiación ultravioleta (UV).

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

25 Por estos motivos, y también por motivos estéticos, existe una demanda constante de medios para controlar este bronceado natural con el fin de así controlar el color de la piel; así, se debe filtrar la radiación UVB.

También se conoce que los rayos UVA con longitudes de onda entre 320 y 400 nm penetran más profundamente en la piel que los rayos UVB. Los rayos UVA provocan el bronceado inmediato y persistente de la piel. La exposición diaria a rayos UVA, incluso de corta duración, en condiciones normales puede dar como resultado el daño a las fibras de colágeno y la elastina, que se refleja por una modificación en el microrrelieve de la piel, la aparición de arrugas y la pigmentación irregular (manchas de la edad, falta de uniformidad de la tez).

30 Por tanto, es necesaria la protección contra radiación UVA y UVB. Un producto fotoprotector eficaz debe proteger contra tanto radiación UVA como UVB.

35 Se han propuesto hasta la fecha muchas composiciones cosméticas previstas para limitar el oscurecimiento de la piel, y para mejorar el color y la uniformidad de la tez. Se conoce bien en el campo de los productos contra el sol que dichas composiciones se pueden obtener usando agentes de protección de UV, y en particular agentes de protección de UVB. Algunas composiciones también pueden contener agentes de protección de UVA. Este sistema de protección debe cubrir la protección de UVB con el fin de limitar y controlar la neosíntesis de melanina, que promueve la pigmentación global, pero debe también cubrir la protección de UVA para limitar y controlar la oxidación de la melanina ya existente que da como resultado el oscurecimiento del color de la piel.

40 Sin embargo, es extremadamente difícil encontrar una composición que contenga una combinación particular de agentes de protección de UV que sea especialmente adecuada para la fotoprotección de la piel y particularmente para una mejora en la calidad de la piel tanto en términos del color como en términos de sus propiedades de elasticidad mecánica.

45 Ventajosamente, esta mejora es particularmente deseada en la piel que ya está pigmentada, con el fin de no aumentar ni la carga pigmentaria de melanina ni la estructura de la melanina ya presente en la piel.

Se han propuesto hasta la fecha muchas composiciones fotoprotectoras para vencer los efectos inducidos por la radiación UVA y/o UVB. En general, contienen agentes de protección de UV orgánicos y/o agentes de protección de UV inorgánicos, que funcionan según su propia naturaleza química y según sus propias propiedades por absorción, reflexión o dispersión de la radiación UV. En general, contienen mezclas de agentes de protección orgánicos

liposolubles y/o de agentes de protección de UV solubles en agua combinados con pigmentos de óxido metálico tales como dióxido de titanio u óxido de cinc.

Se conocen de la solicitud de patente WO 2012/104161 composiciones bronceadoras basadas en un agente de protección de UV en forma libre y sobre partículas compuestas esféricas con un tamaño promedio entre 0,1 μm y 30 μm que comprenden una matriz y un agente de protección de UV inorgánico. Según dicho documento, estas partículas esféricas también se combinan con partículas compuestas en forma de plaquetas con un tamaño promedio entre 0,1 μm y 30 μm que comprenden una matriz y un agente de protección de UV inorgánico, tal como las partículas ultrafinas de TiO_2 depositadas sobre la superficie de plaquetas de talco que tienen el nombre comercial TTC 30® comercializadas por la empresa Mioshi Kase. El solicitante, durante sus estudios de investigación, ha observado que, en ausencia de los materiales compuestos en forma de plaquetas, estas composiciones no tienen ni estabilidad suficiente ni propiedades cosméticas completamente satisfactorias, tales como un tacto no grasiento, buena extensión y buen deslizamiento.

Por tanto, sigue existiendo una necesidad de proporcionar novedosas composiciones de protección solar que contengan al menos partículas compuestas y al menos un agente de protección de UV en forma libre, que sean eficaces en la fotoprotección, que tengan buena estabilidad y también buenas propiedades cosméticas, tales como facilidad de extensión, un tacto no grasiento y buen deslizamiento, y que no tengan los inconvenientes presentados anteriormente.

Inesperadamente y ventajosamente, el solicitante ha descubierto que se puede cumplir esta necesidad por medio de las composiciones según la presente invención.

Un primer objeto de la presente invención se refiere a una composición que comprende:

a) al menos partículas compuestas esféricas multicapa que comprenden

i) un núcleo que comprende al menos un material A que tiene un índice de refracción que varía desde 1,3 hasta 1,8; y

ii) al menos una capa que cubre dicho núcleo, que comprende al menos un material B que tiene un índice de refracción que varía desde 1,9 hasta 3,1; y

iii) al menos una segunda capa que cubre el material B, que comprende al menos un material C que tiene un índice de refracción que varía desde 1,3 hasta 1,8;

estando dichas partículas compuestas presentes en una cantidad inferior a 28,0 % en peso con respecto al peso total de la composición; y

b) al menos un agente de protección de UV,

siendo los materiales A, B y C inorgánicos, y

- los materiales inorgánicos A y C se eligen del grupo formado por vidrio, sílice, carbonato cálcico y óxido de aluminio, y mezclas de los mismos;

- el material inorgánico B se elige de óxidos metálicos, preferentemente elegidos de óxidos de titanio, cinc, hierro y circonio, y mezclas de los mismos.

La composición según la presente invención es eficaz en la fotoprotección. Además, la composición tiene un aspecto homogéneo, en particular a escala microscópica, y no genera un depósito blanco cuando se aplica a la piel. Según una forma particular de la invención, la composición comprende un medio fisiológicamente aceptable.

Otro objeto de la divulgación consiste en un proceso cosmético para el cuidado y/o maquillaje de un material de queratina, que comprende la aplicación, a la superficie de dicho material de queratina, de una composición según la invención como se ha definido anteriormente.

La divulgación también se refiere a un proceso cosmético para limitar el oscurecimiento de la piel y/o mejorar el color y/o la uniformidad de la tez, que comprende la aplicación, a la superficie del material de queratina, de una composición como se define previamente.

También se refiere a un proceso cosmético para prevenir y/o tratar los signos del envejecimiento de un material de queratina, que comprende la aplicación, a la superficie del material de queratina, de una composición como se definió previamente.

La descripción y los ejemplos que siguen presentan otras ventajas, aspectos y propiedades de la presente invención.

Definiciones

Se usan las siguientes definiciones en el presente texto.

El término "materiales humanos de queratina" pretende significar la piel (cuerpo, cara, área alrededor de los ojos), pelo, labios, membranas mucosas.

- 5 El término "fisiológicamente aceptable" pretende significar compatible con la piel y/o anejos de la misma, que tiene un color, olor y tacto agradable y que no genera molestia inaceptable (hormigueo, tirantez, rojez), que pueda disuadir a los consumidores del uso de esta composición.

- 10 El término "prevenir" o "prevención" pretende significar, según la invención, reducir el riesgo de aparición o ralentizamiento de la aparición de un fenómeno dado, concretamente, según la presente invención, los signos de envejecimiento de un material de queratina.

El término "tamaño promedio" de partículas pretende significar el diámetro de partículas, medido por análisis de imágenes de imágenes de microscopía electrónica, por ejemplo imágenes de microscopía electrónica de barrido.

El término "índice de refracción", frecuentemente indicado n , pretende significar la magnitud adimensional característica de un material, que describe el comportamiento de la luz en dicho material.

- 15 El índice de refracción n , de un medio transparente, se define por la relación entre la velocidad de propagación de la luz en un vacío c y su velocidad en este medio v_1 .

$$n = c/v_1$$

- 20 En la práctica, el índice de refracción de una sustancia se mide con respecto al aire. El índice de refracción n depende de la longitud de onda λ de la luz incidente, y de la temperatura a la que se lleva a cabo la medición. En un medio absorbente, el índice de refracción es un número complejo cuya parte imaginaria da cuenta de la atenuación de la onda.

El índice de refracción interviene en particular en las leyes de Snell-Descartes, que implican la relación entre los índices de refracción.

- 25 Tomar un rayo de luz que pasa a través de una superficie que separa dos medios transparentes de índices respectivos (n_1) y (n_2). Tomar el ángulo i entre la normal a la superficie y el rayo incidente. El ángulo r del rayo refractado se obtiene por:

$$n_1 \times \sin(i) = n_2 \times \sin(r)$$

- 30 Los índices de refracción según la invención se miden a temperatura ambiente (20-25 °C) por medio de un refractómetro, la mayoría de los modelos toman una medición del ángulo limitante de la refracción. Este método se describe en "Cours de Physique Générale Optique" ["Cursos de Física General Óptica" por G. Bruhat (páginas 12 a 14, sexta edición, publicado por Masson).

El término "agente de protección de UV" pretende significar una molécula capaz de filtrar radiación UV entre 290 y 400 nm.

El término "tamaño promedio elemental" pretende significar el tamaño de partículas no agregadas.

- 35 El término "esférico" pretende significar que la partícula tiene un índice de esfericidad, es decir, la relación entre su diámetro más grande y su diámetro más pequeño es inferior a 1,2.

PARTÍCULAS COMPUESTAS

Las partículas compuestas esféricas multicapa según la invención comprenden:

- 40 i) un núcleo que comprende al menos un material A que tiene un índice de refracción que varía desde 1,3 hasta 1,8;
- ii) al menos una capa que cubre dicho núcleo, que comprende al menos un material B que tiene un índice de refracción que varía desde 1,9 hasta 3,1; y
- iii) al menos una segunda capa que cubre el material B, que comprende al menos un material C que tiene un índice de refracción que varía desde 1,3 hasta 1,8.

