

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 875 020**

51 Int. Cl.:

A61K 8/41 (2006.01)

A61K 8/42 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2012 PCT/EP2012/064195**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.01.2013 WO13011094**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2012 E 12735579 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.03.2021 EP 2734180**

54 Título: **Composición cosmética y/o dermatológica que contiene un derivado de merocianina que comprende grupos polares específicos que consisten en funcionalidades hidroxilo y éter**

30 Prioridad:

21.07.2011 WO PCT/EP2011/062522

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.11.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RICHARD, HERVÉ;
MARAT, XAVIER;
L'ALLORET, FLORENCE;
CANDAU, DIDIER;
SONGEUR-GENEY, JULIE;
GRUMELARD, JULIE;
WINKLER, BARBARA y
HUGLIN, DIETMAR**

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 2 875 020 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 cosmética y/o dermatológica que contiene un derivado de merocianina que comprende grupos polares específicos que consisten en funcionalidades hidroxilo y éter

La presente invención se refiere a nuevas composiciones cosméticas y/o dermatológicas de uso tópico, en particular destinadas a controlar el oscurecimiento de la piel y/o prevenir el fotoenvejecimiento de materiales queratínicos, en particular la piel expuesta a radiaciones UV que comprenden en un medio fisiológicamente aceptable al menos un derivado de merocianina que comprende grupos polares específicos que consisten en funcionalidades hidroxilo y éter de fórmula (1) o (2) que se detallarán más adelante.

También se refiere a composiciones cosméticas y/o dermatológicas que comprenden en un medio fisiológicamente aceptable al menos una merocianina de fórmula (1) o (2) y, además, un sistema para filtrar tanto la radiación UVA como la radiación UVB.

Es conocido que la radiación de luz con longitudes de onda entre 280 nm y 400 nm permite el bronceado de la epidermis humana y que los rayos con longitudes de onda entre 280 y 320 nm, que se conocen como rayos UV-B, perjudican el desarrollo de un bronceado natural. Esta exposición también es susceptible de inducir también una alteración de las propiedades biomecánicas de la epidermis que se expresa por la aparición de arrugas que conducen a un envejecimiento prematuro de la piel.

También es conocido que los rayos UV-A, con longitudes de onda entre 320 y 400 nm, penetran más profundamente en la piel que los rayos UV-B. Los rayos UV-A fomentan un oscurecimiento inmediato y persistente de la piel. Una exposición diaria a la radiación UVA, incluso en un corto tiempo, en condiciones normales, puede generar una degradación de las fibras de colágeno y elastina que se expresa por una modificación del microrrelieve de la piel, la aparición de arrugas y una pigmentación irregular (es decir, manchas marrones, falta de homogeneidad de la tez ...).

Por lo tanto, es necesaria una protección contra las radiaciones UVA y UVB. Un producto fotoprotector eficaz debe proteger tanto las radiaciones UVA como UVB.

Hasta la fecha se han propuesto muchas composiciones cosméticas fotoprotectoras para la piel. Contienen filtros UV generalmente orgánicos y filtros UV inorgánicos que funcionan de acuerdo con su propia naturaleza química y de acuerdo con sus propias propiedades físicas por absorción, reflexión o difusión de las radiaciones UV. Generalmente contienen combinaciones de filtros UV orgánicos solubles en aceite y/o filtros UV orgánicos hidrosolubles asociados a pigmentos de óxidos metálicos tales como dióxido de titanio (TiO₂).

Hasta la fecha se han propuesto muchas composiciones cosméticas destinadas a limitar el oscurecimiento de la piel, mejorar el color y la homogeneidad de la tez. Con el fin de obtener composiciones de este tipo, es bien conocido por un experto en el sector de los productos de protección solar utilizar filtros UV, en particular filtros UVB. Determinadas composiciones pueden contener además filtros UVA. Este sistema de filtración debe cubrir la protección UVB con el fin de limitar y controlar la neo-síntesis de melanina que fomenta la pigmentación global, pero también debe cubrir la protección UVA con el fin de limitar y controlar la oxidación de las melaninas ya presentes que conducen a un oscurecimiento del color de la piel.

Sin embargo, ninguna composición contiene una combinación particular de filtros UV que se adapte específicamente a la fotoprotección de la piel y particularmente a una mejora de la calidad de la piel tanto a nivel del color como de sus propiedades mecánicas de elasticidad.

De manera ventajosa, esta mejora es particularmente visible en pieles ya pigmentadas con el fin de no aumentar la carga pigmentaria en la melanina ni la estructura de la melanina que ya está presente en la piel.

De hecho, la mayoría de los filtros UV orgánicos son compuestos aromáticos que se absorben en la zona entre 280 nm y 370 nm. Además de su poder de filtración de la radiación solar, los compuestos fotoprotectores deseados también deben presentar buenas propiedades cosméticas, una buena solubilidad en disolventes habituales y, en particular, en sustancias grasas tales como aceites, grasas y también una buena fotoestabilidad solos y en asociación con otros filtros UV. También deben ser incoloros o al menos presentar un color cosméticamente aceptable para el consumidor.

Uno de los mayores inconvenientes de las composiciones conocidas hasta la fecha es que esos sistemas de filtración no son suficientemente fotoprotectores frente a las radiaciones UV y particularmente frente a las radiaciones UVA largas con longitudes de onda superiores a 370nm con el fin de controlar la pigmentación foto-inducida y su evolución mediante un sistema de filtración UV adecuado que cubre todo el espectro UV.

Entre todos los compuestos recomendados para este efecto, se puede mencionar la familia de filtros UV particularmente interesante que consiste en derivados de merocianina carbonatada que se describe en la patente US 4195999 o en la solicitud WO 2004/006878. Esos compuestos presentan muy buenas propiedades filtrantes en los

rayos UVA largos, pero tienen una solubilidad poco satisfactoria en los disolventes habituales y, en particular, en sustancias grasas tales como los aceites y una fotoestabilidad no satisfactoria para determinadas familias de merocianinas.

5 Por lo tanto, sigue siendo necesario encontrar nuevos compuestos de merocianina activos en los UVA largos que presenten buenas propiedades cosméticas, una buena solubilidad en disolventes cosméticos oleosos o acuosos, una buena compatibilidad con otros filtros UVA complementarios tales como los derivados del dibenzoilmetano, específicamente en cuanto a la fotoestabilidad y también un color cosméticamente aceptable para el consumidor.

10 Sin embargo, después de una investigación considerable realizada en el campo de la fotoprotección arriba mencionado, la solicitante ha descubierto ahora, sorprendentemente, que este objetivo podría alcanzarse con una nueva familia de derivados de merocianina que comprenden grupos polares específicos que consisten en funcionalidades hidroxilo y éter y que corresponden a la fórmula (1) o (2) que se detallarán más adelante.

15 Este descubrimiento forma la base de la presente invención.

Un primer objeto de la presente invención se refiere a una composición cosmética y/o dermatológica que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable, al menos un derivado de merocianina de fórmula (1) o (2) que se detallará más adelante.

20 Otro objeto de la presente invención se refiere a una composición cosmética y/o dermatológica que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable, al menos una merocianina de fórmula (1) o (2) y, además, un sistema para filtrar tanto la radiación UVA como la radiación UVB

25 Otro objeto de la presente invención se refiere a una composición cosmética y/o dermatológica que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable, al menos un derivado de merocianina de fórmula (1) o (2) y al menos un derivado de dibenzoilmetano.

Un tercer objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento cosmético para controlar y/o mejorar el oscurecimiento de la piel bajo exposición a la radiación UV y la homogeneidad del color de la tez, que comprende la aplicación sobre la piel de una composición cosmética como se define arriba.

30 Otro objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento cosmético para proteger los materiales queratínicos, y particularmente la piel, contra el fotoenvejecimiento, que comprende la aplicación sobre el material queratínico de una composición cosmética como se define arriba.

35 Otras características, aspectos y ventajas de la presente invención surgirán al leer la descripción detallada que sigue.

Las solicitudes de patente WO2007/014848, WO2009/027258, WO2008/090066, GB2416351 y GB2445635 describen el uso de derivados de merocianina que tienen una estructura química diferente de los derivados de merocianina de la presente invención de fórmula (1) o (2) como se detalla más adelante.

40 La expresión "fisiológicamente aceptable" significa compatible con la piel y/o sus tegumentos, que tiene un color, olor y tacto agradables y que no provoca molestia inaceptable (escozor, tirantez o enrojecimiento) alguna que pueda desanimar al consumidor de utilizar esta composición.

45 La expresión "materiales queratínicos" incluye la piel, el cuero cabelludo, el cabello, las pestañas, las cejas y las uñas.

En el resto de la presente descripción, la expresión "sistema para filtrar tanto la radiación UVA como la radiación UVB" pretende dar a entender un agente para filtrar la radiación UVA con longitudes de onda entre 320 y 400 nm y la radiación UVB con longitudes de onda entre 280 y 320 nm, constituido por una mezcla de varios compuestos orgánicos y/o compuestos inorgánicos para filtrar dicha radiación UV, por ejemplo una mezcla que comprende un agente de filtración UVA y un agente de filtración UVB, o también un compuesto orgánico para filtrar tanto la radiación UVA como la radiación UVB.

55 De acuerdo con la presente invención, los derivados de merocianina corresponden a la siguiente fórmula (1) o (2)



60 R1 y R2, independientemente entre sí, son hidrógeno; alquilo C1-C22, alqueno C2-C22, alquino C2-C22, que están opcionalmente sustituidos con al menos un hidroxilo; o R1 y R2, junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza, forman un anillo -(CH2)n- que está opcionalmente interrumpido por -O- o por -NH-; R3 es un grupo -(C=O)OR6; o un grupo -(CO)NHR6;

R₆ es alquilo C₁-C₂₂, alqueno C₂-C₂₂, alquino C₂-C₂₂, cicloalquilo C₃-C₂₂ o cicloalqueno C₃-C₂₂, que está opcionalmente interrumpido con uno o más de un -OH-;

R₄ y R₅ son hidrógeno; o R₄ y R₅ forman un anillo -(CH₂)_n-, que está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₄ y/o que está interrumpido por uno o más de un -O- o por -NH-;

n es un número de 2 a 7;

R₇ y R₈, independientemente entre sí, son hidrógeno; alquilo C₁-C₂₂, alqueno C₂-C₂₂, alquino C₂-C₂₂ que está opcionalmente interrumpido por uno o más de un O y/o sustituido por uno o más de un OH, cicloalquilo C₃-C₂₂ o cicloalqueno C₃-C₂₂, en el que dicho cicloalquilo C₃-C₂₂ o cicloalqueno C₃-C₂₂ está opcionalmente interrumpido por uno o más de un -O-;

o R₇ y R₈, junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza, forman un anillo -(CH₂)_n- que está opcionalmente interrumpido por uno o más de un -O-;

R₉ and R₁₀ son hidrógeno; o R₉ y R₁₀ forman un anillo -(CH₂)_n-, que está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₄ y/o que está interrumpido por -O- o por -NH-;

A es -O-; o -NH-;

R₁₁ es alquilo C₁-C₂₂, alqueno C₂-C₂₂, alquino C₂-C₂₂, cicloalquilo C₃-C₂₂ o cicloalqueno C₃-C₂₂, que está opcionalmente interrumpido por uno o más de un O; o alquilo C₁-C₂₂ o alqueno C₂-C₂₂ que está sustituido con cicloalquilo C₃-C₂₂ o cicloalqueno C₃-C₂₂, en donde dicho cicloalquilo C₃-C₂₂ o cicloalqueno C₃-C₂₂ está opcionalmente interrumpido por uno o más de un -O-;

con la condición de que

1. (I) al menos uno de R₁, R₂ y R₆ esté sustituido con hidroxilo;
2. (II) si uno de R₁ es hidroxietilo, R₂ no es hidrógeno, metilo o etilo o hidroxietilo; y si R₁ es hidrógeno, R₂ no es 1-hidroxil-3-metil-but-2-ilo;
3. (III) si R₆ está sustituido con uno o más de un OH; uno de R₁ y R₂ es alquilo C₄-C₂₂; o R₁ y R₂, junto con el nitrógeno de enlace forman un radical piperidilo o morfolinilo;
4. (IV) al menos uno de R₇ y R₈, o R₁₁ está interrumpido por uno o más de un -O-;
5. (V) dicha composición no es una composición que comprenda al menos un derivado de dibenzilmetano y al menos una cianomerocianina elegida de 2-ciano-5-(4-morfolinil)-pentadienoato de metilo y sus formas isoméricas geométricas ZZ, EE y EZ.

Se prefieren compuestos de fórmula (1) o (2), en donde R₁ y R₂, independientemente entre sí, son hidrógeno; alquilo C₁-C₂₂, alqueno C₂-C₂₂, alquino C₂-C₂₂, que están opcionalmente sustituidos con al menos un hidroxilo; o R₁ y R₂, junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza, forman un anillo -(CH₂)_n- que está opcionalmente interrumpido por -O- o por -NH-;

R₃ es un grupo -(C=O)OR₆; o un grupo -(CO)NHR₆;

R₆ es alquilo C₁-C₂₂, alqueno C₂-C₂₂, alquino C₂-C₂₂, cicloalquilo C₃-C₂₂ o cicloalqueno C₃-C₂₂, que está opcionalmente sustituido con uno o más de un OH;

R₄ y R₅ son hidrógeno; o R₄ y R₅ forman un anillo -(CH₂)_n-, que está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₄ y/o que está interrumpido por -O- o por -NH-;

n es un número de 2 a 7;

R₇ y R₈, independientemente entre sí, son hidrógeno; alquilo C₁-C₂₂, alqueno C₂-C₂₂, alquino C₂-C₂₂, que están opcionalmente interrumpido por uno o más de un O y/o sustituido con uno o más de un OH; o R₇ y R₈, junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza, forman un anillo -(CH₂)_n- que está opcionalmente interrumpido por uno o más de un -O-;

R₉ y R₁₀ son hidrógeno; o R₉ y R₁₀ forman un anillo -(CH₂)_n-, que está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₄ y/o que está interrumpido por -O- o por -NH-;

A es -O-; o -NH-;

R₁₁ es alquilo C₁-C₂₂, alqueno C₂-C₂₂, alquino C₂-C₂₂, cicloalquilo C₃-C₂₂ o cicloalqueno C₃-C₂₂, que está opcionalmente interrumpido con uno o más de un O;

con la condición de que

1. (I) al menos uno de R₁, R₂ y R₆ esté sustituido con hidroxilo;
2. (II) si uno de R₁ es hidroxietilo, R₂ no es hidrógeno, metilo o etilo o hidroxietilo; y si R₁ es hidrógeno, R₂ no es 1-hidroxil-3-metil-but-2-ilo;
3. (III) si R₆ está sustituido con uno o más de un OH; uno de R₁ y R₂ es alquilo C₄-C₂₂; o R₁ y R₂, junto con el nitrógeno de enlace forman un radical piperidilo o morfolinilo;
4. (IV) al menos uno de R₇ y R₈, o R₁₁ está interrumpido por uno o más de un -O-;
5. (V) dicha composición no es una composición que comprenda al menos un derivado de dibenzilmetano y al menos una cianomerocianina elegida de 2-ciano-5-(4-morfolinil)-pentadienoato de metilo y sus formas isoméricas geométricas ZZ, EE y EZ.

Se prefieren compuestos de fórmula (1) o (2), en donde R₁ y R₂, independientemente entre sí, son hidrógeno; alquilo C₄-C₁₂; o hidroxil-alquilo C₃-C₁₂;

en donde al menos uno de R₁ y R₂ es hidroxil-alquilo C₃-C₁₂; y

R₃, R₄ y R₅ se definen como en la reivindicación 1.

También son más preferidos compuestos de fórmula (1), en donde

R₆ es alquilo C₁-C₁₂, que está opcionalmente sustituido con uno o más de un hidroxilo.

Más preferidos son también compuestos de fórmula (1), en donde

R₆ es alquilo C₁-C₁₂, que está sustituido con uno o más de un hidroxilo;

5 uno de R₁ y R₂ es alquilo C₄-C₂₂; o R₁ y R₂, junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza, forman un anillo -(CH₂)_n- que está opcionalmente interrumpido por -O- y/o -NH-; y R₄ y R₅ y n se definen como en la reivindicación 1.

Se prefieren compuestos de fórmula (2), en donde

R₁₁ es un radical de

10 $-(\text{CH}_2)_m\text{O}-\text{R}_{12}$,

en donde

R₁₂ es alquilo C₁-C₁₂; o alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₆;

m es un número de 1 a 5; y

R₇, R₈, R₉, R₁₀ y A se definen como en la reivindicación 1.

15 Incluso más preferidos son compuestos de fórmula (1) o (2), en donde R₁ y R₂ y R₇ y R₈, respectivamente junto con el átomo de nitrógeno de enlace forman un radical piperidilo o un radical morfolinilo.

20 También se prefieren compuestos de fórmulas (1) y (2), en donde R₄ y R₅ y R₉ y R₁₀ forman respectivamente un anillo carbocíclico que contiene 6 átomos de carbono.

Los más preferidos son compuestos de fórmula (1), en donde

25 R₁ y R₂, independientemente entre sí, son hidrógeno; o alquilo C₁-C₂₂; o hidroxil-alquilo C₁-C₂₂; o R₁ y R₂, junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados entre sí para formar un radical piperidilo o morfolinilo;

R₃ es un grupo -(C=O)OR₆; o un grupo -(CO)NHR₆;

R₆ es alquilo C₁-C₂₂, que puede estar sustituido con uno o más de un -OH;

R₄ y R₅ son hidrógeno; o R₄ y R₅ están enlazados entre sí para formar un anillo carbocíclico que contiene 6 átomos de carbono.

30 Los más preferidos son compuestos de fórmula (1), en donde R₁ y R₂, independientemente entre sí, son hidrógeno; o hidroxil- alquilo C₁-C₂₂; en donde al menos uno de R₁ y R₂ es hidroxil-alquilo C₁-C₂₂;

35 R₃ es un grupo -(C=O)OR₆; o un grupo -(C=O)NHR₆;

R₆ es alquilo C₁-C₂₂; y

R₄ y R₅ son hidrógeno; o R₄ y R₅ están enlazados entre sí para formar un anillo carbocíclico que contiene 6 átomos de carbono.

Los más preferidos son compuestos de fórmula (2), en donde

40 R₇ y R₈, independientemente entre sí, son hidrógeno o alquilo C₁-C₈, que está opcionalmente interrumpido por uno o más de un -O-;

A es -O-; o -NH-;

R₁₁ es alquilo C₁-C₂₂; y

45 R₉ y R₁₀ son hidrógeno; o R₉ y R₁₀ están enlazados entre sí para formar un anillo carbocíclico que contiene 6 átomos de carbono.

Los más preferidos son compuestos de fórmula (2), en donde

R₇ y R₈, junto con el átomo de nitrógeno, forman un radical morfolinilo o piperidilo;

A es -O-; o -NH-;

50 R₁₁ es alquilo C₁-C₂₂, que está interrumpido por uno o más de un -O-; y

R₉ y R₁₀ son hidrógeno; o R₉ y R₁₀ están enlazados entre sí para formar un anillo carbocíclico que contiene 6 átomos de carbono.

Incluso más preferidos son compuestos de fórmula (2), en donde

55 R₁₁ es un radical de

$-(\text{CH}_2)_m\text{O}-\text{R}_{12}$,

en donde

R₁₂ es alquilo C₁-C₄; o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄;

m es un número de 1 a 3;

60 R₇ y R₈, independientemente entre sí, son hidrógeno; alquilo C₁-C₁₂, que está opcionalmente interrumpido por uno o más de un O; o R₇ y R₈, junto con el átomo de nitrógeno, forman un radical morfolinilo o piperidilo;

R₉ y R₁₀ son hidrógeno; o forman un anillo carbocíclico que contiene 6 átomos de carbono; y

A es -O-; o -NH-.

65 Los compuestos de merocianina de la invención pueden estar en las formas de isómeros geométricos E/E, E/Z o Z/Z.

Alquilo, cicloalquilo, alqueno, alquilideno o cicloalqueno pueden ser de cadena lineal o ramificada, monocíclicos o policíclicos.

5 Alquilo C₁-C₂₂ es, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, isobutilo, terc.-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, n-octilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, n-octadecilo, eicosilo o dodecilo.

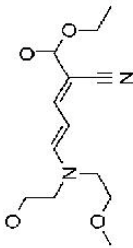
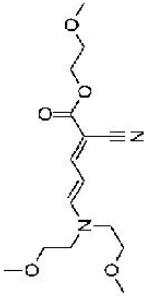
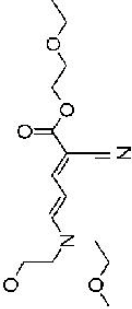
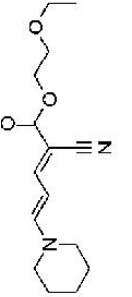
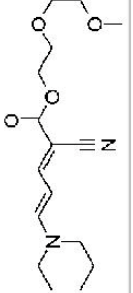
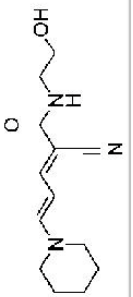
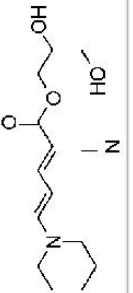
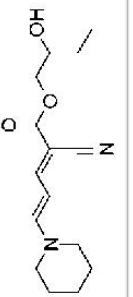
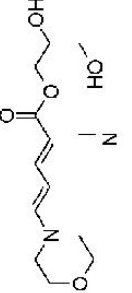
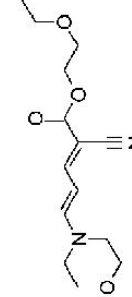
10 Alquilo sustituido es, por ejemplo, metoxietilo, etoxipropilo, 2-etilhexilo, hidroxietilo, cloropropilo, N,N-dietilaminopropilo, cianoetilo, fenetilo, bencilo, p-terc.-butilfenetilo, p-terc.-octilfenoxietilo, 3-(2,4-di-terc.-amilfenoxi)-propilo, etoxicarbonilmetil-2-(2-hidroxietoxi)etilo o 2-furiletilo.

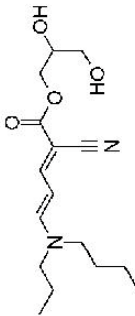
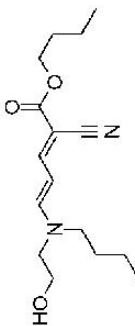
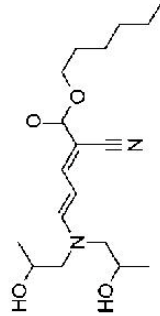
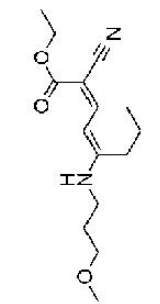
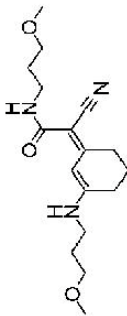
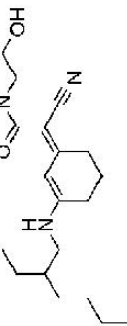
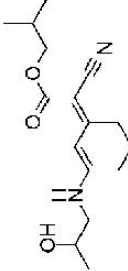
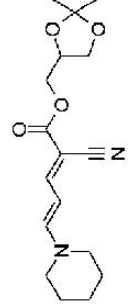
15 Alquilo hidroxisustituido es, por ejemplo, hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, hidroxipentilo, hidroxihexilo, hidroxihexilo, hidroxioctilo, hidroxinonilo o hidroxidecilo.

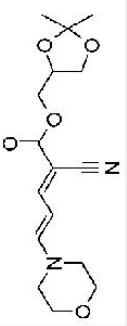
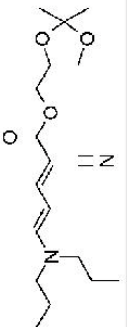
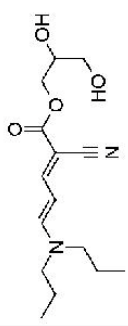
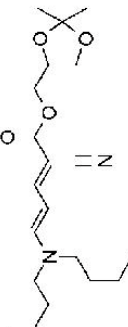
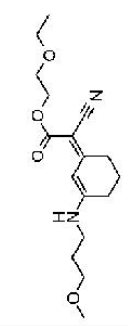
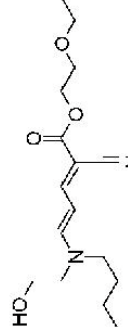
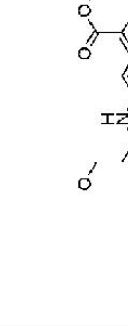

20 Alqueno C₂-C₂₂ es, por ejemplo, alqueno C₂-C₁₂ de cadena lineal o preferiblemente alqueno C₃-C₁₂ ramificado. Alquilo C₁-C₁₂, tal como vinilo, alilo, 2-propen-2-ilo, 2-buten-1-ilo, 3-buten-1-ilo, 1,3-butadien-2-ilo, 2-ciclobuten-1-ilo, 2-penten-1-ilo, 3-penten-2-ilo, 2-metil-1-buten-3-ilo, 2-metil-3-buten-2-ilo, 3-metil-2-buten-1-ilo, 1,4-pentadien-3-ilo, 2-ciclopenten-1-ilo, 2-ciclohexen-1-ilo, 3-ciclohexen-1-ilo, 2,4-ciclohexadien-1-ilo, 1-p-menten-8-ilo, 4(10)-tujen-10-ilo, 2-norbornen-1-ilo, 2,5-norbornadien-1-ilo, 7,7-dimetil-2,4-norcaradien-3-ilo o los diferentes isómeros de hexenilo, octenilo, nonenilo, decenilo o dodecenilo.

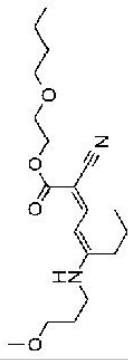
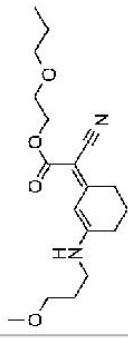
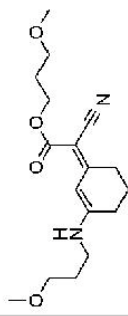
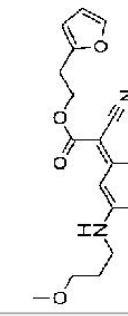
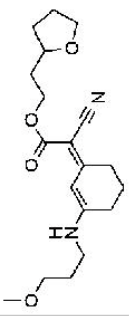
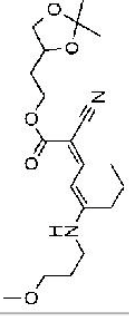
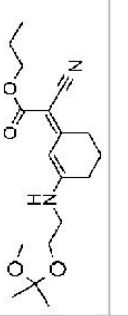
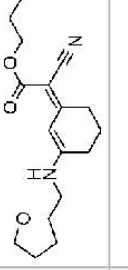
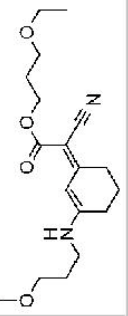
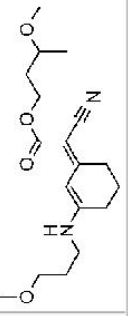
Cicloalquilo C₃-C₁₂ es, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, trimetilciclohexilo o preferiblemente ciclohexilo.

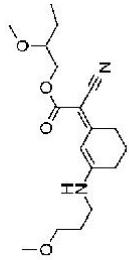
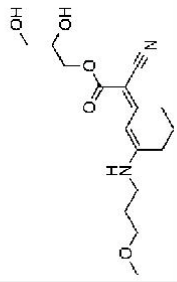
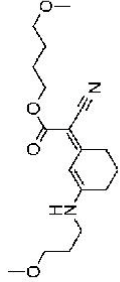
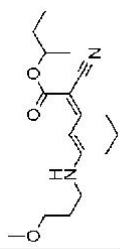
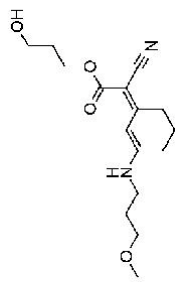
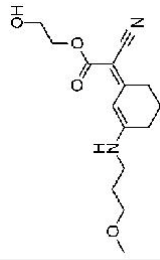
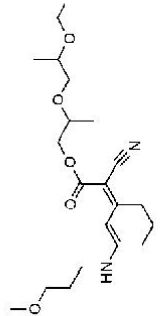
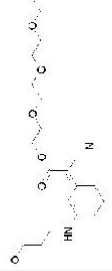
25 En la Tabla A se enumeran ejemplos de merocianinas de acuerdo con la presente invención:

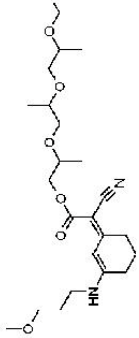
| Tabla A | | | |
|-----------|---|-----------|---|
| Compuesto | Estructura | Compuesto | Estructura |
| 1 |  | 2 |  |
| 3 |  | 4 |  |
| 5 |  | 6 |  |
| 7 |  | 8 |  |
| 9 |  | 10 |  |

| Tabla A | | | |
|-----------|--|-----------|---|
| Compuesto | Estructura | Compuesto | Estructura |
| 11 |  | 12 |  |
| 13 |  | 14 |  |
| 15 |  | 16 |  |
| 17 |  | 20 |  |

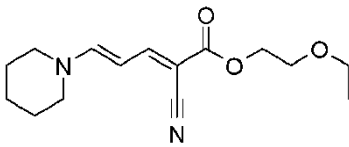
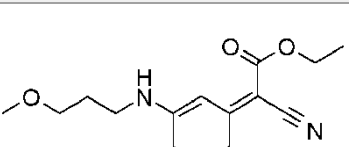
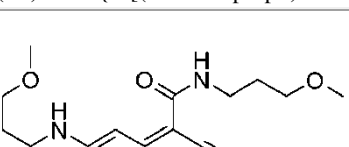
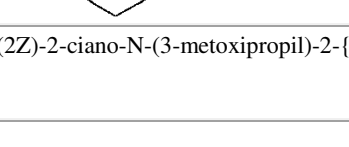
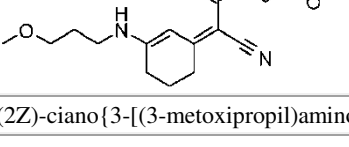
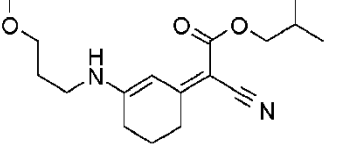
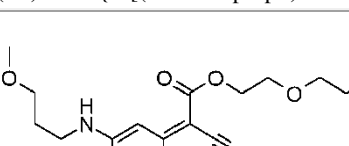
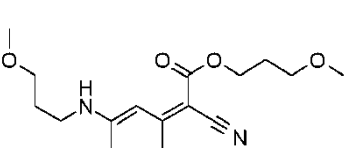
| Tabla A | | | |
|-----------|---|-----------|---|
| Compuesto | Estructura | Compuesto | Estructura |
| 21 |  | 22 |  |
| 23 |  | 24 |  |
| 25 |  | 26 |  |
| 27 |  | 28 |  |

| Tabla A | | | |
|-----------|---|-----------|---|
| Compuesto | Estructura | Compuesto | Estructura |
| 29 |  | 30 |  |
| 31 |  | 32 |  |
| 33 |  | 34 |  |
| 35 |  | 36 |  |
| 37 |  | 38 |  |

| Tabla A | | | |
|-----------|---|-----------|---|
| Compuesto | Estructura | Compuesto | Estructura |
| 39 |  | 40 |  |
| 41 |  | 42 |  |
| 43 |  | 44 |  |
| 45 |  | 46 |  |

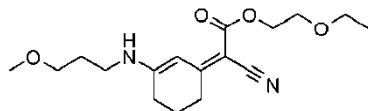
| Tabla A | | | |
|-----------|--|-----------|------------|
| Compuesto | Estructura | Compuesto | Estructura |
| 47 |  <p>The chemical structure of compound 47 is a complex molecule. It features a central benzene ring with a cyano group (-C≡N) at the 1-position and a secondary amine group (-NH-) at the 2-position. The amine group is substituted with a methyl group and a propyl chain. The propyl chain is further substituted with a methoxy group (-OCH₃) and a methyl group. The propyl chain is also substituted with a methyl group and a propyl chain. The propyl chain is further substituted with a methoxy group (-OCH₃) and a methyl group.</p> | | |

Los derivados de merocianinas más preferidos de la invención se seleccionan en el grupo de los siguientes compuestos y sus formas de isómeros geométricos **E/E-, E/Z- o Z/Z**

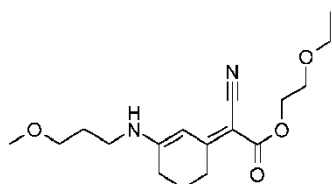
| | |
|----|---|
| 4 |  |
| 14 |  |
| 15 |  |
| 25 |  |
| 27 |  |
| 29 |  |
| 31 |  |
| 37 |  |

De acuerdo con una realización preferida de la invención, se utilizará el compuesto (2Z)-ciano {3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-ilideno}etanoato de 2-etoxietilo (25) en su E/E y/o en sus formas isoméricas geométricas E/Z.

La forma E/Z tiene la siguiente estructura



La forma E/E tiene la siguiente estructura

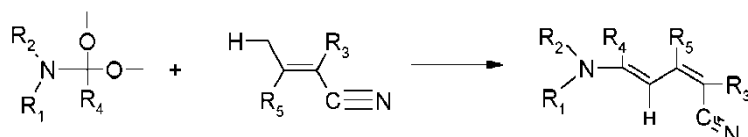


La solicitante descubrió que esos compuestos particulares tienen las siguientes propiedades: mejor estabilidad química después de 2 meses a 45°C en una mezcla de etanol/agua 1/1 al 0,5% de concentración, una coloración menos amarilla.

El o los agentes de filtración de merocianina de acuerdo con la invención pueden estar presentes en las composiciones de acuerdo con la invención en una concentración de 0,1% a 10% y preferiblemente de 0,2% a 5% en peso con respecto al peso total de la composición.

Los compuestos de fórmula (1) y (2) se pueden preparar de acuerdo con procedimientos conocidos tal como se describe, por ejemplo, en J.Org.Chem. USSR (Trad. Inglesa) 26(8), pág. 1562f (1990); J.Heterocycl.Chem. 33(3), págs. 763-766 (1996); Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii 11, págs. 1537-1543 (1984); Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii 3, págs. 397-404 (1982); Chem.Heterocycl.Comp. (Trad. Inglesa) 24(8), 914-919 (1988) y en Synthetic Communications Vol. 33, N° 3, 2003, págs 367-371.

La síntesis de los compuestos utilizados en la presente invención también se describe en los documentos US2003/0181483A1, WO 0234710, Eur. J. Org. Chem. 2003, 2250-2253, J. Med. Chem. 1996, 39, 1112-1124 y J. Org. Chem., Vol. 37, N° 8, 1972, 1141-1145 como sigue:

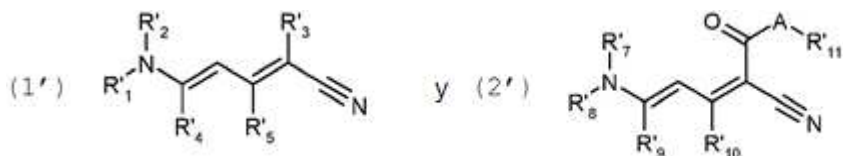


Los compuestos de vinilógeno CH-ácido se hacen reaccionar con acetales de amidas.

En J. Heterocyclic Chem., 27, 1990, 1143-1151, se hacen reaccionar ésteres de ácido aminoacrílico o aminoacrilonitrilos con etoximetilencianoacetatos en etanol para dar los compuestos correspondientes utilizados en la presente invención.

Compuestos de fórmula (1) y (2), en donde R₄ y R₅ o R₉ y R₁₀ juntos forman un anillo carbocíclico que contiene 6 átomos de C, respectivamente, pueden prepararse de acuerdo con los procedimientos descritos en la Sol. de Pat. WO 2007/071582, en IP.com Journal (2009), 9(5A), 29-30 bajo el título "Process for producing 3-amino-2-cyclohexan-1-ilidene compounds" y en el documento US-A-4,749,643 en la col. 13, línea 66 - col. 14, línea 57 y las referencias allí citadas.

Las merocianinas de fórmula:



R¹ y R², independientemente entre sí, son hidrógeno; alquilo independientemente entre sí, son hidrógeno; alquilo C₁-C₂₂, alqueno C₂-C₂₂, alquino C₂-C₂₂, que están opcionalmente sustituidos con al menos un hidroxilo; o R¹ y R², junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza, forman un anillo -(CH₂)_n- que está opcionalmente interrumpido por -O- o por -NH-;

R³ es un grupo -(C=O)OR⁶; o un grupo -(CO)NHR⁶;

R⁶ es alquilo C₁-C₂₂, alqueno C₂-C₂₂, alquino C₂-C₂₂, cicloalquilo C₃-C₂₂ o cicloalqueno C₃-C₂₂, que está opcionalmente sustituido con uno o más de un OH;

R⁴ y R⁵ son hidrógeno R⁴ y R⁵ forman un anillo -(CH₂)_n-, que está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₄ y/o que está interrumpido por -O- o por -NH-;

n es un número de 2 a 7;

R⁷ y R⁸, independientemente entre sí, son hidrógeno; alquilo C₁-C₂₂, alqueno C₂-C₂₂, alquino C₂-C₂₂, que está opcionalmente interrumpido por uno o más de un O y/o está sustituido con uno o más de un OH; o R⁷ y R⁸, junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza, forman un anillo -(CH₂)_n- que está opcionalmente interrumpido por -O-;

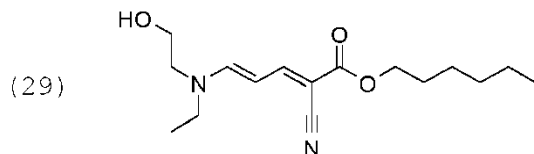
R⁹ y R¹⁰ son hidrógeno; o R⁹ y R¹⁰ forman un anillo -(CH₂)_n- que está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₄ y/o está opcionalmente interrumpido por -O- o por -NH-; A es -O-; o -NH-;

R¹¹ es alquilo C₁-C₂₂, alqueno C₂-C₂₂, alquino C₂-C₂₂, cicloalquilo C₃-C₂₂ o cicloalqueno C₃-C₂₂, que está opcionalmente interrumpido por uno o más de un O;

son particularmente adecuados para proteger los productos de cuidado corporal de la degradación fotolítica y oxidativa.

Preferiblemente se utilizan compuestos de fórmula (1') o (2') en los que al menos uno de R₁, R₂, R₃ y R₆, R₇ y R₈, o R₁₁ está sustituido con hidroxilo; y/o está interrumpido por uno o más de un -O-.

Ejemplos de compuestos de fórmula (1') y (2') son los enumerados en la Tabla A y el compuesto



De acuerdo con la invención, las composiciones pueden contener, además, uno o más filtros orgánicos hidrófilos, lipófilos o insolubles complementarios y/o uno o más filtros inorgánicos que son activos en radiaciones UVA y/o UVB.

En las siguientes Tablas se enumeran ejemplos de filtros UV complementarios que se pueden utilizar mezclados con los compuestos de fórmulas (1) y (2):

| Tabla 1: Sustancias filtrantes UV adecuadas que se pueden utilizar adicionalmente con los compuestos de fórmula (1) y/o (2) | |
|---|--|
| derivados del ácido p-aminobenzoico, por ejemplo éster 2-etilhexílico del ácido 4-dimetilaminobenzoico; | |
| derivados del ácido salicílico, por ejemplo éster 2-etilhexílico del ácido salicílico; | |
| derivados de benzofenona, por ejemplo 2-hidroxil-4-metoxibenzofenona y su derivado de ácido 5-sulfónico; | |
| difencilacrilatos, por ejemplo 2-ciano-3,3-difencilacrilato de 2-etilhexilo y 2-cianoacrilato de 3-(benzofuranilo); | |
| ácido 3-imidazol-4-ilacrílico y ésteres; | |
| derivados de benzofurano, especialmente derivados de 2-(p-aminofenil)benzofurano, descritos en los documentos EP-A-582 189, US-A-5 338 539, US-A-5 518 713 y EP-A-613 893; | |
| absorbentes de UV poliméricos, por ejemplo los derivados de malonato de benciliden descritos en el documento EP-A-709 080; | |
| derivados de alcanfor, por ejemplo, 3-(4'-metil)benciliden-bornan-2-ona, 3-bencilidenbornan-2-ona, polímero de N-[2 (y 4)-2-oxiborn-3-iliden-metil]-bencilacrilamida, metil sulfato de 3-(4'-trimetilamonio)-benciliden-bornan-2-ona, 3,3'-(ácido 1,4-fenileno-dimetileno)-bis(7,7-dimetil-2-oxobicyclo[2.2.1] heptano-1-metanosulfónico) y sales, 3-(4'-sulfo)benciliden-bornan-2-ona y sales; metosulfato de canforbenzalconio; | |
| compuestos de hidroxifeniltriaquina, por ejemplo, 2-(4'-metoxifenil)-4,6-bis(2'-hidroxil-4'-n-octiloxifenil)-1,3,5-triaquina; 2,4-bis[[4-(3-(2-propiloxi)-2-hidroxi-propiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triaquina; 2,4-bis[[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-[4-(2-metoxietil-carboxil)-fenilamino]-1,3,5-triaquina; 2,4-bis[[4-(tris(trimetilsililoxi)-silylpropiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4- | |

| | |
|--|---|
| Tabla 1: Sustancias filtrantes UV adecuadas que se pueden utilizar adicionalmente con los compuestos de fórmula (1) y/o (2) | |
| metoxifenil)-1,3,5-triazina; 2,4-bis[[4-(2"-metilpropenilo)xi]-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina; 2,4-bis[[4-(1',1',1',3',5',5'-heptametiltrisilil-2"-metil-propilo)xi]-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina; 2,4-bis[[4-(3-(2-propilo)xi)-2-hidroxi-propilo)xi]-2-hidroxi]-fenil]-6-[4-etilcarboxil)-fenilamino]-1,3,5-triazina; | |
| compuestos de benzotriazol, por ejemplo 2,2'-metilen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-il)-4- (1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol; | |
| derivados de trianilino-s-triazina, por ejemplo 2,4,6-trianilina-(p-carbo-2'-etil-1'-oxi) -1,3,5-triazina y los absorbentes de UV descritos en los documentos US-A-5 332 568, EP-A-517 104, EP-A-507 691, WO 93/17002 y EP-A-570 838; | |
| ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sales del mismo; | |
| o-aminobenzoatos de mentilo; | |
| protectores solares físicos revestidos o no, tales como dióxido de titanio, óxido de zinc, óxidos de hierro, mica, MnO, Fe ₂ O ₃ , Ce ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ . (revestimientos de superficie: poli(metacrilato de metilo), meticona (metilhidrogenopolisiloxano tal como se describe en CAS 9004-73-3), dimeticona, triisosteato de isopropil titanio (tal como se describe en CAS 61417-49-0), jabones metálicos, atles como estearato de magnesio (tal como se describe en CAS 4086-70 -8), fosfato de perfluoroalcohol tal como fosfato de fluoroalcohol C9-15 (tal como se describe en CAS 74499-44-8; documentos JP 5-86984 , JP 4-330007)). El tamaño de partícula primario es un promedio de 15 nm a 35 nm y el tamaño de partícula en dispersión está en el intervalo de 100 nm a 300 nm. | |
| derivados de aminohidroxi-benzofenona descritos en los documentos DE 10011317, EP 1133980 y EP 1046391 | |
| derivados de fenil-bencimidazol tal como se describen en el documento EP 1167358 | |
| los absorbentes de UV descritos en "Sunscreens", Eds. N.J. Lowe, N.A.Shaath, Marcel Dekker, Inc. , New York y Basle o en Cosmetics & Toiletries (107), 50ff (1992) también se pueden utilizar como sustancias protectoras UV adicionales. | |
| <u>Tabla 2. Sustancias filtrantes UV adecuadas que se pueden utilizar adicionalmente con las merocianinas de fórmula (1) y (2)</u> | |
| (Abreviaturas T: Tabla, R: fila, Comp: compuesto, Ej: compuesto(s) del Ejemplo de Patente, p: página; el alcance genérico de los absorbentes de UV se describe en la columna de la izquierda; los compuestos específicos se indican en la columna de la derecha) | |
| Documento DE10013318 | T 1 págs. 8-9, todos los Ejemplos págs. 10-13, T 2 págs. 13-14, todos los Ejemplos pág. 14, Ej A, B, C, D, E, F págs. 19-20 |
| Documento DE102004038485A1 | Fórmula 1 en pág. 2; Ej 1-4 en pág. 13; |
| Documento DE102004039281A1 | Fórmulas I-II en pág. 1; Ej. Ia-lae en págs 7-12; Ej. IIa-IIm en págs 14-15; Ej. 1-25 en págs. 42-56; |
| Documento DE 10206562 A1 | Ej. 1-3 pág. 10, Ej. 4-7 pág. 11, Ej. 8-15 págs. 12-14 |
| Documento DE 10238144 A1 | Ej. en pág. 3-5; |
| Documento DE 10331804 | T 1 pág. 4, T 2 + 3 pág. 5 |
| Documento DE 19704990 A1 | Ej. 1-2 en págs. 6-7; |
| Documento EP 613 893 | Ej. 1-5 + 15, T 1, págs. 6-8 |
| Documento EP 0 998 900 A1 | Ej. en págs. 4-11 |
| Documento EP 1 000 950 | Comp. En Tabla 1, págs. 18-21 |
| Documento EP 1 005 855 | T 3, pág. 13 |
| Documento EP 1 008 586 | Ej. 1-3 págs. 13-15 |
| Documento EP 1 008 593 | Ej. 1-8 págs. 4-5 |
| Documento EP 1 027 883 | Compuesto VII pág. 3 |
| Documento EP 1 027 883 | Comp. I-VI pág. 3 |
| Documento EP 1 028 120 | Ej. 1-5 págs. 5-13 |
| Documento EP 1 059 082 | Ej. 1; T 1 págs. 9-11 |

ES 2 875 020 T3

| Tabla 1: Sustancias filtrantes UV adecuadas que se pueden utilizar adicionalmente con los compuestos de fórmula (1) y/o (2) | |
|---|--|
| Documento EP 1 060 734 | T 1-3 págs. 11-14 |
| Documento EP 1 064 922 | Compuestos 1-34 págs. 6-14 |
| Documento EP 1 077 246 A2 | Ej. 1-16 en págs. 5-11; |
| Documento EP 1 081 140 | Ej. 1-9 págs. 11-16 |
| Documento EP 1 103 549 | Compuestos 1-76 págs. 39-51 |
| Documento EP 1 108 712 | 4,5-dimorfolino-3-hidroxipiridazina |
| Documento EP 1 123 934 | T3, pág. 10 |
| Documento EP 1 129695 | Ej. 1-7 págs. 13-14 |
| Documento EP 1 167 359 | Ej. 1, p 11 y Ej. 2, p 12 |
| Documento EP 1 232 148 B1 | Ej. 4-17 en págs. 3-5; |
| Documento EP 1 258 481 | Ej. 1 págs. 7,8 |
| Documento EP 1 310 492 A1 | Ej. 1-16 en págs. 22-30 |
| Documento EP 1 371 654 A1 | Ej. en págs. 5-7 |
| Documento EP 1 380 583 A2 | Ej. 1 pág. 6; |
| Documento EP 1 423 351 A2 | Ej. 1-16 en págs. 31-37; |
| Documento EP 1 423 371 A1 | T 1 en págs. 4-8, Ej. en pág. 9, Ej. 1-9 en págs 36-42; |
| Documento EP 1 454 896 A1 | Ej. 1-5 en págs. 10-13, Ejemplos en págs. 4-5; |
| Documento EP 1 471 059 A1 | Ej. 1-5 en págs. 4-5; |
| Documento EP 1484051 A2 | Fórmula III-VII en págs. 18-19, Ej. 7-14 en págs 7-9, Ej 18-23 en págs. 11-12, Ej. 24-40 en págs. 14-17; |
| Documento EP 1648849 A2 | Fórmula 1 en pág. 4; Ej. 1-2 en págs. 13-17; Ej. C10 y O10 en págs. 15-16; |
| Documento EP 420 707 B1 | Ej. 3, p 13 (Nº Reg. CAS 80142-49-0) |
| Documento EP 503 338 | T 1, págs. 9-10 |
| Documento EP 517 103 | Ej. 3,4-9,10 págs. 6-7 |
| Documento EP 517 104 | Ej. 1, T 1, págs. 4-5; Ej. 8, T 2, págs. 6-8 |
| Documento EP 626 950 | todos los compuestos |
| Documento EP 669 323 | Ej. 1-3 pág. 5 |
| Documento EP 743 309 A1 | Ej. 1-12 en págs. 18-24; |
| Documento EP 780 382 | Ej. 1-11 págs. 5-7 |
| Documento EP 823 418 | Ej. 1-4 págs. 7-8 |
| Documento EP 826 361 | T 1, págs. 5-6 |
| Documento EP 832 641 | Ej. 5+6 pág. 7; T 2, pág. 8 |
| Documento EP 832 642 | Ej. 22, T 3, págs. 10-15; T 4, pág. 16 |
| Documento EP 848944 A2 | Fórmulas I y II en pág. 1; Ej. en pág. 8; Ejemplos en pág. 10; |
| Documento EP 852 137 | T 2, págs. 41-46 |
| Documento EP 858 318 | T 1, pág. 6 |
| Documento EP 863 145 | Ej. 1-11 págs. 12-18 |
| Documento EP 878 469 A1 | T 1, págs. 5-7; |
| Documento EP 895 776 | Comp. En filas 48-58, pág. 3; R 25+33, pág. 5 |
| Documento EP 911 020 | T 2, págs. 11-12 |
| Documento EP 916 335 | T 2-4 págs. 19-41 |
| Documento EP 924 246 | T 2, pág. 9 |
| Documento EP 933 376 | Ej. 1-15 págs. 10-21 |
| Documento EP 944 624 | Ej. 1+2 págs. 13-15 |

ES 2 875 020 T3

| Tabla 1: Sustancias filtrantes UV adecuadas que se pueden utilizar adicionalmente con los compuestos de fórmula (1) y/o (2) | |
|---|---|
| Documento EP 945 125 | T 3 a+b, págs. 14-15 |
| Documento EP 95 097 | Ej. 1, pág. 4 |
| Documento EP 967 200 | Ej. 2; T 3-5 págs. 17-20 |
| Documento EP 969 004 | Ej. 5, T 1 págs. 6-8 |
| Documento FR 2842806 A1 | Ej. I pág. 10, Ej. II pág. 12 |
| Documento FR 2861075 A1 | Ej. 1-3 en págs. 12-14; |
| Documento FR 2862641 | Fórmula 3 en pág. 4; Ej A-J en págs. 7-9; |
| Documento FR 2869907 A1 | Fórmula 1 en pág. 6; T 1 en pág. 7- 8; Ej. 4-39 en págs 12-35; |
| Documento KR 2004025954 | todos los derivados del benzoato de kojilo |
| Documento JP 06135985 A2 | Fórmula 1 en pág. 2; Ej 1-8 en págs. 7-8; |
| Documento JP 2000319629 | N ^o s Reg. CAS 80142-49-0, 137215-83-9, 307947-82-6 |
| Documento JP 2003081910 A | Ej. en pág. 1; |
| Documento JP 2005289916 A | Fórmula I en pág. 1; Ej Ia-Ic en págs. 2-3; |
| Documento JP 2005290240 A | Fórmulas I en pág. 2, Ej. II en pág. 2; |
| Documento 2003/0053966A1 | US Ej. en págs. 3-6 |
| Documento US 2004057912 A1 | Ej. en págs. 7-9; Ej 1, en pág. 10; |
| Documento US 2004057914 A1 | Ej. en págs. 8-12; Ej 1, en pág. 12; |
| Documento 2004/0057911A1 | US Fórmula I y II en pág. 1; fórmula III y IV en pág. 3; Ej. 1-3 en págs. 5-6; |
| Documento 2004/0071640A1 | US Ej. 1-12 en págs. 4-7; |
| Documento 2004/0091433A1 | US Ej. 1-6 en págs. 14-16; |
| Documento 2004/0136931A1 | US Ej. 1-3 en pág. 7; |
| Documento 2004/0258636A1 | US Ej. 1-11 en págs. 9-15; |
| Documento 2005/0019278A1 | US Ej. 1-9 en págs. 6-8; |
| Documento 2005/0136012A1 | US Fórmula 1 en pág. 2; |
| Documento 2005/0136014A1 | US Fórmula a-c en pág. 2; Ejemplos en pág. 3; |
| Documento 2005/0201957A1 | US Fórmula 1 en pág. 1; Ej. A, B, C, D, E, F, G en págs. 2-3; |
| Documento 2005/0249681A1 | US todos los compuestos en págs. 2-3; Ej 1 en pág. 6; |
| Documento US 2005186157A1 | Fórmula 1 en pág. 1; Ej 1-6 en págs. 2-4; |
| Documento US 2005260144A1 | Fórmula I en pág 1; Fórmula II en pág. 3; Ej. 1-10 en págs 8-11; |
| Documento US 2006018848A1 | Ej. a-p en págs. 3-4; |
| Documento US 2006045859A1 | Fórmula 1 en pág. 1; Ej 1-10 en págs. 2-4; |
| Documento US 5 635 343 | todos los compuestos en págs. 5-10 |
| Documento US 5 332 568 | Ej. 1, pág. 5, T 1+2, págs. 6-8 |
| Documento US 5 338 539 | Ej. 1-9 págs. 3+4 |
| Documento US 5 346 691 | Ej. 40, pág. 7; T 5, pág. 8 |