- 45 Las diversas capas de las partículas compuestas esféricas según la invención son, en general, concéntricas.

Las partículas compuestas esféricas según la invención se caracterizan preferentemente por un diámetro promedio que varía desde 0,05 hasta 45 μm , más preferencialmente que varía desde 0,05 hasta 10 μm e incluso más preferentemente que varía desde 0,05 hasta 1 μm .

- 5 Las partículas compuestas esféricas según la invención están presentes a concentraciones inferiores a 28,0 % en peso con respecto al peso total de la composición y preferentemente a concentraciones que varían desde 0,5 % hasta 25 % en peso con respecto al peso total de la composición.

Los materiales A, B y C consisten en sustancias inorgánicas.

Los materiales inorgánicos A y C que tienen un índice de refracción de 1,3-1,8 se pueden elegir del grupo formado por vidrio, sílice, carbonato cálcico y óxido de aluminio, y mezclas de los mismos.

- 10 Se usará más particularmente sílice para los materiales A y C.

El material inorgánico B que tiene un índice de refracción de 1,9-3,1 se puede elegir de óxidos metálicos.

Los óxidos metálicos se eligen preferentemente de óxidos de titanio, cinc, hierro y circonio, o mezclas de los mismos, y más particularmente de dióxido de titanio y óxido de cinc, y mezclas de los mismos.

- 15 Particularmente preferentemente, se usará dióxido de titanio (TiO_2). En particular, el dióxido de titanio (TiO_2) puede estar en la forma de rutilo y/o anatasa y/o en una forma amorfa.

Estos óxidos metálicos pueden estar en forma de partículas con un tamaño promedio elemental, en general, entre 0,01 y 0,20 μm . Ventajosamente, las partículas de óxido metálico usadas tienen un tamaño promedio inferior a 0,10 μm , incluso mejor todavía entre 0,01 y 0,1 μm , y más particularmente entre 0,015 y 0,05 μm .

- 20 Según una forma particular de la invención, las partículas compuestas esféricas multicapa según la invención comprenden:

- i) un núcleo que consiste en sílice y
- ii) al menos una capa que consiste en dióxido de titanio que cubre dicho núcleo y
- iii) al menos una segunda capa que consiste en sílice que cubre dicha capa de dióxido de titanio.

- 25 Preferencialmente, el núcleo basado en el material A representa desde 1 % hasta 99 % en peso y más preferencialmente desde 10 % hasta 95 % en peso con respecto al peso total de la partícula compuesta esférica.

Preferencialmente, la capa basada en el material B representa desde 0,5 % hasta 50 % en peso y más preferencialmente desde 1 % hasta 40 % en peso con respecto al peso total de la partícula compuesta esférica.

Preferencialmente, la capa basada en el material C representa desde 0,5 % hasta 50 % en peso y más preferencialmente desde 1 % hasta 40 % en peso con respecto al peso total de la partícula compuesta esférica.

- 30 Entre las partículas compuestas que se pueden usar según la invención, se hará uso más particularmente de las partículas compuestas esféricas multicapa con un diámetro promedio de 0,6 μm que consisten en 82 % en peso de un núcleo de sílice, 5 % en peso de una primera capa de dióxido de titanio y 13 % en peso de una segunda capa de sílice, tal como el producto comercializado con el nombre comercial STM ACS-0050510, suministrado por la empresa JGC Catalysts and Chemical.

- 35 Las partículas compuestas según la invención se conocen como tales. Las definiciones de las mismas y el método de preparación de las mismas se describen en la patente JP 360 5118.

- 40 Se pueden obtener según un proceso de preparación que comprende las siguientes etapas. En una primera etapa, se lleva a cabo la hidrólisis de un alcoxisilano en disolución etanólica (es decir, monometiltrietoxisilano), con agitación, en presencia de amoníaco acuoso, seguido por calcinación para obtener partículas esféricas de sílice. Se prepara un hidrolizado metálico (es decir, hidrolizado de titanio) con una disolución alcohólica de alcóxido de óxido metálico (es decir, disolución de un isopropóxido de titanio en isopropanol), con agitación en un medio nitrogenado, y luego, después de la filtración y el aclarado, el polvo resultante se calienta a 300 °C durante 4 horas y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Se hace que el hidrolizado resultante se adhiera a la superficie de las partículas esféricas de sílice en presencia de alcohol para obtener la primera capa de recubrimiento interno de óxido metálico de las partículas compuestas. Se llevan a cabo filtración y aclarado y el polvo resultante se calienta a 300 °C durante 4 horas y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. El polvo así recubierto se pone entonces en contacto con una disolución etanólica de alcoxisilano (es decir, tetraetoxisilano) en presencia de ácido clorhídrico, con agitación, durante 24 horas. Así se forma una segunda capa externa de sílice y luego se calcina opcionalmente posteriormente.
- 45

a) Agentes de protección de UV

Las composiciones según la invención comprenden uno o más agentes de protección de UV elegidos de agentes de protección de UV orgánicos solubles en agua, liposolubles o insolubles, y/o uno o más agentes de protección de UV inorgánicos.

- 5 Según una forma particular de la invención, el (los) agente(s) de protección de UV usado(s) están en forma libre.

El término "agente de protección de UV en forma libre" pretende significar una molécula que es capaz de filtrar la radiación UV entre 280 y 400 nm y que no se une a una matriz en partículas compuestas.

- 10 El término "agente de protección de UV orgánico soluble en agua" pretende significar cualquier compuesto orgánico para filtrar radiación UV, que puede estar completamente disuelto en forma molecular o hecho miscible en una fase acuosa o incluso se puede disolver en forma coloidal (por ejemplo, en forma micelar) en una fase acuosa.

El término "agente de protección de UV orgánico liposoluble" pretende significar cualquier compuesto orgánico para filtrar radiación UV, que puede ser completamente disuelto en forma molecular o hecho miscible en una fase aceitosa o incluso se puede disolver en forma coloidal (por ejemplo, en forma micelar) en una fase aceitosa.

- 15 El término "agente de protección de UV orgánico insoluble" pretende significar cualquier compuesto orgánico para filtrar radiación UV que tenga una solubilidad en agua inferior a 0,5 % en peso y una solubilidad inferior a 0,5 % en peso en la mayoría de los disolventes orgánicos, tales como parafina líquida, benzoatos de alcoholes grasos y triglicéridos de ácidos grasos, por ejemplo Miglyol 812® comercializado por la empresa Dynamit Nobel. Esta solubilidad, determinada a 70 °C, se define como la cantidad de producto en disolución en el disolvente en equilibrio con un exceso de sólido en suspensión después de volver a temperatura ambiente. Se puede evaluar fácilmente en el laboratorio.

- 20 Los agentes de protección de UV orgánicos se eligen en particular de compuestos cinámicos; compuestos de antranilato; compuestos salicílicos; compuestos de dibenzoilmetano; compuestos de bencilidenalcanfor; compuestos de benzofenona; compuestos de β,β -difenilacrilato; compuestos de triazina; compuestos de benzotriazol; compuestos de benzalmalonato, en particular los citados en la patente US 5 624 663; compuestos de bencimidazol; compuestos de imidazolina; compuestos de bis-benzoazolilo, como se describen en las patentes EP 669 323 y US 2 463 264; compuestos p-aminobenzoicos (PABA); compuestos de metilénbis(hidroxifenilbenzotriazol), como se describen en las solicitudes US 5 237 071, US 5 166 355, GB 2 303 549, DE 197 26 184 y EP 893 119; compuestos de benzoxazol, como se describen en las solicitudes de patente EP 0 832 642, EP 1 027 883, EP 1 300 137 y DE 101 62 844; polímeros de protección y siliconas de protección, tales como los descritos en particular en la solicitud WO 93/04665; dímeros basados en α -alquilestireno, tales como los descritos en la solicitud de patente DE 198 55 649; compuestos de 4,4-diarilbutadieno, como se describen en las solicitudes EP 0 967 200, DE 197 46 654, DE 197 55 649, EP-A-1 008 586, EP 1 133 980 y EP 133 981; merocianinas como se describen en la patente US 4 195 999, solicitud WO 2004/006878, solicitudes WO 2008/090066, WO 2011/113718 y WO 2009/027258, y los documentos IP COM Journal N° 000179675D publicado el 23 de febrero de 2009, IP COM Journal N° 000182396D publicado el 29 de abril de 2009, IP COM Journal N° 000189542D publicado el 12 de noviembre de 2009 e IP COM Journal N° IPCOM000011179D publicado el 4 de marzo de 2004, y mezclas de los mismos.

Como ejemplos de agentes fotoprotectores orgánicos, se puede hacer mención de los indicados a continuación con su nombre INCI:

Compuestos cinámicos:

- 40 Metoxicinamato de etilhexilo comercializado en particular con el nombre comercial Parsol MCX® por DSM Nutritional Products,

Metoxicinamato de isopropilo,

p-Metoxicinamato de isoamilo comercializado con el nombre comercial Neo Heliopan E 1000® por Symrise,

Metoxicinamato de DEA,

- 45 Metilcinamato de diisopropilo,

Etilhexanoato-dimetoxicinamato de glicerilo.

Compuestos de dibenzoilmetano:

Butilmetoxidibenzoilmetano comercializado en particular con el nombre comercial Parsol 1789® por DSM Nutritional Products,

- 50 Isopropildibenzoilmetano.

Compuestos de para-aminobenzoico:

PABA,

Etil-PABA,

Etil-dihidroxipropil-PABA,

- 5 Etilhexil-dimetil-PABA, comercializado en particular con el nombre Escalol 507® por ISP,

Gliceril-PABA,

PABA de PEG-25, comercializado con el nombre Uvinul P 25® por BASF.