ES 2 875 020 T3

| Tabla 1: Sustancias filtrantes UV adecuadas que se pueden utilizar adicionalmente con los compuestos de fórmula (1) y/o (2) | |
|---|---|
| Documento US 5 801 244 | Ej. 1-5 págs. 6-7 |
| Documento US 6613340 | Ej. I, II,, págs. 9-11, Ejemplos en filas 28-53 pág. 6 |
| Documento US 6 800 274 B2 | Fórmulas I-VI y IX-XII en págs. 14-18; |
| Documento US 6 890 520 B2 | Ej. 1-10 en págs. 6-9; |
| Documento US 6926887 B2 | Ej. A en págs.5/6; Fórmulas I - VIII en págs. 27-29; |
| Documento US 6936735 B2 | Fórmulas 1-2 en pág. 2; fórmulas 3-4 en pág. 6; |
| Documento US 6962692 B2 | Fórmulas VII y VIII en pág. 6; Fórmulas I, II, IV-VI, IX, X en págs. 14-16; Fórmula III en pág. 19; |
| Documento WO 0149686 | Ej. 1-5 págs. 16-21 |
| Documento WO 0168047 | Tablas en págs. 85-96 |
| Documento WO 0181297 | Ej. 1-3 págs. 9-11 |
| Documento WO 0191695 | Fórmula I en pág. 4; T en pág. 8; |
| Documento WO 0202501 A1 | Ej.1a-c, pág. 5 |
| Documento WO 02069926 A1 | Ej. en pág. 9; Ej, en págs. 17-23 |
| Documento WO 02072583 | T en págs. 68-70 |
| Documento WO 02080876 | Ej. 1 en págs. 7-9 |
| Documento WO 0238537 | Todos los compuestos pág. 3, compuestos en filas 1-10 pág. 4 |
| Documento WO 03004557 A1 | Ej. A1-A29 en págs. 36-57; |
| Documento WO 03007906 | Ej. I-XXIII, págs. 42-48 |
| Documento WO 03086341 A2 | Fórmula 2-21 págs. 4- 6; |
| Documento WO 03092643 A1 | T en págs. 34-35; compuestos enumerados en pág. 16; |
| Documento WO 03097577 A1 | Ej. en págs. 6-8; Ej 1-3 en págs. 15-18; |
| Documento WO 03104183 A1 | Fórmula I-IV en pág. 1; Ej 1-5 en págs. 27-28; |
| Documento WO 04000256 A1 | Ej. 1-10 en págs. 18-24 |
| Documento WO 04020398 A1 | Ej. 1-3 en págs. 14-17 |
| Documento WO 04020398 A1 | Fórmulas I-VI en pág 21-24, Fórmula IX en pág. 25; |
| Documento WO 04075871 | Ej. 1-3 en págs. 17-18; Ej 7-9 en págs. 21-22; |
| Documento WO 05009938 A2 | Fórmula I en pág. 1; Ej 1-2 en págs. 14-15; |
| Documento WO 05065154 A2 | Fórmula a-c en págs. 5-6; |
| Documento WO 05080341 A1 | Fórmula 1 en pág. 1; Ejemplos en págs. 9-13; |
| Documento WO 05107692 A1 | Fórmula 1 en pág. 2; Ej 1-9 en págs. 27-29; |
| Documento WO 05118562 A1 | Fórmula I en pág. 4; Ej la-lg en págs. 5; |
| Documento WO 05121108 A1 | Fórmula I en pág. 3; Fórmula Ia en pág. 5; T 1 en pág. 7; 1; Ej. 3-22 en págs 11-23; |
| Documento WO 06009451 | T 1 en págs. 5-8; Fórmula III y UV0 en pág. 9; |
| Documento WO 06016806 | T 1 en págs. 6-7; T 2 en pág. 10;; T3 en pág. 11; T4 en pág. 15; |
| Documento WO 06032741 | Fórmulas 1-3 en pág. 1; Ej. a-k en pág. 5- 7; Ej. 1-4 en págs 18-20; |
| Documento WO 9217461 | Ej. 1-22 págs. 10-20 |
| Documento WO 9220690 | Comp. Polimérico en Ejemplos 3-6 |
| Documento WO 9301164 | T 1-+2 págs. 13-22 |
| Documento WO 9714680 | Ej. 1-3 pág. 10 |

ES 2 875 020 T3

Tabla 3: Sustancias filtrantes UV y adyuvantes adecuados que se pueden utilizar adicionalmente con los compuestos de fórmula (1) y/o (2)

| Nº | Nombre Químico | CAS Nº. |
|----|--|-------------|
| 1 | (+/-)-1,7,7-trimetil-3-[(4-metilfenil)metileno]biciclo-[2.2.1]heptan-2-ona; p-metilbencilideno alcanfor | 36861-47-9 |
| 2 | 1,7,7-trimetil-3-(fenilmetileno)biciclo[2.2.1]heptan-2-ona; bencilideno alcanfor | 15087-24-8 |
| 3 | (2-hidroxi-4-metoxifenil)(4-metilfenil)metanona | 1641-17-4 |
| 4 | 2,4-dihidroxibenzofenona | 131-56-6 |
| 5 | 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona | 131-55-5 |
| 6 | 2-hidroxi-4-metoxi benzofenona | 131-57-7 |
| 7 | ácido 2-hidroxi-4-metoxi benzofenona-5-sulfónico | 4065-45-6 |
| 8 | 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona | 131-54-4 |
| 9 | 2,2'-dihidroxi-4'-metoxibenzofenona | 131-53-3 |
| 10 | ácido alfa-(2-oxoborn-3-ilideno)tolueno-4-sulfónico y sus sales; Mexoryl SL | 56039-58-8 |
| 11 | 1-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-3-(4-metoxifenil)propano-1,3-diona; avobenzona | 70356-09-1 |
| 12 | sulfato de metil N, N, N-trimetil-4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobiciclo[2,2,1]hept-2-ilideno)metil]anilinio; Mexoryl SO | 52793-97-2 |
| 22 | ciclohexil-2-hidroxi benzoato de 3,3,5-trimetilo; homosalato | 118-56-9 |
| 27 | o-aminobenzoato de mentilo | 134-09-8 |
| 28 | salicilato de mentilo | 89-46-3 |
| 29 | 2-ciano,3,3-difenilacrilato de 2-etilhexilo; Octocrileno | 6197-30-4 |
| 30 | 4-(dimetilamino)benzoato de 2-etilhexilo | 21245-02-3 |
| 32 | salicilato de 2-etilhexilo | 118-60-5 |
| 33 | ácido benzoico, éster 4,4',4''-(1, 3, 5-triazina-2, 4, 6-triiltriimino)tris-,tris(2-etilhexílico); 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etilhexil-1'-oxi)-1,3,5-triazina; octil triazona | 88122-99-0 |
| 34 | ácido 4-aminobenzoico | 150-13-0 |
| 35 | ácido benzoico, 4-amino-, éster etílico, polímero con oxirano | 113010-52-9 |
| 38 | ácido 2-fenil-1H-bencimidazol-5-sulfónico, ácido fenilbencimidazolsulfónico | 27503-81-7 |
| 39 | 2-propenamida, N-[[4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobiciclo[2.2.1]hept-2-ilideno)metil]fenil]metil]-, homopolímero | 147897-12-9 |
| 40 | salicilato de trietanolamina | 2174-16-5 |
| 41 | 3,3'-(1,4-fenilenedimetileno)bis[ácido 7, 7-dimetil- 2-oxo-biciclo[2.2.1]heptano-1 metanosulfoónico]; Cibafast H | 90457-82-2 |
| 42 | dióxido de titanio | 13463-67-7 |
| 44 | óxido de zinc | 1314-13-2 |
| 45 | 2,2'-metileno-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1, 1,3,3-tetrametilbutil)-fenol]; Tinosorb M | 103597-45-1 |
| 46 | 2,4-bis[[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-(1,3,5)-triazina; Tinosorb S | 187393-00-6 |

ES 2 875 020 T3

| Tabla 3: Sustancias filtrantes UV y adyuvantes adecuados que se pueden utilizar adicionalmente con los compuestos de fórmula (1) y/o (2) | | |
|--|--|--------------|
| Nº | Nombre Químico | CAS Nº |
| 47 | ácido 1H-bencimidazol-4,6-disulfónico, 2,2'-(1,4-fenileno)bis-, sal disódica | 180898-37-7 |
| 48 | ácido benzoico, éster 4,4'-[[6-[[4-[[[(1,1-dimetiletil)amino]carbonil]fenil]amino]1,3,5-triazina-2,4-diil]diimino]bis-, bis(2-etilhexílico); dietilhexil butamido triazona; Uvasorb HEB | 154702-15-5 |
| 49 | fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-[2-metil-3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil]-; drometrizol trisiloxano; Mexoryl XL | 155633-54-8 |
| 50 | Dimeticodietilbenzalmalonato; Polisilicona 15; Parsol SLX | 207574-74-1 |
| 51 | ácido bencenosulfónico, 3-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-(1-metilpropil)-, sal monosódica; Tinogard HS | 92484-48-5 |
| 53 | 1-dodecanaminio, N-[3-[[4-(dimetilamino)benzoil]amino]-propil]N,N-dimetil-, sal con ácido 4-metilbencenosulfónico (1:1); Escalol HP610 | 156679-41-3 |
| 54 | 1-propanaminio, N,N,N-trimetil-3-[(1-oxo-3-fenil-2-propenil)amino]-, cloruro | 177190-98-6 |
| 55 | ácido 1 H-bencimidazol-4,6-disulfónico, 2,2'-(1,4-fenileno)bis- | 170864-82-1 |
| 56 | 1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(4-metoxifenil)- | 7753-12-0 |
| 57 | 1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[4-[(2-etilhexil)oxi]fenil]- | 208114-14-1 |
| 58 | 1-propanaminio, 3-[[3-[3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]-1-oxopropil]amino]-N,N-dietil-N-metil-, sulfato de metilo (sal) | 340964-15-0 |
| 59 | ácido 2-propenoico, 3-(1H-imidazol-4-il)- | 104-98-3 |
| 60 | ácido benzoico, 2-hidroxi-, éster [4-(1-metiletil)fenil]metílico | 94134-93-7 |
| 61 | 1,2,3-propanotriol, 1-(4-aminobenzoato); glicerilo PABA | 136-44-7 |
| 62 | ácido bencenoacético, 3,4-dimetoxi-a-oxo- | 4732-70-1 |
| 63 | ácido 2-propenoico, 2-ciano-3,3-difenil-, éster etílico | 5232-99-5 |
| 64 | ácido antralínico, éster p-ment-3-ílico | 134-09-8 |
| 65 | sal monosódica del ácido 2,2'-bis(1,4-fenileno)-1 H-bencimidazol-4,6-disulfónico o tetrasulfonato de fenil dibencimidazol disódico o Neoheliopan AP | 349580-12-7, |
| 66 | 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina, N,N'-bis[4-[5-(1,1-dimetilpropil)-2-benzoxazolil]fenil]-N''-(2-etilhexil)- o Uvasorb K2A | 288254-16-0 |
| 68 | esteroles (colesterol, lanosterol, fitoesteroles), como se describe en el documento WO0341675 | |
| 69 | micosporinas y/o aminoácidos tipo micosporinaas, como se describe en el documento WO2002039974, p. ej.,. Helioguard 365 de Milbelle AG, aminoácidos tipo micosporinaas aislados del alga roja porphyra umbilicalis (INCI: Porphyra Umbilicalis) que están encapsulados en liposomas, | |
| 70 | ácido alfa-lipoico como se describe en el documento DE 10229995 | |
| 71 | polímeros orgánicos sintéticos como se describe en el documento EP 1371358, [0033]-[0041] | |
| 72 | filosilicatos como se describe en el documento EP 1371357 [0034]-[0037] | |
| 73 | compuestos de sílice como se describe en el documento EP1371356, [0033]-[0041] | |
| 74 | partículas inorgánicas como se describe en el documento DE10138496 [0043]-[0055] | |
| 75 | partículas de látex como se describe en el documento DE10138496 [0027]-[0040] | |

Tabla 3: Sustancias filtrantes UV y adyuvantes adecuados que se pueden utilizar adicionalmente con los compuestos de fórmula (1) y/o (2)

| Nº | Nombre Químico | CAS Nº |
|----|--|-------------|
| 76 | ácido 1H-bencimidazol-4,6-disulfónico, 2,2'-(1,4-fenileno)bis-, sal disódica; bisimidazilato; Neo Heliopan APC | 180898-37-7 |
| 77 | pentanonitrilo, 2-[2,3-dihidro-5-metoxi-3,3-dimetil-6-[(2-metil-2-propenil)oxi]-1H-inden-1-ilideno]-4,4-dimetil-3-oxo- | 425371-15-9 |
| 78 | pentanonitrilo, 2(2,3-dihidro-6-hidroxi-5-metoxi-3,3-dimetil-1H-inden-1-ilideno)-4,4-dimetil-3-oxo- | 425371-14-8 |
| 79 | bencenopropanonitrilo, α -(2,3-dihidro-3,3,5-trimetil-1H-inden-1-ilideno)- β -oxo- | 425371-11-5 |
| 80 | ciclohexanopropanonitrilo, α -[5-(1,1-dimetiletil)-2,3-dihidro-3,3-dimetil-1 H-inden-1-ilideno]-1-metil-p-oxo- | 425371-10-4 |
| 81 | pentanonitrilo, 2-[6-(acetiloxi)-2,3-dihidro-5-metoxi-3,3-dimetil-1 H-inden-1-ilideno]-4,4-dimetil-3-oxo- | 425371-09-1 |
| 82 | pentanonitrilo, 2-[2,3-dihidro-5-metoxi-3,3-dimetil-6-[2-metil-3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propoxi]-1H-inden-1-ilideno]-4,4-dimetil-3-oxo- | 425371-08-0 |
| 83 | pentanonitrilo, 2-(2,3-dihidro-5-metoxi-3,3,6-trimetil-1 H-inden-1-ilideno)-4,4-dimetil-3-oxo- | 425371-07-9 |
| 84 | pentanonitrilo, 4 ,4-dimetil-3-oxo-2-(2 ,3,7 ,8-tetrahidro-8,8-dimetil-6H-indeno[5,6-b]-1,4-dioxin-6-ilideno)- | 425371-06-8 |
| 85 | pentanonitrilo, 2-(2,3-dihidro-3,3,6-trimetil-1 H-inden-1-ilideno)-4,4-dimetil-3-oxo- | 425371-05-7 |
| 86 | pentanonitrilo, 2-(2,3-dihidro-3,3,5,6-tetrametil-1 H-inden-1-ilideno)-4,4-dimetil-3-oxo- | 425371-04-6 |
| 87 | pentanonitrilo, 2-(2,3-dihidro-5-metoxi-3,3,4,6-tetrametil-1H-inden-1-ilideno)-4,4-dimetil-3-oxo- | 425371-03-5 |
| 88 | pentanonitrilo, 2-(2,3-dihidro-5,6-dimetoxi-3,3-dimetil-1 H-inden-1-ilideno)-4,4-dimetil-3-oxo- | 261356-13-2 |
| 89 | ácido benzoico, 2-[4-(dietilamino)-2-hidroxibenzoil]-, éster hexílico; UVINUL A+ | 302776-68-7 |
| 90 | 4-metoxicinnamato de 2-etilhexilo; UVINUL MC 80 | 5466-77-3 |
| 91 | ácido 2-propenoico, 3-(4-metoxifenil)-, éster 3-metilbutílico; | 71617-10-2 |
| 92 | fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-dodecil-4-metil-; TINOGARD TL | 23328-53-2 |

5 Huelga decir que un experto en la técnica se encargará de seleccionar el o los agentes de filtración adicionales opcionales y/o las cantidades de los mismos, de modo que las propiedades ventajosas intrínsecamente asociadas con las composiciones de acuerdo con la invención no sean, o no sean sustancialmente afectadas adversamente por la o las adiciones previstas.

10 Los agentes de filtración orgánicos adicionales se eligen más preferiblemente de derivados de dibenzoilmetano; antranilatos; derivados cinámicos; derivados salicílicos; derivados de alcanfor; derivados de benzofenona; derivados de β , β -difenilacrilato; derivados de triazina; derivados de benzalmalonato, especialmente los mencionados en la patente US 5 624 663; derivados de bencimidazol; imidazolinias; derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA); derivados de benzotriazol; derivados de metilenbis-(hidroxifenilbenzotriazol) tal como se describe en las solicitudes de patente US 5 237 071, US 5 166 355, GB 2 303 549, DE 197 26 184 y EP 893 119; derivados de benzoxazol tal 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 filtración y siliconas de filtración, tales como los descritos especialmente en la solicitud de patente WO 93/04665; 15 dímeros basados en α -alquilestireno, tales como los descritos en la solicitud de patente DE 198 55 649; 4,4-diarilbutadienos tal como los descritos en las solicitudes de patente 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; derivados de merocianina, tales como los descritos en las solicitudes de patente WO 04/006878, WO 05/058269 y WO 06/032741; los agentes de filtración de indanilideno de las patentes 20 EP-A-0 823 418 y EP-A-1 341 752 y sus mezclas.

Como ejemplos de agentes de filtración de UV orgánicos, se puede hacer mención a los que se designan a continuación bajo su nombre INCI:

- 5 Derivados de dibenzoilmetano:
Butilmetoxidibenzoilmetano, vendido bajo el nombre comercial Parsol 1789 por la compañía DSM Nutritional Products.
- Derivados del ácido para-aminobenzoico:
10 PABA,
Etil PABA,
Etil dihidroxipropil PABA,
Etilhexil dimetil PABA vendido, en particular, bajo el nombre Escalol 507 por ISP,
Gliceril PABA,
15 PEG-25 PABA vendido bajo el nombre Uvinul P25 por BASF,
- Derivados salicílicos:
Homosalato vendido bajo el nombre Eusolex HMS por Merck,
Salicilato de etilhexilo vendido bajo el nombre Neo Heliopan OS por Symrise,
Salicilato de dipropilenglicol vendido bajo el nombre Dipsal por Lubrizol,
Salicilato de TEA vendido bajo el nombre de Neo Heliopan TS por Symrise.
- 20 Derivados cinámicos:
Metoxicinamato de etilhexilo vendido especialmente bajo el nombre comercial Parsol MCX por DSM Nutritional Products,
Metoxicinamato de isopropilo,
Metoxicinamato de isoamilo vendido bajo el nombre comercial Neo Heliopan E 1000 por Symrise,
25 Cinoxato,
DEA metoxicinamato,
Metilcinamato de diisopropilo,
Dimetoxicinamato de etilhexanoato de glicerilo
- Derivados β,β -difenilacrilato:
30 Octocrileno vendido especialmente bajo el nombre comercial Uvinul N539 por BASF,
Etocrileno vendido especialmente bajo el nombre comercial Uvinul N35 por BASF,
- Derivados de benzofenona:
Benzofenona-1 vendida bajo el nombre comercial Uvinul 400 por BASF,
Benzofenona-2 vendida bajo el nombre comercial Uvinul D50 por BASF,
35 Benzofenona-3 u Oxibenzona vendida bajo el nombre comercial Uvinul M40 por BASF,
Benzofenona-4 vendida bajo el nombre comercial Uvinul MS40 por BASF,
Benzofenona-5,
Benzofenona-6 vendida bajo el nombre comercial Helisorb 11 por Norquay,
Benzofenona-8 vendida bajo el nombre comercial Cyasorb UV-24 por Cytec,
40 Benzofenona-9 vendida bajo el nombre comercial Uvinul DS-49 por BASF,
Benzofenona-12, 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo vendido bajo el nombre comercial Uvinul A+ o en forma de mezcla con metoxicinamato de octilo bajo el nombre comercial Uvinul A + B por BASF, 1,1'-(1,4-piperazindil)bis[1-[2-[4-(dietilamino)-2-hidroxibenzoil]fenil]metanona (CAS 919803-06-8),
- Derivados de bencilideno alcanfor:
45 3-bencilidenocanfor fabricado bajo el nombre Mexoryl SD por Chimex,
4-metilbencilidenocanfor vendido bajo el nombre de Eusolex 6300 por Merck,
Ácido bencilidenocanforsulfónico fabricado bajo el nombre Mexoryl SL por Chimex,
Metosulfato de alcanfor benzalconio fabricado bajo el nombre Mexoryl SO por Chimex,
Ácido tereftalilidenodicalcanforsulfónico fabricado bajo el nombre Mexoryl SX por Chimex,
50 Poliacrilamidometilbencilidenocanfor fabricado bajo el nombre Mexoryl SW por Chimex,
- Derivados de fenilbencimidazol:
Ácido fenilbencimidazolsulfónico vendido, en particular, bajo el nombre comercial Eusolex 232 por Merck,
Tetrasulfonato de fenil dibencimidazol disódico vendido bajo el nombre comercial Neo Heliopan AP por Symrise.
- 55 Derivados de benzotriazol:
Drometrizol trisiloxano vendido bajo el nombre Silatrizol por Rhodia Chimie,
metilenbis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol vendido en forma sólida bajo el nombre comercial MIXXIM BB/100 por Fairmount Chemical, o en forma micronizada como una dispersión acuosa bajo el nombre comercial Tinosorb M por BASF.
- 60 Derivados de triazina:
Bis(etilhexiloxifenol)metoxifeniltriazina vendida bajo el nombre comercial Tinosorb S por BASF,
Etilhexiltriazona vendida, en particular, bajo el nombre comercial Uvinul T150 por BASF,
Dietilhexilbutamidotriazona vendida bajo el nombre comercial Uvasorb HEB por Sigma 3V,
La silicona triazina sustituida por dos grupos aminobenzoatos como los descritos en la patente EP0841341,
65 en particular el compuesto 2,4-bis(n-butil 4'-aminobenzalmalonato)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsililoxi]disiloxanil)propil]amino]-s-triazina,

2,4,6-tris(diisobutil 4'-aminobenzalmalonato)-s-triazina,
 2,4,6-tris(dineopentil 4'-aminobenzalmalonato)-s-triazina,
 2,4-bis(dineopentil 4'-aminobenzalmalonato)-6-(n-butil 4'-aminobenzoato)-s-triazina,
 los agentes de filtración de triazina simétricos descritos en la patente US 6 225 467, solicitud de patente WO
 2004/085412 (véanse los compuestos 6 y 9) o el documento «Symmetrical Triazine Derivatives» IP.COM
 Journal, IP.COM INC West Henrietta, NY, EE. UU. (20 de septiembre de 2004), especialmente 2,4,6-
 tris(bifenil)-1,3,5-triazinas (en particular, 2,4,6-tris(bifenil-4-il-1,3,5-triazina) y 2,4,6-tris(terfenil)-1,3,5-triazina
 que también se menciona en las solicitudes de patente de Beiersdorf WO 06/035000, WO 06/034982, WO
 06/034991, WO 06/035007, WO 2006/034992 y WO 2006/034985.

Derivados antranílicos:

Antranilato de mentilo vendido bajo el nombre comercial Neo Heliopan MA por Symrise,

Derivados de imidazolina:

Propionato de etilhexil dimetoxibenciliden dioximidazolina,

Derivados de benzalmalonato:

4'-metoxibenzalmalonato de dineopentilo,

Poliorganosiloxano que contiene funciones benzalmalonato, por ejemplo Polisilicona-15, vendido bajo el
 nombre comercial Parsol SLX por DSM Nutritional Products.

Derivados de 4,4-diarilbutadieno:

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

Derivados de benzoxazol:

2,4-bis[5-1(dimetilpropil)benzoxazol-2-il-(4-fenil)imino]-6-(2-etilhexil)imino-1,3,5-triazina,
 y mezclas de los mismos.

Los agentes de filtración orgánicos adicionales más preferentes se eligen de:

Metoxicinamato de etilhexilo,

Homosalato,

Salicilato de etilhexilo,

Octocrileno,

Butilmetoxidibenzoilmetano

Ácido tereftalilidenodicalcanforsulfónico,

Fenildibencimidazoletetrasulfonato disódico,

Ácido fenilbencimidazolsulfónico,

Benzofenona-3,

2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo, 4-metilbencilidenoalcanfor,

Etilhexil triazona,

Bis(etilhexiloxifenol)metoxifeniltriazina, dietilhexilbutamidotriazona,

2,4-bis(n-butil 4'-aminobenzalmalonato)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)-oxi]disiloxanil)propil)amino]-
 s-triazina,

2,4,6-Tris(bifenil-4-il-1,3,5-triazina,

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

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

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

Metilbis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol, Drometrizol trisiloxano,

Polisilicona-15,

4'-metoxibenzalmalonato de dineopentilo,

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

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

y mezclas de los mismos.

Los agentes de filtración UV orgánicos adicionales están presentes preferiblemente en las composiciones de acuerdo
 con la invención en proporciones que oscilan entre 0,01% y 20% en peso con respecto al peso total de la composición,
 y preferiblemente entre 0,1% y 15% en peso con respecto al peso total de la composición.

Los agentes de filtración minerales adicionales se eligen de pigmentos de óxidos metálicos revestidos o no revestidos,
 en los que el tamaño medio de las partículas primarias se encuentra preferentemente entre 5 nm y 100 nm
 (preferiblemente entre 10 nm y 50 nm), por ejemplo, óxido de titanio (amorfo o cristalizado en rutilo y/o anatasa),
 pigmentos de óxido de hierro, óxido de zinc, óxido de zirconio u óxido de cerio, que son todos agentes fotoprotectores
 de UV que son bien conocidos per se.

Los pigmentos pueden estar revestidos o no revestidos.

Los pigmentos revestidos son pigmentos que han sufrido uno o más tratamientos en superficie de naturaleza química,
 electrónica, mecanoquímica y/o mecánica con compuestos como se describe, por ejemplo, en Cosmetics & Toiletries,
 febrero de 1990, vol. 105, págs.53-64, tales como aminoácidos, cera de abejas, ácidos grasos, alcoholes grasos,
 tensioactivos aniónicos, lecitinas, sales de sodio, potasio, zinc, hierro o aluminio de ácidos grasos, alcóxidos metálicos

(alcóxidos de titanio o aluminio), polietileno, siliconas, proteínas (colágeno, elastina), alcanolaminas, óxidos de silicio, óxidos metálicos o hexametáfosfato de sodio.

5 Como es sabido, las siliconas son polímeros u oligómeros de organosilicio de estructura lineal o cíclica, ramificada o reticulada, de peso molecular variable, obtenidas por polimerización y/o policondensación de silanos adecuadamente funcionalizados, y consisten esencialmente en una repetición de unidades principales en las que los átomos de silicio se enlazan entre sí mediante átomos de oxígeno (enlace siloxano), estando los radicales basados en hidrocarburos opcionalmente sustituidos fijados directamente mediante un átomo de carbono a dichos átomos de silicio.

10 El término "siliconas" también incluye los silanos necesarios para su preparación, en particular alquilsilanos.

Las siliconas utilizadas para el revestimiento de los pigmentos adecuados para la presente invención se eligen preferiblemente del grupo que consiste en alquilsilanos, polidialquilsiloxanos y polialquihidrosiloxanos. Aún más preferiblemente, las siliconas se eligen del grupo que contiene octiltrimetilsilano, polidimetilsiloxanos y polimetilhidrosiloxanos.