Compuestos salicílicos:

Homosalato, comercializado con el nombre Eusolex HMS® por Rona/EM Industries,

- 10 Salicilato de etilhexilo, comercializado con el nombre Neo Heliopan OS® por Symrise,

Salicilato de dipropilenglicol, comercializado con el nombre Dipsal® por Scher,

Salicilato de TEA, comercializado con el nombre Neo Heliopan TS® por Symrise.

Compuestos de β,β -difenilacrilato:

Octocrileno, comercializado en particular con el nombre comercial Uvinul N 539® por BASF,

- 15 Etocrileno, comercializado en particular con el nombre comercial Uvinul N 35® por BASF.

Compuestos de benzofenona:

Benzofenona-1, comercializada con el nombre comercial Uvinul 400® por BASF,

Benzofenona-2, comercializada con el nombre comercial Uvinul 50® por BASF,

Benzofenona-3 u oxibenzona, comercializadas con el nombre comercial Uvinul M 40® por BASF,

- 20 Benzofenona-4, comercializada con el nombre comercial Uvinul MS 40® por BASF,

Benzofenona-5,

Benzofenona-6, comercializada con el nombre comercial Helisorb 11® por Norquay,

Benzofenona-8, comercializada con el nombre comercial Spectra-Sorb UV-24® por American Cyanamid,

Benzofenona-9, comercializada con el nombre comercial Uvinul DS 49® por BASF,

- 25 Benzofenona-12,

2-(4-Dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo, comercializado con el nombre comercial Uvinul A Plus® o, como una mezcla con metoxicinamato de octilo, con el nombre comercial Uvinul A Plus B® por la empresa BASF,

- 30 1,1'-(1,4-Piperazindiil)bis[1-[2-[4-(dietilamino)-2-hidroxibenzoil]fenil]-metanona] (CAS 919803-06-8), como se describe en la solicitud de patente WO 2007/071 584; siendo este compuesto ventajosamente usado en forma micronizada (tamaño promedio de 0,02 a 2 μm), que se puede obtener, por ejemplo, según el proceso de micronización descrito en las solicitudes de patente GB-A-2 303 549 y EP-A-893 119, y en particular en forma de una dispersión acuosa.

Compuestos de bencilidenalcanfor:

3-Bencilidenalcanfor, fabricado con el nombre Mexoryl SD® por Chimex,

4-Metilbencilidenalcanfor, comercializado con el nombre Eusolex 6300® por Merck,

Ácido bencilidenalcanforsulfónico, fabricado con el nombre Mexoryl SL® por Chimex,

5 Metosulfato de alcanforbenzalconio, fabricado con el nombre Mexoryl SO® por Chimex,

Ácido tereftalilidencanforsulfónico, fabricado con el nombre Mexoryl SX® por Chimex,

Poliacrilamidometilbencilidenalcanfor, fabricado con el nombre Mexoryl SW® por Chimex.

Compuestos de fenilbencimidazol:

Ácido fenilbencimidazolsulfónico, comercializado en particular con el nombre comercial Eusolex 232® por Merck.

10 Compuestos de bis-benzazolilo:

Tetrasulfonato de fenildibencimidazol disódico, comercializado con el nombre comercial Neo Heliopan AP® por Symrise.

Compuestos de fenilbenzotriazol:

Drometrisoltrisiloxano, comercializado con el nombre Silatrizole® por Rhodia Chimie.

15 Compuestos de metilenbis(hidroxifenilbenzotriazol):

Metilenbis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol, en particular en forma sólida, tal como el producto comercializado con el nombre comercial Mixxim BB/100® por Fairmount Chemical, o en forma de una dispersión acuosa de partículas micronizadas con un tamaño promedio de partículas que oscila desde 0,01 hasta 5 µm, más preferencialmente desde 0,01 hasta 2 µm y más particularmente desde 0,020 hasta 2 µm, con al menos un tensioactivo de alquilpoliglucósido que tiene la estructura $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$, en la que n es un número entero desde 8 hasta 16 y x es el grado de polimerización medio de la unidad ($C_6H_{10}O_5$) y oscila desde 1,4 hasta 1,6, como se describe en la patente GB-A-2 303 549, comercializado en particular con el nombre comercial Tinosorb M® por la empresa BASF, o en forma de una dispersión acuosa de partículas micronizadas con un tamaño promedio de partículas que oscila desde 0,02 hasta 2 µm, preferencialmente desde 0,01 hasta 1,5 µm y más particularmente de 0,02 a 1 µm, en presencia de al menos un éster monoalquílico (C_8 - C_{20}) de poliglicerilo con un grado de polimerización de glicerol de al menos 5, tal como las dispersiones acuosas descritas en la solicitud de patente WO 2009/063 392.

Compuestos de triazina:

- Bis(etilhexiloxifenol)metoxifeniltriazina, comercializado con el nombre comercial Tinosorb S® por BASF,

- Etilhexiltriazona, comercializado en particular con el nombre comercial Uvinul T 150® por BASF,

30 - Dietilhexilbutamidotriazona, comercializado con el nombre comercial Uvasorb HEB® por Sigma 3V,

- 2,4,6-tris(dineopentil-4'-aminobenzalmalonato)-s-triazina,

- 2,4,6-tris(diisobutil-4'-aminobenzalmalonato)-s-triazina;

- 2,4-bis(n-butil-4'-aminobenzoato)-6-(aminopropiltrisiloxano)-s-triazina,

- 2,4-bis(dineopentil-4'-aminobenzalmalonato)-6-(n-butil-4'-aminobenzoato)-s-triazina,

35 - agentes de protección de triazina simétricos sustituidos con grupos naftalenilo o grupos polifenilo descritos en la patente US 6 225 467, solicitud de patente WO 2004/085 412 (véanse los compuestos 6 y 9) o el documento "Symmetrical Triazine Derivatives", IP.COM IPCOM 000031257 Journal, INC, West Henrietta, NY, EE.UU. (20 de septiembre de 2004), en particular 2,4,6-tris(difenil)triazina y 2,4,6-tris(terfenil)triazina, que también se menciona en las solicitudes de patente WO 06/035 000, WO 06/034 982, WO 06/034 991, WO 06/035 007, WO 2006/034 992 y WO 2006/034 985, siendo estos compuestos ventajosamente usados en forma micronizada (tamaño de partícula medio de 0,02 a 3 µm), que se pueden obtener, por ejemplo, según el proceso de micronización descrito en las solicitudes de patente GB-A-2 303 549 y EP-A-893 119, y en particular en forma de dispersión acuosa,

40 - triazinas de silicona sustituidas con dos grupos aminobenzoato, como se describen en la patente EP 0 841 341, en particular 2,4-bis(n-butil-4'-aminobenzalmalonato)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)amino]-s-triazina.

Compuestos antranílicos:

Antranilato de mentilo, comercializado con el nombre comercial Neo Heliopan MA® por Symrise.

Compuestos de imidazolina:

Propionato de etilhexildimetoxibencilidendioxoimidazolina.

5 Compuestos de benzalmalonato:

Poliorganosiloxano que contiene grupos funcionales benzalmalonato, por ejemplo Polisilicona-15, comercializada con el nombre comercial Parsol SLX® por DSM Nutritional Products.

Compuestos de 4,4-diarilbutadieno:

1,1-Dicarboxi(2,2'-dimetilpropil)-4,4-difenilbutadieno.

10 Compuestos de benzoxazol:

2,4-Bis[5-(1,1-dimetilpropil)benzoxazol-2-il(4-fenil)imino]-6-(2-etilhexil)imino-1,3,5-triazina, comercializada con el nombre de Uvasorb K2A® por Sigma 3V.

Los agentes de protección orgánicos preferenciales en forma libre se eligen de:

- | | |
|----|---|
| | Metoxicinamato de etilhexilo, |
| 15 | Salicilato de etilhexilo, |
| | Homosalato, |
| | Butilmetoxidibenzoilmetano, |
| | Octocrileno, |
| | Ácido fenilbencimidazolsulfónico, |
| 20 | Benzofenona-3, |
| | Benzofenona-4, |
| | Benzofenona-5, |
| | 2-(4-Dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo, |
| | 4-Metilbencilidenalcanfor, |
| 25 | Ácido tereftalilidendialcanforsulfónico, |
| | Tetrasulfonato de fenildibencimidazol disódico, |
| | Metilenbis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol, |
| | Bis(etilhexiloxifenol)metoxifeniltriazina, |
| | Etilhexiltriazona, |
| 30 | Dietilhexilbutamidotriazona, |
| | 2,4,6-Tris(dineopentil-4'-aminobenzalmalonato)-s-triazina |
| | 2,4,6-Tris(diisobutil-4'-aminobenzalmalonato)-s-triazina, |
| | 2,4-Bis(n-butil-4'-aminobenzoato)-6-(aminopropiltrisiloxano)-s-triazina, |
| | 2,4-Bis(dineopentil-4'-aminobenzalmalonato)-6-(n-butil-4'-aminobenzoato)-s-triazina, |
| 35 | 2,4,6-Tris(difenil)triazina, |
| | 2,4,6-Tris(terfenil)triazina, |
| | 2,4-Bis(n-butil-4'-aminobenzalmalonato)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)amino]-s-triazina, |

Drometrisoltrisiloxano,

Polisilicona-15,

1,1-Dicarboxi(2,2'-dimetilpropil)-4,4-difenilbutadieno,

2,4-Bis[4-[5-(1,1-dimetilpropil)benzoxazol-2-il]fenilimino]-6-[(2-etilhexil)imino]-1,3,5-triazina,

5 y mezclas de los mismos.

Los agentes de protección orgánicos particularmente preferidos en forma libre se eligen de:

Metoxicinamato de etilhexilo

Salicilato de etilhexilo,

Homosalato,

10 Butilmetoxidibenzoilmetano,

Octocrileno,

Ácido fenilbencimidazolsulfónico,

2-(4-Dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo,

Ácido tereftalilidendialcanforsulfónico,

15 Metilenbis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol,

2,4,6-Tris(difenil)triazina,

Bis(etilhexiloxifenol)metoxifeniltriazina,

Etilhexiltriazona,

Dietilhexilbutamidotriazona,

20 Drometrisoltrisiloxano,

y mezclas de los mismos.

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

25

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

Dichos pigmentos de óxido metálico recubiertos o no recubiertos se describen en particular en la solicitud de patente EP-A-0 518 773. Pigmentos comerciales que se pueden mencionar incluyen los productos comercializados por las empresas Sachtleben Pigments, Tayca, Merck y Degussa.

30

Los pigmentos de óxido metálico pueden estar recubiertos o no recubiertos.

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

35

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

- con sílice, tal como el producto Sunveil® de la empresa Ikeda,

40 - con sílice y óxido de hierro, tal como el producto Sunveil F® de la empresa Ikeda,

- con sílice y alúmina, tal como los productos Microtitanium Dioxide MT 500 SA® y Microtitanium Dioxide MT 100 SA de la empresa Tayca, y Tioveil de la empresa Tioxide,

ES 2 797 751 T3

- con alúmina, tal como los productos Tipaque TTO-55 (B)® y Tipaque TTO-55 (A)® de la empresa Ishihara y UVT 14/4 de la empresa Sachtleben Pigments,
- con alúmina y estearato de aluminio, tal como los productos Microtitanium Dioxide MT 100 T®, MT 100 TX®, MT 100 Z®, MT-01® y MT700Z ® de la empresa Tayca, los productos Solaveil CT-10 W® y Solaveil CT 100® de la empresa Uniqema y el producto Eusolex T-AVO® de la empresa Merck,
- con sílice, alúmina y ácido algínico, tal como el producto MT-100 AQ® de la empresa Tayca,
- con alúmina y laurato de aluminio, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 100 S® de la empresa Tayca,
- con óxido de hierro y estearato de hierro, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 100 F® de la empresa Tayca,
- con óxido de cinc y estearato de cinc, tal como el producto BR 351® de la empresa Tayca,
- con sílice y alúmina y tratado con una silicona, tal como los productos Microtitanium Dioxide MT 600 SAS®, Microtitanium Dioxide MT 500 SAS® o Microtitanium Dioxide MT 100 SAS® de la empresa Tayca,
- con sílice, alúmina y estearato de aluminio y tratado con una silicona, tal como el producto STT-30-DS® de la empresa Titan Kogyo,
- con sílice y tratado con una silicona, tal como el producto UV-Titan X 195® de la empresa Sachtleben Pigments,
- con alúmina y tratado con una silicona, tal como los productos Tipaque TTO-55 (S)® de la empresa Ishihara o UV Titan M 262® de la empresa Sachtleben Pigments,
- con trietanolamina, tal como el producto STT-65-S de la empresa Titan Kogyo,
- con ácido esteárico, tal como el producto Tipaque TTO-55 (C)® de la empresa Ishihara,
- con hexametafosfato de sodio, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 150 W® de la empresa Tayca,
- TiO₂ tratado con octiltrimetilsilano, comercializado con el nombre comercial T 805® por la empresa Degussa Silices,
- TiO₂ tratado con un polidimetilsiloxano, comercializado con el nombre comercial 70250 Cardre UF TiO₂Si3® por la empresa Cardre,
- TiO₂ anatasa/rutilo tratado con un polidimetilhidrógenosiloxano, comercializado con el nombre comercial Microtitanium Dioxide USP Grade Hydrophobic® por la empresa Color Techniques.

Los pigmentos de óxido de titanio no recubiertos son comercializados, por ejemplo, por la empresa Tayca con los nombres comerciales Microtitanium Dioxide MT 500 B o Microtitanium Dioxide MT 600 B®, por la empresa Degussa con el nombre P 25, por la empresa Wackherr con el nombre Transparent Titanium Oxide PW®, por la empresa Miyoshi Kasei con el nombre UFTR®, por la empresa Tomen con el nombre ITS® y por la empresa Tioxide con el nombre Tioveil AQ®.

Los pigmentos de óxido de cinc no recubiertos son, por ejemplo:

- los comercializados con el nombre Z-Cote por la empresa Sunsmart;
- los comercializados con el nombre Nanox® por la empresa Elementis;
- los comercializados con el nombre Nanogard WCD 2025® por la empresa Nanophase Technologies.

Los pigmentos de óxido de cinc recubiertos son, por ejemplo:

- los comercializados con el nombre Zinc Oxide CS-5® por la empresa Toshiba (ZnO recubierto con polimetilhidrogenosiloxano);
- los comercializados con el nombre Nanogard Zinc Oxide FN® por la empresa Nanophase Technologies (como una dispersión al 40 % en Finsolv TN®, benzoato de alquilo C₁₂-C₁₅);
- los comercializados con el nombre Daitopersion Zn-30® y Daitopersion Zn-50® por la empresa Daito (dispersiones en ciclopolidimetilsiloxano/polidimetilsiloxano oxietilenado, que contienen 30 % o 50 % de óxidos de cinc recubiertos con sílice y polimetilhidrogenosiloxano);
- los comercializados con el nombre NFD Ultrafine ZnO® por la empresa Daikin (ZnO recubierto con fosfato de perfluoroalquilo y copolímero basado en perfluoroalquiletilo como una dispersión en ciclopentasiloxano);

- los comercializados con el nombre SPD-Z1® por la empresa Shin-Etsu (ZnO recubierto con polímero acrílico injertado con silicona, dispersado en ciclodimetilsiloxano);
- los comercializados con el nombre Escalol Z100® por la empresa ISP (ZnO tratado con alúmina disperso en la mezcla de copolímero de metoxycinamato de etilhexilo/PVP-hexadeceno/meticona);
- 5 - los comercializados con el nombre Fuji ZnO-SMS-10® por la empresa Fuji Pigment (ZnO recubierto con sílice y polimetilsilsesquioxano);
- los comercializados con el nombre Nanox Gel TN® por la empresa Elementis (ZnO disperso a una concentración de 55 % en benzoato de alquilo C₁₂-C₁₅ con policondensado de ácido hidroxiesteárico).

10 Los pigmentos de óxido de cerio no recubiertos pueden ser, por ejemplo, los comercializados con el nombre Colloidal Cerium Oxide® por la empresa Rhone-Poulenc.

Los pigmentos de óxido de hierro no recubiertos son comercializados, por ejemplo, por la empresa Arnaud con los nombres Nanogard WCD 2002® (FE 45B®), Nanogard Iron FE 45 BL AQ®, Nanogard FE 45R AQ® y Nanogard WCD 2006® (FE 45R®) o por la empresa Mitsubishi con el nombre TY-220®.

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

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

Según la invención, son particularmente preferidos pigmentos de óxido de titanio recubiertos o no recubiertos.

25 Los agentes de protección de UV en forma libre según la invención están preferentemente presentes en las composiciones según la invención en un contenido que oscila desde 0,1 % hasta 45 % en peso y en particular desde 5 % hasta 30 % en peso con respecto al peso total de la composición.

FASE ACEITOSA

Las composiciones según la invención pueden contener al menos una fase aceitosa.

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

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

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

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

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

40 Un aceite que es adecuado para su uso en la invención puede ser ventajosamente elegido de aceites basados en hidrocarburos minerales, aceites basados en hidrocarburos vegetales, aceites basados en hidrocarburos sintéticos y aceites de silicona, y mezclas de los mismos.

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

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

El término "fluoroaceite" pretende significar un aceite que comprende al menos un átomo de flúor.

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

- 5 La fase aceitosa generalmente comprende, además del (de los) agente(s) de protección de UV lipófilo(s), al menos un aceite basado en hidrocarburos volátil o no volátil y/o un aceite de silicona volátil y/o no volátil.

- 10 Para los fines de la invención, el término "aceite volátil" pretende significar un aceite que es capaz de evaporarse en contacto con la piel o la fibra de queratina en menos de una hora, a temperatura ambiente y presión atmosférica. El (Los) aceite(s) volátil(es) de la invención son aceites cosméticos volátiles que son líquidos a temperatura ambiente y que tienen una presión de vapor distinta de cero, a temperatura ambiente y presión atmosférica, que oscila en particular desde 0,13 Pa hasta 40.000 Pa (10^{-3} hasta 300 mmHg), en particular que oscila desde 1,3 Pa hasta 13.000 Pa (0,01 hasta 100 mmHg) y más particularmente que oscila desde 1,3 Pa hasta 1300 Pa (0,01 hasta 10 mmHg).

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

- 15 Entre los aceites basados en hidrocarburo no volátiles que se pueden usar según la invención, se puede hacer mención de triésteres de glicéridos y en particular triglicéridos de ácido caprílico/cáprico tales como los comercializados por la empresa Stearineries Dubois o los comercializados con los nombres Miglyol 810®, 812® y 818® por la empresa Dynamit Nobel, amidas grasas tales como sarcosinato de isopropil-N-lauroilo, tal como el producto comercializado con el nombre comercial Eldew SL 205® de Ajinomoto, ésteres sintéticos, y en particular isononanoato de isononilo, sebacato de diisopropilo, tal como el producto comercializado con el nombre comercial Dub Dis por la empresa Stearineries Dubois, carbonato de dicapriilo, tal como el producto comercializado con el nombre comercial Cetiol CC® por BASF, benzoato de alquilo C_{12} - C_{15} , tal como el producto comercializado con el nombre comercial Finsolv TN® o Witconol TN® por la empresa Witco o Tegosoft TN® por la empresa Evonik Goldschmidt, benzoato de 2-etilfenilo, tal como el producto comercial comercializado con el nombre X-Tend 226® por la empresa ISP, y alcoholes grasos, en particular octildodecanol.