15 Naturalmente, antes de ser tratados con siliconas, los pigmentos de óxidos metálicos pueden haber sido tratados con otros agentes de superficie, en particular con óxido de cerio, alúmina, sílice, compuestos de aluminio o compuestos de silicio o mezclas de los mismos.

20 Pigmentos de óxidos metálicos, revestidos o no revestidos, se describen, en particular, en la solicitud de patente EP-A-0 518 773. Como pigmentos comerciales, se pueden mencionar los productos vendidos por las compañías Sachtleben, Tayca, Merck y Evonik.

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

- con sílice, tal como el producto Sunveil de la compañía Ikeda y el producto Eusolex T-AVO de la compañía Merck,
- con sílice y óxido de hierro, tal como el producto Sunveil F de la compañía Ikeda,
- 30 • con sílice y alúmina, tales como los productos Microtitanium Dioxide MT 500 SA y Microtitanium Dioxide MT 100 SA de la compañía Tayca, Tioveil de la compañía CRODA y Mirasun TiW 60 de la compañía Rhodia,
- con alúmina, tales como los productos Tipaque TTO-55 (B) y Tipaque TTO-55 (A) de la compañía Ishihara y UVT 14/4 de la compañía Kemira,
- 35 • con alúmina y estearato de aluminio, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 100 TV, MT 100 TX, MT 100 Z y MT-01 de la compañía Tayca, y los productos Solaveil CT-10 W, Solaveil CT 100 y Solaveil CT 200 de la compañía Croda,
- con alúmina y estearato de aluminio, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 100 TV, MT 100 TX, MT 100 Z y MT-01 de la compañía Tayca, y los productos Solaveil CT-10 W, Solaveil CT 100 y Solaveil CT 200 de la compañía Croda,
- 40 • con sílice, alúmina y ácido algínico, tal como el producto MT-100 AQ de la compañía Tayca,
- con alúmina y laurato de aluminio, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 100 S de la compañía Tayca,
- con óxido de hierro y estearato de hierro, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 100 F de la compañía Tayca,
- 45 • con óxido de zinc y estearato de zinc, tal como el producto BR351 de la compañía Tayca,
- con sílice y alúmina y tratados con una silicona, tales como los productos Microtitanium Dioxide MT 600 SAS, Microtitanium Dioxide MT 500 SAS o Microtitanium Dioxide MT 100 SAS de la compañía Tayca,
- con sílice, alúmina y estearato de aluminio y tratado con una silicona, tal como el producto STT-30-DS de la compañía Titan Kogyo,
- 50 • con sílice y tratado con una silicona, tal como el producto UV-Titan M 195 de la compañía Sachtleben, o el producto SMT-100 WRS de la compañía Tayca,
- con alúmina y tratada con una silicona, tal como los productos Tipaque TTO-55 (S) de la compañía Ishihara o UV Titan M 262 de la compañía Sachtleben,
- con trietanolamina, tal como el producto STT-65-S de la compañía Titan Kogyo,
- 55 • con ácido esteárico, tal como el producto Tipaque TTO-55 (C) de la compañía Ishihara,
- con hexametáfosfato de sodio, tal como el producto Microtitanium Dioxide MT 150 W de la compañía Tayca.
- tratado con octil trimetil silano, tal como el producto «T 805» de la compañía EVONIK,
- tratado con un polidimetilsiloxano, tal como el producto «70250 Cardre UF Ti02Si3» de la compañía CARDRE,
- 60 • anatasa/rutilo TiO₂, tratado con un polidimetilhidrogenosiloxano, tal como el producto «MICRO TITANIUM DIOXYDE USP GRADE HYDROPHOBIC» de la compañía COLOR TECHNIQUES.

Los pigmentos de óxido de titanio no revestidos se venden, por ejemplo, por la compañía Tayca bajo los nombres comerciales "Microtitanium Dioxide MT 500 B" o "Microtitanium Dioxide MT 600 B" por la compañía EVONIK bajo el nombre P 25 por la compañía Wacker, bajo el nombre Óxido de titanio transparente PW, por la compañía Miyoshi

Kasei bajo el nombre UFTR por la compañía Tomen bajo el nombre ITS y por la compañía CRODA bajo el nombre Tioveil AQ.

Los pigmentos de óxido de zinc no revestidos son, por ejemplo:

- 5
- los vendidos bajo el nombre Z-Cote por la compañía Sunsmart;
 - los vendidos bajo el nombre Nanox por la compañía Elementis;
 - los vendidos bajo el nombre Nanogard WCD 2025 por la compañía Nanophase Technologies.

10 Los pigmentos de óxido de zinc revestidos son, por ejemplo:

- los vendidos bajo el nombre Z-Cote HP1 por la compañía Sunsmart (ZnO revestido con dimeticona);
- los vendidos bajo el nombre Zinc Oxide CS-5 por la compañía Toshiba (ZnO revestido con polimetilhidrosiloxano);
- 15 • los vendidos bajo el nombre Nanogard Zinc Oxide FN por la compañía Nanophase Technologies (en forma de una dispersión al 40% en Finsolv TN, benzoato de alquilo C12-C15);
- los vendidos bajo el nombre Daitopersion ZN-30 y Daitopersion ZN-50 por la compañía Daito (dispersiones en ciclopometilsiloxano/polidimetilsiloxano oxietileno, que contienen 30% o 50% de óxidos de nanozinc recubiertos con sílice y polimetilhidrosiloxano);
- 20 • los vendidos bajo el nombre NFD Ultrafine ZnO por la compañía Daikin (ZnO revestido con perfluoroalquilfosfato y copolímero a base de perfluoroalquiletilo en forma de una dispersión en ciclopentasiloxano);
- los vendidos bajo el nombre SPD-Z1 por la compañía Shin-Etsu (polímero acrílico injertado con silicona y revestido con ZnO, dispersado en ciclodimetilsiloxano);
- 25 • los vendidos bajo el nombre Escalol Z100 por la compañía ISP (ZnO tratado con alúmina dispersado en la mezcla de copolímero de metoxicinamato de etilhexilo/PVP-hexadeceno/meticona);
- los vendidos bajo el nombre Fuji ZnO-SMS-10 por la compañía Fuji Pigment (ZnO revestido con sílice y polimetilsilsesquioxano);
- 30 • los vendidos bajo el nombre Nanox Gel TN por la compañía Elementis (ZnO dispersado a una concentración de 55% en benzoato de alquilo C12-C15 con policondensado de ácido hidroxiesteárico).

Los pigmentos de óxido de cerio no revestidos se venden, por ejemplo, bajo el nombre Colloidal Cerium Oxide por la compañía RHODIA.

35 Los pigmentos de óxido de hierro no revestidos se venden, por ejemplo, por la compañía Arnaud bajo 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 compañía Mitsubishi bajo el nombre TY-220,

40 Los pigmentos de óxido de hierro revestidos se venden, por ejemplo, por la compañía Arnaud bajo 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 compañía BASF bajo el nombre TRANSPARENT IRON OXIDE.

45 También se puede hacer mención a mezclas de óxidos metálicos, especialmente de dióxido de titanio y de dióxido de cerio, incluyendo la mezcla de igual peso revestida de sílice de dióxido de titanio y dióxido de cerio, vendidas por la compañía IKEDA bajo el nombre Sunveil A, y también la mezcla revestida de alúmina, sílice y silicona de dióxido de titanio y de dióxido de zinc, tal como el producto M 261 vendido por la compañía SACHTLEBEN, o la mezcla revestida de alúmina, sílice y glicerol de dióxido de titanio y de dióxido de zinc, tal como el producto M 211 vendido por la compañía SACHTLEBEN.

50 De acuerdo con la invención, se prefieren particularmente los pigmentos de óxido de titanio revestidos o no revestidos.

Los filtros UV inorgánicos de acuerdo con esto representan generalmente de 0,5 a 40%, preferiblemente de 1 a 30%, en peso con respecto al peso total de la composición.

55 De acuerdo con su carácter lipófilo o hidrófilo, filtros UV inorgánicos más o menos pronunciados pueden estar presentes en la fase oleosa, en la fase acuosa o en las dos fases en una emulsión.

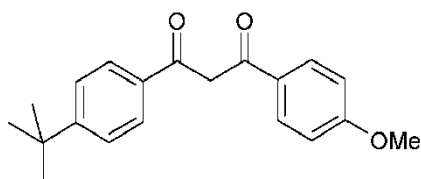
60 Una forma particular de la presente invención se refiere a una composición que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un derivado de merocianina de fórmula (1) o (2) y al menos un derivado de dibenzoilmetano.

Entre los derivados del dibenzoilmetano a los que se puede hacer mención especialmente, de forma no limitativa, se encuentran:

- 65
- 2-metildibenzoilmetano,

- 4-metildibenzoilmetano,
- 4-isopropildibenzoilmetano,
- 4-terc.-butildibenzoilmetano,
- 2,4-dimetildibenzoilmetano,
- 5 • 2,5-dimetildibenzoilmetano,
- 4,4'-diisopropildibenzoilmetano,
- 4,4'-dimetoxidibenzoilmetano,
- 4-terc.-butil-4'-metoxidibenzoilmetano,
- 10 • 2-metil-5-terc.-butil-4'-metoxidibenzoilmetano,
- 2-metil-5-terc.-butil-4'-metoxidibenzoilmetano,
- 2,4-dimetil-4'-metoxidibenzoilmetano,
- 2,6-dimetil-4-terc.-butil-4'-metoxidibenzoilmetano.

15 Es más particularmente preferido utilizar 4-(terc-butil)-4'-metoxidibenzoilmetano o butil metoxi dibenzoilmetano o avobenzona, vendido bajo el nombre comercial Parsol 1789 por la compañía DSM Nutritional Products, Inc .; este agente de filtración corresponde a la siguiente fórmula:



20 El o los derivados de dibenzoilmetano pueden estar presentes en las composiciones de acuerdo con la invención en contenidos que oscilan preferiblemente entre 0,01% y 20% en peso, más preferiblemente entre 0,1% y 10% en peso, e incluso más preferentemente entre 0,1% y 6%. en peso con respecto al peso total de la composición.

25 Una forma particular de la presente invención se refiere a una composición que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, al menos el compuesto (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-ilideno}etanoato de 2-etoxietilo (25) en sus formas de isómeros geométricos E/E y/o E/Z y un derivado de dibenzoilmetano como se definió arriba y, en particular, el 4-(terc-butil)-4'-metoxidibenzoilmetano o butil metoxi dibenzoilmetano o avobenzona.

30 Las composiciones acuosas de acuerdo con la presente invención también pueden comprender adyuvantes cosméticos estándares elegidos, especialmente, de sustancias grasas, disolventes orgánicos, espesantes iónicos o no iónicos, hidrófilos o lipófilos, suavizantes, humectantes, opacificantes, estabilizantes, emolientes, siliconas, antiespumantes, fragancias, conservantes, tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, bipolares o anfóteros, agentes activos, cargas, polímeros, propulsores, agentes acidificantes o basificantes o cualquier otro ingrediente habitualmente utilizado en cosmética y/o dermatología.

35 Las sustancias grasas pueden consistir en un aceite o una cera distinta de las ceras apolares como se definió arriba, o mezclas de los mismos. El término aceite significa un compuesto líquido a temperatura ambiente. El término cera significa un compuesto que es sólido o sustancialmente sólido a temperatura ambiente y cuyo punto de fusión es generalmente superior a 35°C.

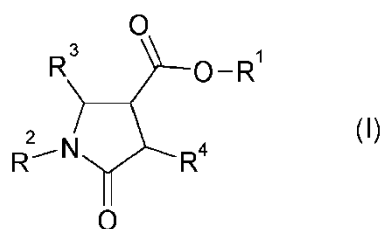
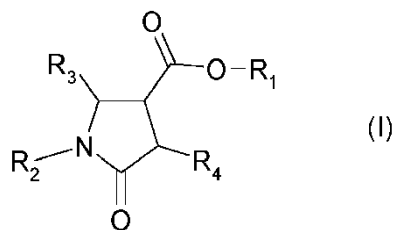
40 Los aceites que se pueden mencionar incluyen aceites minerales (parafina); aceites vegetales (aceite de almendras dulces, aceite de macadamia, aceite de semillas de grosella negra o aceite de jojoba); aceites sintéticos, por ejemplo perhidroescualeno, alcoholes grasos, amidas grasas (por ejemplo lauroil sarcosinato de isopropilo vendido bajo el nombre Eldew SL-205 por la compañía Ajinomoto), ácidos grasos o ésteres grasos, por ejemplo el benzoato de alquilo C₁₂-C₁₅ vendido bajo el nombre comercial Finsolv TN o Witconol TN por la compañía Witco, benzoato de 2-etilfenilo, por ejemplo el producto comercial vendido bajo el nombre X-Tend 226® por la compañía ISP, palmitato de octilo, lanolato de isopropilo, sebacato de diisopropilo vendido bajo el nombre comercial Dub Dis por la compañía Stearinerie Dubois y triglicéridos, incluyendo los triglicéridos del ácido cáprico/caprílico, y el carbonato de dicaprílico vendido bajo el nombre Cetiol CC por la compañía Cognis, ésteres y éteres grasos oxietilenados u oxipropilenados; aceites de silicón (ciclometicón y polidimetilsiloxanos, o PDMS) o aceites fluorados, polialquilenos y trimelitatos de trialquilo, tales como trimelitato de tridecilo.

45 Los compuestos cerosos que se pueden mencionar incluyen cera de carnauba, cera de abejas, aceite de ricino hidrogenado, ceras de polietileno y ceras de polimetileno, por ejemplo el producto vendido bajo el nombre Cirebelle 303 por la compañía Sasol.

50 Entre los disolventes orgánicos que se pueden mencionar se encuentran los alcoholes inferiores y los polioles. Estos polioles se pueden elegir de glicoles y éteres de glicol, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, caprililglicol, pentilenglicol, dipropilenglicol o dietilenglicol.

60

Una familia de disolventes particularmente interesante que se puede mencionar también incluye los derivados éster de 4-carboxi-2-pirrolidinona de fórmula (I), solos o en mezcla, y/o una sal y/o isómero y/o solvato de los mismos:



10 en que:

- R₁ designa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₂₀ lineal o un radical alquilo C₃-C₂₀ ramificado;
- R₂ designa un radical alquilo C₁-C₂₀ lineal o un radical alquilo C₃-C₂₀ ramificado que pueden contener un anillo C₅-C₆; un radical cicloalquilo C₅-C₆, sustituido opcionalmente con uno o dos radicales metilo; el radical fenilo, el radical bencilo o el radical fenetilo;
- R₃ y R₄ designan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo C₁-C₁₂ lineal o un radical alquilo C₃-C₁₂ ramificado;

20 entendiéndose que, cuando R₁ = H, los compuestos pueden estar en su forma de ácido libre o en forma de sus sales cosméticamente aceptables.

En la fórmula (I), entre los grupos alquilo, se puede hacer mención, en particular, a grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, n-octilo, 2-etilhexilo, dodecilo, hexadecilo, ciclohexilo o metilciclohexilo.

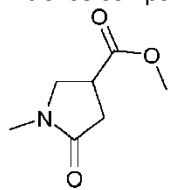
25 Las sales de los compuestos descritos en la presente invención comprenden las sales no tóxicas convencionales de dichos compuestos, tales como las formadas a partir de ácidos o bases orgánicos o inorgánicos, cosméticamente aceptables. Se puede hacer mención a sales de amonio, sales de alcanolamina, tales como sales de trietanolamina, sales de aminopropanodiol y sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, tales como sodio, potasio, magnesio y calcio.

30 Los compuestos preferidos son los de fórmula (I), en que R₃ y R₄ son hidrógeno.

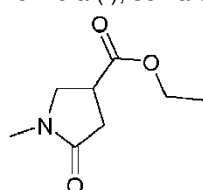
35 Preferiblemente, R₁ designa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₁₈ lineal o un radical alquilo C₃-C₁₈ramificado; y mejor aún un radical alquilo C₂-C₁₈ lineal o un radical alquilo C₃-C₁₀ramificado.

40 Preferiblemente, R₂ designa un radical alquilo C₂-C₁₈ lineal o un radical alquilo C₃-C₁₈ramificado; y mejor aún un radical alquilo C₃-C₁₆ lineal o un radical alquilo C₃-C₁₂ ramificado; o un radical ciclohexilo, fenilo, bencilo o fenetilo; lo más preferiblemente, R₂ designa un radical alquilo C₄-C₁₀ lineal o un radical alquilo C₄C₁₀ ramificado; tales como butilo y 2-etilhexilo.

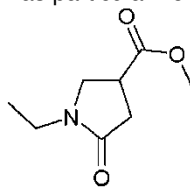
Entre los compuestos de fórmula (I), se hará uso más particularmente de los siguientes productos (a) a (bx):



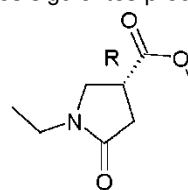
RN=59857-86-2



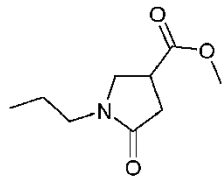
RN=10080-92-9



RN=100911-29-3

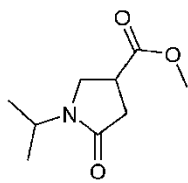


R=428518-32-5



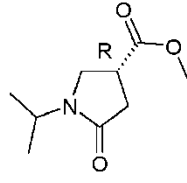
(e)

RN=102943-44-2



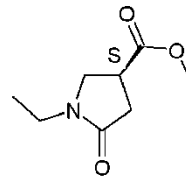
(f)

RN=59857-84-0



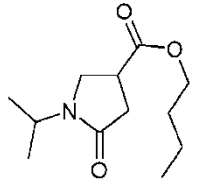
(g)

RN=428518-33-6



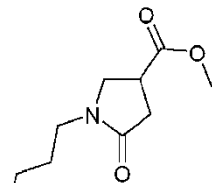
(h)

R=443304-01-6



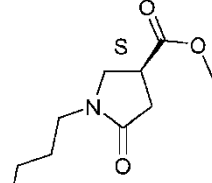
(i)

RN=100453-61-0



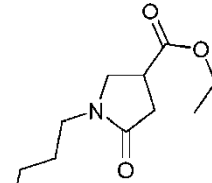
(j)

RN=59857-87-3



(k)

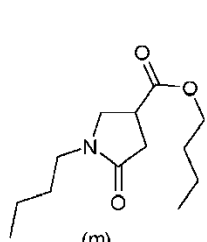
RN=428518-34-7



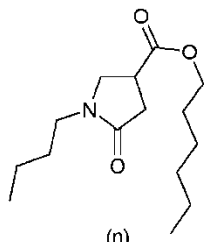
(l)

RN=192717-78-5

5

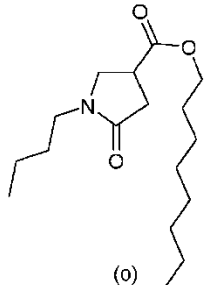


(m)



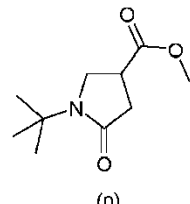
(n)

RN=856637-16-6



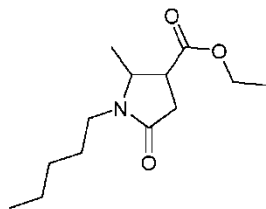
(o)

RN=101572-83-2



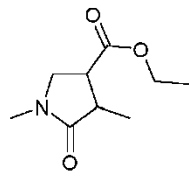
(p)

RN=59857-85-1



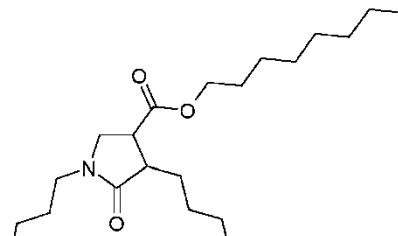
(q)

RN=873969-57-4

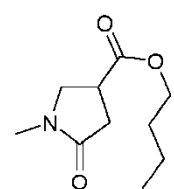


(r)

RN=60298-19-3

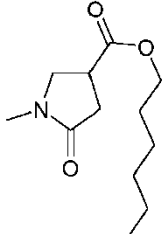


(s)

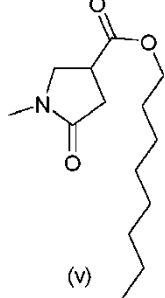


(t)

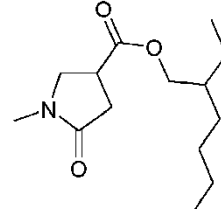
RN=593253-22-6



(u)

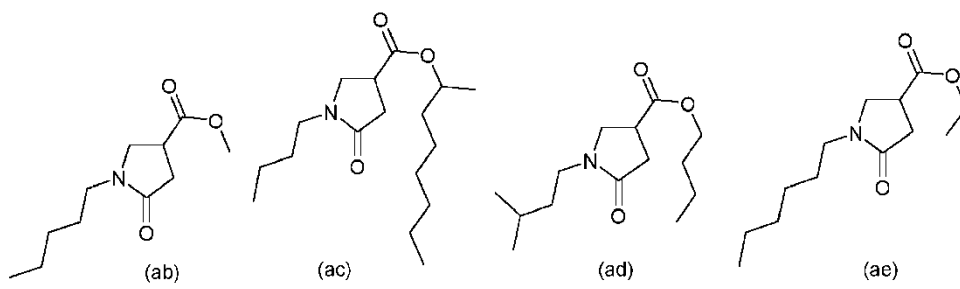
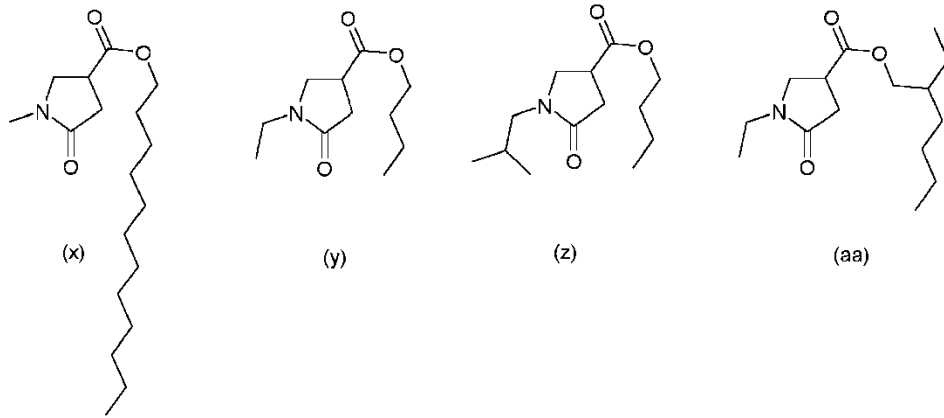


(v)



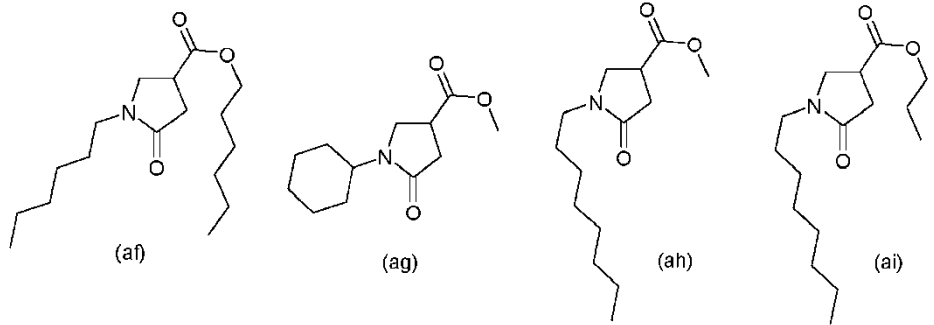
(w)

10



RN=147452-59-3

RN=100878-04-4

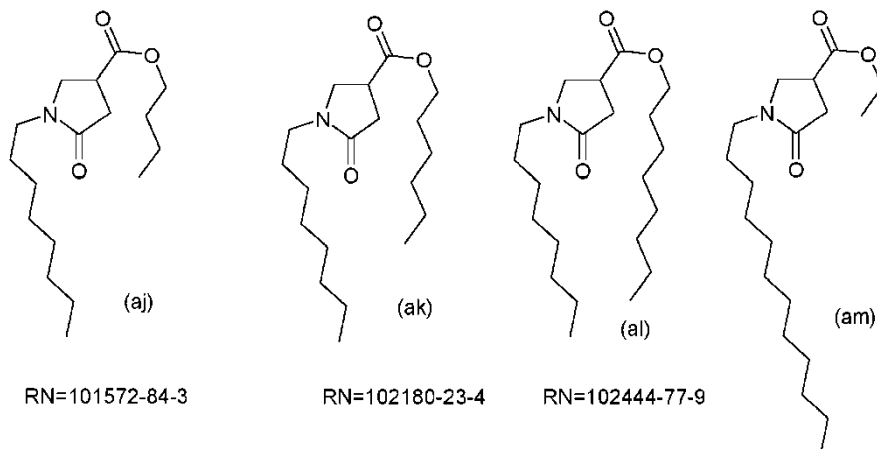


RN=856636-64-1

RN=100252-83-3

RN=106783-22-6

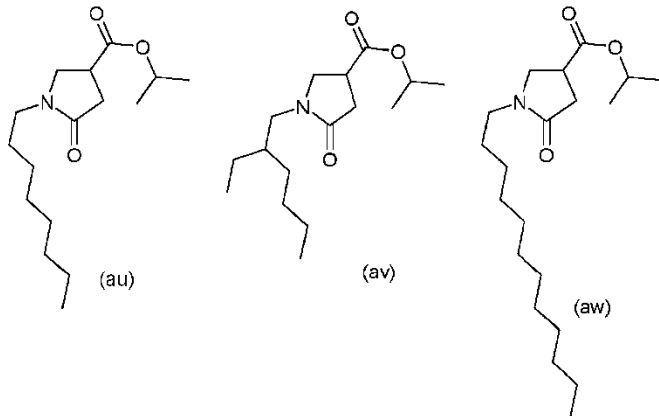
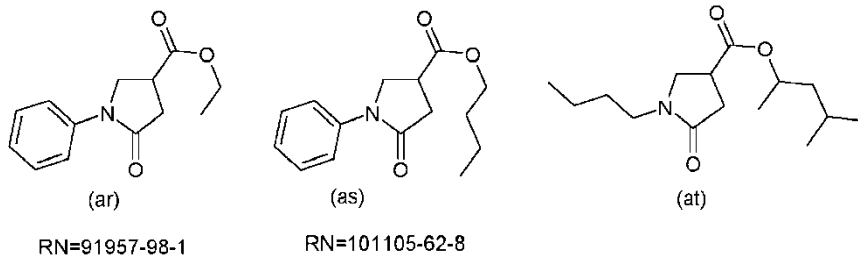
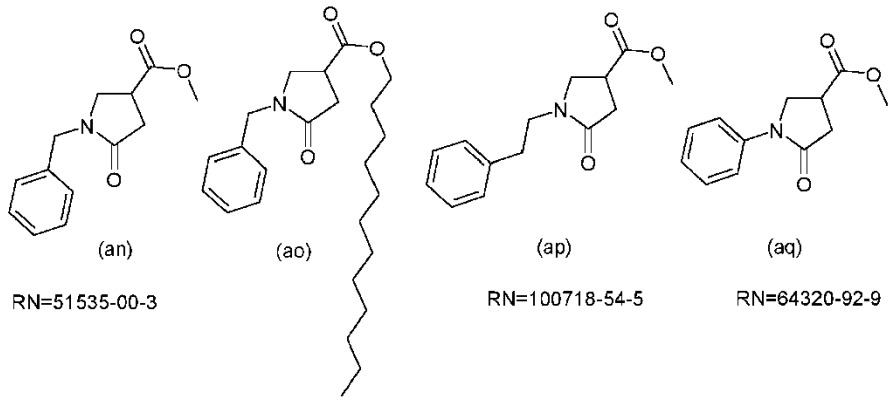
RN=66397-80-6