- 20 Como aceites basados en hidrocarburos volátiles que se pueden usar según la invención, se puede hacer mención en particular de aceites basados en hidrocarburos que tienen desde 8 hasta 16 átomos de carbono y en particular de alcanos C_8 - C_{16} ramificados, tales como isoalcanos C_8 - C_{16} de origen de petróleo (también conocidos como isoparafinas), tales como isododecano (también conocido como 2,2,4,4,6-pentametilheptano), isodecano o isohexadecano, los aceites comercializados con los nombres comerciales Isopar o Permethyl, ésteres C_8 - C_{16} ramificados, neopentanoato de isohexilo, y mezclas de los mismos.

- 25 Entre los aceites de silicona no volátiles, se puede hacer mención de polidimetilsiloxanos (PDMS) no volátiles, polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alquilo o alcoxi que son laterales y/o están en el extremo de la cadena de silicona, grupos que contienen cada uno desde 2 hasta 24 átomos de carbono, o fenilsiliconas, tales como feniltrimeticonas, fenildimeticonas, fenil(trimetilsiloxi)difenilsiloxanos, difenildimeticonas, difenil(metildifenil)trisiloxanos o (2-feniletil)trimetilsiloxisilicatos.

- 30 Los ejemplos de aceites de silicona volátiles que se pueden mencionar incluyen siliconas lineales o cíclicas volátiles, en particular aquellas con una viscosidad ≤ 8 centistokes (8×10^{-6} m²/s) y en particular que contienen desde 2 hasta 7 átomos de silicio, comprendiendo estas siliconas opcionalmente grupos alquilo o alcoxi que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono. Como aceite de silicona volátil que se puede usar en la invención, se puede hacer mención en particular de octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, heptametilhexiltrisiloxano, heptametiloctiltrisiloxano, hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano y dodecametilpentasiloxano, y mezclas de los mismos.

- 35 Entre los fluoroaceites volátiles, también se puede hacer mención de nonafluorometoxibutano, decafluoropentano, tetradecafluorohexano y dodecafluoropentano, y mezclas de los mismos.

Según una forma particular de la invención, la fase aceitosa global, que incluye todas las sustancias lipófilas de la composición capaces de ser disueltas en esta misma fase, representa desde 5 % hasta 95 % en peso y preferencialmente desde 10 % hasta 80 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

FASE ACUOSA

- 50 Las composiciones según la invención también pueden comprender al menos una fase acuosa.

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

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

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

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

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

10 Aditivos:

Las composiciones acuosas según la presente invención también pueden comprender adyuvantes cosméticos estándar especialmente elegidos de disolventes orgánicos, espesantes iónicos o no iónicos, hidrófilos o lipófilos, suavizantes, humectantes, opacificantes, estabilizadores, emolientes, siliconas, antiespumantes, fragancias, conservantes, tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, de ion bipolar o anfóteros, agentes activos, cargas, polímeros, propulsores, agentes acidificantes o basificantes, o cualquier otro ingrediente normalmente usado en cosméticos y/o dermatología.

Entre los agentes acidificantes, ejemplos que se pueden mencionar incluyen ácidos inorgánicos u orgánicos, por ejemplo ácido clorhídrico, ácido ortofosfórico, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos, por ejemplo ácido acético, ácido tartárico, ácido cítrico y ácido láctico, y ácidos sulfónicos.

- 20 Como espesantes hidrófilos, se puede hacer mención, por ejemplo, de polímeros de carboxivinilo tales como copolímeros reticulados de ácido metacrílico y de acrilato de alquilo C₁-C₄, por ejemplo el copolímero reticulado de ácido metacrílico/acrilato de etilo comercializado por la empresa Noveon con el nombre comercial Carbopol Aqua SF1® (presente en los ejemplos).

- 25 Según una forma particular de la invención, las composiciones comprenden, además, al menos un copolímero reticulado de ácido metacrílico y de acrilato de alquilo C₁-C₄, por ejemplo el copolímero reticulado de ácido metacrílico/acrilato de etilo comercializado por la empresa Noveon con el nombre comercial Carbopol Aqua SF1®.

La concentración de copolímero varía preferentemente desde 0,01 % hasta 10 % en peso de material activo con respecto al peso total de la composición y preferentemente desde 0,01 % hasta 5 % en peso de material activo con respecto al peso total de la composición.

- 30 Según una forma particular de la invención, las composiciones comprenden, además, al menos un polímero semicristalino que es sólido a temperatura ambiente y que tiene un punto de fusión superior o igual a 30 °C, que comprende a) un esqueleto de polímero y b) al menos una cadena lateral orgánica cristizable y/o un bloque orgánico cristizable que es parte del esqueleto de dicho polímero, teniendo dicho polímero un peso molecular medio numérico Mn superior o igual a 1000. Este polímero se describe en particular en la solicitud EP 2 911 269.

- 35 A efectos de la invención, el término "polímeros" pretende significar compuestos que comprenden al menos 2 unidades repetidas, preferentemente al menos 3 unidades repetidas y más especialmente al menos 10 unidades repetidas.

A efectos de la invención, el término "polímero semicristalino" pretende significar polímeros que comprenden una porción cristizable, cadena lateral cristizable o bloque cristizable en el esqueleto, y una porción amorfa en el esqueleto, y que tiene una temperatura de cambio de fase reversible de primer orden, en particular punto de fusión (transición sólido-líquido). Cuando la porción cristizable está en forma de un bloque cristizable del esqueleto de polímero, la porción amorfa del polímero está en forma de un bloque amorfo; el polímero semicristalino es, en este caso, un copolímero de bloque, por ejemplo del tipo dibloque, tribloque o multibloque, que comprende al menos un bloque cristizable y al menos un bloque amorfo.

- 40 El término "bloque", en general, pretende significar al menos 5 unidades repetidas idénticas. El (Los) bloque(s) cristizable(s) son entonces de diferente naturaleza química que los bloque(s) amorfo(s).

A efectos de la invención, la expresión "cadena o bloque cristizable" pretende significar una cadena o bloque que, si se obtuviera solo, cambiaría del estado amorfo al estado cristalino reversiblemente, dependiendo de si uno está por encima o por debajo del punto de fusión. A efectos de la invención, una cadena es un grupo de átomos, que son colgantes o laterales con respecto al polímero esqueleto. Un bloque es un grupo de átomos que pertenece al esqueleto, constituyendo este grupo una de las unidades repetidas del polímero. Ventajosamente, la "cadena cristizable colgante" puede ser una cadena que contiene al menos 6 átomos de carbono.

- 50 Según una realización más particular de la invención, el polímero se obtiene de un monómero que contiene una cadena cristizable elegida de (met)acrilatos de alquilo C₁₄ a C₂₂ saturados e incluso más particularmente poli(acrilatos de estearilo), tales como el producto Intelimer® IPA 13-1 de la empresa Landec, o poli(acrilatos de behenilo), tales como

el producto Intelimer® IPA 16-1 de la misma empresa. Más particularmente, se elegirá el producto Intelimer® IPA 13-1 de la empresa Landec, que es un poli(acrilato de estearilo) con un peso molecular de aproximadamente 145.000 y un punto de fusión de 49 °C.

5 La cantidad de polímero semicristalino en la composición de la invención puede variar hasta un mayor grado según el fin deseado. La cantidad de polímeros semicristalinos puede variar, por ejemplo, desde 0,1 % hasta 50 % en peso de material activo, preferentemente desde 0,5 % hasta 20 % en peso de material activo y mejor todavía desde 1 % hasta 10 % en peso de material activo con respecto al peso total de la composición.

10 Según una forma particular de la invención, las composiciones de la invención comprenden, además, partículas huecas de látex que tienen un tamaño de partículas que varía desde 150 hasta 380 nm, tal como las descritas en la patente US 5 663 213 y la solicitud EP 1 092 421.

El término "látex" pretende significar partículas de polímero en forma de una dispersión acuosa, en general, estabilizada por al menos un emulsionante.

15 Para un tamaño de partículas dado, las partículas de látex según la invención deben tener, en general, una fracción hueca máxima. Preferentemente, las partículas de látex contienen una fracción vacía de desde 0,1 % hasta 50 % y más preferencialmente desde 5 % hasta 50 %. Las fracciones vacías se determinan comparando el volumen ocupado por las partículas de látex después de haber sido compactadas de una dispersión diluida en una centrifugadora con respecto al volumen de partículas no vacías en la misma composición.

20 Las partículas huecas de látex según la invención se pueden obtener de partículas que comprenden al menos un polímero para el núcleo y al menos un polímero para la envoltura. El polímero del núcleo y el polímero de la envoltura se pueden obtener de una única etapa de polimerización o por medio de una secuencia de etapas de polimerización.

Las partículas huecas de látex según la invención se pueden preparar por las técnicas convencionales de polimerización por emulsión. Dichos procesos se describen en particular en las patentes US 4 427 836; US 4 469 825; US 4 594 363; US 4 677 003; US 4 920 160 y US 4 970 241 o por las técnicas de polimerización convencional descritas en las siguientes solicitudes y patentes: EP 267 726; EP 331 421; US 490 229; US 5 157 084.

25 Según una realización particular de la invención, se hará uso de partículas huecas de látex que consisten en un copolímero de estireno y de ácido (met)acrílico o uno de los ésteres alquílicos (C₁-C₂₀) de los mismos con el nombre INCI: Copolímero de estireno/Acrilatos, por ejemplo el producto comercializado con el nombre comercial Sunspheres Powder por la empresa Rohm & Haas que es una dispersión acuosa a 86 % de copolímero de estireno/acrilatos en una mezcla de 11 % de laurato de PEG-8, de 2,5 % de agua y de 0,5 % de dodecibencenosulfonato de sodio.

30 Las partículas huecas de látex según la invención están preferentemente presentes en la composición de la invención en cantidades que varían desde 0,1 % hasta 20 % en peso y más preferencialmente desde 0,5 % hasta 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.

35 Entre los agentes basificantes, ejemplos que se pueden mencionar incluyen amoniaco acuoso, carbonatos de metales alcalinos, alcanolaminas, tales como mono-, di- y trietanolamina, y sus derivados, hidróxido sódico o hidróxido potásico.

Preferentemente, la composición cosmética comprende uno o más agentes basificantes elegidos de alcanolaminas, en particular trietanolamina, e hidróxido sódico.

En el caso de una composición acuosa, el pH de la composición según la invención es generalmente entre 3 y 12 aproximadamente, preferentemente entre 5 y 11 aproximadamente e incluso más particularmente desde 6 hasta 8,5.

40 Obviamente, los expertos en la técnica tendrán cuidado para elegir el (los) compuesto(s) adicional(es) opcional(es) anteriormente mencionado(s) y/o las cantidades de los mismos de forma que las propiedades ventajosas intrínsecamente asociadas a las composiciones según la invención no sean, o no sean sustancialmente, perjudicialmente afectadas por la(s) adición (adiciones) prevista(s).

FORMAS GALÉNICAS

45 Las composiciones según la invención se pueden preparar según las técnicas que se conocen bien por los expertos en la técnica. Pueden estar en particular en forma de una emulsión simple o compleja (O/W, W/O, O/W/O o W/O/W), tal como una crema, una leche o un gel en crema.

50 También pueden estar en forma anhidra, por ejemplo en forma de un aceite. El término "composición anhidra" pretende significar una composición que contiene menos de 1 % en peso de agua, o incluso menos de 0,5 % de agua, y especialmente está libre de agua, no siendo el agua añadida durante la preparación de la composición, sino correspondiente al agua residual proporcionada por los ingredientes mezclados. Se pueden envasar opcionalmente en forma de aerosol y pueden estar en forma de una espuma o un espray.

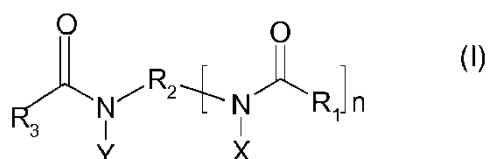
En el caso de composiciones en forma de aceite en agua o emulsiones de agua en aceite, los procesos de emulsión que se pueden usar son del tipo paletas o impulsor, rotor-estátor y HPH.

Para obtener emulsiones estables con un bajo contenido de polímero (relación aceite/polímero > 25), es posible preparar la dispersión en fase concentrada y luego diluir la dispersión con el resto de la fase acuosa.

- 5 También es posible, por medio de HPH (entre 50 y 800 bar), obtener dispersiones estables con tamaños de gota que pueden ser de tan solo 100 nm.

Las emulsiones contienen, en general, al menos un emulsionante elegido de emulsionantes anfóteros, aniónicos, catiónicos y no iónicos, usados solos o como una mezcla. Los emulsionantes se eligen apropiadamente según la emulsión a obtener (W/O u O/W).

- 10 Según una forma particular de la invención, se hará uso, como emulsionante, de un tensioactivo de la fórmula (I) a continuación, tales como los descritos en la solicitud WO96/14926:



en la que:

- R₁ y R₃ indican, independientemente entre sí, un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 25 átomos de carbono;
- 15 - R₂ indica un grupo espaciador que consiste en una cadena de alquileo lineal o ramificada que contiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono;
- X indica un grupo -(C₂H₄O)_a-(C₃H₆O)_bZ
- Y indica un grupo -(C₂H₄O)_c-(C₃H₆O)_dZ donde:
- 20 Z indica un átomo de hidrógeno o un radical -CH₂-COOM, -SO₃M, -P(O)(OM)₂, -C₂H₄-SO₃M, -C₃H₆-SO₃M o -CH₂(CHOH)₄CH₂OH, donde M, M' representan H o un ion de metal alcalino o ion de metal alcalinotérreo o ion amonio o ion alcanolamónio, a y c, independientemente entre sí, varían desde 0 hasta 15,
- b y d varían, independientemente entre sí, desde 0 hasta 10, y
- la suma de a + b + c + d varía desde 1 hasta 25; y
- n varía desde 1 hasta 10.
- 25 R₁ y R₃ indican, independientemente entre sí, preferentemente un radical alquilo que contiene desde 5 hasta 21 y más particularmente desde 7 hasta 19 átomos de carbono.

El tensioactivo de la fórmula (I) es preferentemente tal que cada uno de los grupos R₁-CO- y R₃-CO- comprenda desde 8 hasta 20 átomos de carbono, y preferentemente indica un resto de ácido graso de coco (que comprende principalmente ácido láurico y ácido mirístico).

- 30 Preferentemente, b y d son iguales a 0.

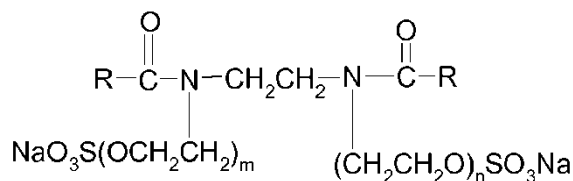
Además, este tensioactivo es preferentemente tal que la suma de a, b, c y d tiene un valor promedio que varía desde 10 hasta 20 y preferentemente es desde 12 hasta 18 y más particularmente igual a 15.

Un grupo preferido para Z es el grupo SO₃M, donde M es preferentemente un ion de metal alcalino, tal como un ion sodio.

- 35 El grupo espaciador R₂ consiste ventajosamente en una cadena de alquileo C₁-C₃ lineal y preferentemente una cadena de etileno (-CH₂CH₂-).

Finalmente, n es ventajosamente igual a 1.

Un tensioactivo de este tipo es en particular el identificado por el nombre INCI: etilendicocoamida-PEG-15-disulfato de disodio, que tiene la siguiente estructura:



donde RCO representa un radical de ácido graso de coco y m+n tiene un valor promedio de 15.

Preferentemente, el tensioactivo se usa como una mezcla con otros tensioactivos, y en particular como una mezcla con (a) un éster de un ácido graso C₆-C₂₂ (preferentemente C₁₄-C₂₀ tal como un estearato) y de glicerilo, (b) un diéster de un ácido graso C₆-C₂₂ (preferentemente C₁₄-C₂₀ tal como un estearato) y de ácido cítrico y glicerol (en particular un diéster de un ácido graso C₆-C₂₂ y de monocitrato de glicerilo), y (c) un alcohol graso C₁₀-C₃₀ (preferentemente alcohol behénico).

Ventajosamente, la composición según la invención comprende una mezcla de etilendicocoamida-PEG-15-disulfato de disodio, de estearato de glicerilo, de estearato-monocitrato de glicerilo y de alcohol behénico.

Más preferencialmente, el tensioactivo de la fórmula (I) según la invención representa desde 10 % hasta 20 % en peso y ventajosamente 15 % en peso; el éster glicerílico de un ácido graso C₆-C₂₂ representa desde 30 % hasta 40 % en peso, ventajosamente 35 % en peso; el diéster de un ácido graso C₆-C₂₂ y de ácido cítrico y de glicerol representa desde 10 % hasta 20 % en peso, ventajosamente 15 % en peso; y el alcohol graso C₁₀-C₃₀ representa desde 30 % hasta 40 % en peso, ventajosamente 35 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla de tensioactivos que comprenden el tensioactivo gemini.

Ventajosamente, la composición según la invención comprende una mezcla de desde 10 % hasta 20 % en peso de etilendicocoamida-PEG-15-disulfato de disodio, desde 30 % hasta 40 % (en particular 35 %) en peso de estearato de glicerilo, desde 10 % hasta 20 % (en particular 15 %) en peso de estearato-monocitrato de glicerilo y desde 30 % hasta 40 % (en particular 35 %) en peso de alcohol behénico, con respecto al peso total de la mezcla de tensioactivos que contiene el tensioactivo gemini.

Como una variante, el tensioactivo gemini según la invención se puede usar como una mezcla con un tensioactivo aniónico, tal como un éster de ácido láurico, lauroil-lactato de sodio. En este caso, el tensioactivo gemini representa preferentemente desde 30 % hasta 50 % en peso y el tensioactivo aniónico representa desde 50 % hasta 70 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla.

El tensioactivo gemini se puede usar, por ejemplo, como una mezcla con otros tensioactivos en forma de los productos comercializados por la empresa Sasol con el nombre Ceralution®, y en particular los siguientes productos:

- Ceralution® H: Alcohol behénico, estearato de glicerilo, estearato-citrato de glicerilo y etilendicocoamida-PEG-15-disulfato de disodio,
- Ceralution® F: Lauroil-lactilato de sodio y etilendicocoamida-PEG-15-disulfato de disodio,
- Ceralution® C: Triglicérido cáprico/caprílico, cetearth-25, etilendicocoamida-PEG-15-disulfato de disodio, lauroil-lactilato de sodio, alcohol behénico, estearato de glicerilo, estearato-citrato de glicerilo (nombres INCI).