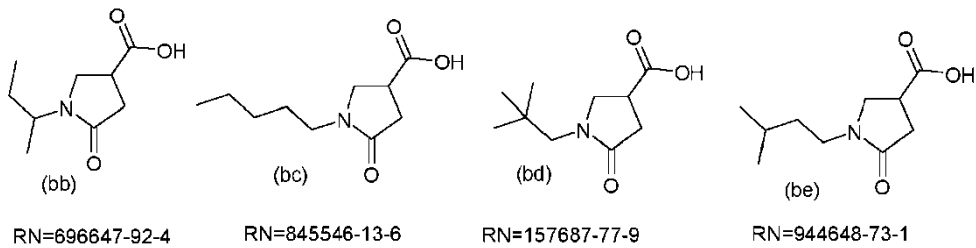
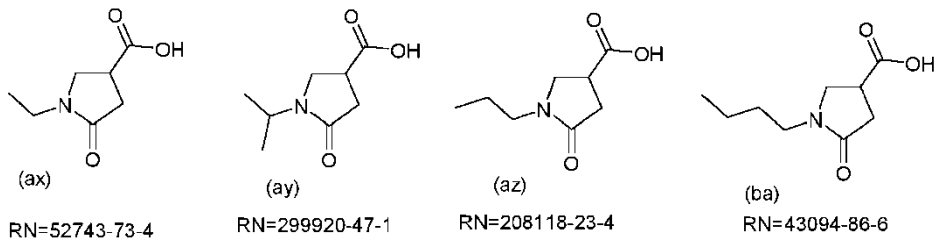
RN=101572-84-3

RN=102180-23-4

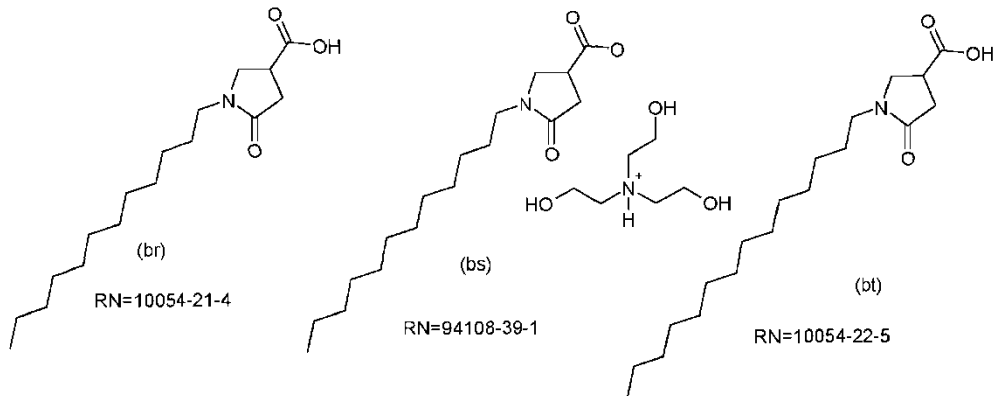
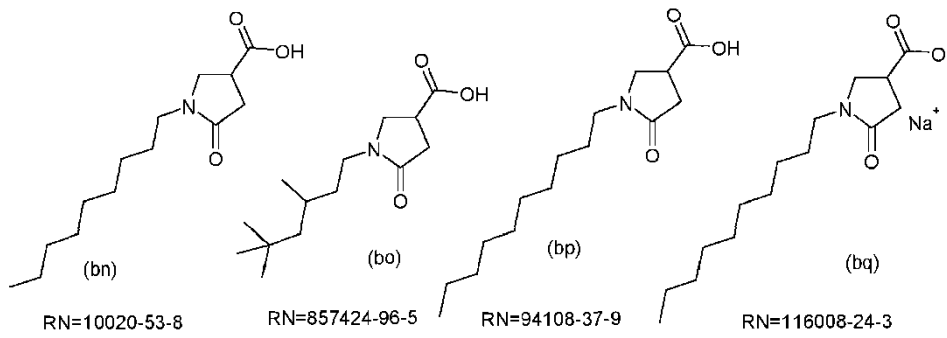
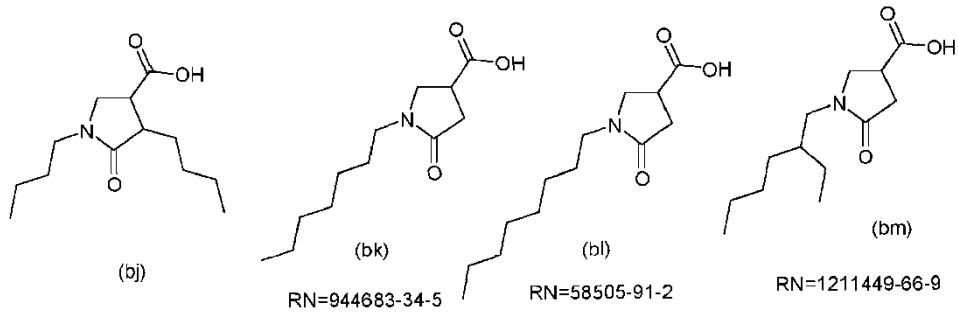
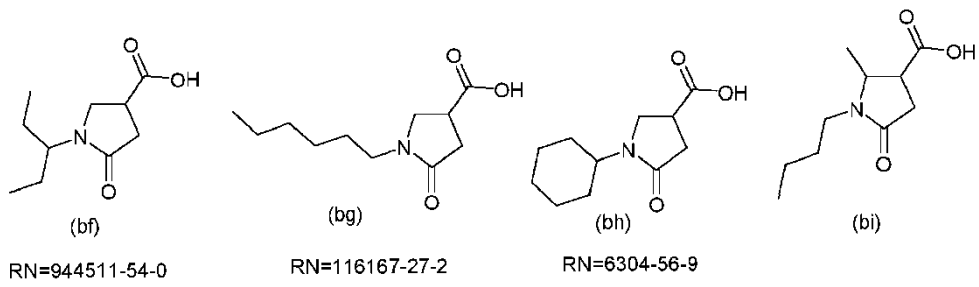
RN=102444-77-9

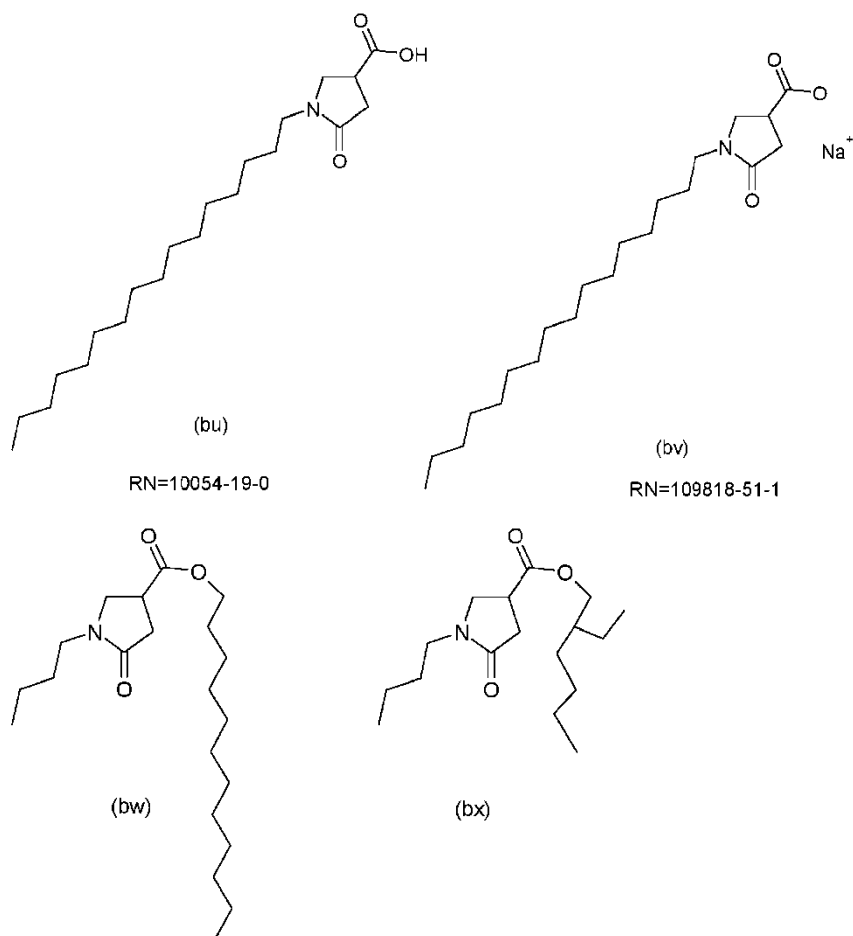


5



10





- 5 Los contraiones indicados pueden ser reemplazados por cualquier contraión catiónico orgánico o inorgánico, cosméticamente aceptable, preferiblemente elegido de cationes inorgánicos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, tales como Na, Mg, K y Ca, y cationes orgánicos, tales como amonio NR_4^+ , representando R, que puede ser idéntico o diferente, H o un (hidroxi)alquilo C_{1-6} .
- 10 Los compuestos que son incluso más preferidos son los compuestos de fórmulas (l), (n), (o), (ac), (am), (at), (au), (av), (ba), (bg), (bl), (bm), (bp), (br), (bw) y (bx).

Los compuestos de fórmula (l) pueden obtenerse de acuerdo con las síntesis descritas en los siguientes artículos: J. Org. Chem., 26, páginas 1519-24 (1961); Tetrahedron Asymmetric, 12 (23), páginas 3241-9 (2001); J. Industrial & Engineering Chem., 47, páginas 1572-8 (1955); J. Am. Chem. Soc., 60, páginas 402-6 (1938); y en las patentes EP0069512, US2811496, US2826588, US3136620, FR2290199 y FR2696744.

- Los compuestos de fórmula (l) están presentes preferiblemente, solos o en mezcla, en las composiciones cosméticas de acuerdo con la invención en una cantidad de 0,5% a 40% en peso.
- 20 Espesantes hidrófilos que se pueden mencionar incluyen polímeros de carboxivinilo, tales como los productos Carbopol (carbómeros) y los productos Pemulen (copolímero de acrilato/acrilato de alquilo C_{10-30}); copolímero de triglicérido caprílico/cáprico y acrilatos de sodio (Luvigel EM -BASF); poliacrilamidas, por ejemplo los copolímeros reticulados vendidos bajo los nombres Sepigel 305 (nombre CTFA: poliacrilamida/isoparafina C_{13-14} /Laureth 7) o Simulgel 600 (nombre CTFA: copolímero de acrilamida/acriloldimetil taurato de sodio/isohehexadecano/polisorbato 80)
- 25 por la compañía SEPPIC; polímeros y copolímeros del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, opcionalmente reticulados y/o neutralizados, por ejemplo, ácido poli(2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) vendido por la compañía Clariant bajo el nombre comercial Hostacerin AMPS (nombre CTFA: taurato de poliacriloil dimetil amonio o Simulgel 800 vendido por la compañía SEPPIC (nombre CTFA: poliacriloil dimetil taurato de sodio/polisorbato 80/oleato de sorbitán); copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico y de acrilato de hidroxietilo, por ejemplo, Simulgel NS y Sepinov EMT 10 vendidos por la compañía SEPPIC; derivados de celulosa, tales como hidroxietilcelulosa; polisacáridos y especialmente gomas, tales como goma xantano; derivados de silicona solubles o dispersables en agua, por ejemplo siliconas acrílicas, poliéter siliconas y siliconas catiónicas, y mezclas de los mismos.
- 30

Entre los espesantes lipófilos se puede hacer mención a polímeros sintéticos, tales como los poli(acrilatos de alquilo C₁₀-C₃₀) vendidos bajo los nombres Intelimer IPA 13-1 e Intelimer IPA 13-6 por la compañía Landec, o arcillas modificadas, tales como hectorita, y sus derivados, por ejemplo los productos vendidos bajo el nombre Bentone.

5 Naturalmente, una persona experta en la técnica se encargará de seleccionar el o los compuestos adicionales opcionales arriba mencionados y/o las cantidades de los mismos, de modo que las propiedades ventajosas intrínsecamente asociadas con las composiciones de acuerdo con la invención no se vean, o no se vean sustancialmente afectadas adversamente por la o las adiciones previstas.

10 Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden preparar de acuerdo con las técnicas que son bien conocidas por los expertos en la técnica. En particular, pueden estar 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 una crema-gel; en forma de gel acuoso; en forma de una loción; en forma de aceite anhidro; Opcionalmente, pueden envasarse como un aerosol y pueden estar en forma de espuma o spray.

15 Las composiciones de acuerdo con la invención se encuentran preferiblemente en forma de una emulsión de aceite en agua o de agua en aceite.

20 Los procesos de emulsificación que se pueden utilizar son del tipo paleta o impulsor, rotor-estator o HHP.

También es posible, a través de HHP (entre 50 y 800 bares), obtener dispersiones estables con tamaños de gotitas que pueden ser tan bajos como 100 nm.

25 Las emulsiones contienen generalmente al menos un emulsionante elegido de emulsionantes anfóteros, aniónicos, catiónicos y no iónicos, utilizados solos o en mezcla. Los emulsionantes se eligen convenientemente de acuerdo con la emulsión a obtener (W/O u O/W).

30 Como tensioactivos emulsionantes que pueden utilizarse para la preparación de las emulsiones de W/O, ejemplos que se pueden mencionar incluyen sorbitán, glicerol o ésteres o éteres alquílicos de azúcares; tensioactivos de silicona, por ejemplo, copolióles de dimeticona, tales como la mezcla de ciclometicona y de copoliol de dimeticona, vendidos bajo el nombre DC 5225 C por la compañía Dow Corning, y copolióles de alquildimeticona, tales como el copoliol de laurilmeticona vendido bajo el nombre Dow Corning 5200 Formulation Aid copoliol de cetildimeticona, tal como el producto vendido bajo el nombre Abil EM 90R por la compañía Evonik, y la mezcla de copoliol de cetildimeticona, de isoestearato de poliglicerilo (4 mol) y de laurato de hexilo, vendida bajo el nombre Abil WE 09 por la compañía Evonik.

35 También pueden añadirse uno o más co-emulsionantes, que pueden elegirse ventajosamente del grupo que comprende poliol ésteres alquílicos.

40 Los ésteres alquílicos de polioliol que se pueden mencionar especialmente incluyen ésteres de polietilenglicol, por ejemplo dipoliolhidroxiestearato de PEG-30, tal como el producto vendido bajo el nombre Arlacel P135 por la compañía Croda.

45 Ésteres de glicerol y/o sorbitán que se pueden mencionar especialmente incluyen, por ejemplo, isoestearato de poliglicerilo, tal como el producto vendido bajo el nombre Isolan GI 34 por la compañía Evonik, isoestearato de sorbitán, tal como el producto vendido bajo el nombre Arlacel 987 por la compañía Croda, isoestearato de sorbitán glicerilo, tal como el producto vendido bajo el nombre Arlacel 986 por la compañía Croda, y mezclas de los mismos.

50 Elastómeros de silicona polioxialquilenados emulsionantes también pueden mencionarse especialmente como los descritos en los documentos US-A-5,236,986, US-A-5,412,004, US-A-5,837,793, US-A-5,811,487. Esos elastómeros de silicona se prefieren formulados en forma de un gel en un aceite hidrocarbonado y/o de silicona. En esos geles, el elastómero de silicona polioxialquilenado se encuentra a menudo en forma de partículas esféricas.

Como ejemplo de elastómero de silicona polioxietilenado se pueden mencionar los vendidos por la compañía Shin Etsu, con las denominaciones:

- 55
- KSG-21 (al 27% de material activo) Nombre INCI: Dimeticona/PEG-10 Polímero cruzado de dimeticona vinil dimeticona),
 - KSG-20 (al 95% de material activo) Nombre INCI: Polímero cruzado de PEG-10 dimeticona),
 - KSG-30 (al 100% de material activo) Nombre INCI : Lauril PEG-15 Polímero cruzado de dimeticona vinil dimeticona),

60

 - KSG-31 (al 25% de material activo) Nombre INCI: Lauril PEG-15 Polímero cruzado de dimeticona vinil dimeticona),
 - KSG-32 o KSG-42 o KSG-320 o KSG-30 (al 25% de material activo) Nombre INCI: Lauril PEG-15 Polímero cruzado de dimeticona vinil dimeticona),
 - KSG-33 (al 20% de material activo),

65

 - KSG-210 (al 25% de material activo) Nombre INCI: Dimeticona/polímero cruzado PEG-10/15),

- KSG-310: polidimetilsiloxano polioxietilenado modificado con laurilo en aceite mineral,
- KSG-330,
- KSG-340,
- X-226146 (al 32% de material activo) Nombre INCI:
 5 Dimeticona/PEG-10 Polímero cruzado de dimeticona vinil dimeticona),
 o los vendidos por la compañía Dow Corning bajo los nombres comerciales: :
 - DC9010 (al 9% de material activo) Nombre INCI: Polímero cruzado de PEG-12 dimeticona)
 - DC9011 al 11% de material activo.

10 Estos productos están generalmente en forma de gel oleoso que contiene las partículas de elastómero de silicona.

Preferiblemente, se utiliza KSG-210 (nombre INCI: Dimeticona /polímero cruzado PEG-10/15) que está al 25% en material activo de elastómero de silicona en un aceite de silicona.

15 Entre los emulsionantes de agua/aceite se pueden mencionar también los elastómeros de silicona poliglicerolados como los descritos en el documento WO-A-2004/024798.

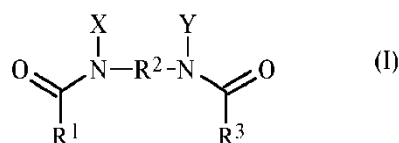
Como ejemplo de elastómeros de silicona polioxietilenados se pueden mencionar los vendidos por la compañía Shin Etsu, con las denominaciones:

- KSG-710 (al 25% de material activo. nombre INCI : Dimeticona/Polímero Cruzado Poliglicerol-3),
- 20 • KSG-810,
- KSG-820,
- KSG-830,
- KSG-840,

25 Para las emulsiones de O/W, ejemplos de emulsionantes que pueden mencionarse incluyen emulsionantes no iónicos, tales como ésteres de ácidos grasos oxialquilénados (más particularmente polioxietilenados) de glicerol; ésteres de sorbitán de ácidos grasos oxialquilénados; ésteres de ácidos grasos oxialquilénados (oxietilenados y/u oxipropilénados), por ejemplo la mezcla estearato de PEG-100/estearato de glicerilo vendida, por ejemplo, por la
 30 compañía Croda con el nombre Arlacel 165; éteres de alquilo grasos oxialquilénados (oxietilenados y/u oxipropilénados); ésteres de azúcar, por ejemplo, estearato de sacarosa; alquil éteres grasos de azúcares, especialmente alquil poliglucósidos (APG), tales como decilglucósido y laurilglucósido, vendidos, por ejemplo, por la
 35 compañía Cognis bajo los nombres respectivos Plantaren 2000 y Plantaren 1200, cetoestearil glucósido, opcionalmente en mezcla con alcohol cetoestearílico, comercializado, por ejemplo, bajo el nombre Montanov 68 por la compañía SEPPIC, bajo el nombre Tegocare CG90 por la compañía Evonik y bajo el nombre Emulgade KE3302
 por la compañía Cognis, y también glucósido de araquidilo, por ejemplo en forma de una mezcla de alcohol araquidílico, alcohol behenílico y glucósido de araquidilo, vendido bajo el nombre Montanov 202 por la compañía SEPPIC. De
 40 acuerdo con una realización específica de la invención, la mezcla del alquil poliglucósido como se define arriba con el correspondiente alcohol graso puede estar en forma de una composición auto-emulsionante, por ejemplo tal como se describe en el documento WO-A-92/06778; las inulinas hidrofóticamente modificadas tales como Lauril Carbamato de Inulina como el producto vendido bajo la denominación INUTEC SP1 por la Compañía Beneo-ORAFI.

De acuerdo con una realización específica de la invención, la composición también puede contener al menos un emulsionante elegido de dímeros tensioactivos denominados «tensioactivos gemini» y que comprende dos restos tensioactivos idénticos o diferentes, y constituidos por un grupo de cabeza hidrófilo y uno lipófilo enlazados entre sí. a
 45 través de los grupos de cabeza, gracias a un espaciador. Tensioactivos de este tipo se describen en las patentes DE19943681, DE19943668, DE 42 27 391 et DE 196 08 117 ; JP-A-11-60437 ; JP-A-8-311003 ; EP 0 697 244; EP0 697 245 ; EP0708 079 ; DE19622612 and JP-A 10-17593 ; WO 03024412, US5863 886 ; WO96/25388 ; WO96/14926 ; WO 96/16930, WO 96/25384WO9740124; WO9731890 ; ; DE19750246; DE 19750245 ; DE 19631225 ; DE 19647060. Con el fin de tener una descripción más detallada de las estructuras químicas y propiedades físico-químicas, se pueden
 50 consultar las siguientes publicaciones: Milton J. Rosen, Gemini Surfactants, Properties of surfactant molecules with two hydrophilic groups and two hydrophobic groups, Cosmetics & Toiletries magazine, vol. 113, diciembre de 1998, páginas 49 - 55, Milton J. Rosen, Recent Developments in Gemini Surfactants, Allured's Cosmetics & Toiletries magazine, julio 2001, vol 116, nº 7, páginas 67 - 70.

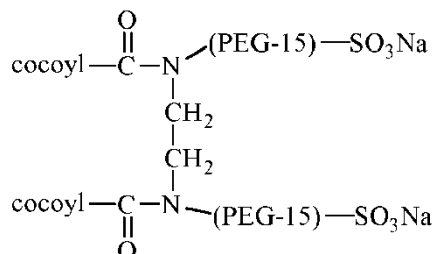
55 Entre los tensioactivos dímeros arriba descritos, los compuestos preferidos de la invención son los tensioactivos aniónicos caracterizados por la siguiente fórmula (I)



60 en que

R¹ y R³ representan un grupo alquilo C₈-C₁₆ lineal,
 R² representa un grupo alquileo C₂-C₈,
 X e Y representan un (C₂H₄O)_x-RF con x = 10-15,
 y RF = grupo -SO₃M, en que M representa un átomo alcalino.

5 Un tensioactivo gemini preferido es un compuesto aniónico Dicocoiletilendiamina PEG-15 Sulfato de Sodio (nombre INCI) con fórmula:



10 Se puede utilizar, por ejemplo, este tensioactivo gemini en las mezclas comercializadas vendidas por la compañía Sasol bajo el nombre CERALUTION®:

- 15 • Ceralution® H : Alcohol Behenílico, Estearato de Glicerilo, Estearato Citrato de Glicerilo y Dicocoiletilendiamina PEG-15 Sulfato de sodio.
- Ceralution® F : Lauroil Lactilato de Sodio y Dicocoiletilendiamina PEG-15 Sulfato de sodio.
- Ceralution® C : Agua, Triglicérido Cáprico/Caprílico, Glicerol, Cetearth-25, Dicocoiletilendiamina PEG-15 Sulfato de Sodio, Lauroil Lactilato de Sodio, Alcohol Behenílico, Estearato de Glicerilo, Estearato Citrato de Glicerilo, Goma Arábica, Goma de Xantano, Fenoxietanol, Etilparabeno, Butilparabeno, Isobutilparabeno (denominaciones INCI).

El tensioactivo géminis preferido es la mezcla de Alcohol Behenílico, Estearato de Glicerilo, Estearato Citrato de Glicerilo y Dicocoiletilendiamina PEG-15 Sulfato de Sodio (Ceralution® H).

25 Entre otros emulsionantes, se pueden utilizar polímeros de ácido isoftálico o polímeros de ácido sulfoisoftálico, y específicamente copolímeros de ftalato / sulfoisoftalato / glicol, tales como, por ejemplo, copolímero de dietilenglicol / ftalato / isoftalato / 1,4-ciclohexano-dimetanol (nombre INCI: Poliéster-5sol bajo el nombre de «Eastman AQ polymer» (AQ35S, AQ38S, AQ55S, AQ48 Ultra) por la compañía Eastman Chemical.

30 Entre otros emulsionantes se pueden utilizar copolímeros anfífilos de ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico como los descritos en la patente EP1069142. Los copolímeros AMPS anfífilos preferidos son POLÍMERO CRUZADO DE ACRILOILDIMETILTAURATO DE AMONIO / METACRILATO DE STEARETH-25 vendido bajo el nombre Aristoflex SNC por la Compañía Clariant, COPOLÍMERO DE ACRILOILDIMETILTAURATO DE AMONIO / METACRILATO DE STEARETH-8 vendido bajo el nombre Aristoflex HMS por la compañía Clariant.

35 Cuando se trata de una emulsión, la fase acuosa de esta emulsión puede comprender una dispersión vesicular no iónica preparada de acuerdo con procedimientos conocidos (Bangham, Standish y Watkins, J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), documentos FR 2 315 991 y FR 2 416 008).

40 Las composiciones de la invención también pueden contener al menos un organopolisiloxano elastómero no emulsionante reticulado.

La expresión «organopolisiloxano elastómero no emulsionante» significa un organopolisiloxano elastómero emulsionante que no contiene cadena hidrófila alguna como unidades polioialquilenadas o poligliceroladas.

45 Preferiblemente, el organopolisiloxano elastómero no emulsionante se obtiene mediante la reacción de adición (a) de diorgano polisiloxano que contiene al menos dos átomos de hidrógeno enlazados cada uno a un átomo de silicio y (b) de diorgano polisiloxano que tiene al menos dos grupos etilénicos insaturados enlazados al átomo de silicio, en particular en presencia (c) de un catalizador de platino tal como se describe en la solicitud EP-A-295886. De acuerdo con una forma particular de la invención, el organopolisiloxano elastómero no emulsionante se encuentra en forma de polvo.

50 Como ejemplos de organopolisiloxanos elastómeros no emulsionantes en forma de polvo, se pueden utilizar los que tienen el nombre INCI: POLÍMERO CRUZADO DE DIMETICONA / VINIL DIMETICONA, tales como los productos comerciales vendidos bajo los nombres "DOW CORNING 9505 COSMETIC POWDER", "DOW CORNING 9506 COSMETIC POWDER" por la compañía DOW CORNING.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el organopolisiloxano elastómero no emulsionante se mezcla con al menos un aceite de silicona hidrocarbonado volátil o no volátil y/o volátil o no volátil para formar un gel.