El tensioactivo de la fórmula (I) representa desde 3 % hasta 50 % del peso de estas mezclas.

El tensioactivo de la fórmula (I) puede estar presente en la composición según la invención en un contenido de material activo que varía desde 0,05 hasta 10 % en peso, preferentemente que varía desde 0,1 hasta 5 % en peso y mejor todavía que varía desde 0,2 hasta 2 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

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

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

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

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

Otro objeto de la presente invención consiste en un proceso cosmético no terapéutico para el cuidado y/o maquillaje de un material de queratina, que consiste en aplicar, a la superficie de dicho material de queratina, al menos una composición según la invención como se ha definido anteriormente.

5 Las composiciones cosméticas según la invención se pueden usar, por ejemplo, como productos de cuidado y/o productos de protección contra el sol para la cara y/o el cuerpo, con una consistencia de líquida a semi-líquida, tales como leches, cremas más o menos fluidas, geles en crema o pastas. Se pueden envasar opcionalmente en un aerosol y pueden estar en forma de una espuma o un espray.

10 Las composiciones según la invención en forma de lociones fluidas vaporizables según la invención se aplican a la piel o el pelo en forma de partículas finas por medio de dispositivos de presurización. Los dispositivos según la invención son muy conocidos para los expertos en la técnica y comprenden bombas no de aerosol o "atomizadores", recipientes de aerosol que comprenden un propulsor y bombas de aerosol usando aire comprimido como propulsor. Estos dispositivos se describen en las patentes US 4 077 441 y US 4 850 517.

15 Las composiciones envasadas en forma de aerosol según la invención contienen generalmente propulsores convencionales, por ejemplo, compuestos de hidroflúor, diclorodifluorometano, difluoroetano, dimetil éter, isobutano, n-butano, propano o triclorofluorometano. Están preferentemente presentes en cantidades que oscilan desde 15 % hasta 70 % en peso con respecto al peso total de la composición.

ENSAMBLAJE

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

- 20 i) un recipiente que delimita uno o más compartimentos, estando dicho recipiente cerrado por un miembro de cierre y que opcionalmente está sin cerrar; y
- ii) una composición de maquillaje y/o cuidado según la invención dispuesta dentro de dicho(s) compartimento(s).

El recipiente puede estar, por ejemplo, en forma de un frasco o una caja.

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

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar la invención sin, sin embargo, presentar una naturaleza limitante. En estos ejemplos, las cantidades de los ingredientes de la composición se dan como porcentajes en peso con respecto al peso total de la composición.

Ejemplos

30 Ejemplo de preparación A

35 Se añadió gota a gota una disolución de amoniaco acuoso a una disolución etanólica que contenía 2 % en peso de monometiltrietoxisilano, con agitación, durante 3 horas, para obtener partículas esféricas de sílice con un diámetro de 0,8 μm . Se proporcionó una disolución isopropanólica que contenía 3 % en peso de isopropóxido de titanio, con agitación, bajo una atmósfera nitrogenada, y las partículas resultantes se separaron por filtración y se aclararon, se calentaron en un horno a 300 °C durante 4 horas y se dejó que se enfriaran hasta temperatura ambiente. Se puso en contacto una disolución hidratada de isopropanol que contenía 5 % de hidrolizado de titanio con las partículas de sílice de tal forma que dicho hidrolizado se adhiriera a su superficie. Se separaron por filtración las partículas así recubiertas, se aclararon, luego se calentaron en un horno a 300 °C durante 4 horas. El polvo resultante se puso en contacto con una disolución etanólica que contenía 10 % de tetraetoxisilano. Se añadió gota a gota una disolución 1 N de ácido clorhídrico, con agitación, durante 24 horas para formar una capa de sílice sobre la superficie de las partículas.

40 Entonces se pudo calcinar el polvo obtenido a 800 °C para obtener las partículas esféricas multicapa. En cada etapa de recubrimiento, la intensidad pico correspondiente al contenido de dióxido de titanio se midió entonces por difracción de rayos X. El contenido de sílice (núcleo)/dióxido de titanio (primera capa)/sílice (segunda capa) como % en peso fue 85/5/10 y el diámetro de las partículas obtenido después de la calcinación fue 0,6 μm .

45 Se prepararon las siguientes composiciones 1 a 4:

Fase	Ingredientes	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4 (fuera de la invención)
A1	Agua	15	15	15	15
	Glicerol	4	4	4	4
	COPOLÍMERO DE ESTIRENO/ACRILATOS (Sunspheres Powder®)	2	2	2	2
A2	Caprililglicol	0,3	0,3	0,3	0,3
	Glicol	4	4	4	4
	EDTA	0,1	0,1	0,1	0,1
B1	Ceralution H®	3	3	3	3
	Alcohol	0,75	0,75	0,75	0,75
	Isononanoato de isononilo	2	2	2	2
	Benzoato de alquilo C12-15 (Finsolv TN®)	4	4	4	4
	Poli(acrilato de estearilo) (Intelimer IPA 13-1®)	1	1	1	1
	Sebacato de diisopropilo	4	4	4	4
	Octocrileno	3,5	3,5	3,5	3,5
	Avobenzona	3	3	3	3
	Etilhexiltriazona (Uvinul T150®)	2,3	2,3	2,3	2,3
	Drometrizoltrisiloxano (Mexoryl XL®)	0,5	0,5	0,5	0,5
B2	Ciclohexasiloxano (Silsoft 1217®)	2	2	2	2
B3	Vitamina E	0,1	0,1	0,1	0,1
C	Agua	c.s. 100	c.s. 100	c.s. 100	c.s. 100
D	Hostacerin AMPS®	0,5	0,5	0,5	0,5
E	Copolímero reticulado de ácido metacrílico/acrilato de etilo (Carbopol Aqua SF1®)	2	2	2	2
F	Trietanolamina	0,4	0,4	0,4	0,4
G	Partículas compuestas esféricas multicapa SiO ₂ /TiO ₂ /SiO ₂ 82/5/13 % en peso con diámetro promedio de 0,6 µm (STM ACS 005050510 ®)	1,5	10	25	28
H	Ácido tereftalididencanforsulfónico (Mexoryl SX®)	1,5	1,5	1,5	1,5
	Trietanolamina	0,26	0,26	0,26	0,26
I	Alcohol	7	7	7	7

Se prepararon las siguientes composiciones 1 y 5:

Fase	Componentes	Ej. 1	Ej. 5 fuera de la invención
A1	Agua	15	15
	Glicerol	4	4
	COPOLÍMERO DE ESTIRENO/ACRILATOS (Sunspheres Powder®)	2	2
A2	Caprililglicol	0,3	0,3
	Glicol	4	4
	EDTA	0,1	0,1
B1	Ceralution H®	3	3
	Alcohol	0,75	0,75
	Isononanoato de isononilo	2	2
	Benzoato de alquilo C12-15 (Finsolv TN®)	4	4
	Poli(acrilato de estearilo) (Intelimer IPA 13-1®)	1	1
	Sebacato de diisopropilo	4	4
	Octocrileno	3,5	3,5
	Avobenzona	3	3
	Etilhexiltriazona (Uvinul T150®)	2,3	2,3
	Drometrisoltrisiloxano (Mexoryl XL®)	0,5	0,5
B2	Ciclohexasiloxano (Silsoft 1217®)	2	2
B3	Vitamina E	0,1	0,1
C	Agua	c.s. 100	c.s. 100
D	Hostacerin AMPS®	0,5	0,5
E	Copolímero reticulado de ácido metacrílico/acrilato de etilo (Carbopol Aqua SF1®)	2	2
F	Trietanolamina	0,4	0,4
G	Partículas compuestas esféricas multicapa SiO ₂ /TiO ₂ /SiO ₂ 82/5/13 % en peso con diámetro promedio de 0,6 µm (STM ACS 005050510 ®)	1,5	1,5
	Partículas compuestas en forma de plaqueta de TiO ₂ /Talco (TTC-30 ®)	-	1,5
H	Ácido tereftalilidendicanforsulfónico (Mexoryl SX®)	1,5	1,5
	Trietanolamina	0,26	0,26
I	Alcohol	7	7

Método de preparación de emulsiones:

Se prepara la fase acuosa A y la fase aceitosa B1 mezclando los materiales de partida, con agitación mecánica, a 80 °C; las disoluciones obtenidas son macroscópicamente homogéneas. La emulsión se prepara por la lenta introducción de la fase aceitosa en la fase acuosa con agitación usando un homogeneizador Moritz a una velocidad de agitación de 4000 rpm durante 15 minutos. Se enfría la emulsión obtenida, con agitación, hasta 40 °C, luego se añade la fase aceitosa B2 y B3 a la misma con agitación suave, seguido por la fase C. Se enfría la emulsión obtenida

hasta temperatura ambiente, luego se añaden las fases restantes a la misma con agitación lenta. Se caracteriza por gotas inferiores a 10 µm de tamaño.

Protocolo para evaluar *in vitro* la eficiencia de cribado

- 5 Se determina el factor de protección solar (SPF) según el método "*in vitro*" descrito por B. L. Difey en J. Soc. Cosmet. Chem. 40, 127-133, (1989). Las mediciones se hicieron usando un espectrofotómetro UV-1000S de la empresa Labsphere. Cada composición se aplica a una placa rugosa de PMMA, en forma de un depósito uniforme y regular en una proporción de 1 mg/cm².