Como ejemplos de mezclas de organopolisiloxano de aceite/no emulsionante se pueden utilizar las que tienen los siguientes nombres INCI:

POLÍMERO CRUZADO DE DIMETICONA Y DIMETICONA/VINIL DIMETICONA, como los productos comerciales vendidos bajo el nombre «KSG6», «KSG16» por la compañía SHIN ETSU,

- POLÍMERO CRUZADO DE CICLOPENTASILOXANO Y DIMETICONA/VINIL DIMETICONA como los productos comerciales vendidos bajo el nombre «KSG-15», «KSG 24» por la compañía SHIN ETSU; «Dow Corning 9040 Silicone Elastomer Blend» por la compañía DOW CORNING;
- POLÍMERO CRUZADO DE DIMETICONA Y DIMETICONA como los productos comerciales vendidos bajo el nombre « Dow Corning 9041 Silicone Elastomer Blend » por la compañía DOW CORNING;
- ACEITE MINERAL Y Polímero Cruzado de Vinil Dimeticona/Lauril Dimeticona como "KSG 41" por la compañía SHIN ETSU
- Polímero Cruzado de ISODODECANO Y Vinil Dimeticona/Lauril Dimeticona como "KSG 42" vendido por la compañía SHIN ETSU
- POLÍMERO CRUZADO DE TRIETILHEXANOINA Y VINIL DIMETICONA / LAURIL DIMETICONA como «KSG 43» vendido por la compañía SHIN ETSU;
- POLÍMERO CRUZADO DE ESCUALANO Y VINIL DIMETICONA / LAURIL DIMETICONA como "KSG 44" vendido por la compañía SHIN ETSU.

Las composiciones de acuerdo con la invención encuentran su aplicación en un gran número de tratamientos, especialmente tratamientos cosméticos, de la piel, los labios y el cabello, incluyendo el cuero cabelludo, especialmente para proteger y/o cuidar la piel, los labios y/o el cabello, y/o para maquillar la piel y/o los labios.

Otro objeto de la presente invención consiste en el uso de las composiciones de acuerdo con la invención como se definen arriba para la fabricación de productos cosméticos para el tratamiento de la piel, los labios, las uñas, el cabello, las pestañas, las cejas y/o el cuero cabelludo, especialmente productos para el cuidado, productos de protección solar y productos de maquillaje.

Las composiciones cosméticas de acuerdo con la invención se pueden utilizar, por ejemplo, como productos de maquillaje.

Las composiciones cosméticas de acuerdo con la invención se pueden utilizar, por ejemplo, como productos para el cuidado y/o productos de protección solar para el rostro y/o el cuerpo, de consistencia líquida a semilíquida, tales como leches, cremas más o menos ricas, cremas-geles y pastas. Opcionalmente, pueden envasarse como un aerosol y pueden estar en forma de espuma o spray.

Las composiciones de acuerdo con la invención en forma de lociones fluidas vaporizables de acuerdo con la invención se aplican sobre la piel o el cabello en forma de partículas finas mediante dispositivos de presurización. Los dispositivos de acuerdo con la invención son bien conocidos por los expertos en la técnica y comprenden bombas o "atomizadores" que no son aerosoles, recipientes de aerosol que comprenden un propelente y también bombas de aerosol que utilizan aire comprimido como propelente. Estos dispositivos se describen en las patentes US 4 077 441 y US 4 850 517.

Las composiciones acondicionadas en forma de aerosol de acuerdo con la invención contienen generalmente propelentes convencionales, por ejemplo compuestos de hidrógeno, diclorodifluorometano, difluoroetano, dimetiléter, isobutano, n-butano, propano o triclorofluorometano. Preferiblemente, están presentes en cantidades que varían de 15% a 50% en peso con respecto al peso total de la composición.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden comprender adicionalmente agentes activos cosméticos y dermatológicos adicionales.

Especialmente, será posible elegir los agentes activos adicionales de humectantes, agentes desescamantes, agentes para mejorar la función barrera, agentes despigmentantes, antioxidantes, agentes dermo-descontracturantes, agentes anti-glicación, agentes para estimular la síntesis de macromoléculas dérmicas y/o epidérmicas y/o para prevenir su degradación, agentes para estimular la proliferación de fibroblastos o queratinocitos y/o diferenciación de queratinocitos, agentes para fomentar la maduración de la envoltura córnea, inhibidores de la NO-sintasa, antagonistas del receptor periférico de benzodiazepinas (PBR), agentes para aumentar la actividad de las glándulas sebáceas, agentes para estimular el metabolismo energético de las células, agentes tensores, agentes reestructurantes de lípidos, agentes adelgazantes, agentes para fomentar la microcirculación cutánea, calmantes y/o antiirritantes, agentes seborreguladores o antiseborreicos, astringentes, agentes cicatrizantes, agentes antiinflamatorios, agentes anti-acné y agentes que fomentan la coloración natural de la piel.

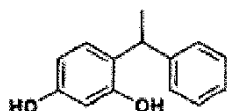
Una persona experta en la técnica seleccionará dicho agente o agentes activos en función del efecto deseado sobre la piel, el cabello, las pestañas, las cejas o las uñas.

Para el cuidado y/o maquillaje de la piel que ha envejecido, él o ella seleccionará preferiblemente al menos un agente activo elegido de humectantes, agentes desescamantes, agentes mejoradores de la función barrera, agentes despigmentantes, antioxidantes, agentes dermo-descontracturantes, agentes anti-glicación, agentes para estimular la síntesis de macromoléculas dérmicas y/o epidérmicas y/o para prevenir su degradación, agentes para estimular la proliferación de fibroblastos o queratinocitos y/o diferenciación de queratinocitos, agentes para fomentar la maduración de la envoltura córnea, inhibidores de la NO-sintasa, antagonistas del receptor periférico de benzodiazepinas (PBR), agentes para aumentar la actividad de las glándulas sebáceas, agentes para estimular el metabolismo energético de las células, agentes reestructurantes de lípidos, agentes para fomentar la microcirculación cutánea para la zona alrededor de los ojos y agentes que fomentan la coloración natural de la piel.

Para el cuidado y/o maquillaje de la piel grasa, la persona experta en la técnica seleccionará preferiblemente al menos un agente activo elegido de agentes desescamantes, agentes sebo-reguladores o antiseborreicos y astringentes. De acuerdo con una forma de realización preferida, el agente activo cosmético y/o dermatológico es un agente despigmentante.

Como agentes despigmentantes utilizables de acuerdo con la presente invención, se puede hacer mención, en particular, a la vitamina C y derivados de la misma y, en particular, a la vitamina CG, la vitamina CP y la 3-0 etil vitamina C; arbutina y derivados de la misma, tales como los descritos en las solicitudes EP895779 y EP524109, por ejemplo alfa- y beta-arbutina; hidroquinona; derivados de aminofenol, tales como los descritos en las solicitudes WO 99/10318 y WO 99/32077 y, en particular, N-colesteril oxicarbonil-para-aminofenol y N-etiloxicarbonil-para-aminofenol; derivados de iminofenol, tales como los descritos en la solicitud WO 99/22707; ácido L-2-oxotiazolidin-4-carboxílico o procisteína y también sales o ésteres de los mismos; Ácido ferúlico; lucinol y derivados del mismo; ácido kójico; resorcinol y ésteres de los mismos; ácido tranexámico y ésteres del mismo; ácido gentísico, homogentisato o gentisato u homogentisato de metilo; ácido dioico; D-panteteína sulfonato de calcio; ácido lipoico; ácido elágico; vitamina B3; ácido linoleico y derivados del mismo; ceramidas y homólogos de las mismas; derivados de plantas, por ejemplo manzanilla, gayuba, la familia del aloe (vera, ferox, bardensis), morera o escutelaria; un jugo del fruto de kiwi (*Actinidia chinensis*) vendido por Gattefosse; un extracto de raíz de *Paeonia suffruticosa*, tal como el producto vendido por la compañía Ichimaru Pharcos bajo el nombre de Botanpi Liquid B®, un extracto de azúcar moreno (*Saccharum officinarum*), tal como el extracto de melaza comercializado por la compañía Taiyo Kagaku bajo el nombre Molasses Liquid, sin que esta lista sea exhaustiva. También se puede hacer mención a compuestos bifenílicos, tales como magnolol, honokiol, magnolignan, etc.

También se pueden mencionar derivados de difenilmetano hidroxilados, tales como los descritos en la solicitud WO 2004/105736 y particularmente el compuesto de estructura:



conocido como 4-(1-feniletíl)-1,3-bencenodiol o 4-(1-feniletíl)-1,3-dihidroxibenceno o también conocido como feniletíl resorcinol o feniletílbencendiol o estiril resorcinol. Este compuesto tiene un número CAS 85-27-8. Un compuesto de este tipo se vende bajo el nombre Symwhite 377® por la compañía Symrise.

Cabe mencionar especialmente:

- un agente autobronceador, es decir, un agente que, aplicado en la piel, especialmente en el rostro, puede producir un efecto de bronceado más o menos similar al que puede resultar de una exposición prolongada al sol (bronceado natural) o bajo una lámpara UV;
- un colorante adicional, es decir, cualquier compuesto que tenga una afinidad particular por la piel, que le permita darle a la piel una coloración duradera, que no cubra (es decir, que no tenga tendencia a opacificar la piel) y que no se elimine ya sea con agua o con un disolvente, y que resista tanto el frotamiento como el lavado con una solución que contenga tensioactivos. Una coloración duradera de este tipo se distingue así de la coloración superficial y transitoria proporcionada, por ejemplo, por un pigmento de maquillaje; y mezclas de los mismos.

Los agentes autobronceadores se pueden elegir de

- (i) los compuestos que interfieren con la ruta biológica de la melanogénesis para potenciarla, tales como, por ejemplo, sustrato de tirosinasa, agonistas de MC1R;
- (ii) los compuestos de monocarbonilo o policarbonilo, por ejemplo, derivados de isatina, aloxano, ninhidrina, gliceraldehído, aldehído mesotartárico, glutaraldehído, eritrosa, pirazolina-4,5-diona tal como se describe en la solicitud de patente FR 2 466 492 y el documento WO 97/35842, dihidroxiacetona (DHA) y derivados de 4,4-dihidroxipirazolin-5-ona tal como se describe en la solicitud de patente EP 903 342. Preferiblemente se utilizará DHA.

El DHA puede utilizarse en forma libre y/o encapsulado, por ejemplo en vesículas lipídicas tales como liposomas, especialmente descritas en la solicitud de patente WO 97/25970.

5 En general, el agente autobronceador está presente en una cantidad que varía de 0,01% a 20% en peso y preferiblemente en una cantidad de entre 0,1% y 10% del peso total de la composición.

También se pueden utilizar otros colorantes que permitan modificar el color producido por el agente autobronceador. Estos colorantes se pueden elegir de colorantes directos sintéticos o naturales.

10 Estos colorantes pueden elegirse, por ejemplo, entre los colorantes rojo o naranja de tipo fluorano, tales como los descritos en la solicitud de patente FR 2 840 806. Se puede hacer mención, por ejemplo, a los siguientes colorantes:

- tetrabromofluoresceína o eosina conocida bajo el nombre CTFA: CI 45380 o Rojo 21;
- floxina B conocida bajo el nombre CTFA: CI 45410 o Rojo 27;
- diisofluoresceína conocida bajo el nombre CTFA: CI 45425 o Naranja 10;
- dibromofluoresceína conocida bajo el nombre CTFA: CI 45370 o Naranja 5;
- la sal sódica de tetrabromofluoresceína conocida bajo el nombre CTFA: CI 45380 (sal de Na) o Rojo 22;
- la sal sódica de floxina B conocida bajo el nombre CTFA: CI 45410 (sal de Na) o Rojo 28;
- la sal sódica de diiodofluoresceína conocida bajo el nombre CTFA: CI 45425 (sal de Na) o Naranja 11;
- eritrosina conocida bajo el nombre CTFA: CI 45430 o Rojo Ácido 51;
- floxina conocida bajo el nombre CTFA: CI 45405 o Rojo Ácido 98.

25 Estos colorantes también se pueden elegir de antraquinonas, caramelo, carmín, negro de carbono, azules de azuleno, metoxaleno, trioxaleno, guajazuleno, chamuzuleno, rosa de Bengala, cosína 10B, cianosina y dafinina.

30 Estos colorantes también pueden elegirse de derivados de indol, por ejemplo los monohidroxiindoles tal como se describe en la patente FR 2651126 (es decir: 4-, 5-, 6- o 7-hidroxiindol) o los dihidroxiindoles tal como se describe en la patente EP-B-0. 425 324 (es decir: 5,6-dihidroxiindol, 2-metil-5,6-dihidroxiindol, 3-metil-5,6-dihidroxiindol o 2,3-dimetil-5,6-dihidroxiindol).

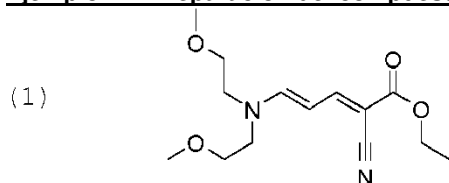
35 Los agentes activos cosméticos y/o dermatológicos estarán presentes en una de las composiciones de acuerdo con la invención en un contenido que varía de 0,001% a 20% en peso con respecto al peso total de la composición, preferiblemente de 0,01% a 10%, más preferiblemente todavía de 0,5 a 5% y más preferiblemente de 0,1 a 1% en peso con respecto al peso total de la composición.

Se produjeron las siguientes formulaciones fotoprotectoras; las cantidades se dan como porcentajes en peso con relación al peso total de la composición.

40 **Ejemplos**

A. Ejemplos de Preparación de Absorbentes de UV de Mercianina

Ejemplo A1: Preparación del compuesto (1)



45 Se hacen reaccionar 55,33 gramos de bis-(2-metoxietil)amina con 1,1,3,3-tetrametoxipropano en ácido acético, se concentran y se tratan con 21,48 gramos de cianoacetato de etilo en presencia de una base orgánica y un disolvente.

50 Se utilizan las siguientes combinaciones de base/disolvente:

| Ejemplo | Base | Disolvente |
|--------------|--|--------------------|
| Ejemplo A1.1 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |
| Ejemplo A1.2 | DBU (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | dimetil acetamida |
| Ejemplo A1.3 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A1.4 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | dimetilsulfóxido |
| Ejemplo A1.5 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |

| Ejemplo | Base | Disolvente |
|--------------|-----------------------|-------------------|
| Ejemplo A1.6 | metilato de sodio | dimetil acetamida |
| Ejemplo A1.7 | metilato de sodio | isopropanol |
| Ejemplo A1.8 | t-butóxido de potasio | t-butanol |

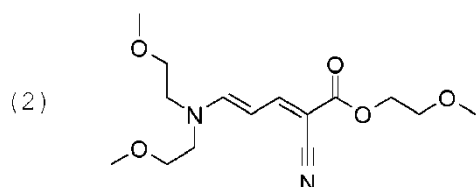
La temperatura de reacción está entre 0°C y el punto de ebullición del disolvente.

El punto final de la reacción se confirma mediante cromatografía en capa fina o cromatografía líquida de alta resolución.

5 Después de la reacción, el producto (101) se obtiene a partir de la mezcla de reacción mediante aislamiento ordinario del producto mediante separación líquido-líquido, cromatografía en columna o cristalización mediante la adición de un disolvente pobre a la mezcla de reacción.

10 El producto deseado (1) se obtiene con un rendimientos del 66% (36 gramos) en forma de un aceite de color pardo oscuro que cristaliza como cristales amarillos (Punto de fusión: 76,9°C).

Ejemplo A2: Preparación del compuesto de fórmula del compuesto (2)



15 55,33 gramos de bis-(2-metoxietil)amina se condensan con 1,1,3,3-tetrametoxipropano en ácido acético, se concentran y se tratan con 27,18 gramos de cianoacetato de 2-metoxietilo en presencia de una base orgánica y un disolvente.

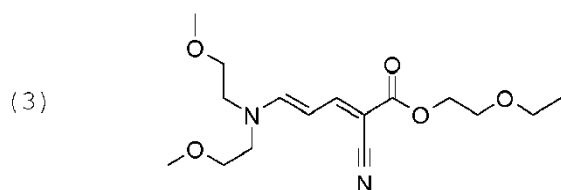
20 Se utilizan las siguientes combinaciones de base/disolvente:

| Ejemplo | Base | Disolvente |
|--------------|--|--------------------|
| Ejemplo A2.1 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |
| Ejemplo A2.2 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | dimetil acetamida |
| Ejemplo A2.3 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A2.4 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | dimetilsulfóxido |
| Ejemplo A2.5 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |
| Ejemplo A2.6 | N-metilmorfolina | dimetil acetamida |
| Ejemplo A2.7 | bis-(2-metoxietil)amina | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A2.8 | metilato de sodio | dimetilsulfóxido |

25 Después de la reacción, se obtiene el producto (102) a partir de la mezcla de reacción mediante cromatografía en columna de gel de sílice (eluyente: tolueno/acetona).

El producto deseado (2) se obtiene con rendimientos del 75% (45,44 gramos) en forma de un polvo de color amarillo (punto de fusión: 92,2°C).

30 **Ejemplo A3: Preparación del compuesto (3)**



35 55,33 gramos de bis-(2-metoxietil)amina se condensan con 1,1,3,3-tetrametoxipropano en ácido acético, se concentran y se tratan con 29,85 gramos de cianoacetato de 2-etoxietilo en presencia de una base orgánica y un disolvente

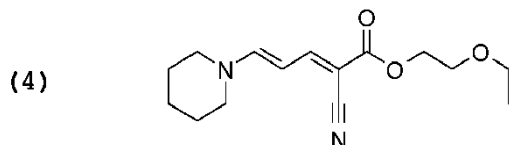
Se utilizan las siguientes combinaciones de base/disolvente:

| Ejemplo | Base | Disolvente |
|--------------|--|--------------------|
| Ejemplo A3.1 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |
| Ejemplo A3.2 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | dimetil acetamida |
| Ejemplo A3.3 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A3.4 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | dimetilsulfóxido |
| Ejemplo A3.5 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |
| Ejemplo A3.6 | N-metilmorfolina | dimetil acetamida |
| Ejemplo A3.7 | bis-(2-metoxietil)amina | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A3.8 | metilato de sodio | dimetilsulfóxido |

5 Después de la reacción, el producto (103) se obtiene a partir de la mezcla de reacción mediante aislamiento ordinario del producto mediante separación líquido-líquido, cromatografía en columna o cristalización mediante la adición de un disolvente pobre a la mezcla de reacción.

10 El producto deseado (103) se obtiene con rendimientos del 66% (39,99 gramos) en forma de cristales beige (punto de fusión: 58,3°C).

Ejemplo A4: Preparación del compuesto (4)



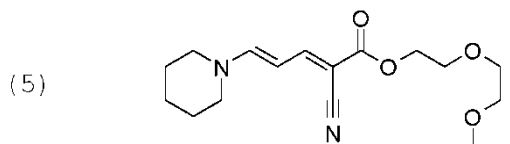
15 70,67 gramos de piperidina se condensan con 1,1,3,3-tetrametoxipropano en ácido acético, se concentran y se tratan con 59,72 gramos de cianoacetato de 2-etoxietilo en presencia de una base orgánica y un disolvente.

20 Se utilizan las siguientes combinaciones de base/disolvente:

| Ejemplo | Base | Disolvente |
|--------------|--|--------------------|
| Ejemplo A4.1 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |
| Ejemplo A4.2 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | dimetil acetamida |
| Ejemplo A4.3 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A4.4 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | dimetilsulfóxido |
| Ejemplo A4.5 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |
| Ejemplo A4.6 | piperidina | dimetil acetamida |
| Ejemplo A4.7 | piperidina | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A4.8 | metilato de sodio | dimetilsulfóxido |

Después de cromatografía en columna de gel de sílice (eluyente: tolueno/acetona) se obtiene el producto puro, produciendo cristales de color amarillo oscuro. Punto de fusión: 66-67°C.

Ejemplo A5a: Preparación de compuesto (5)



30 132,83 gramos de piperidina se condensan con 1,1,3,3-tetrametoxipropano en ácido acético, se concentran y se tratan con 133,38 gramos de cianoacetato de 2-(2-metoxietoxi)-etilo en presencia de una base orgánica y un disolvente.

Se utilizan las siguientes combinaciones de base/disolvente:

| Ejemplo | Base | Disolvente |
|---------------|--|--------------------|
| Ejemplo A5a.1 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |
| Ejemplo A5a.2 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | dimetil acetamida |
| Ejemplo A5a.3 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A5a.4 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | dimetilsulfóxido |
| Ejemplo A5a.5 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |
| Ejemplo A5a.6 | piperidina | dimetil acetamida |
| Ejemplo A5a.7 | piperidina | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A5a.8 | metilato de sodio | dimetilsulfóxido |

El producto deseado (5) se obtiene con rendimientos del 38% (82,4 gramos) en forma de un aceite oscuro.

5 Después de cromatografía en columna sobre gel de sílice y tolueno/acetona (9:1) como eluyente, el producto (105) cristaliza en agua en forma de cristales naranja. Punto de fusión: 43,5-45°C.

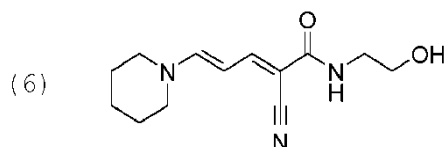
Ejemplo A5b: Preparación del compuesto (5)

10 Utilizando 5 gramos de 3-(1-piperidinil)-2-propenal y 7,39 gramos de éster de ácido 2-(2-metoxietoxi)etil-2-cianoacético en presencia de una base y opcionalmente un disolvente, se obtiene el producto deseado. con rendimientos del 32% (3,5 gramos) en forma de un aceite oscuro.

15 Se utilizan las siguientes combinaciones de base/disolvente:

| Ejemplo | Base | Disolvente |
|---------------|------------------|--------------------|
| Ejemplo A5b.1 | piperidina | sin disolvente |
| Ejemplo A5b.2 | N-metilmorfolina | dimetil acetamida |
| Ejemplo A5b.3 | piperidina | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A5b.4 | piperidina | dimetilsulfóxido |

Ejemplo A6: Preparación del compuesto (6)



20 2,89 gramos de piperidina se condensan con 1,1,3,3-tetrametoxipropano en ácido acético, se concentran y se tratan con 1,22 gramos de 2-ciano-N-(2-hidroxietil)acetamida en presencia de una base orgánica y un disolvente.

25 Se utilizan las siguientes combinaciones de base/disolvente:

| Ejemplo | Base | Disolvente |
|--------------|--|--------------------|
| Ejemplo A6.1 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |
| Ejemplo A6.2 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | dimetil acetamida |
| Ejemplo A6.3 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A6.4 | etanolamina | dimetilsulfóxido |
| Ejemplo A6.5 | etanolamina | dimetilformamida |
| Ejemplo A6.6 | piperidina | dimetil acetamida |
| Ejemplo A6.7 | piperidina | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A6.8 | metilato de sodio | dimetilsulfóxido |

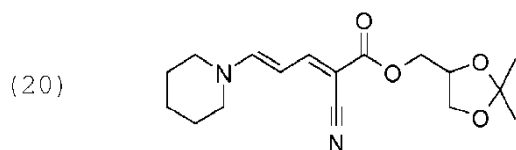
El punto final de la reacción se confirma mediante cromatografía en capa fina o cromatografía líquida de alta resolución.

Después de la reacción, el producto (6) se obtiene a partir de la mezcla de reacción mediante aislamiento ordinario del producto mediante separación líquido-líquido, cromatografía en columna o cristalización mediante la adición de un disolvente pobre a la mezcla de reacción.

El producto deseado (6) se obtiene en forma de un aceite parduzco que cristaliza en forma de cristales amarillos (0,24 g, 10%).

Punto de fusión: 139,4-141,0°C.

Ejemplo A7: Preparación de Compuesto (20)



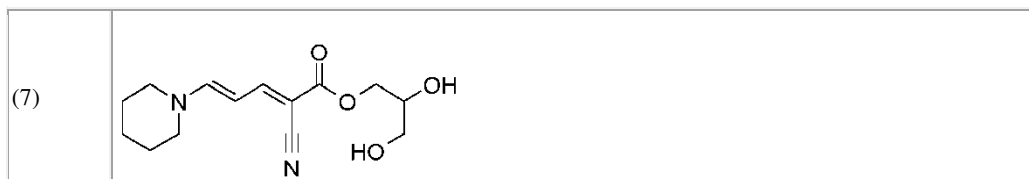
27,84 gramos de piperidina se condensan con 1,1,3,3-tetrametoxipropano en ácido acético, se concentran y se tratan con 56,77 gramos de cianoacetato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metilo en presencia de una base orgánica y un disolvente.

Se utilizan las siguientes combinaciones de base/disolvente:

| Ejemplo | Base | Disolvente |
|--------------|--|--------------------|
| Ejemplo A7.1 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |
| Ejemplo A7.2 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | dimetil acetamida |
| Ejemplo A7.3 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A7.4 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | dimetilsulfóxido |
| Ejemplo A7.5 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |
| Ejemplo A7.6 | piperidina | dimetil acetamida |
| Ejemplo A7.7 | piperidina | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A7.8 | piperidina | dimetilsulfóxido |

Se obtienen 74,74 gramos del compuesto (20) produciendo cristales amarillos.

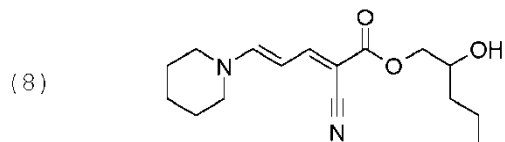
Ejemplo A8: Preparación de Compuesto (7)



Se añaden 70 ml de ácido clorhídrico (1 N) a una solución de 74,74 gramos de compuesto de merocianina (20) en 350 ml de etanol. La mezcla de reacción se agita durante 24 horas a 40°C. Después de añadir agua, el producto se extrae varias veces con acetato de etilo. Las fases orgánicas combinadas se secan con sulfato de sodio, se filtran y se concentran en vacío, produciendo el producto bruto en forma de un aceite pardo.

Después de la cristalización, se producen 34,44 gramos del producto en forma de un polvo amarillo. Punto de fusión: 101°C.

Ejemplo A9: Preparación del compuesto de (8)



236,72 gramos de piperidina se condensan con 1,1,3,3-tetrametoxipropano en ácido acético, se concentran y se tratan con 217,24 gramos de cianoacetato de 1-(2-hidroxi)pentilo en presencia de una base orgánica y un disolvente.

Se utilizan las siguientes combinaciones de base/disolvente:

5

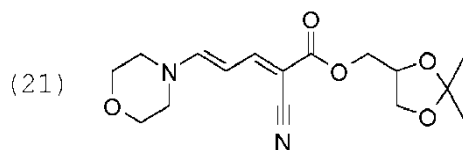
| Ejemplo | Base | Disolvente |
|--------------|--|--------------------|
| Ejemplo A9.1 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |
| Ejemplo A9.2 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetil acetamida |
| Ejemplo A9.3 | piperidina | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A9.4 | piperidina | dimetilsulfóxido |
| Ejemplo A9.5 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |
| Ejemplo A9.6 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetil acetamida |
| Ejemplo A9.7 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A9.8 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilsulfóxido |

Se obtienen 500 gramos del producto bruto (109) produciendo un aceite pardo oscuro.