Protocolo para evaluar la estabilidad de las composiciones de la invención

- 10 Se evalúa la estabilidad de las composiciones de la invención por observaciones macroscópicas y microscópicas de su aspecto. Se evalúa que una composición es estable (+) cuando estos aspectos no varían con el tiempo. Se evalúa que una composición es inestable (-) cuando al menos uno de estos aspectos varía. Los ejemplos ilustran esta estabilidad de un periodo de 9 meses a temperatura ambiente.

Protocolo para evaluar el deslizamiento después de la aplicación a la piel

- 15 Se evalúa el deslizamiento después de la aplicación de la fórmula a la piel aplicando la fórmula al antebrazo en una proporción de 2 mg/cm², esperando durante un tiempo de secado igual a 2 minutos y luego evaluando la fuerza de fricción sentida entre los dedos y la superficie del antebrazo. Los resultados se dan en la siguiente tabla:

Mediciones	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	EJ. 4 fuera de la invención
Estabilidad	+	+	+	- Liberación de aceite observable a simple vista a los 9 meses
SPF <i>in vitro</i>	88,8 ± 8,2	104,1 ± 18,5	142,2 ± 13	197,4 ± 11,4
Deslizamiento (no grasiento)	+	+	+	-

Mediciones	Ej. 1	Ej. 5 fuera de la invención
Estabilidad	+	+
SPF <i>in vitro</i>	88,8 ± 8,22	92,5 ± 5,9

- 20 Las composiciones 1 a 3 de la invención que comprenden menos de 28,0 % en peso de partículas compuestas esféricas multicapa (STM ACS 005050510®) tienen una mejor estabilidad y mejores propiedades sensoriales que la composición 4 fuera de la invención que comprende 28,0 % en peso de partículas compuestas esféricas multicapa (STM ACS 005050510®).

- 25 La composición 1 de la invención que comprende las partículas compuestas esféricas multicapa según la invención (STM ACS 005050510®) solas presenta una eficacia y una estabilidad que son equivalentes a la de la composición 5 (fuera de la invención según el documento de patente WO 2012/104161) que comprende partículas esféricas multicapa según la invención (STM ACS 005050510®) combinadas con partículas compuestas moldeadas en plaquetas TTC 30®.

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende:

a) al menos partículas compuestas esféricas multicapa que comprenden

i) un núcleo que comprende al menos un material A que tiene un índice de refracción que varía desde 1,3 hasta 1,8; y

ii) al menos una capa que cubre dicho núcleo, que comprende al menos un material B que tiene un índice de refracción que varía desde 1,9 hasta 3,1; y

iii) al menos una segunda capa que cubre el material B, que comprende al menos un material C que tiene un índice de refracción que varía desde 1,3 hasta 1,8;

estando dichas partículas compuestas presentes en una cantidad inferior a 28,0 % en peso con respecto al peso total de la composición; y

b) al menos un agente de protección de UV,

siendo los materiales A, B y C inorgánicos y,

- siendo los materiales inorgánicos A y C elegidos del grupo formado por vidrio, sílice, carbonato cálcico y óxido de aluminio, y mezclas de los mismos;

- siendo el material inorgánico B elegido de óxidos metálicos, preferentemente elegidos de óxidos de titanio, cinc, hierro y circonio, y mezclas de los mismos.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que las partículas compuestas esféricas multicapa se caracterizan por un diámetro promedio de entre 0,05 y 45 μm , preferentemente entre 0,05 y 10 μm e incluso más preferentemente entre 0,05 y 1 μm .

3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que las partículas compuestas esféricas multicapa están presentes a concentraciones que varían desde 1 % hasta 25 % en peso con respecto al peso total de la composición.

4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que

- los materiales A y C son sílice;

- el material B es dióxido de titanio (TiO_2).

5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que las partículas compuestas esféricas multicapa comprenden:

i) un núcleo que consiste en sílice y

ii) al menos una capa que consiste en dióxido de titanio que cubre dicho núcleo y

iii) al menos una segunda capa que consiste en sílice que cubre dicha capa de dióxido de titanio.

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que

- el núcleo basado en el material A representa desde 1 % hasta 99 % en peso y más preferencialmente desde 10 % hasta 95 % en peso con respecto al peso total de la partícula compuesta esférica;

- la capa basada en el material B representa desde 0,5 % hasta 50 % en peso y más preferencialmente desde 1 % hasta 40 % en peso con respecto al peso total de la partícula compuesta esférica;

- la capa basada en el material C representa desde 0,5 % hasta 50 % en peso y más preferencialmente desde 1 % hasta 40 % en peso con respecto al peso total de la partícula compuesta esférica.

7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el agente de protección de UV está en forma libre.

8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el (los) agente(s) de protección de UV orgánico(s) se eligen de compuestos cinámicos; compuestos de antranilato; compuestos salicílicos; compuestos de dibenzoilmetano; compuestos de bencilidenalcanfor; compuestos de benzofenona; compuestos de β,β -difenilacrilato; compuestos de triazina; compuestos de benzotriazol; compuestos de benzalmalonato; compuestos de bencimidazol; compuestos de imidazolina; compuestos de bis-benzazolilo; compuestos p-aminobenzoicos (PABA); compuestos de

metilenbis(hidroxifenilbenzotriazol); compuestos de benzoxazol; polímeros de protección y siliconas de protección; dímeros basados en α -alquilestireno; compuestos de 4,4-diarilbutadieno; merocianinas, y mezclas de los mismos.

9. Composición según la reivindicación 8, en la que el (los) agente(s) de protección orgánico(s) se eligen de

Metoxicinamato de etilhexilo,

5 salicilato de etilhexilo,

Homosalato,

Butilmetoxidibenzoilmetano,

Octocrileno,

Ácido fenilbencimidazolsulfónico,

10 2-(4-Dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo,

Ácido tereftalilidendialcanforsulfónico,

Metilenbis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol,

2,4,6-Tris(difenil)triazina,

Bis(etilhexiloxifenol)metoxifeniltriazina,

15 Etilhexiltriazona,

Dietilhexilbutamidotriazona,

Drometrizotrisiloxano,

y mezclas de los mismos.

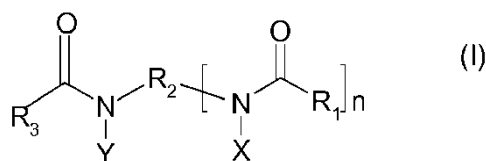
20 10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el agente de protección de UV se elige de agentes de protección de UV inorgánicos, y más preferencialmente óxidos metálicos recubiertos o no recubiertos que tienen un tamaño promedio de partículas elemental inferior o igual a 0,5 μm , más preferencialmente entre 0,005 y 0,5 μm , incluso más preferencialmente entre 0,01 y 0,2 μm , mejor todavía entre 0,01 y 0,1 μm y más particularmente entre 0,015 y 0,05 μm .

25 11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende, además, al menos un copolímero reticulado de ácido metacrílico y de acrilato de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, en particular un copolímero reticulado de ácido metacrílico/acrilato de etilo.

30 12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende, además, al menos un polímero semicristalino que es sólido a temperatura ambiente y que tiene un punto de fusión superior o igual a 30 $^\circ\text{C}$, que comprende a) un esqueleto de polímero y b) al menos una cadena lateral orgánica cristizable y/o un bloque orgánico cristizable que es parte del esqueleto de dicho polímero, teniendo dicho polímero un peso molecular medio numérico M_n superior o igual a 1000, y más particularmente un poli(acrilato de estearilo) con un peso molecular de aproximadamente 145.000 y el punto de fusión del cual es igual a 49 $^\circ\text{C}$.

35 13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende, además, partículas huecas de látex que tienen un tamaño de partículas que varía desde 150 hasta 380 nm, en particular partículas huecas de látex que consisten en un copolímero de estireno y de ácido (met)acrílico o uno de los ésteres alquílicos ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$) de los mismos, y más particularmente una dispersión acuosa al 86 % de copolímero de estireno/acrilatos en una mezcla de 11 % de laurato de PEG-8, de 2,5 % de agua y de 0,5 % de dodecibencenosulfonato de sodio.

14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende, además, al menos un tensioactivo de la siguiente fórmula (I):



en la que:

- R₁ y R₃ indican, independientemente entre sí, un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 25 átomos de carbono;

- R₂ indica un grupo espaciador que consiste en una cadena de alquileo lineal o ramificada que contiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono;

5 - X indica un grupo -(C₂H₄O)_a-(C₃H₆O)_bZ

- Y indica un grupo -(C₂H₄O)_c-(C₃H₆O)_dZ donde:

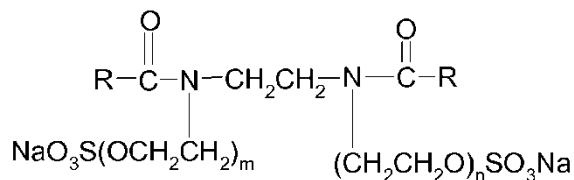
Z indica un átomo de hidrógeno o un radical -CH₂-COOM, -SO₃M, -P(O)(OM)₂, -C₂H₄-SO₃M, -C₃H₆-SO₃M o -CH₂(CHOH)₄CH₂OH, donde M, M' representan H o un ion de metal alcalino o ion de metal alcalinotérreo o ion amonio o ion alcanolamonio,

10 a y c, independientemente entre sí, varían desde 0 hasta 15,

b y d, independientemente entre sí, varían desde 0 hasta 10, y

la suma de a + b + c + d varía desde 1 hasta 25; y

- n varía desde 1 hasta 10, y más particularmente el compuesto etilendicocoamida-PEG-15-disulfato de disodio, que tiene la siguiente estructura:



15

donde RCO representa un radical de ácido graso de coco y m+n tiene un valor promedio de 15.