Después de cromatografía en columna (gel de sílice, eluyente: tolueno/acetato de etilo) y cristalización, se obtienen 53,09 gramos (23%) del producto deseado, produciendo cristales amarillos.
Punto de fusión: 130°C.

10

Ejemplo A10: Preparación de Compuesto (21)



15

1,81 gramos de morfolina se tratan con 1,1,3,3-tetrametoxipropano en ácido acético, se concentran y se tratan con 1,89 gramos de cianoacetato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metilo en presencia de una base orgánica y un disolvente.

Se utilizan las siguientes combinaciones de base/disolvente:

20

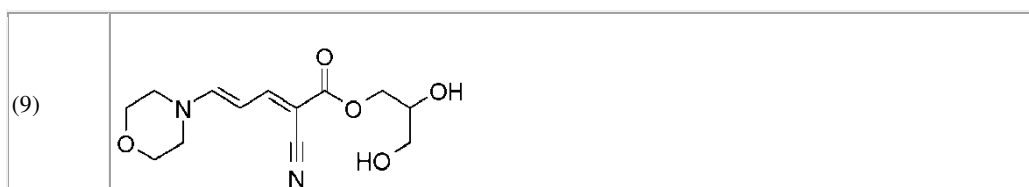
| Ejemplo | Base | Disolvente |
|---------------|--|--------------------|
| Ejemplo A10.1 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |
| Ejemplo A10.2 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetil acetamida |
| Ejemplo A10.3 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A10.4 | morfolina | dimetilsulfóxido |
| Ejemplo A10.5 | morfolina | dimetilformamida |
| Ejemplo A10.6 | morfolina | dimetil acetamida |
| Ejemplo A10.7 | metilato de sodio | isopropanol |
| Ejemplo A10.8 | metilato de sodio | dimetilsulfóxido |

Se obtienen 2,99 gramos del producto bruto (110) produciendo un aceite pardo oscuro.

Después de cromatografía en columna (gel de sílice, eluyente: tolueno/acetato de etilo) y cristalización, se obtienen 1,17 gramos (50%) del compuesto (110), produciendo cristales amarillentos.

25

Ejemplo A11: Preparación del compuesto (9)

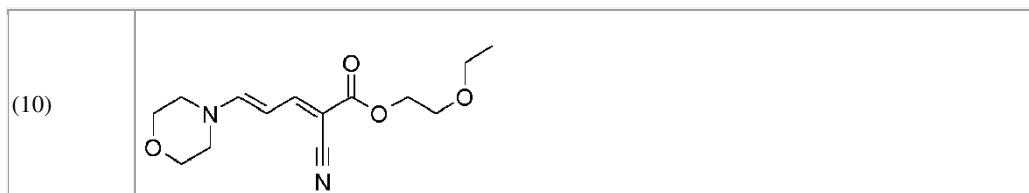


Se añaden 1 ml de ácido clorhídrico (1 N) a una solución de 1,17 gramos de compuesto de merocianina (21) en 5 ml de etanol. La mezcla de reacción se agita durante 16 horas a temperatura ambiente.

- 5 El producto se separa por filtración y se lava con pequeñas cantidades de etanol y agua. Después de secar en vacío, se producen 0,36 gramos del producto en forma de un polvo amarillento.
Punto de fusión: 144,5-146,0°C.

Ejemplo A12: Preparación del compuesto (10)

10



83,40 gramos de morfolina se condensan con 1,1,3,3-tetrametoxipropano en ácido acético y se tratan con 47,15 gramos de cianoacetato de 2-etoxietilo en presencia de la base orgánica y un disolvente.

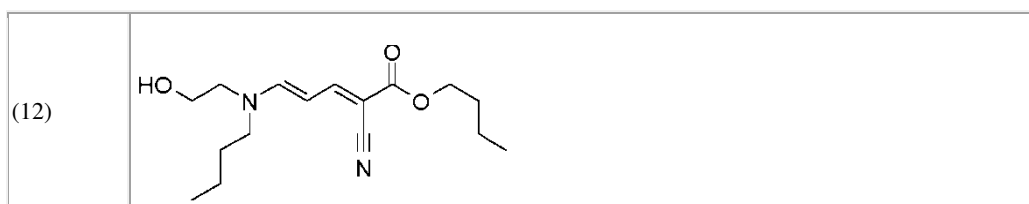
- 15 Se utilizan las siguientes combinaciones de base/disolvente:

| Ejemplo | Base | Disolvente |
|---------------|--|--------------------|
| Ejemplo A12.1 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |
| Ejemplo A12.2 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | dimetil acetamida |
| Ejemplo A12.3 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A12.4 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | dimetilsulfóxido |
| Ejemplo A12.5 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |
| Ejemplo A12.6 | morfolina | dimetil acetamida |
| Ejemplo A12.7 | morfolina | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A12.8 | metilato de sodio | dimetilsulfóxido |

Se obtienen 32,58 gramos del compuesto (10) produciendo cristales amarillos.
Punto de fusión: 81,5°C.

20

Ejemplo A13: Preparación del compuesto (12)

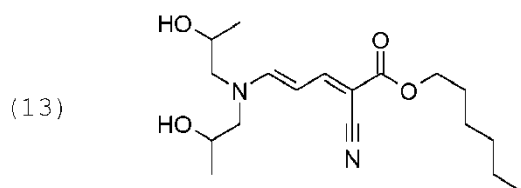


- 25 El compuesto de merocianina (12) se sintetiza de acuerdo con un método descrito en las páginas 367-371 en Synthetic Communications Vol. 33, N° 3, 2003.

Utilizando 113,00 gramos de etil-2-hidroxietilaminoacroleína y 102,47 gramos de cianoacetato de n-butilo se obtienen 123,46 gramos del producto bruto que produce un aceite pardo.

- 30 Después de la cristalización, se obtienen 23,29 g del producto produciendo cristales amarillentos.
Punto de fusión: 78,0°C.

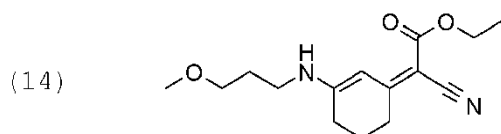
Ejemplo A14: Preparación del compuesto (13)



El compuesto de merocianina (13) se sintetiza de acuerdo con la síntesis de merocianina 12, produciendo el producto deseado en forma de un aceite parduzco. 1H-RMN (CDCl3):

5 $\delta = 7,73$ (1H, d), 7,24 (1H, d), 5,5 (1H, t), 4,07-4,33 (5H, m), 3,44-3,55 (2H, m), 3,16-3,26 (2H, m), 1,67 (2H, m), 1,22-1,45 (12H, m), 0,9 (3H, m).

Ejemplo A15: Preparación del compuesto (14)



122,23 gramos de 3-[(3-metoxipropil)amino]-2-ciclohexen-1-ona se alquilan con dimetilsulfato o, alternativamente, con dietilsulfato y se tratan con 75,45 gramos de cianoacetato de etilo en proporciones aproximadamente equimolares en presencia de una base y opcionalmente un disolvente.

Se utilizan las siguientes combinaciones de base/disolvente:

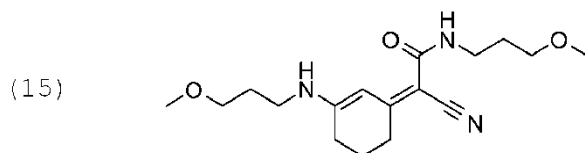
| Ejemplo | Base | Disolvente |
|---------------|--|-----------------------|
| Ejemplo A15.1 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetil acetamida |
| Ejemplo A15.2 | trietilamina | isopropanol |
| Ejemplo A15.3 | 3-metoxipropilamina | isopropanol |
| Ejemplo A15.4 | 3-metoxipropilamina | alcohol terc.-amílico |
| Ejemplo A15.5 | 3-metoxipropilamina | tolueno |
| Ejemplo A15.6 | 3-metoxipropilamina | dimetilformamida |
| Ejemplo A15.7 | 3-metoxipropilamina | sin disolvente |
| Ejemplo A15.8 | N-morfolina | isopropanol |

La compleción de la reacción de alquilación se puede controlar, por ejemplo, mediante métodos de TLC, GC o HPLC.

Se obtienen 162,30 gramos del producto bruto (115) produciendo un aceite pardo.

Después de la cristalización, se obtiene el producto produciendo cristales amarillentos.
Punto de fusión: 92,7°C.

Ejemplo A16: Preparación del compuesto (15)



101,00 gramos de 3-[(3-metoxipropil)amino]-2-ciclohexen-1-ona se alquilan con dimetilsulfato o, alternativamente, con dietilsulfato y se tratan con 86,00 gramos de 2-ciano-N-(3-metoxi-propil)-acetamida en proporciones aproximadamente equimolares en presencia de una base y, opcionalmente, un disolvente.

Se utilizan las siguientes combinaciones de base/disolvente:

| Ejemplo | Base | Disolvente |
|---------------|--|-------------------|
| Ejemplo A16.1 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetil acetamida |
| Ejemplo A16.2 | trietilamina | isopropanol |

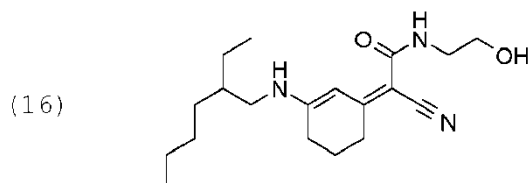
| Ejemplo | Base | Disolvente |
|---------------|---------------------|-----------------------|
| Ejemplo A16.3 | 3-metoxipropilamina | isopropanol |
| Ejemplo A16.4 | 3-metoxipropilamina | alcohol terc.-amílico |
| Ejemplo A16.5 | 3-metoxipropilamina | tolueno |
| Ejemplo A16.6 | 3-metoxipropilamina | dimetilformamida |
| Ejemplo A16.7 | 3-metoxipropilamina | sin disolvente |

Se obtiene el producto bruto (15) produciendo un aceite pardo oscuro.

- 5 Después de cromatografía en columna de gel de sílice (eluyente: tolueno/metanol 99:1) se obtienen 81,8 gramos del producto, produciendo cristales amarillentos.
Punto de fusión: 84,7-85,3°C.

Ejemplo A17: Preparación del compuesto (16)

10



111,0 gramos de 3-[(2-ethylhexil)amino]-2-ciclohexen-1-ona se alquilan con dimetilsulfato o, alternativamente, con dietilsulfato y luego se tratan con 64,10 gramos de 2-ciano-N-(2-hidroxi-etil)-acetamida en presencia de una base y, opcionalmente, un disolvente.

15

Se utilizan las siguientes combinaciones de base/disolvente:

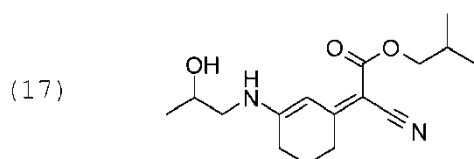
| Ejemplo. | Base | Disolvente |
|---------------|--|-----------------------|
| Ejemplo A17.1 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetil acetamida |
| Ejemplo A17.2 | trietilamina | isopropanol |
| Ejemplo A17.3 | etanolamina | isopropanol |
| Ejemplo A17.4 | 2-etilhexilamina | alcohol terc.-amílico |
| Ejemplo A17.5 | etanolamina | tolueno |
| Ejemplo A17.6 | etanolamina | dimetilformamida |
| Ejemplo A17.7 | etanolamina | sin disolvente |

- 20 La temperatura de reacción está entre 60 y 120°C.

Se obtiene el producto bruto produciendo cristales parduzcos.

- 25 Después de la recristalización, se obtienen 97 gramos del producto produciendo cristales amarillentos. Punto de fusión: 117-119°C.

Ejemplo A18: Preparación del compuesto (17)



30

100,56 gramos de 3-[(2-hidroxiopropil)amino]-2-ciclohexen-1-ona se alquilan con dimetilsulfato o, alternativamente, con dietilsulfato y se tratan con 84,70 gramos de cianoacetato de etilo en presencia de una base y opcionalmente un disolvente.

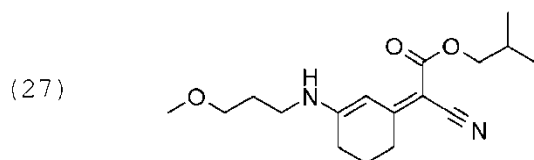
- 35 Se utilizan las siguientes combinaciones de base/disolvente:

| Ejemplo | Base | Disolvente |
|---------------|--|-----------------------|
| Ejemplo A18.1 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetil acetamida |
| Ejemplo A18.2 | trietilamina | isopropanol |
| Ejemplo A18.3 | 1-amino-2-propanol | isopropanol |
| Ejemplo A18.4 | N-metilmorfolina | alcohol terc.-amflico |
| Ejemplo A18.5 | 1-amino-2-propanol | tolueno |
| Ejemplo A18.6 | 1-amino-2-propanol | dimetilformamida |
| Ejemplo A18.7 | 1-amino-2-propanol | sin disolvente |

Se obtienen 15,97 gramos del producto bruto (17) produciendo un aceite pardo oscuro.

5 Después de cromatografía en gel de sílice (eluyente: hexano/acetato de etilo) se obtienen 45,67 gramos del producto, produciendo cristales amarillentos. Punto de fusión: 106,7°C.

Ejemplo A19: Preparación del compuesto (27)



10 13,09 gramos de 3-[(3-hidroxipropil)amino]-2-ciclohexen-1-ona se alquilan con dimetilsulfato o, alternativamente, con dietilsulfato y se tratan con 10,12 gramos de cianoacetato de isobutilo en presencia de una base y opcionalmente un disolvente.

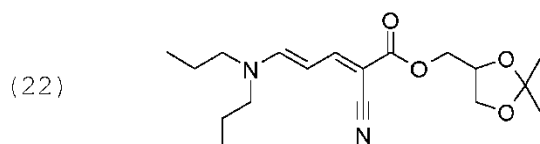
15 Se utilizan las siguientes combinaciones de base/disolvente:

| Ejemplo | Base | Disolvente |
|---------------|--|-----------------------|
| Ejemplo A19.1 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetil acetamida |
| Ejemplo A19.2 | trietilamina | isopropanol |
| Ejemplo A19.3 | 3-metoxipropilamina | isopropanol |
| Ejemplo A19.4 | N-metilmorfolina | alcohol terc.-amflico |
| Ejemplo A19.5 | 3-metoxipropilamina | tolueno |
| Ejemplo A19.6 | 3-metoxipropilamina | dimetilformamida |
| Ejemplo A19.7 | 3-metoxipropilamina | sin disolvente |

Se obtienen 15,97 gramos del producto bruto (27) produciendo un aceite pardo oscuro.

20 Después de cromatografía en gel de sílice (eluyente: tolueno/acetona) se obtienen 13,46 gramos del producto, produciendo cristales amarillentos. Punto de fusión: 96,3°C.

Ejemplo A20: Preparación del compuesto (22)



25 222,62 gramos de piperidina se condensan con 1,1,3,3-tetrametoxipropano en ácido acético y se tratan con 200,13 gramos de cianoacetato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metilo en presencia de una base orgánica y un disolvente tal como se describe en la página 4 del documento US2003/0181483A1.

30 Se utilizan las siguientes combinaciones de base/disolvente:

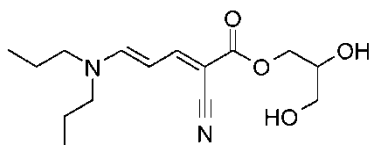
| Ejemplo | Base | Disolvente |
|---------------|--|--------------------|
| Ejemplo A20.1 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |
| Ejemplo A20.2 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | dimetil acetamida |
| Ejemplo A20.3 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A20.4 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | dimetilsulfóxido |
| Ejemplo A20.5 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |
| Ejemplo A20.6 | dipropilamina | dimetil acetamida |
| Ejemplo A20.7 | metilato de sodio | 1,2-dimetoxietano |
| Ejemplo A20.8 | N-metilmorfolina | dimetilsulfóxido |

Se obtienen 327 gramos del producto bruto (22) produciendo un aceite pardo.

Ejemplo A21: Preparación del compuesto (23)

5

(23)



Se añaden 317 ml de ácido clorhídrico (1 N) a una solución de 327 gramos de compuesto de merocianina bruto (22) en 990 ml de etanol.

10

La mezcla de reacción se agita durante 16 horas a temperatura ambiente.

Después de eliminar el etanol en vacío, la masa de reacción se recogió en agua y el producto se extrajo varias veces con acetato de etilo.

15

Las fases orgánicas recogidas se concentran en vacío.

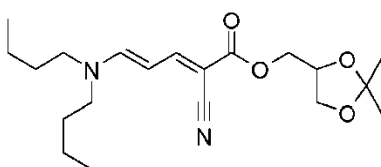
Después de cromatografía en columna de gel de sílice (eluyente: tolueno/acetato de etilo) y cristalización se obtienen 70 gramos del producto deseado, produciendo cristales amarillentos.

20

Punto de fusión: 73°C.

Ejemplo A22: Preparación del compuesto (24)

(24)



25

66,43 gramos de dibutilamina se condensan con 1,1,3,3-tetrametoxipropano en ácido acético y se tratan con 46,81 gramos de cianoacetato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metilo en presencia de una base orgánica y un disolvente.

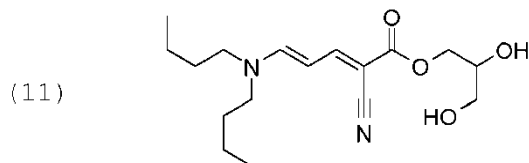
Se utilizan las siguientes combinaciones de base/disolvente:

30

| Ejemplo | Base | Disolvente |
|---------------|--|--------------------|
| Ejemplo A22.1 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |
| Ejemplo A22.2 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | dimetil acetamida |
| Ejemplo A22.3 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A22.4 | DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) | dimetilsulfóxido |
| Ejemplo A22.5 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetilformamida |
| Ejemplo A22.6 | dibutilamina | dimetil acetamida |
| Ejemplo A22.7 | N-metilmorfolina | 1-metilpirrolidona |
| Ejemplo A22.8 | metilato de sodio | dimetilsulfóxido |

Se obtienen 82,49 gramos del producto bruto (24) produciendo un aceite negro.

Ejemplo A23: Preparación del compuesto (11)



5

Se añaden 80 ml de ácido clorhídrico (1 N) a una solución de 82,5 gramos de compuesto de merocianina bruto (24) en 250 ml de etanol. La mezcla de reacción se agita durante 16 horas a temperatura ambiente. Después de eliminar el etanol en vacío, la masa de reacción se recoge en agua y el producto se extrae varias veces con acetato de etilo.

10

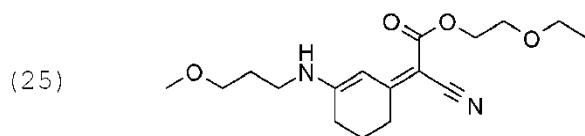
Las fases orgánicas recogidas se concentran en vacío.

Después de cromatografía en gel de sílice (eluyente: tolueno/acetona) se obtienen 37,85 gramos del producto deseado, produciendo un aceite parduzco.

15

HPLC (210 nm): 99,3 A-%. 1H-RMN (CDCl₃): δ = 7,8 (1H, d), 7,2 (1H, d), 5,6 (1H, t), 4,27 (2H, m), 3,98 (1H, m), 3,5-3,7 (2H, m), 3,25-3,33 (4H, m), 3,00 (2H, s), 1,61 (4H, m), 1,35 (4H, m), 0,96 (6H, m).

Ejemplo A24: Preparación del compuesto (25)



20

148,4 gramos de 3-[(3-metoxipropil)amino]-2-ciclohexen-1-ona se alquilan con dimetilsulfato o, alternativamente, con dietilsulfato y se tratan con 130,00 gramos de cianoacetato de 2-etoxietilo en presencia de una base y un disolvente.

25 Se utilizan las siguientes combinaciones de base/disolvente:

| Ejemplo | Base | Disolvente |
|---------------|--|-----------------------|
| Ejemplo A24.1 | DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) | dimetil acetamida |
| Ejemplo A24.2 | trietilamina | isopropanol |
| Ejemplo A24.3 | 3-metoxipropilamina | isopropanol |
| Ejemplo A24.4 | N-metilmorfolina | alcohol terc.-amflico |
| Ejemplo A24.5 | 3-metoxipropilamina | tolueno |
| Ejemplo A24.6 | 3-metoxipropilamina | dimetilformamida |
| Ejemplo A24.7 | 3-metoxipropilamina | sin disolvente |

Propiedades de Protección UV

30 Las propiedades de protección UV de los derivados de merocianina se investigan midiendo sus espectros UV en etanol. En la siguiente Tabla se enumeran los máximos de absorción investigados (λ máx) junto con los correspondientes valores de A^{1%}_{1cm}.

| Comp. N° | Máximo de absorción | |
|----------|---------------------|--------------------------------|
| | λmáx | A ^{1%} _{1cm} |
| (1) | 380 | 2283 |
| (2) | 380 | 2046 |
| (3) | 380 | 1965 |
| (4) | 381 | 2568 |
| (5) | 381 | 2252 |
| (6) | 380 | 2530 |
| (7) | 381 | 2467 |

| Comp. N° | Máximo de absorción | |
|----------|------------------------|------------------------|
| | $\lambda_{\text{máx}}$ | $A^{1\%}_{1\text{cm}}$ |
| (9) | 380 | 2414 |
| (12) | 381 | 2235 |
| (14) | 385 | 2207 |
| (15) | 385 | 1644 |
| (16) | 386 | 1618 |
| (17) | 385 | 2083 |
| (18) | 385 | 2036 |
| (23) | 381 | 2230 |
| (25) | 385 | 1947 |

Todos los compuestos de merocianina de acuerdo con la presente invención poseen propiedades de protección extraordinariamente altas en la región UV, como se indica por los valores de $A^{1\%}_{1\text{cm}}$ cm por encima de 1500.

5 **B. Ejemplos de formulaciones cosméticas**

Ejemplos 1-3 : Emulsiones de O/W

| Ingredientes | 1 | 2 | 3 |
|--|-------------|-------------|-------------|
| Caprilil glicol | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Copolímero de Triglicéridos Caprílico/Cáprico y Acrilatos de Sodio (Luvigel EM -BASF) | 3 | 3 | 3 |
| Trietanolamina | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Salicilato de etilhexilo | 5 | 5 | 5 |
| Drometrisol trisiloxano | 2 | 2 | 2 |
| Lauril Carbamato de Inulina (Inutec SPI - ORAFTI) | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| Ciclohexasiloxano | 2 | 2 | 2 |
| Glicerol | 5 | 5 | 5 |
| Propilenglicol | 10 | 10 | 10 |
| Benzoato de Alquilo C ₁₂ -C ₁₅ (Finsolv TN - INNOSPEC ACTIVE CHEMICAL) | 7 | 7 | 7 |
| Octocrileno | 7 | 7 | 7 |
| Butil metoxidibenzoilmetano | 3 | 3 | 3 |
| Compuesto de merocianina (4) | 2 | | |
| Compuesto de merocianina (15) | - | 2 | - |
| Compuesto de merocianina (14) | - | - | 3 |
| Ácido Tereftalilideno Dialcanfor Sulfónico | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Conservante | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| EDTA disódico | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Agua | c.s. 100 | c.s. 100 | c.s. 100 |

10 **Ejemplos 4-5 : Emulsiones de W/O**

| Ingredientes | 4 | 5 |
|---|-----|-----|
| Lauroil sarcosinato de isopropilo (Eldew SL-205 - Ajinomoto U.S.A., Inc.) | 3 | 3 |
| Trietanolamina | 0,9 | 0,9 |
| Drometrisol trisiloxano | 7 | 7 |
| Cera sintética (Cirebelle 303 - SASOL) | 2 | 2 |

ES 2 875 020 T3

| Ingredientes | 4 | 5 |
|---|-------------|-------------|
| Ciclohexasiloxano | 7 | 7 |
| Glicerol | 5 | 5 |
| Dimeticona | 8 | 8 |
| Benzoato de Alquilo C ₁₂ -C ₁₅ (Finsolv TN - INNOSPEC ACTIVE CHEMICAL) | 5 | 5 |
| Octocrileno | 7 | 7 |
| Butil metoxidibenzoilmetano | 3 | 3 |
| Ácido Tereftalilideno Dialcanfor Sulfónico | 0,5 | 0,5 |
| Conservantes | 0,8 | 0,8 |
| EDTA disódico | 0,2 | 0,2 |
| Compuesto de merocianina (25) | 3 | - |
| Compuesto de merocianina (27) | | 3 |
| Polímero cruzado de dimeticona/PEG-10/15 (KSG-210 - Shin-Etsu Chemical Co.) | 4,2 | 4,2 |
| Polímero cruzado de Dimeticona (Dow Corning 9041 Mezcla de Elastómeros de Silicona - Dow Corning Corporation) | 0,2 | 0,2 |
| Poliisobuteno Hidrogenado | 5 | 5 |
| Octenil succinato de Almidón de Aluminio (Dry-Flo Pure - AkzoNobel Global Personal Care) | 2 | 2 |
| Agua | c.s. 100 | c.s. 100 |

Ejemplos 6-8:

| Fase | Ingredientes | 6 | 7 | 8 |
|-------------|--|--------------|--------------|--------------|
| A | Glicerol | 5 | 5 | 5 |
| | EDTA | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| | CETIL FOSFATO DE POTASIO | 1 | 1 | 1 |
| | Agua Desionizada | c.s.p 100 | c.s.p 100 | c.s.p 100 |
| | Trietanolamina | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| | Conservantes | 1,2 | 1,2 | 1,2 |
| B1 | BENZOATO DE FENETILO (y) ÁCIDO BENZOICO | 30 | 30 | 30 |
| | Conservantes | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| | ÁCIDO ESTEÁRICO | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| | ESTEARATO DE GLICERIL (y) ESTEARATO DE PEG-100 | 1 | 1 | 1 |
| | Alcohol cetílico | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| | Alcohol cetílico y cetearil glucósido | 2 | 2 | 2 |
| | POLIDIMETILSILOXANO (VISCOSIDAD: 350 CST) | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| | TRIETANOLAMINA | 0,45 | 0,45 | 0,45 |
| | Compuesto de merocianina 4 | 2 | 0 | 0 |
| | Compuesto de merocianina 14 | 0 | 2 | 0 |
| | Compuesto de merocianina 15 | 0 | 0 | 2 |
| B2 | Isohexadecano | 1 | 1 | 1 |
| | POLÍMERO CRUZADO DE ACRILATOS/ACRILATO DE ALQUILO C10-30 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| | Goma xantano | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| | Ciclopentadimetilsiloxano | 5 | 5 | 5 |

Se ha evaluado la eficacia de protección UV de estas composiciones.

Protocolo de emulsificación:

Las Fases A y B acuosa y oleosa se preparan mezclando los materiales brutos con agitación a 80°C; las soluciones obtenidas son macroscópicamente homogéneas. Las emulsiones se preparan mediante la introducción lenta de la fase oleosa B1 en la fase acuosa bajo cizallamiento utilizando un homogeneizador Moritz de rotor/estator a la velocidad de rotación de 4000 RPM durante 15 minutos. La temperatura de la emulsión se reduce luego de 80°C a 40°C bajo agitación. A continuación, se introduce la fase oleosa B2 en la emulsión con bajo cizallamiento. La emulsión se enfría a temperatura ambiente con bajo cizallamiento. La emulsión se caracteriza por gotitas cuyo tamaño está entre 1 µm y 10 µm

Protocolo de evaluación in vitro de la eficacia de la protección UV

El Oscurecimiento de Pigmentación Persistente (PPD) se determina utilizando el método in vitro descrito por B. L. Diffey en el artículo J. Soc. Cosmet. Chem. 40, 127-133, (1989) para el factor de protección solar (SPF). Las mediciones se llevan a cabo utilizando un espectrofotómetro Labsphere UV-1000S. Las fórmulas se aplican sobre una placa rugosa de PPMA, para obtener una película homogénea a razón de 1 mg/cm².

Resultados

TABLA I

| Ejemplos | Ejemplo 6 | Ejemplo 7 | Ejemplo 8 |
|--------------|-------------|-------------|------------|
| PPD in vitro | 6,3 +/- 0,3 | 4,6 +/- 0,2 | 5,2 +/-0,5 |

Ejemplo 9:

| Fase | Ingredientes | 9 |
|------|---|-----------|
| A | Glicerol | 5 |
| | EDTA | 0,1 |
| | CETIL FOSFATO DE POTASIO | 1 |
| | Agua Desionizada | c.s.p 100 |
| | Trietanolamina | 0,3 |
| | Conservantes | 1,2 |
| B1 | BENZOATO DE FENETILO (y) ÁCIDO BENZOICO | 30 |
| | Conservantes | 0,25 |
| | ÁCIDO ESTEÁRICO | 1,5 |

| | | |
|---|--|-----|
| ESTEARATO DE GLICERILO (y) ESTEARATO DE PEG-100 | 1 | |
| Alcohol cetílico | 0,5 | |
| Alcohol cetílico y cetearil glucósido | 2 | |
| POLIDIMETILSILOXANO (VISCOSIDAD: 350 CST) | 0,5 | |
| TRIETANOLAMINA | 0,45 | |
| 4-Terc.-butil-4'-metoxidiobenzoil metano | 2 | |
| Compuesto de merocianina 4 | 1 | |
| B2 | Isohexadecano | 1 |
| | POLÍMERO CRUZADO DE ACRILATOS/ACRILATO DE ALQUILO C10-30 | 0,2 |
| | Goma xantano | 0,2 |
| | Ciclopentadimetilsiloxano | 5 |

Protocolo de evaluación de la fotoestabilidad de los filtros UV

Se midió el porcentaje de cantidad residual de cada uno de los filtros UV (compuesto de merocianina y compuesto de dibenzoilmetano) provocado por la exposición a un simulador solar de una fórmula extendida en una película que tiene un espesor de aproximadamente 20 µm.

La evaluación se realizó mediante análisis HPLC de cada uno de los filtros UV en una solución después de la extracción de la película, comparando muestras expuestas y no expuestas.

MATERIAL Y MÉTODO:

5 Simulador solar : Aparato Oriol 1000W equipado con salida de 4 pulgadas (10,16 cm), un filtro 81017 y un espejo dicróico. Las muestras se expusieron en posición horizontal.

10 Medidor de UV : Aparato OSRAM CENTRA equipado con dos cabezales de lectura, uno para la radiación UVA y otro para la radiación UVB.

El simulador y el medidor de UV se calibran juntos anualmente mediante espectrorradiometría.

15 Las mediciones de exposición se realizaron al principio y al final de la exposición colocando los cabezales de lectura en la posición de la muestra.

La exposición a los rayos UV se caracterizó por:

- un flujo de UVB de 0,35 - 0,45 mW/cm²
- un flujo de UVA, 16 - 18 mW/cm².

20 Cada una de las cantidades residuales de cada uno de los filtros UV se midió mediante cromatografía HPLC con un sensor que tenía barras de diodos.

25 Cada una de las cantidades residuales de cada uno de los filtros UV se midió mediante cromatografía HPLC con un sensor que tenía barras de diodos.

Ensayos de fotoestabilidad

30 Aproximadamente 20 mg de la composición se extienden sobre la superficie de un disco de sílice fundido rugoso.

Se expusieron 3 películas de composición al simulador solar y se utilizaron otras 3 películas como control.

35 Las muestras se expusieron 3 por 3 a la luz del simulador durante un tiempo suficiente entregando una dosis de UVA de 42 J/cm².

Al final de la exposición, el disco se introdujo en un recipiente de 600 ml con 10 ml de disolvente apropiado (es decir, generalmente etanol). El disco y el cuenco se colocaron luego durante 5 minutos en un tanque ultrasónico.

A continuación, las soluciones se transfirieron a botellas apropiadas compatibles con el cromatógrafo HPLC.

40 **Resultados**

TABLA II

| Mediciones de Fotoestabilidad | Ejemplo 9 |
|---|-----------|
| % de compuesto de merocianina residual 4 después de exposición a los rayos UV | 85 |
| % de avobenzona residual después de exposición a los rayos UV | 91 |

45 Se observó que, en la composición 9, la fotoestabilidad del compuesto de merocianina de la invención y la fotoestabilidad del dibenzoilmetano son ambas satisfactorias.

Ensayos de estabilidad de los compuestos 15 y 25

La estabilidad química de los compuestos se puede evaluar en una solución de agua / etanol 1/1 con compuestos solubilizados al 0,5%.

50 Estas soluciones podrían acidificarse para comprobar también la estabilidad frente a medios ácidos, por ejemplo, HCl 0,1 M en agua / etanol / isopropanol 50/40/10 (v/v/v).

Una vez preparada la solución, se coloca en un horno a 45°C durante 2 meses para la estabilidad y durante 1 h a 60°C para el estrés ácido. Luego, la solución se divide en partes alícuotas (0,005% p/v en H₂O/ACN 50/50) para el análisis de cromatografía líquida para verificar la desaparición o no.

55 Materiales y métodos:

UPLC Acquity (Waters) con detector de matriz de diodos eλ (Waters).

Columna : Acquity HSS T3 (Waters), longitud : 50 mm, diámetro interior : 2,1 mm, diámetro de partículas 1,8 μm. Fase móvil A = acetato de amonio 20 mM, B = Acetonitrilo.

60 Gradiente lineal t (minutos)

ES 2 875 020 T3

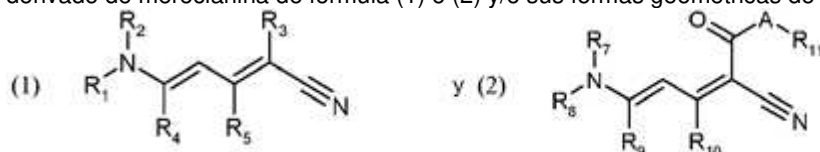
| | | | |
|-------------------------------------|-------------------|----|----|
| % A | % B | | |
| | 0 | 95 | 05 |
| | 5 | 05 | 95 |
| | 8 | 05 | 95 |
| | 8,5 | 95 | 05 |
| | 10 | 95 | 05 |
| Caudal : | 0.5 mL/min | | |
| T : | 20°C | | |
| Detección a UV 383 nm | | | |
| Análisis : | Inyección de 1 uL | | |
| Tiempo de elución del compuesto 25: | 2,56 min | | |
| Tiempo de elución del compuesto 15: | 2,11 min | | |
| Estabilidad en medios ácidos | | | |

| Compuestos | Estabilidad al almacenamiento 2 meses 45°C | Estabilidad en medios ácidos 1 h 60°C |
|------------|--|---------------------------------------|
| 15 | Sin pérdida | Pérdida del 100% |
| 25 | Sin pérdida | Pérdida del 4% |

Estos resultados demuestran la superioridad del compuesto 25 frente al 15.

REIVINDICACIONES

1. Composición cosmética y/o dermatológica que comprende en un medio fisiológicamente aceptable al menos un derivado de merocianina de fórmula (1) o (2) y/o sus formas geométricas de isómeros E/E, E/Z o Z/Z:



- 5 en donde
- R₁ y R₂, independientemente entre sí, son hidrógeno; alquilo C₁-C₂₂, alquenilo C₂-C₂₂, alquinilo C₂-C₂₂, que están opcionalmente sustituidos con al menos un hidroxilo; o R₁ y R₂, junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza, forman un anillo -(CH₂)_n que está opcionalmente interrumpido por -O- o por -NH-;
- 10 R₃ es un grupo -(C=O)OR₆; o un grupo -(CO)NHR₆;
- R₆ es alquilo C₁-C₂₂, alquenilo C₂-C₂₂, alquinilo C₂-C₂₂, cicloalquilo C₃-C₂₂ o cicloalquenilo C₃-C₂₂, que está opcionalmente sustituido con uno o más de un OH;
- R₄ y R₅ son hidrógeno; o R₄ y R₅ forman un anillo -(CH₂)_n, que está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₄ y/o que está interrumpido por uno o más de un -O- o por -NH-;
- 15 n es un número de 2 a 7;
- R₇ y R₈, independientemente entre sí, son hidrógeno; alquilo C₁-C₂₂, alquenilo C₂-C₂₂, alquinilo C₂-C₂₂ que está opcionalmente interrumpido por uno o más de un O y/o sustituido con uno o más de un OH, cicloalquilo C₃-C₂₂ o cicloalquenilo C₃-C₂₂, en donde dicho cicloalquilo C₃-C₂₂ o cicloalquenilo C₃-C₂₂ está opcionalmente interrumpido por uno o más de un -O-;
- 20 o R₇ y R₈, junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza, forman un anillo -(CH₂)_n que está opcionalmente interrumpido por uno o más de un -O-;
- R₉ and R₁₀ son hidrógeno; o R₉ y R₁₀ forman un anillo -(CH₂)_n, que está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₄ y/o que está interrumpido por -O- o por -NH-;
- A es -O-; o -NH-;
- 25 R₁₁ es alquilo C₁-C₂₂, alquenilo C₂-C₂₂, alquinilo C₂-C₂₂, cicloalquilo C₃-C₂₂ o cicloalquenilo C₃-C₂₂, que está opcionalmente interrumpido por uno o más de un O; o alquilo C₁-C₂₂ o alquenilo C₂-C₂₂ que está sustituido con cicloalquilo C₃-C₂₂ o cicloalquenilo C₃-C₂₂, en donde dicho cicloalquilo C₃-C₂₂ o cicloalquenilo C₃-C₂₂ está opcionalmente interrumpido por uno o más de un -O-;
- con la condición de que
- 30 (I) al menos uno de R₁, R₂ y R₆ esté sustituido con hidroxilo;
- (II) si uno de R₁ es hidroxietilo, R₂ no es hidrógeno, metilo o etilo o hidroxietilo; y si R₁ es hidrógeno, R₂ no es 1-hidroxil-3-metil-but-2-ilo;
- (III) si R₆ está sustituido con uno o más de un OH; uno de R₁ y R₂ es alquilo C₄-C₂₂; o R₁ y R₂, junto con el nitrógeno de enlace forman un radical piperidilo o morfolinilo;
- 35 (IV) al menos uno de R₇ y R₈, o R₁₁ está interrumpido por uno o más de un -O-; y
- (V) dicha composición no es una composición que comprenda al menos un derivado de dibenzoilmetano y al menos una cianomerocianina elegida de 2-ciano-5-(4-morfolinil)-pentadienoato de metilo y sus formas isoméricas geométricas ZZ, EE y EZ.

- 40 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en las fórmulas (1) y (2):
- R₁ y R₂, independientemente entre sí, son hidrógeno; alquilo C₁-C₂₂, alquenilo C₂-C₂₂, alquinilo C₂-C₂₂, que están opcionalmente sustituidos con al menos un hidroxilo; o R₁ y R₂, junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza, forman un anillo -(CH₂)_n que está opcionalmente interrumpido por -O- o por -NH-;
- 45 R₃ es un grupo -(C=O)OR₆; o un grupo -(CO)NHR₆;
- R₆ es alquilo C₁-C₂₂, alquenilo C₂-C₂₂, alquinilo C₂-C₂₂, cicloalquilo C₃-C₂₂ o cicloalquenilo C₃-C₂₂, que está opcionalmente sustituido con uno o más de un OH;
- R₄ y R₅ son hidrógeno; o R₄ y R₅ forman un anillo -(CH₂)_n, que está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₄ y/o que está interrumpido por -O- o por -NH-;
- 50 n es un número de 2 a 7;
- R₇ y R₈, independientemente entre sí, son hidrógeno; alquilo C₁-C₂₂, alquenilo C₂-C₂₂, alquinilo C₂-C₂₂, que están opcionalmente interrumpidos por uno o más de un O y/o están sustituidos con uno o más de un OH; o
- R₇ y R₈, junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza, forman un anillo -(CH₂)_n que está opcionalmente interrumpido por uno o más de un -O-;
- R₉ y R₁₀ son hidrógeno; o R₉ y R₁₀ forman un anillo -(CH₂)_n, que está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₄ y/o que está interrumpido por -O- o por -NH-;
- 55 A es -O-; o -NH-;
- R₁₁ es alquilo C₁-C₂₂, alquenilo C₂-C₂₂, alquinilo C₂-C₂₂, cicloalquilo C₃-C₂₂ o cicloalquenilo C₃-C₂₂, que está opcionalmente interrumpido por uno o más de un O;
- con la condición de que
- 60 (I) al menos uno de R₁, R₂ y R₆ esté sustituido con hidroxilo;

- (II) si uno de R₁ es hidroxietilo, R₂ no es hidrógeno, metilo o etilo o hidroxietilo; y si R₁ es hidrógeno, R₂ no es 1-hidroxi-3-metil-but-2-ilo;
- (III) si R₆ está sustituido con uno o más de un OH; uno de R₁ y R₂ es alquilo C₄-C₂₂; o R₁ y R₂, junto con el nitrógeno de enlace forman un radical piperidilo o morfolinilo;
- 5 (IV) al menos uno de R₇ y R₈, o R₁₁ está interrumpido por uno o más de un -O-; y
 (V) dicha composición no es una composición que comprenda al menos un derivado de dibenzoilmetano y al menos una cianomerocianina elegida de 2-ciano-5-(4-morfolinil)-pentadienoato de metilo y sus formas isoméricas geométricas ZZ, EE y EZ.
- 10 3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde en la fórmula (1):
 R₁ y R₂, independientemente entre sí, son hidrógeno; alquilo C₄-C₁₂ o hidroxi-alquilo C₃-C₁₂; en donde al menos uno de R₁ y R₂ es hidroxi-alquilo C₃-C₁₂; y
 R₃, R₄ y R₅ se definen como en la reivindicación 1.
- 15 4. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde en la fórmula (1):
 R₆ es alquilo C₁-C₁₂, que está opcionalmente sustituido con uno o más de un hidroxilo.
5. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde en la fórmula (1):
 R₆ es alquilo C₁-C₁₂, que está sustituido con uno o más de un hidroxilo;
- 20 uno de R₁ y R₂ es alquilo C₄-C₂₂; o R₁ y R₂, junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza, forman un anillo -(CH₂)_n- que está opcionalmente interrumpido por -O- y/o -NH-; y
 R₄ y R₅ y n se definen como en la reivindicación 1.
- 25 6. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde en la fórmula (2):
 R₁₁ es un radical de fórmula

$$-(\text{CH}_2)_m\text{O}-\text{R}_{12}$$
 en donde
 (1a)
 R₁₂ es alquilo C₁-C₁₂; o alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₆;
- 30 m es un número de 1 a 5; y
 R₇, R₈, R₉, R₁₀ y A se definen como en la reivindicación 1.
7. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde en las fórmula (1) y (2) R₁ y R₂ y R₇ y R₈, respectivamente junto con el átomo de nitrógeno de enlace forman un radical piperidilo o un radical morfolinilo.
- 35 8. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde en la fórmula (1) y (2):
 R₄ y R₅ y R₉ y R₁₀, respectivamente, forman un anillo carbocíclico que contiene 6 átomos de carbono.
- 40 9. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y 7 a 8, en la que los compuestos de fórmula (1) se seleccionan de aquellos en los que
 R₁ y R₂, independientemente entre sí, son hidrógeno; o alquilo C₁-C₂₂; o hidroxi-alquilo C₁-C₂₂; o R₁ y R₂, junto con el átomo de nitrógeno están enlazados entre sí para formar un radical piperidilo o morfolinilo;
 R₃ es un grupo -(C=O)OR₆; o un grupo -(CO)NHR₆;
- 45 R₆ es alquilo C₁-C₂₂, que puede estar sustituido con uno o más de un -OH;
 R₄ y R₅ son hidrógeno; o R₄ y R₅ están enlazados entre sí para formar un anillo carbocíclico que contiene 6 átomos de carbono.
10. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que los compuestos de fórmula (1) se seleccionan de aquellos en los que
- 50 R₁ y R₂, independientemente entre sí, son hidrógeno; o hidroxi- alquilo C₁-C₂₂; en donde al menos uno de R₁ y R₂ es hidroxi-alquilo C₁-C₂₂;
 R₃ es un grupo -(C=O)OR₆; o un grupo -(C=O)NHR₆;
 R₆ es alquilo C₁-C₂₂; y
 R₄ y R₅ son hidrógeno; o R₄ y R₅ están enlazados entre sí para formar un anillo carbocíclico que contiene 6 átomos de carbono.
- 55 11. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los compuestos de fórmula (2) se seleccionan de aquellos en los que
 R₇ y R₈, independientemente entre sí, son hidrógeno o alquilo C₁-C₈, que está opcionalmente interrumpido por uno o más de un -O-;
- 60 A es -O-; o -NH-;
 R₁₁ es alquilo C₁-C₂₂; y
 R₉ y R₁₀ son hidrógeno; o R₉ y R₁₀ están enlazados entre sí para formar un anillo carbocíclico que contiene 6 átomos de carbono.
- 65

12. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los compuestos de fórmula (2) se seleccionan de aquellos en los que

R₇ y R₈, junto con el átomo de nitrógeno, forman un radical morfolinilo o piperidilo;

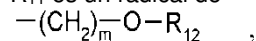
A es -O-; o -NH;

5 R₁₁ es alquilo C₁-C₂₂, que está interrumpido por uno o más de un -O-; y

R₉ y R₁₀ son hidrógeno; o R₉ y R₁₀ están enlazados entre sí para formar un anillo carbocíclico que contiene 6 átomos de carbono.

13. Composición de acuerdo con la reivindicación 12, en la que los compuestos de fórmula (2) se seleccionan de aquellos en los que

R₁₁ es un radical de



en donde

R₁₂ es alquilo C₁-C₄; o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄;

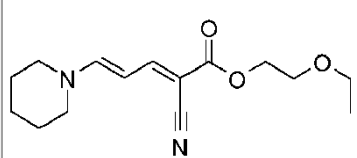
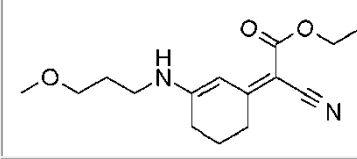
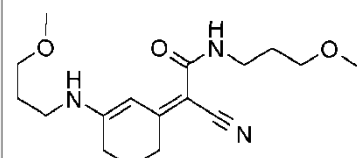
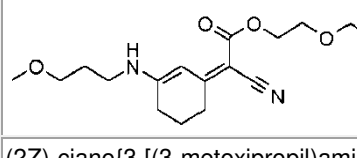
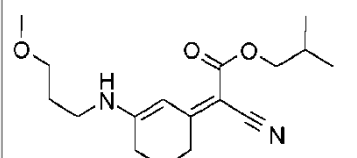
15 m es un número de 1 a 3;

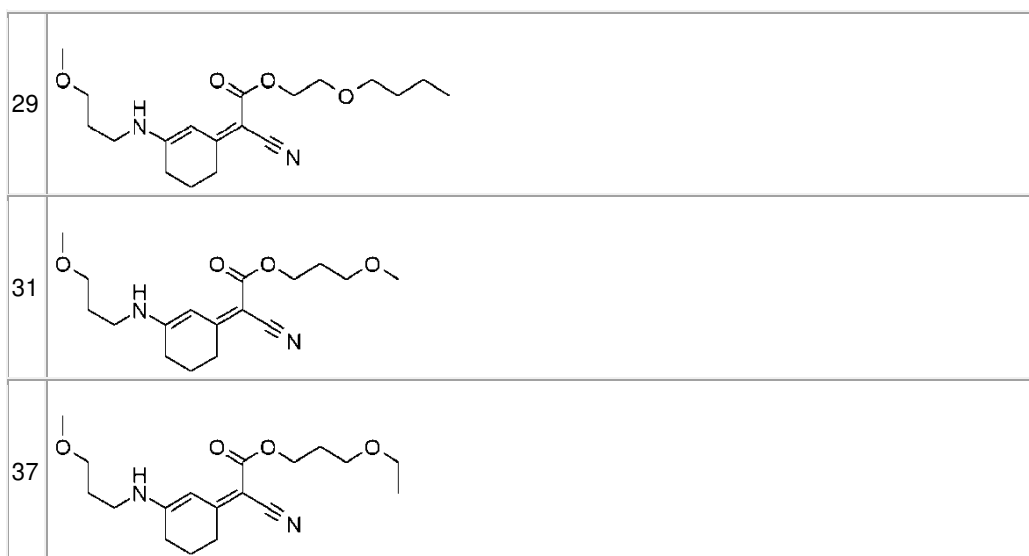
R₇ y R₈, independientemente entre sí, son hidrógeno; alquilo C₁-C₁₂, que está opcionalmente interrumpido por uno o más de un O; o R₇ y R₈, junto con el átomo de nitrógeno, forman un radical morfolinilo o piperidilo;

R₉ y R₁₀ son hidrógeno; o forman un anillo carbocíclico que contiene 6 átomos de carbono; y

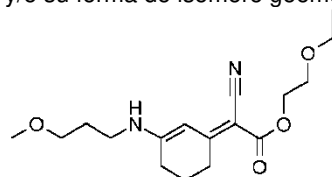
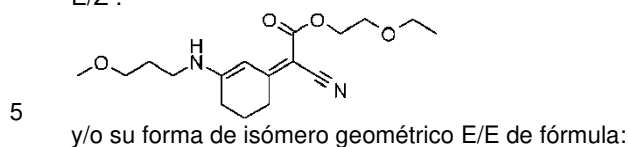
A es -O-; o -NH.

20 14. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la que el derivado de merocianina se selecciona del grupo de los siguientes compuestos y sus formas isoméricas geométricas E/E, E Z o Z/Z:

| | | |
|----|---|---|
| 4 |  | (2E,4E)-2-ciano-5-(piperidin-1-il)penta-2,4-dienoato de 2-etoxietilo |
| 14 |  | (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-ilideno}etanoato de etilo |
| 15 |  | (2Z)-2-ciano-N-(3-metoxipropil)-2-{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-ilideno}etanamida |
| 25 |  | (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-ilideno}etanoato de 2-etoxietilo |
| 27 |  | (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-ilideno}etanoato de 2-metilpropilo |



15. Composición de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el derivado de merocianina es el compuesto (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-ilideno}etanoato de 2-etoxietilo (25) en su forma isomérica geométrica E/Z :

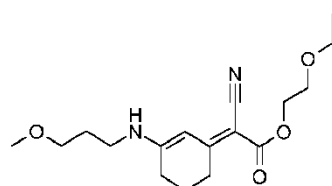
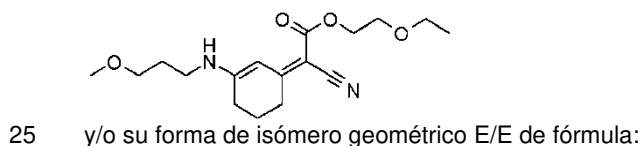


10 16. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que contiene, además, un sistema para filtrar tanto la radiación UVA como la radiación UVB.

15 17. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que contiene, además, uno o más agentes de filtración orgánicos hidrófilos, lipófilos o insolubles complementarios y/o uno o más agentes de filtración inorgánicos que son activos en radiaciones UVA y/o UVB.

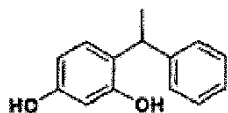
18. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, que contiene, además, al menos un derivado de dibenzoilmetano y particularmente butil metoxi dibenzoilmetano.

20 19. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, que contiene al menos un derivado de dibenzoilmetano y particularmente butil metoxi dibenzoilmetano y el compuesto de merocianina es el compuesto (2Z)-ciano{3-[(3-metoxipropil)amino]ciclohex-2-en-1-ilideno}etanoato de 2-etoxietilo (25) en su forma de isómero geométrico E/Z de fórmula:



20. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene al menos un espesante hidrófilo o lipófilo.

5 21. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene al menos un agente despigmentante, y preferiblemente al menos un derivado de difenilmetano hidroxilado, y particularmente el compuesto de estructura:



10 22. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para controlar y/o mejorar el oscurecimiento de la piel bajo exposición a la radiación UV y la homogeneidad del color de la tez, que comprende la aplicación sobre la piel de dicha composición cosmética.

15 23. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes para proteger los materiales queratínicos y particularmente la piel contra el fotoenvejecimiento, que comprende la aplicación sobre el material queratínico de dicha composición cosmética.

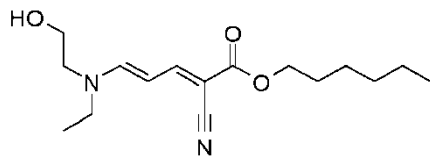
24. Uso de las merocianinas de fórmula

| Tabla A | | | |
|-----------|------------|-----------|------------|
| Compuesto | Estructura | Compuesto | Estructura |
| 1 | | 2 | |
| 3 | | 4 | |
| 5 | | 6 | |
| 7 | | 8 | |
| 9 | | 10 | |

| Tabla A | | | |
|-----------|------------|-----------|------------|
| Compuesto | Estructura | Compuesto | Estructura |
| 11 | | 12 | |
| 13 | | 14 | |
| 15 | | 16 | |
| 17 | | | |
| | | 20 | |
| 21 | | 22 | |
| 23 | | 24 | |
| 25 | | 26 | |

| Tabla A | | | |
|-----------|------------|-----------|------------|
| Compuesto | Estructura | Compuesto | Estructura |
| 27 | | 28 | |
| 29 | | 30 | |
| 31 | | 32 | |
| 33 | | 34 | |
| 35 | | 36 | |
| 37 | | 38 | |
| 39 | | 40 | |
| 41 | | 42 | |

| Tabla A | | | |
|-----------|------------|-----------|------------|
| Compuesto | Estructura | Compuesto | Estructura |
| 43 | | 44 | |
| 45 | | 46 | |
| 47 | | | |



para proteger los productos de cuidado corporal de la degradación fotolítica y oxidativa.